



Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

**Determinação dos Parâmetros de Qualidade de Detergentes em Pó
Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Próximo**

Dissertação de mestrado

Aluna: Giovana Soato Povia

Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini

Maio -2007

Campinas SP

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

P869d Povia, Giovana Soato.
Determinação dos parâmetros de qualidade de
detergentes em pó utilizando espectroscopia no
infravermelho próximo / Giovana Soato Povia. --
Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientador: Celio Pasquini.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Infravermelho próximo. 2. PCA. 3. PLS. I. Pasquini,
Celio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto
de Química. III. Título.

Título em inglês: Determination of the parameters of quality of powder detergents using near infrared spectroscopy

Palavras-chaves em inglês: Near infrared spectroscopy, PCA, PLS

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora: Celio Pasquini (orientador), Dosil Pereira de Jesus (UNICAMP, IQ), Edvan Cirino da Silva (UFP, Química)

Data de defesa: 30/05/2007

DEDICATÓRIA

*“Dedico essa Dissertação de Mestrado ao meu querido pai
José Augusto Povia (em nossos corações).”*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me colocado neste caminho, por ter dado consolo nos momentos difíceis, por ter aquietado meu coração quando precisei, pelas alegrias vividas neste período, pelas amizades conquistadas, pelas mudanças, enfim, por ter permitido a conclusão deste tão sonhado trabalho. Por tudo isso agradeço as pessoas que ele escolheu para estarem ao meu lado nesta caminhada.

- Ao Prof. Dr. Célio Pasquini, pela orientação, paciência e compreensão;
- À Profa. Dra. Ildenize Cunha pelo incentivo e encaminhamento;
- Agradecimento muito especial para minha amada mãe, Susana, pela compreensão nas horas que estive ausente, mesmo com toda a dor da ausência (física) de meu amado pai. Agradeço todo o amor dedicado;
- À minha família: Ivanilde, Giseli, Saulo, Tayná, Iracema, Airton, Paulo, Fátima, César, Estela, Vitor, Liliane, Eduardo, Adriana, Solange e em especial aos meus irmãos Jonas e Gerusa pelo carinho.
- Ao meu namorado Rogério pelo enorme apoio, compreensão e carinho;
- À Química Amparo por ter fornecido as amostras e aos funcionários que me auxiliaram nas análises, em especial a Jane pela presteza;
- Aos amigos Heron, Karime, Claudete, Juliana, Mariana, Adriana, Regina, Heloisa, Bell, Anderson, Alexandre, Fabiano, João Paulo pelos momentos dedicados;
- E a todos aqueles que de uma forma ou outra contribuiriam para a realização deste trabalho.

CURRICULUM VITAE

Formação superior

Ciências com Habilitação e Bacharelado em Química - 2002

Universidade São Francisco, Bragança Paulista – SP.

Participações em congressos e reuniões científicas

Povia, G. S.:(UAACBS/USF); Cunha, I. B. S.:(UAACBS/USF); Ribeiro, M. C. M. (FCF/UNIBAN); "Estudo de padrões que melhor quantifiquem teores de fenóis totais e flavonóides para análises de controle de qualidade de própolis"; VIII Encontro de iniciação científica, livro de resumos, 09; Bragança Paulista - SP, 06 de junho de 2002.

Povia, G. S.;Cunha, I.B.S.;Bueno, M.I.M.; “Determinação do teor de Chumbo em própolis de diferentes tipos de abelhas brasileiras por Espectometria de Raio X de energia dispersiva”; VII Encontro de Iniciação Científica, livro de resumos, 26; Bragança Paulista – SP, 06 de Junho de 2001.

Flávia T. Dreza, Giovana S. Povia, Alexandra C. H. F. Sawaya, Alessandra M. Palma, Ildenize B. S. Cunha, Mário T. Shimizu; “ Avaliação da composição química de extratos de própolis obtidos por maceração por diferentes períodos de tempo”; XXIV Reunião Anual da SBQ – Poços de Caldas – MG, 28-31 de maio de 2001.

Experiência Profissional

Analista de processo produtivo

Responsável pela parte técnica da produção da divisão de líquidos e projetos correlacionados.

Período: fev/2005 até o momento

Química Amparo – Ypê - Amparo – SP

Analista especializada de controle de qualidade

Responsável pelas análises do controle de qualidade e implantação das ferramentas de qualidade.

Período: fev/2004 – fev/2005

Química Amparo – Ypê - Amparo – SP

Professora de química

Professora de química para ensino médio na rede estadual.

Período: jan/2003 – fev/2004

Escola Estadual General Porphyrio da Paz - Paulínia - SP

Professora de química

Professora de química para ensino médio na rede estadual.

Período: jan/2002 – fev/2003

Escola Estadual José Pires Alvim - Atibaia - SP

RESUMO

TÍTULO: DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DE DETERGENTES EM PÓ UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Autora: Giovana Soato Povia

Orientador: Prof. Dr. Célio Pasquini

Este trabalho visa o desenvolvimento de um método analítico para a determinação dos parâmetros de qualidade em detergentes em pó utilizando a Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) e técnicas de calibração multivariada. Foram utilizados dois conjuntos de amostras: o primeiro para as análises quantitativas e o segundo para análises qualitativas. As amostras do primeiro conjunto tiveram os parâmetros de qualidade determinados pelos respectivos métodos de referência. A técnica estatística utilizada para as calibrações foi o PLS. Foram desenvolvidos modelos de calibrações para a previsão do teor de umidade, matéria ativa e densidade. O desempenho dos modelos de calibrações foi avaliado por meio de validação externa. A determinação do teor de umidade apresentou $RMSEP = 0,29\%$ (m/m). O valor de RMSEP para a determinação da matéria ativa foi de $0,37\%$ (m/m) e para a determinação da densidade o valor de $RMSEP = 14 \text{ g L}^{-1}$. Os modelos construídos apresentaram resultados satisfatórios e os erros encontrados são aceitáveis para a faixa de controle utilizada na indústria. O segundo conjunto é composto de 4 grupos, que apresentam características distintas. Foram avaliados dois métodos de classificação: SIMCA e PLS DA. É possível observar que ocorre a discriminação das amostras que apresentam teor de matéria ativa mais elevado, no entanto, os outros grupos não puderam ser discriminados. Os dois métodos de classificação avaliados apresentaram resultados semelhantes, com acerto de 100% na classificação de amostras externas somente em seus respectivos grupos.

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF THE PARAMETERS OF QUALITY OF POWDER DETERGENTS USING NEAR INFRARED SPECTROSCOPY.

Author: Giovana Soato Povia

Advisor: Prof. Dr. Célio Pasquini

This work aims the development of an analytical method for the determination of quality parameters on powder detergents using the near infrared spectroscopy (NIR) and multivariate calibration techniques. Two sets of samples were used: the first one for the quantitative analysis and the second one for qualitative analysis. The samples of the first set had the quality parameters determined by their respective methods of reference. The chemometric technique used for calibration was the PLS1. Calibrations for the prediction of de moisture content, active matter and density were developed. The performance of the calibration models was evaluated through external validation. The determination of the moisture content presented a RMSEP = 0,29% (w/w). The value of RMSEP for the determination of the active matter was 0,37% (w/w) and for the determination of moisture the value of RMSEP was 14 g L⁻¹. The constructed models presented satisfactory results and the errors that were found are acceptable for the control range used in industry. The second set is composed of four groups of power detergents which present different characteristics. Two methods of classification were evaluated: SIMCA and PLS DA. It was possible to observe the discrimination of the samples which presents higher active matter content. However, the other groups could not be discriminated. Both methods of classifications evaluated presented similar results, with 100% correcte results of the classification of samples only in their respective groups.

ÍNDICE

Lista de Figuras.....	xii
Lista de Tabelas.....	xiv
Lista de Siglas.....	xv
1. Introdução.....	1
2. Conceitos e princípios básicos.....	3
2.1. espectroscopia no infravermelho próximo.....	3
2.2. Características da espectroscopia NIR.....	7
2.3. Métodos quimiométricos.....	10
2.3.1. Calibração.....	10
2.3.2. Pré-processamento/tratamento dos dados.....	11
2.3.2.1. Centrar os dados na média.....	11
2.3.2.2. Derivadas.....	12
2.3.2.3. Correção multiplicativa de sinal (MSC).....	12
2.3.2.4. Alisamento pela média.....	13
2.3.3. Análise de componentes principais (PCA).....	13
2.3.4. Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA).....	14
2.3.5. Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).....	16
2.3.6. PLS DA.....	18
2.4. Detergentes em pó.....	18
2.4.1. Breve Histórico.....	18
2.4.2. Características dos detergentes.....	19
2.4.3. Composição do detergente em pó.....	20
2.4.4. Processo de fabricação.....	23
2.4.4.1. Secagem por spray.....	24
3. Objetivo.....	27
4. Parte experimental.....	28
4.1. Amostras.....	28
4.2. Determinação do teor de umidade.....	30
4.3. Determinação do teor de matéria ativa (tensoativo aniônico).....	30
4.4. Determinação da densidade.....	30
4.5. Desvio padrão dos métodos de referência.....	31
4.6. Erro dos modelos de calibração e previsão.....	31
4.7. Obtenção dos espectros NIR.....	32
5. Resultados e discussão.....	33
5.1. Influência da embalagem de filme de Polietileno.....	38
5.2. Construção e avaliação de modelos de regressão (PLS) para previsão do teor de umidade.....	39
5.3. Construção de modelos para determinação do teor de matéria ativa (Tensoativo aniônico).....	48
5.4. Construção de modelos para determinação da densidade.....	54
5.5. Classificação dos diferentes tipos de detergente em pó.....	58
6. Conclusão.....	65

7. Sugestões para novos estudos	67
8. Referências Bibliográficas.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação do modelo harmônico quantizado para a energia potencial de uma molécula diatômica.....	4
Figura 2. Representação do modelo anarmônico quantizado para a energia potencial de uma molécula diatômica.....	5
Figura 3. Transições entre níveis energéticos.....	6
Figura 4. Perfil do feixe de radiação nas medidas por refletância difusa. (A) amostra em pó, (B) feixe de radiação incidente, (C) radiação refletida.....	9
Figura 5. Representação gráfica dos dados centrados na média. (A) dados antes da centralização na média (B) dados centrados na média.....	11
Figura 6. Representação gráfica do cálculo de MSC do espectro individual com o espectro médio.....	13
Figura 7. Primeira componente principal (PC1) e segunda componente principal (PC2) em um espaço multidimensional.....	14
Figura 8. Modelo de classificação SIMCA. As classes são modeladas de acordo com o número de componentes principais requerido.....	16
Figura 9. Decomposição da matriz de dados X nas matrizes de <i>loadings</i> , escores e matriz de erros.	18
Figura 10. Fórmula estrutural do Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio Linear.....	19
Figura 11. Representação das etapas de fabricação do Detergente em Pó pelo processo de secagem por spray.	25
Figura 12: Equipamento utilizado na obtenção dos espectros com uma amostra de detergente em pó sobre o acessório de medida de refletância.	32
Figura 13. Espectros NIR do princípio ativo presente na “pasta”.	34
Figura 14. Espectro de refletância difusa do Carbonato de Sódio.....	34
Figura 15. Espectro de refletância difusa do Sulfato de Sódio.	35
Figura 16. Espectros NIR de 20 amostras de detergentes em pó.....	36
Figura 17. Espectros de 20 amostras de detergentes em pó, após aplicação de MSC.....	37
Figura 18. Espectros de 20 amostras de detergentes em pó, após a aplicação da primeira derivada.....	37
Figura 19. Espectros de 20 amostras de detergentes em pó, após a aplicação da segunda derivada.....	38
Figura 21. Resultados medidos pelo método de referência e os resultados previstos por NIR para a determinação de umidade, utilizando todas as variáveis espectrais.....	41
Figura 22. Resultados medidos pelo método de referência e os resultados previstos pela espectroscopia NIR, para a determinação de umidade, após aplicação do filtro pela média de 4 variáveis.....	42
Figura 23. Avaliação do número de variáveis latentes utilizada no modelo de calibração utilizando os dados brutos, para determinação de umidade.	43
Figura 24. Gráfico de influência - Resíduo X “leverage” para amostras empregadas na construção dos modelos de regressão.....	43
Figura 25. Faixa de variáveis selecionadas para determinação de umidade em Detergente em Pó.	45

Figura 26. Resultados dos valores de umidade obtidos pelo método de referência e os resultados previstos utilizando a validação cruzada completa. Modelo 6 da tabela VI.....	45
Figura 27. Resultados obtidos pelo método de referência e os resultados previstos utilizando o conjunto de amostras externas. Modelo 6 da tabela VI.....	46
Figura 28. Valores medidos pelo método de referência e valores previstos por NIR dentro da faixa de controle para a determinação de umidade.....	47
Figura 29. Avaliação do número de variáveis latentes para a construção dos modelos para a previsão do teor de matéria ativa.	48
Figura 30. Regiões espectrais selecionadas para determinação do teor de matéria ativa.....	50
Figura 31. Resultados obtidos pelo método de referência e os resultados previstos por NIR utilizando o conjunto de amostras externas (modelo 5 da tabela VIII).....	51
Figura 32. Valores do teor de matéria ativa medidos pelo método de referência e valores previstos por NIR, dentro da faixa de controle do teor de matéria ativa.	52
Figura 33. Resultado da validação interna completa para determinação do teor de matéria ativa, após adição das amostras preparadas em laboratório, aplicando MSC ao conjunto de dados (modelo 2 da tabela IX).....	53
Figura 34. Comparação dos resultados do teor de matéria ativa obtidos pelo método de referência e os resultados previstos por NIR, utilizando um conjunto de amostras externas (modelo 2 da tabela IX).	53
Figura 35. Avaliação do número de variáveis latentes utilizadas na construção do modelo de calibração para determinação da densidade.	55
Figura 36. Resultados de densidade obtidos pelo método de referência e os resultados previstos por NIR, utilizando um conjunto de amostras externas.	56
Figura 37. Resultados de densidade obtidos pelo método de referência e os resultados previstos por NIR, utilizando um conjunto de amostras externas, após a inclusão das amostras preparadas em laboratório.	57
Figura 38. Valores medidos pelo método de referência e valores previstos por NIR dentro da faixa de controle da densidade.	58
Figura 39. Gráfico de variância explicada para o modelo PCA construído para os diferentes tipos de detergentes em pó.	59
Figura 40. Gráfico de influência Resíduo X “Leverage”.....	59
Figura 41. Gráfico de <i>scores</i> da análise de componentes principais de diferentes tipos de detergente em pó.	60
Figura 42. Gráfico de <i>scores</i> da análise de componentes principais dos grupos 2, 3 e 4.	61
Figura 43. Gráfico de Si/So X <i>leverage</i> da análise de SIMCA utilizando os 4 grupos de amostras.....	62
Figura 44. Gráfico de Si/So X <i>leverage</i> da análise de SIMCA utilizando dois grupos de amostras.....	63
Figura 45. Gráfico de previsão de amostras externas utilizando PLS-DA para o grupo 1. 3/1 se refere a amostra 3 do grupo 1.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Formulação típica de detergente em pó de lavagem de alto rendimento e baixa densidade.	23
Tabela II. Características das amostras de detergentes em pó utilizadas nas análises quantitativas.	28
Tabela III. Características dos conjuntos de amostras de detergentes em pó utilizados nas análises qualitativas.	29
Tabela IV. Desvio padrão dos métodos de referência.	31
Tabela V. Resultados de calibração e previsão para os modelos construídos com a média dos 3 espectros e com a utilização de todas as leituras realizadas.	40
Tabela VI. Modelos de calibração e previsão para o teor de umidade com diferentes pré- tratamentos.	44
Tabela VII. Comparação dos resultados utilizando os 3 espectros da triplicata e suas médias em diferentes regiões do espectro.	49
Tabela VIII. Modelos de calibração e previsão com diferentes pré-tratamentos para determinação do teor de matéria ativa.	49
Tabela IX. Modelos de calibração e previsão após a inclusão das amostras preparadas em laboratório para a determinação do teor de matéria ativa.	52
Tabela X. Modelos de calibração e previsão com diferentes pré-tratamentos para determinação da densidade.	55
Tabela XI. Modelos de calibração e previsão após a inclusão das amostras preparadas em laboratório para a determinação da densidade.	56

LISTA DE SIGLAS

NIR – Infravermelho próximo

PCA – Análise de Componentes Principais

PLS – Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

SIMCA – Soft Independent Modeling of Class Analogy

MSC – Correção Multiplicativa de Sinal

RMSEP – Root Mean Square Error of Prediction

PLS-DA – Regressão por Mínimos Quadrados Parciais - Discriminante

1. INTRODUÇÃO

Em um mercado competitivo, as empresas estão sempre buscando melhorias em seu processo de fabricação e investindo no desenvolvimento de novas metodologias de análises, que proporcionem resultados rápidos, precisos e com baixo custo. Para o mercado de produto domissanitários, essa busca se torna ainda mais importante devido ao baixo valor agregado ao produto final. Visando também o cumprimento das normas vigentes, com relação ao meio ambiente, há uma preocupação com a geração de resíduos provocados pelas constantes análises realizadas no decorrer do processo.

O crescimento da capacidade computacional, o advento de técnicas instrumentais de análises químicas e da quimiometria, abre portas para uma revolução no controle de qualidade de processos industriais. Esses métodos permitem realizar análises “on-line” de parâmetros físico-químicos, sem nenhum pré-tratamento de amostras e sem geração de resíduos. A espectroscopia na região do infravermelho próximo, NIR, tem sido empregada com frequência no desenvolvimento de metodologias analíticas destinadas ao controle de qualidade de processos industriais [1-3]. Os métodos quimiométricos podem ser aplicados em dados multivariados com os propósitos qualitativos (análise exploratória e reconhecimento de padrão) e quantitativos (regressão) [4-8].

Os detergentes em pó são formulações bastante estruturadas e necessitam de uma combinação equilibrada para que haja um bom desempenho do produto. Em sua maioria, os detergentes em pó contêm em sua formulação: Surfactantes (tensoativos), “Builders” (Tripolifosfato de sódio, silicatos, carbonatos, zeólita), carga (podem ser solúveis como sulfatos e cloretos ou insolúveis como talco), agentes auxiliares na

remoção de sujeira (enzimas, oxigênio ativo), e alguns aditivos (branqueadores ópticos, perfumes, corantes, bentonitas, reguladores de espuma) [9,10]. O Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio linear é o principal agente tensoativo nos detergentes em pó.

A base de dados “Web of science” não mostra nenhum trabalho utilizando a técnica NIR para controle de qualidade de detergentes em pó. Tran e colaboradores utilizam a técnica NIR para determinação da agregação de surfactantes em vários meios (concentração micelar crítica) [11]. Por outro lado, a região do infravermelho médio é citada no controle de qualidade destes produtos. Carolei e colaboradores mostram a determinação de três tipos de surfactantes e água, em shampoo e em sabão líquido, utilizando ATR-FTIR [12]. Khanmohammadi e colaboradores determinam o percarbonato de sódio em detergente em pó [13]. No entanto, a literatura é vasta para determinações de teores de água e densidade utilizando a região do infravermelho próximo [14-19]. A Brimrose possui um espectrofotômetro AOTF-NIR para determinação de umidade e tamanho de partícula em torre de secagem por spray aplicada em vários produtos. Além das análises de umidade e tamanho de partícula é possível analisar gordura, lactose e proteína em leite em pó [1].

2. CONCEITOS E PRINCÍPIOS BÁSICOS

2.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

A espectroscopia na região do infravermelho próximo, em inglês, Near-infrared (NIR) refere-se à radiação eletromagnética caracterizada pelos comprimentos de onda no intervalo 750 a 2500 nm [20]. A interação da radiação NIR com uma molécula está diretamente relacionada com o comportamento vibracional das ligações químicas. O modelo do oscilador Harmônico é utilizado para ilustrar a vibração dos átomos em uma ligação de uma molécula diatômica. A força de ligação e as massas dos átomos participantes de uma ligação química definem o deslocamento de um átomo em relação ao outro, numa determinada frequência, conforme a lei de Hooke, mostrada por meio da equação 1.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (1)$$

onde κ é a constante de força e μ é a massa reduzida:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$$

onde m_1 e m_2 são as massas dos átomos envolvidos.

A energia potencial pode ser calculada a qualquer posição de deslocamento dos átomos envolvidos e é dada pela equação a seguir.

$$E = \frac{1}{2} \kappa (r - r_e)^2 = \kappa x^2 \quad (3)$$

onde κ é a constante de força, r é a distância entre os dois núcleos atômicos, r_e é a

distância intermolecular de equilíbrio e x é o deslocamento dos átomos.

A mecânica quântica impõe restrições dos níveis energéticos nos quais as vibrações são possíveis. Assim, os níveis de energia vibracionais são definidos por meio da equação abaixo:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (4)$$

onde E_v é a energia vibracional, v é o número quântico vibracional, ν é a frequência de vibração fundamental e h é a constante de Plank.

A figura 1 mostra o comportamento da energia potencial em um oscilador harmônico quantizado com relação à amplitude de vibração.

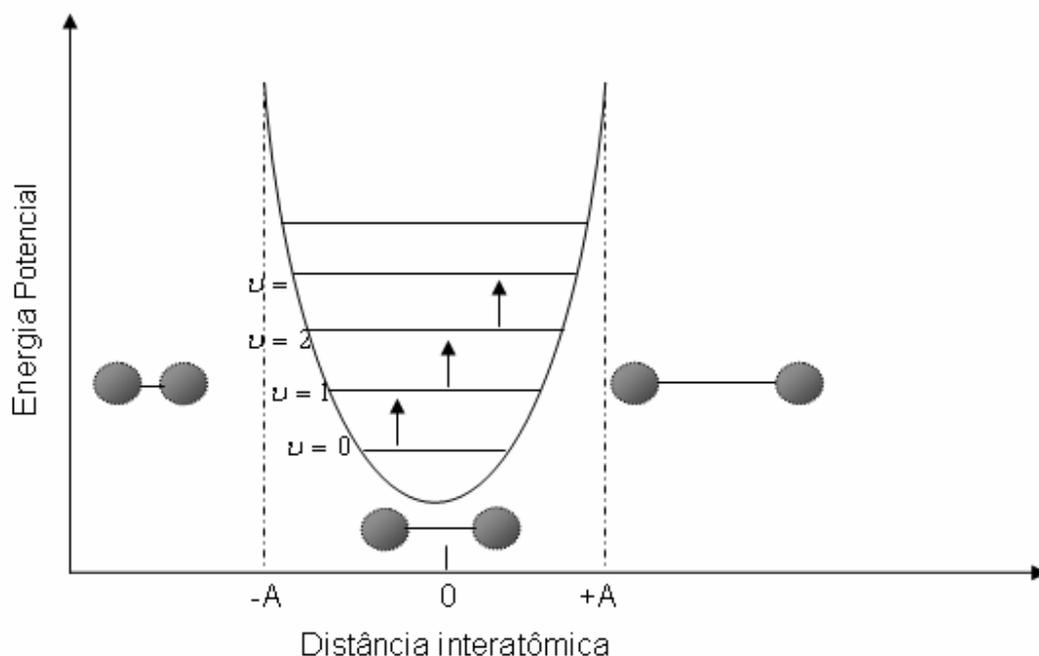


Figura 1. Representação do modelo harmônico quantizado para a energia potencial de uma molécula diatômica.

No oscilador harmônico as diferenças de energia entre dois níveis energéticos são

sempre iguais e a única transição possível é entre níveis de energia adjacentes, ou seja, $\Delta v = \pm 1$. No entanto em um sistema molecular real é necessário levar em consideração: as forças de repulsão de Coulomb, quando ocorre aproximação entre os dois núcleos atômicos e a distorção da ligação (até sua ruptura), se houver um aumento significativo na distância entre eles. Em ambos os casos ocorrerá uma distorção no modelo do oscilador harmônico originando um oscilador anarmônico.

No oscilador anarmônico são permitidas transições diretas entre mais de um nível energético e existem diferenças entre os espaçamentos destes níveis energéticos. A figura 2 mostra o comportamento da energia potencial em um oscilador anarmônico.

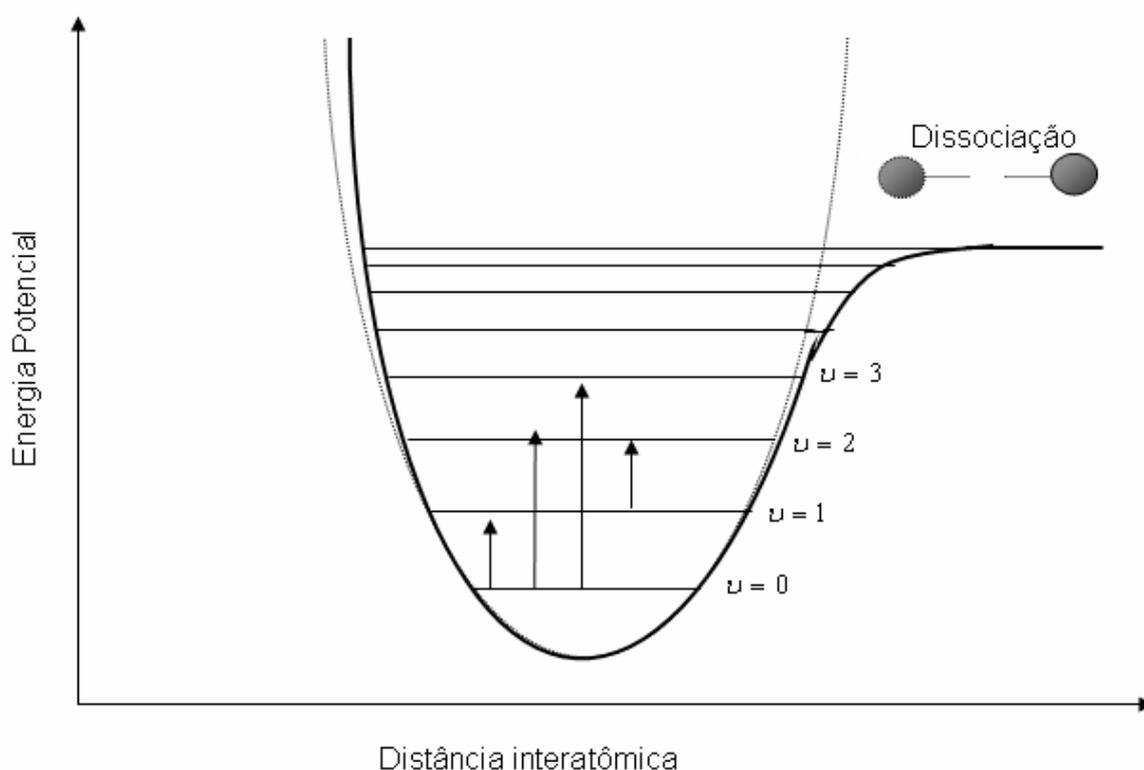


Figura 2. Representação do modelo anarmônico quantizado para a energia potencial de uma molécula diatômica.

Evidências experimentais mostram que as moléculas se comportam como

osciladores anarmônicos. O modelo anarmônico descreve três tipos de transições energéticas; as transições energéticas que ocorrem no nível energético $\nu=0$ para $\nu=1$ chamadas de fundamentais; as transições energéticas que se originam de um nível energético mais excitado como $\nu=1$ para $\nu=2$ ou $\nu=2$ para $\nu=3$ as quais recebem o nome de bandas quentes; e os sobretons que são as transições diretas entre mais de um nível energético, como $\nu=0$ para $\nu=2$ ou $\nu=3$. A frequência das absorções dos sobretons não são exatamente 2 ou 3 vezes a frequência da radiação absorvida na transição fundamental, devido as diferenças de espaçamento entre os níveis energéticos. A figura 3 ilustra cada transição energética no oscilador anarmônico.

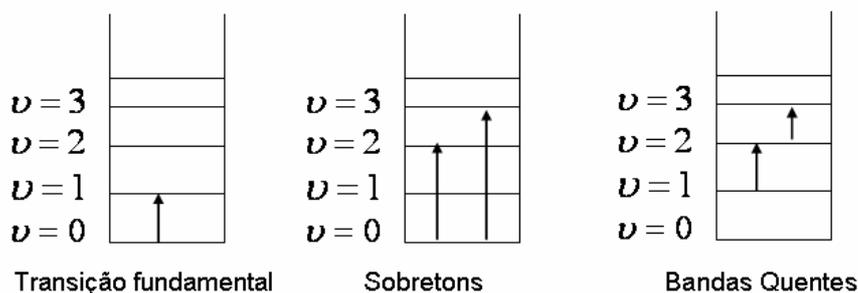


Figura 3. Transições entre níveis energéticos.

Sendo assim, no modelo anarmônico, a energia dos níveis vibracionais pode ser calculada utilizando-se a equação abaixo:

$$E = h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \chi_m h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (5)$$

onde χ_m é a constante de anarmonicidade da vibração.

Além dos sobretons previstos pelo modelo anarmônico, outras ocorrências espectrais podem ser observadas na região do infravermelho próximo, destacando-se

as bandas de combinação, que são encontradas quando um fóton excita simultaneamente dois modos vibracionais. A frequência da banda de combinação é aproximadamente a soma ou a diferença das duas frequências fundamentais. Esse fenômeno ocorre quando um quantum de energia é absorvido por duas ligações de uma vez [20]. Pode-se citar ainda a ressonância de Fermi e a ressonância de Darling-Dennison.

A ressonância de Fermi pode ocorrer entre um sobreton (ou uma banda de combinação) e uma banda fundamental, se apresentar a mesma simetria e frequência muito próxima à frequência da banda fundamental.

A ressonância de Darling-Dennison é dada pela interação entre dois sobretons de ordem superior e uma banda de combinação. Esse tipo de ressonância ocorre em moléculas que apresentam ligações simetricamente equivalentes do tipo XH e na molécula de água.

Pode-se afirmar que para uma molécula absorver radiação NIR é necessário que o deslocamento dos átomos em uma vibração cause uma alteração no momento de dipolo da molécula ou do grupo de átomos em vibração criando assim, um mecanismo de interação entre o modo vibracional e a radiação eletromagnética. Também é preciso que a molécula receba radiação em uma frequência capaz de fornecer exatamente a energia ($h\nu$) necessária para que ocorra sobretons ou bandas de combinação de duas ou mais vibrações [21].

2.2. CARACTERÍSTICAS DA ESPECTROSCOPIA NIR

A espectroscopia na região do infravermelho próximo tem sido empregada no desenvolvimento de metodologias analíticas destinadas ao controle de qualidade de

vários produtos industrializados. As ocorrências espectrais nesta região do espectro eletromagnético podem ser atribuídas principalmente aos sobretons envolvendo as vibrações de estiramento C-H, N-H, S-H e O-H, bem como as combinações de vibrações fundamentais destes grupos que resultam em absorção de fótons de maior energia [22].

A baixa absorção na região NIR permite, por exemplo, o seu uso em amostras contendo alto teor de umidade e as medidas de refletância em amostras sólidas são privilegiadas pela alta penetração da radiação. Além disso, a informação quali/quantitativa pode ser observada em diversas regiões espectrais nas quais elas praticamente se repetem a níveis de intensidade distintas e cada vez menores à medida que se caminha para as regiões de comprimento de onda de maior energia.

Para compensar a baixa intensidade das absorções, esta região espectral dispõe de fontes de alta intensidade e de detectores eficientes, que contribuem para o aumento da relação sinal/ruído.

Os espectros de absorção na região NIR apresentam, portanto, informações qualitativas e quantitativas sobre a composição de uma amostra. Estas informações não são, no entanto, evidentes e não podem ser acessadas por meio do uso de um único ou de poucos comprimentos de onda, tornando a análise quali/quantitativa do espectro NIR uma matéria mais complexa e para a qual se desenvolveu muitas ferramentas estatísticas e matemáticas dentro da área da quimiometria [23].

A espectroscopia NIR apresenta muitas características importantes que a tornam adequada ao controle de qualidade nas indústrias. Por ser uma técnica não invasiva ela se qualifica para o uso em monitoramento em linha. Seu uso na indústria vem crescendo devido às suas vantagens com relação aos métodos tradicionais; com ela é

possível adquirir resultados em intervalos de tempo menores e sem necessidade de preparação da amostra. Uma das características mais importantes da espectroscopia NIR quando aplicada ao monitoramento em linha se refere à forma de obtenção dos espectros. Neste caso, espectros de refletância são empregados de forma comum e permitem acesso as informações de maneira não destrutiva. Os espectros de refletância apresentam, por sua vez, características distintas de um espectro de absorção em meio límpido. O espectro de refletância é afetado por diversos fatores instrumentais e provenientes da própria amostra, necessita ser tratado com ferramentas matemáticas mais complexas do que a clássica equação da lei de Beer. O espalhamento da radiação causado pelas partículas da amostra em pó se constitui, por exemplo, em um fator a ser considerado em medidas de refletância difusa [22].

A figura 4 mostra o perfil do feixe de radiação em uma amostra em pó. Neste tipo de amostra o feixe de radiação encontra uma superfície rugosa, a qual apresenta pequenas superfícies planas nas quais ocorrem reflexão especular. A radiação é refletida em todas as direções e a intensidade independe do ângulo de observação.

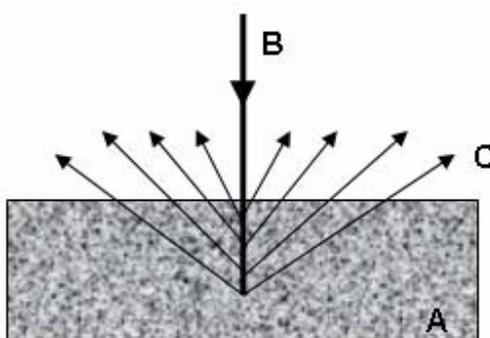


Figura 4. Perfil do feixe de radiação nas medidas por refletância difusa. (A) amostra em pó, (B) feixe de radiação incidente, (C) radiação refletida.

Diversos modelos foram desenvolvidos para descrever em termos quantitativos a

intensidade da radiação refletida difusamente. O modelo desenvolvido por Kubelka e Munck mostra que a intensidade relativa de refletância de um pó é dada por:

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (6)$$

onde R'_{∞} é a razão entre a intensidade refletida pela amostra e a de um padrão não absorvente, k é o coeficiente de absorção molar do analito e s é o coeficiente de espalhamento.

2.3. MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS

A quimiometria é o uso de técnicas estatísticas e matemáticas para extrair informações relevantes de dados químicos. Neste trabalho, os dados de espectros NIR. Atualmente a quimiometria é bastante aplicada em: calibração multivariada, modelagem estrutura/atividade, reconhecimento de padrão, classificação e análises discriminantes, monitoramento e modelagem de processos multivariados [7,24].

2.3.1. Calibração

O processo de calibração é uma das etapas críticas de uma metodologia que emprega a espectroscopia NIR. Um método de referência deve ser eleito para produzir resultados confiáveis dos parâmetros a serem avaliados. Uma vez coletados o conjunto de espectros das amostras, eles são divididos em dois conjuntos. Um deles é empregado no processo de regressão e o outro no processo de validação. Esse tipo de calibração emprega um conjunto de amostras externas de validação o que aumenta o grau de confiabilidade no modelo produzido.

2.3.2. Pré-processamento/tratamento dos dados

2.3.2.1. Centrar os dados na média

Este pré-processamento é aplicado as colunas da matriz de dados [5, 25]. Obtém-se o valor médio para cada variável que é subtraído de cada um dos valores da variável correspondente. Com isso, ocorre a mudança do sistema de coordenadas para o centro de dados. Esse valor é calculado por meio da equação a seguir:

$$X_{ij(cm)} = X_{ij} - \bar{X}_j \quad (7)$$

Onde $X_{ij(cm)}$ é o valor centrado na média para a variável j na amostra i , X_{ij} é o valor da variável j na amostra i e \bar{X}_j é a média dos valores da amostra na coluna j .

A figura 5 mostra uma representação gráfica de um conjunto de dados de três variáveis antes e depois de terem sido centrados na média.

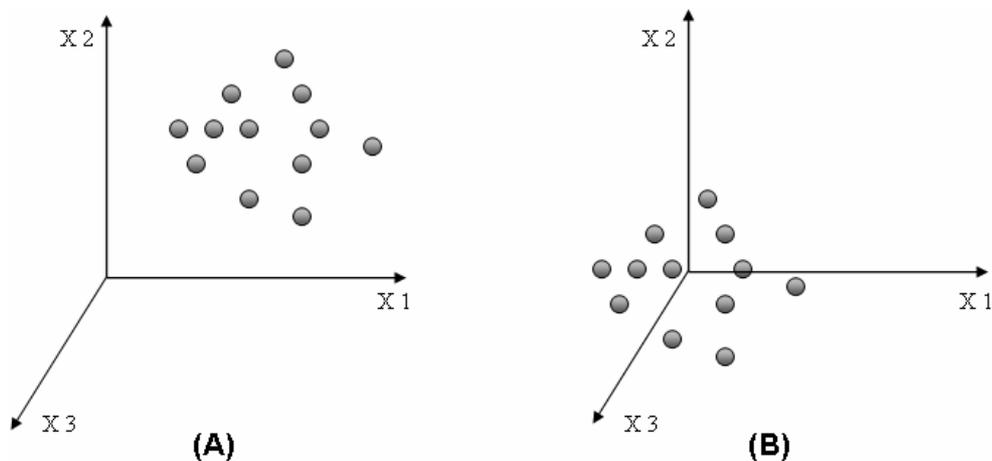


Figura 5. Representação gráfica dos dados centrados na média. (A) dados antes da centralização na média (B) dados centrados na média.

2.3.2.2. Derivadas

A primeira derivada pode remover efeitos aditivos que causam deslocamento na linha de base independente de Y, enquanto a segunda derivada, pode remover a flutuação linear da linha de base. Vários algoritmos podem ser empregados para o cálculo de derivadas. A técnica de Savitzky- Golay é usada para calcular derivadas espectrais pelo primeiro enquadramento em um polinomial de baixa ordem, para pontos de uma janela selecionada pelo usuário [5].

2.3.2.3. Correção multiplicativa de sinal (MSC)

Esse pré-tratamento é utilizado para corrigir efeitos de espalhamento de luz em espectroscopia por refletância, causados por diferenças no tamanho e na forma das partículas [26]. Estes efeitos são eliminados fazendo-se a regressão linear das variáveis espectrais nas variáveis do espectro médio.

$$X_i = a_i + b_i X_m \quad (8)$$

Os coeficientes a_i e b_i da amostra i são calculados por quadrados mínimos fazendo-se a regressão de cada espectro no espectro médio (um conjunto a, b para cada amostra). O espectro corrigido X_{iMSC} é obtido subtraindo-se a absorvância de cada comprimento de onda do espectro original X_i de a_i e dividindo por b_i . Essa correção faz uma regressão de um espectro medido contra um espectro de referência, geralmente o espectro médio, e corrige o espectro medido usando uma inclinação, como mostra a figura 6.

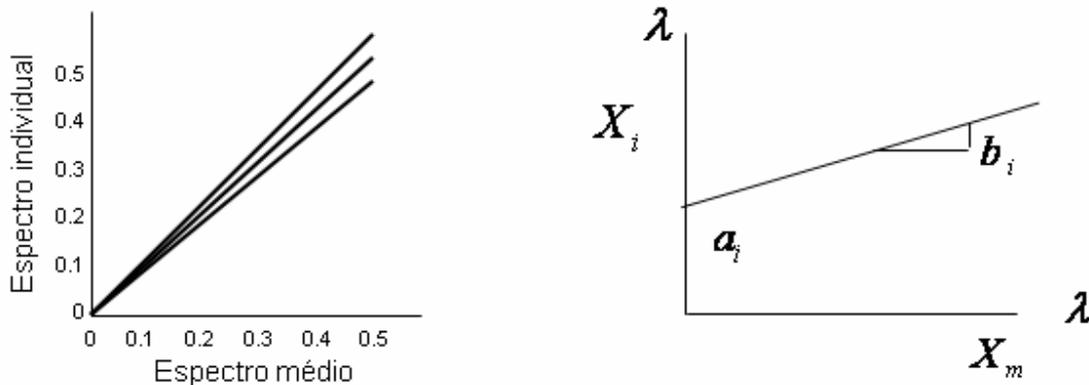


Figura 6. Representação gráfica do cálculo de MSC do espectro individual com o espectro médio.

A vantagem deste tratamento em relação às derivadas, é que o espectro corrigido se assemelha ao espectro original, o que auxilia a interpretação.

2.3.2.4. Alisamento pela média

As técnicas de alisamento aumentam a razão sinal-ruído. Em geral utiliza-se uma janela e todos os pontos que a compõem são usados para determinar a resposta no centro da janela. Seleciona-se uma janela de abertura $n+1$, onde n é um número inteiro par, o valor da média calculado destes pontos será a nova variável do espectro analisado, com comprimento de onda igual ao centro da janela ($n/2+1$). Esse cálculo é repetido para todos os pontos do espectro. [5]

2.3.3. Análise de componentes principais (PCA)

A análise de componentes principais consiste na projeção dos dados multivariados, a partir de uma combinação linear, em uma matriz de dados que será constituída por novos eixos no espaço multidimensional, causando uma redução na dimensionalidade original [27,28]. A PCA tenta agrupar variáveis que estão altamente

correlacionadas em uma nova variável chamada de componente principal. Estes novos eixos, representados pelas componentes principais, são ortogonais entre si e ordenados em termos da quantidade de variância explicada dos dados, o primeiro vetor encontra-se na direção de maior variância. Cada amostra passa a ser representada como um ponto no espaço de dimensão M do qual é possível a extração de informações das amostras e de agrupamentos de amostras que apresentem características semelhantes. A figura 7 mostra uma representação gráfica as projeção de duas componentes principais em um espaço multidimensional.

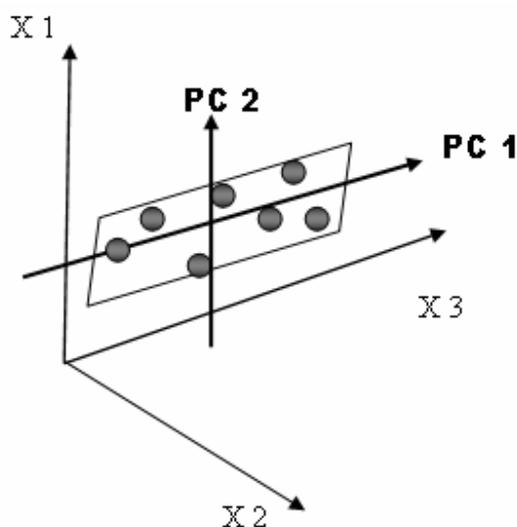


Figura 7. Primeira componente principal (PC1) e segunda componente principal (PC2) em um espaço multidimensional.

2.3.4. Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA)

SIMCA é uma técnica; modelativa, onde as amostras podem pertencer a nenhuma classe ou a várias classes ao mesmo tempo; paramétrica, por considerar que as variáveis possuem uma distribuição normal, devendo satisfazer os requisitos para o número de graus de liberdade (amostra/variável) e a homogeneidade da matriz de

variância-covariância; probabilística, pois estima um grau de confiança da classificação. Neste método a localização e distribuição das classes são modeladas, usando componentes principais. Determina-se o número de componentes principais necessário para cada classe. As amostras de cada classe são colocadas dentro de uma caixa, onde os limites das mesmas são definidos com um dado nível de confiança. O poder de discriminação é dado pela distância entre as classes. A distribuição de uma amostra externa a uma dada classe é baseada na projeção da mesma no espaço de escores e sua distância das fronteiras das classes em questão. A posição da amostra no modelo é calculada através de testes F conforme equação apresentada a seguir:

$$F = \frac{(S_p^q)^2}{(S_0^q)^2} \frac{N_q}{(N_q - C - 1)} \quad (9)$$

onde $(S_p^q)^2$ é a variância residual de uma amostra adequada para classe q, $(S_0^q)^2$ é a variância da distância da classe analisada para a classe q, N_q é o número de espectros utilizados no conjunto teste para classe q, e C é o número de componentes principais usado pelo modelo da classe q. Amostras com F na extensão de 0,1-1,0 são classificadas para a classe q. Valores de F abaixo de 0,05 classifica a amostra como não pertencente ao grupo em questão enquanto que, valores intermediários são atribuídas a “outliers” [27]. A figura 8 mostra uma representação gráfica do modelo SIMCA.

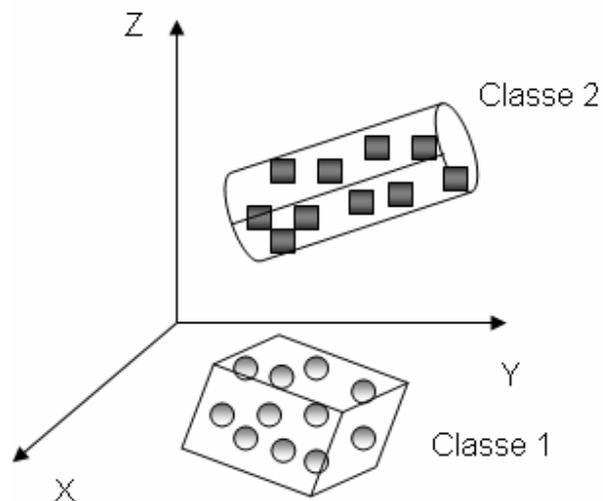


Figura 8. Modelo de classificação SIMCA. As classes são modeladas de acordo com o número de componentes principais requerido.

Os resultados de uma classificação, utilizando o método SIMCA, operado no Unscrambler, são apresentados de três maneiras: em forma de tabela, pelo gráfico de Comans ($S_i \times S_i$) e pelo gráfico de $S_i/S_o \times$ Leverage (H_i).

No gráfico de Comans ($S_i \times S_i$) S_i é a raiz quadrada da variância residual da amostra, isso é, a distância da projeção da nova amostras ao modelo. No gráfico de $S_i/S_o \times$ Leverage (H_i), S_i/S_o é distância relativa da nova amostra ao modelo (desvio padrão residual) H_i é a projeção da distância da amostra ao centro de modelo. A amostra é considerada como pertencente à classe modelada se ambas as distâncias medidas S_i/S_o e H_i foram menores que um valor crítico de distância da classe modelada. O resultado é fornecido para cada classe separadamente.

2.3.5. Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

O PLS é um método de regressão utilizado para construção de modelos de calibração multivariada que consiste em extrair informações relevantes do conjunto de

dados espectrais e relacioná-las com a variável de interesse [6].

De maneira semelhante ao método PCA, o PLS faz a redução da matriz de dados originais através de combinações lineares, criando um novo conjunto de variáveis, chamada de fatores ou variáveis latentes. Esse novo conjunto de variáveis latentes é relacionado com a matriz de dados Y, a qual contém os valores das propriedades de interesse, simultaneamente trocando informações entre matrizes até a composição do melhor modelo de calibração para a propriedade de interesse. O número de variáveis latentes é obtido pela maximização da covariância entre os valores de interesse (Y) e os dados espectrais (X). Portanto, as variáveis empregadas no processo de regressão são diretamente relacionadas à variabilidade da propriedade de interesse. A direção da primeira variável latente no espaço de X descreve a máxima quantidade de variância nas amostras e assim sucessivamente são adicionadas às próximas variáveis sempre na posição ortogonal da anterior, até que toda a informação relevante seja extraída. A equação a seguir mostra a decomposição dos dados, ilustrada na figura 9.

$$X = TP' + E \quad (10)$$

Onde X é a matriz das variáveis espectrais, T é a matriz que apresenta os escores, P é a matriz de pesos (*loadings*) e E é a matriz de resíduos.

Uma relação linear é, então, estabelecida entre os escores de X e os escores de Y para cada variável latente: (5, 29).

$$u = bt + e \quad (11)$$

Desta maneira, os escores de Y (matriz U) podem ser previsto a partir dos escores de X (matriz T) e assim a variável de interesse pode ser prevista por meio dos dados espectrais contidos em X.

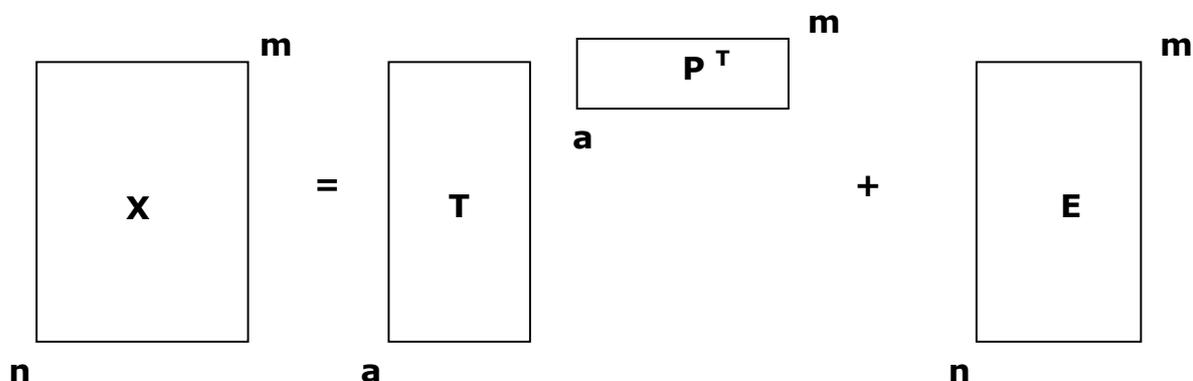


Figura 9. Decomposição da matriz de dados X nas matrizes de *loadings*, escores e matriz de erros.

2.3.6. PLS DA

PLS-DA consiste em uma regressão clássica de PLS onde a variável da resposta seja categórica que expressa a sociedade da classe das unidades estatísticas. Conseqüentemente, PLS-DA não permite outras variáveis da resposta do que essa para definir os grupos dos indivíduos. Conseqüentemente, todas as variáveis medidas jogam o mesmo papel com respeito à atribuição de classe. Realmente, os componentes de PLS são construídos tentando encontrar um acordo apropriado entre duas finalidades: descrevendo o jogo de variáveis explanatórias e predizendo a resposta [36].

2.4. DETERGENTES EM PÓ

2.4.1. Breve Histórico

Desde os tempos muito antigos, a remoção da sujeira depositada sobre as roupas tem sido preocupação para o homem em função da higiene, saúde e limpeza. O sabão foi o primeiro detergente obtido, este provém da reação de saponificação, utilizando

gorduras e óleos na reação com um álcali. As primeiras menções na literatura inglesa datam 1000 anos D.C. [9].

Na década de 1910/1920, com o aumento da população na Europa e Estados Unidos e o crescimento de outros produtos manufaturados que necessitavam do uso de óleos, gorduras ou seus derivados, a principal matéria prima do sabão tornou-se escassa. Em 1916 foi produzido o primeiro tensoativo completamente sintético, a partir do naftaleno, álcool isopropílico e ácido sulfônico, que embora reduzisse a tensão superficial, não era suficiente para torná-lo eficiente na remoção de sujeiras.

No início dos anos 50, surgiu o primeiro tensoativo sintético eficiente o Alquilbenzeno Sulfato de Sódio (ABS), sua obtenção se dá a partir da reação de alquilbenzeno com ácido sulfúrico e NaOH. A Aplicação do ABS cresceu no mercado como material alternativo ao sabão na lavagem de tecidos e artigos domésticos, sendo até hoje um dos tensoativos mais utilizados. No entanto, este produto possui uma cadeia lateral ramificada a qual dificulta sua biodegradabilidade, tornando-se um agente poluidor. Com novas pesquisas, foi possível desenvolver o mesmo tipo de material com uma cadeia lateral linear, que o torna biodegradável [9,10,34].

No Brasil, a produção de detergentes sintéticos biodegradáveis começou em 1981, quando o país passou a produzir o Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio linear.

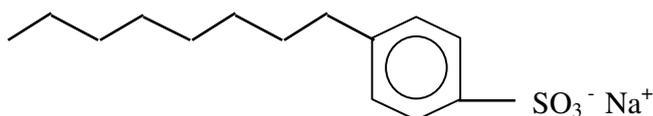


Figura 10. Fórmula estrutural do Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio Linear.

2.4.2. Características dos detergentes

Para melhorar a eficiência da água na remoção da sujeira das roupas, torna-se necessário o uso de substâncias que diminuam a sua tensão superficial. Desta forma a sujeira é removida devido ao seu deslocamento e dispersão. As substâncias que propiciam este tipo de mudança na tensão superficial da água são denominadas de tensoativos e são os principais componentes dos detergentes comercialmente conhecidos.

Os tensoativos são caracterizados por possuírem uma estrutura molecular relativamente grande e composta por dois grupos funcionais: um grupo alquil (C_6) de natureza hidrofóbica e um grupo polar de natureza hidrofílica.

Na superfície do líquido, a parte hidrofílica das moléculas da substância tensoativa adere às moléculas de água, quebrando as suas atrações intramoleculares, que reduzem a tensão superficial. Neste momento, a estrutura esférica da gota entra em colapso, expandindo a área de contato com a superfície. Como resultado, teremos um umedecimento mais ativo. Além de reduzir a tensão superficial, os tensoativos ajudam a deslocar e dispersar as partículas de sujeira.

Atualmente, os tensoativos, em função da sua estrutura molecular, se classificam em: aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfóteros. As formulações de detergentes em pó utilizam em sua maioria tensoativos aniônicos e uma pequena proporção de tensoativo não-iônico [9,30] .

2.4.3. Composição do detergente em pó

Os detergentes para lavar roupas, são formulações bastante estruturadas, que necessitam de uma combinação equilibrada para que exista um bom desempenho do produto. A fórmula do detergente em pó utilizado varia de acordo com o uso (lavagem

manual ou em máquinas) ou para atender características particulares [10, 31].

Em sua maioria, os detergentes em pó contêm em sua formulação: Surfactantes (tensoativos), “*Builders*” (Tripolifosfato de sódio, silicatos, carbonatos, zeólita), carga (podem ser solúveis como sulfatos e cloretos ou insolúveis como talco), agentes auxiliares na remoção de sujeira (enzimas, oxigênio ativo), e alguns aditivos (branqueadores ópticos, perfumes, corantes, bentonitas, reguladores de espuma).

O Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio linear (LAS) é o principal agente tensoativo nos detergentes em pó. É obtido pelo processo de sulfonação do Alquil Benzeno Linear (LAB) e o ácido sulfúrico.

O carbonato de sódio proporciona ao meio de lavagem um pH acima de 9,5 (normalmente entre 10 e 11) melhorando substancialmente a limpeza. Este reduz a dureza da água, pois retira da solução de lavagem, através de precipitação, os íons de cálcio e de magnésio. O carbonato de sódio trata-se de um sal totalmente inerte sendo utilizado somente como carga na fabricação de detergentes em pó.

Os silicatos alcalinos agem como dispersantes, mantendo a sujeira desgarrada, da superfície que está sendo lavada, em suspensão.

Para o controle de espuma utilizam-se silicones (anti-espumantes).

A bentonita é um silicato de alumínio hidratado, que atua como estabilizante da pasta e auxilia no processo de lavagem absorvendo impurezas de cargas eletropositivas.

O branqueador óptico é um composto heterocíclico com fórmula $C_{16}H_{10}O_2N_2$, que transmite uma coloração azul quando submetida a uma radiação de ultra violeta e possui efeito cumulativo nos tecidos.

Os álcoois graxos etoxilados, matéria ativa não iônica, oferecem sinergia como

Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio linear (LAS) e são mais compatíveis com as enzimas.

Entre os seqüestrantes mais utilizados está o EDTA (sal tetrasódico do ácido etilenotriaminotetracético), que formam complexos hidrossolúveis em ampla faixa de pH com cálcio, magnésio, ferro, alumínio e outros íons metálicos polivalentes. Os complexos são estáveis a altas temperaturas e média alcalinidade e são mais efetivos em sistemas alcalinos. No entanto, se houver enzimas na formulação deve-se utilizar o citrato de sódio.

As enzimas melhoram o desempenho do detergente porque “quebram” a estrutura das proteínas ou gorduras em moléculas menores, estas, aderem menos firmemente ao tecido e podem ser prontamente removidas pelos outros componentes do detergente.

O perborato de sódio em contato com a água forma o íon peróxido (HOO^-) que é um agente alvejante seguro (não desbota roupas coloridas) em temperaturas maior ou igual a 60°C .

O sabão é geralmente utilizado como sinergia com o Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio linear (LAS) para aumentar a matéria ativa do detergente e ao mesmo tempo reduzir custos.

Tripolifosfato de sódio (STPP) tem diversas funções na formulação, é um excelente dispersante e impede que a sujeira se deposite novamente nos tecidos, regulador de pH, protetor de corrosão dos equipamentos, seqüestrante de íons da dureza da água.

O principal substituto do STPP é a zeolita, porém, não é possível uma substituição direta. Existe a necessidade de se combinar outros componentes, e mesmo assim a eficiência é comprometida. A tabela I mostra uma formulação típica de um detergente em pó:

Tabela I. Formulação típica de detergente em pó de lavagem de alto rendimento e baixa densidade.

	Peso % no produto final	
	U.S	Europa
Tensoativo:		
Aniônicos	15-20	10-15
Não iônicos	0-3	0-5
Builders:		
Zeólito	20-30	20-25
Citrato	0-5	0-5
Policarboxilato	0-3	0-4
Carbonato	8-12	5-15
Silicato de sódio	1-3	4-6
Sulfato de sódio	20-25	9-25
Enzima	0-2	0-2
Branqueador óptico	0,1-0,5	0,1-0,5
Alvejantes:		
Perborato	-	15
Ativador	-	0-3

2.4.4. Processo de fabricação

Os principais métodos disponíveis para a fabricação de detergente estão citados abaixo, estes se diferem dependendo principalmente da formulação e dos requisitos de qualidade da geografia local.

1. Absorção de ingredientes líquidos tais como tensoativos em sais orgânicos; Esse método fornece uma flexibilidade de fórmulação muito limitada.
2. Absorção combinada e neutralização. A absorção de ingredientes líquidos tais como tensoativos em sais orgânicos e a pulverização de LAS não neutralizado sobre pós (incluindo excesso de carbonato de sódio). Esse método fornece uma flexibilidade menor de fórmulação.
3. Secagem de pós por mistura. Esta fornece por ela mesma uma flexibilidade muito pequena, mas é frequentemente combinada com um ou mais dos outros processos

para acrescentar flexibilidade de fórmula aos outros processos (por exemplo; depois da torre de secagem).

4. Combinação de pós de secagem por spray e secagem de pó por mistura. Esse tem crescido em popularidade nas últimas duas décadas com o desenvolvimento dos componentes sensíveis ao calor (temperaturas dos produtos podem exceder 82°C na saída de uma torre). Pequena quantidade de mistura de altas densidades pode ser feita por outras técnicas de granulação com componentes sensíveis ao calor e/ou componentes que reduzem densidade.

5. Secagem de pó em tambor. Esses são raramente usados. Eles produzem um floco de baixa qualidade geralmente rico em LAS. Eles são lentos para dissolver e tem uma aparência pobre. A única atração real deste processo é o baixo custo em relação à secagem por spray.

6. Secagem por spray. Este é de longe o processo mais empregado atualmente. Ele oferece muitas vantagens incluindo densidade e flexibilidade de formulação acima de todos os outros métodos citados acima. O processo de fabricação de secagem por spray será detalhado por ser o método utilizado na fabricação das amostras deste trabalho [9, 32].

2.4.4.1. Secagem por spray

A secagem por spray é o processo predominante de produção de detergente em pó [33]. Os ingredientes do detergente são misturados formando uma pasta aquosa e vaporizados para o topo de uma torre de 30m de altura e 7,5m de diâmetro. Nesta torre é soprado ar quente (315 – 400°C) e as gotículas de detergente secam conforme elas caem, produzindo grânulos secos no fundo. A esses grânulos são adicionados os alcalinizantes, a carga e outras matérias primas que caracterizam o produto final. A

figura 11 ilustra as etapas do processo de fabricação de detergentes em pó utilizando secagem por spray.

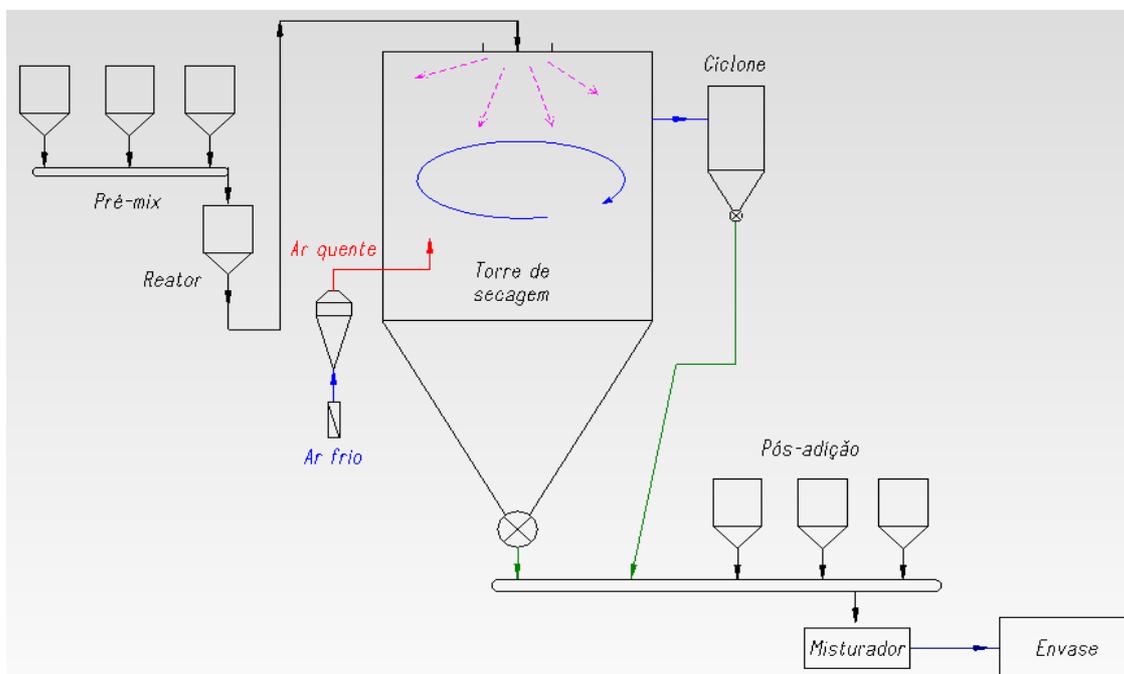


Figura 11. Representação das etapas de fabricação do Detergente em Pó pelo processo de secagem por spray.

Este processo tipicamente resulta em produtos em pó com densidade na faixa de 200 a 600g/L. A secagem em spray oferece várias vantagens em relação aos outros métodos disponíveis para produção de pós de baixa densidade, destacando a produção de pós leves e macios com aparência que agrada o consumidor e ainda é constituído por partículas com boa solubilidade [9].

Entretanto, existem algumas restrições no processo: a) Ingredientes altamente sensíveis ao calor não podem ser usados. Por exemplo: tensoativos etoxilados, geralmente não podem ser secados pelo spray, devido a volatilização e recondensação dos álcoois não- etoxilados na torre. b) O processo é somente capaz de obter produtos de baixa a média densidade. c) Apresenta um alto custo de operação devido ao

consumo de energia.

3. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial da espectroscopia no infravermelho próximo, NIR, para o controle de qualidade de detergentes em pó, analisando o desempenho da técnica para a determinação dos parâmetros de qualidade (teor de umidade, matéria ativa (tensoativo aniônico) e densidade), relevantes ao processo de fabricação e à certificação da qualidade do produto final. A técnica também será avaliada quanto à possibilidade de seu uso para distinguir entre diferentes tipos de detergentes em pó.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas aleatoriamente na linha de produção, em um período de 3 meses, e acondicionadas em embalagens de filme de polietileno. Foram utilizados dois conjuntos de amostras, o primeiro contendo de 64 amostras do mesmo tipo de detergente em pó e de lotes diferentes. Neste conjunto, as amostras tiveram seus parâmetros de qualidade determinados pelos respectivos métodos rotineiros de análise, que foram utilizados como valores de referência, para determinação quantitativa. A tabela II lista as características das amostras de detergentes em pó em relação a cada parâmetro de qualidade analisado.

Tabela II. Características das amostras de detergentes em pó utilizadas nas análises quantitativas.

Parâmetros	Faixa	Valor médio	Desvio padrão
Umidade	1,53 - 3,61%(m/m)	2,2	0,5
Matéria ativa	9,1 - 11,62 %(m/m)	10,6	0,5
Densidade	511 - 602 gL-1	563	17,2

O segundo conjunto contendo 66 amostras de tipos e lotes diferentes de detergente em pó foi coletado aleatoriamente, visando à análise qualitativa. Essas amostras também foram acondicionadas em embalagens de filme de polietileno. A tabela III mostra as características dos 4 grupos analisados. O grupo 1 se difere dos demais grupos por possuir um teor de matéria ativa mais elevado, já o grupo 2, apresenta teor de alcalinidade intermediário entre os grupos 1, 3 e 4. Os grupos 3 e 4 não se diferem nos parâmetros apresentados na tabela, porém, foram mantidos

separados por apresentarem fragrâncias distintas. Vale adiantar que a concentração da fragrância é pequena, dificultando a detecção pelo NIR.

Tabela III. Características dos conjuntos de amostras de detergentes em pó utilizados nas análises qualitativas.

Grupos	Características das amostras				
	Umidade % (m/m)	Matéria ativa % (m/m)	Densidade g L ⁻¹	Alcalinidade livre % (m/m)	Alcalinidade total % (m/m)
1	≤ 6	14,5 ± 0,5	550 ± 25	6 ± 2	13 ± 4
2	≤ 5	10,5 ± 0,5	550 ± 25	4 ± 2	11 ± 2
3	≤ 5	10,5 ± 0,5	550 ± 25	5 ± 2	12 ± 2
4	≤ 5	10,5 ± 0,5	550 ± 25	5 ± 2	12 ± 2

Além das amostras coletadas da produção, outras doze amostras foram preparadas em laboratório. Essas amostras foram preparadas utilizando um pó base, coletado após a secagem pela torre, o qual apresenta um teor de ativo alto e densidade inferior ao pó final. Foi adicionado ao pó base o sulfato de sódio e o carbonato de sódio na mesma proporção utilizada no processo, a homogeneização foi feita com um bastão de vidro dentro de um becker, após atingir uma mistura com as mesmas características visuais do detergente em pó retirado da linha de produção, as amostras foram acondicionadas dentro de embalagens de filme de polietileno e os espectros foram registrados.

Os teores de matéria ativa e densidade foram determinados pelos respectivos métodos de referência.

Foram também registrados os espectros das matérias-primas utilizadas na preparação de detergente em pó que definem ou participam da definição dos parâmetros analisados.

4.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

A determinação da água foi realizada utilizando um microondas LabWave 9000 com programação específica para detergente em pó. A metodologia consiste na diferença de massa antes e após a secagem da amostra por microondas, onde o peso inicial e tempo de secagem são pré-determinados pelo programa.

4.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MATÉRIA ATIVA (TENSOATIVO ANIÔNICO)

A determinação da matéria ativa foi realizada utilizando um titulador potenciométrico automático com programação específica para análise de matéria ativa em detergente em pó.

A técnica utiliza um eletrodo indicador que possui uma superfície constituída de uma membrana líquida de PVC que interage com íons (tensoativo) formando um potencial de equilíbrio. À medida que o titulante (Hyamine 1622 ou TEGO) é adicionado, uma mudança de potencial é observada devido à reação de precipitação que ocorre. O ponto final é determinado através da curva de titulação (mV X mL) e do cálculo matemático da primeira derivada desta curva. É usado um eletrodo de referência Ag/AgCl (que possui potencial constante) juntamente com o eletrodo indicador (potencial que depende da concentração do analito).

O pH do meio é de extrema importância neste tipo de determinação e frequentemente faz-se uso de soluções tampão.

4.4. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

A densidade é determinada utilizando um densímetro mecânico e uma balança técnica. O recipiente de volume pré-determinado é colocado no densímetro mecânico após ser tarado na balança técnica. A escotilha é aberta de modo que o pó escoe para

dentro do recipiente volumétrico. Com o auxílio de uma régua o excesso de pó é retirado sem compactá-lo. A massa obtida (peso líquido) é utilizada para o cálculo da densidade, que é expressa em g L⁻¹.

4.5. DESVIO PADRÃO DOS MÉTODOS DE REFERÊNCIA

A repetibilidade dos métodos de referência foi obtida reproduzindo as análises de cada parâmetro em uma mesma amostra. A tabela IV apresenta o desvio padrão de cada parâmetro determinado.

Tabela IV. Desvio padrão dos métodos de referência.

Parâmetros	Replicatas	Valor médio	Desvio padrão
Umidade	5	2,4% (m/m)	0,1 % (m/m)
Densidade	6	618 g L ⁻¹	3 g L ⁻¹
Matéria ativa	5	10,1% (m/m)	0,2% (m/m)

4.6. ERRO DOS MODELOS DE CALIBRAÇÃO E PREVISÃO

Para o cálculo de erro de previsão, utilizou-se o parâmetro RMSEP (do inglês, Root Mean Square Error of Prediction), calculado a partir da equação abaixo:

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

Onde \hat{y}_i é o valor previsto da propriedade para a i-ésima amostra do conjunto de validação, y_i é o valor da propriedade determinado pelo método de referência para a i-ésima amostra do conjunto de validação e N_p é o número de amostras do conjunto de validação [22].

4.7 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NIR

Os espectros NIR das amostras de detergente em pó foram obtidos, em triplicata, no espectrofotômetro Bomem MB-160, na região do NIR, dentro do intervalo de comprimento de onda de 750 - 2500nm. Utilizou-se uma resolução de 2 cm^{-1} e média de 100 varreduras.

Para a aquisição dos espectros utilizou-se um acessório para medidas de refletância, no qual as amostras foram submetidas à análise dentro das embalagens de filme de polietileno. A figura 12 mostra a forma de obtenção dos espectros.

Os dados foram importados e tratados no programa computacional quimiométrico *UNSCRAMBLER*® da Camo S.A. versão 9.1.



Figura 12: Equipamento utilizado na obtenção dos espectros com uma amostra de detergente em pó sobre o acessório de medida de refletância. (A) espectrofotômetro Bomem MB-160; (B) acessório para medidas de refletância; (C) amostra de detergente em pó em embalagem de filme de polietileno.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para efeito de comparação e análise de resposta na região NIR, foram registrados os espectros das matérias-primas que definem ou participam da definição dos parâmetros de qualidade analisados neste trabalho.

A figura 13 mostra os espectros da “pasta” (detergente em pó antes de ser seco na torre) com diferentes concentrações de Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio Linear dissolvido. O Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio linear é o tensoativo aniônico presente nas amostras de detergente em pó analisadas. É possível observar que, com a adição do tensoativo as regiões próximas aos comprimentos de onda de 1200, 1700, 2100 e 2300 nm apresentam alterações, estas provavelmente correspondem à concentração do tensoativo na pasta.

As figuras 14 e 15 mostram os espectros do Carbonato e Sulfato de Sódio respectivamente. Ambos são matérias-primas adicionadas após a torre de secagem e estão diretamente relacionadas à densidade dos detergentes em pó.

O espectro do Carbonato de Sódio apresenta picos, em algumas regiões do espectro, com intensidades significativas. Por outro lado, é possível observar que o Sulfato de sódio possui uma baixa absorção na região NIR.

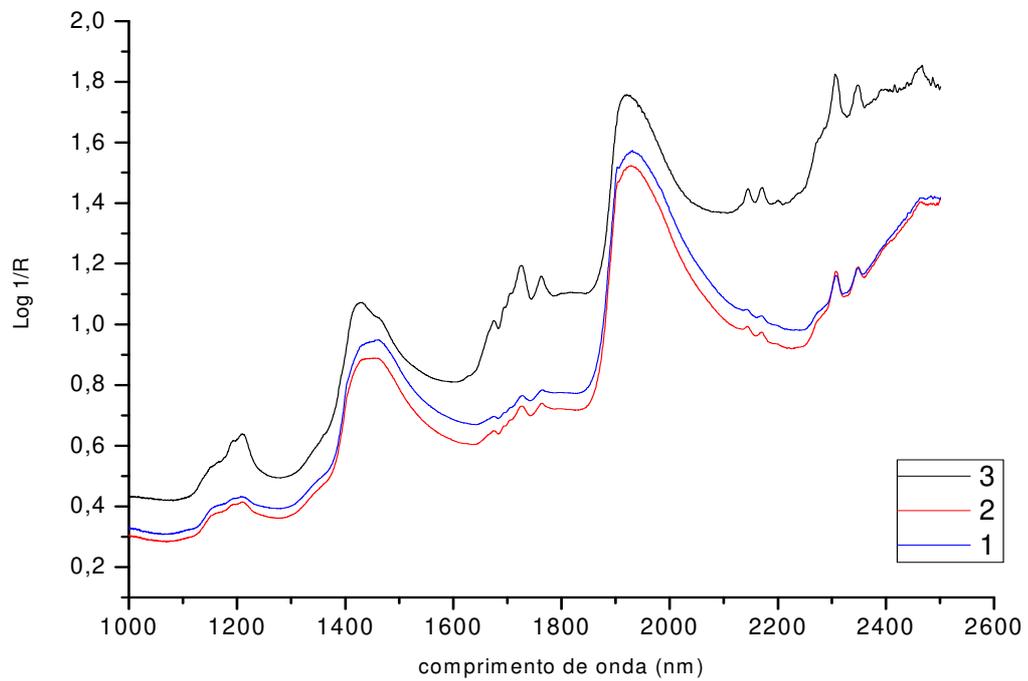


Figura 13. Espectros NIR do princípio ativo presente na “pasta”. (1) “pasta” com 13% de tensoativo aniônico ; (2) “pasta” com 23% de tensoativo aniônico; (3) “pasta” com 73% de tensoativo aniônico

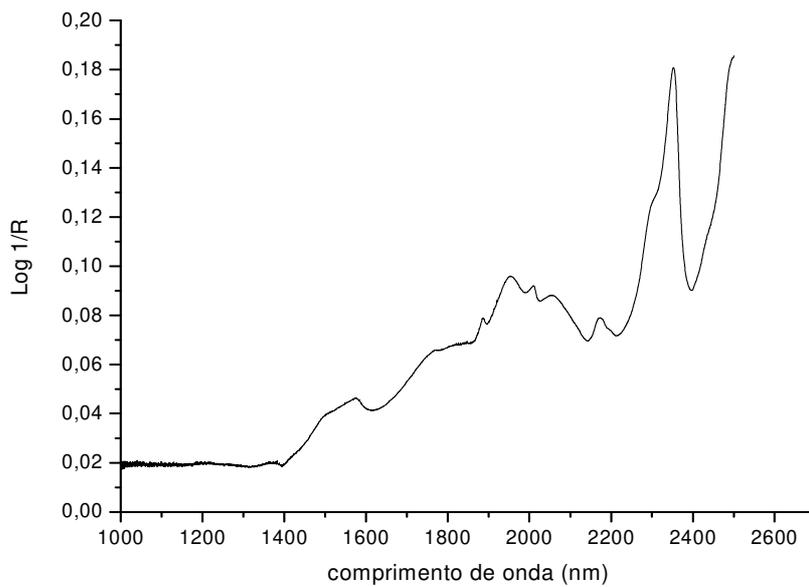


Figura 14. Espectro de refletância difusa do Carbonato de Sódio.

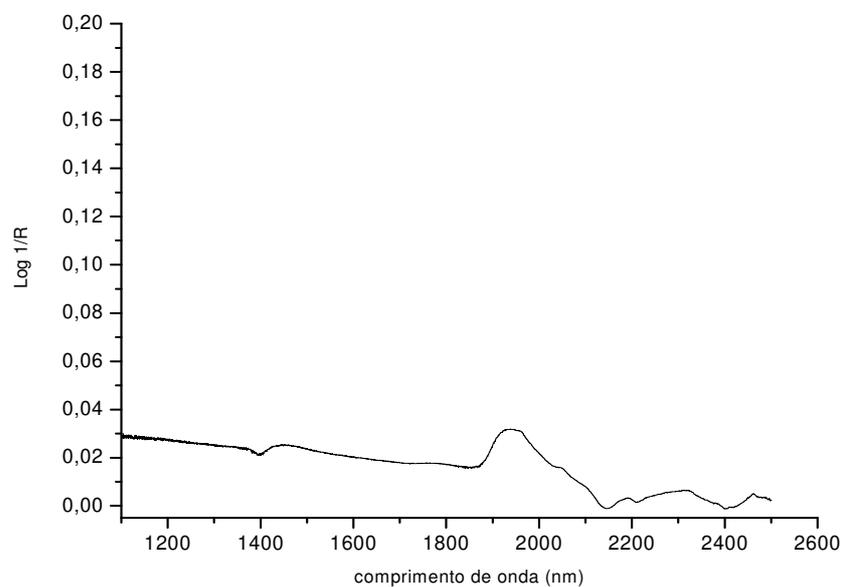


Figura 15. Espectro de refletância difusa do Sulfato de Sódio.

A figura 16 refere-se aos espectros de refletância difusa na região do infravermelho próximo de 20 amostras de detergentes em pó. As variáveis são os comprimentos de onda na faixa de 1000-2500 nm. Podemos observar as regiões que apresentam absorção da água e outros picos que possivelmente determinam a composição das amostras.

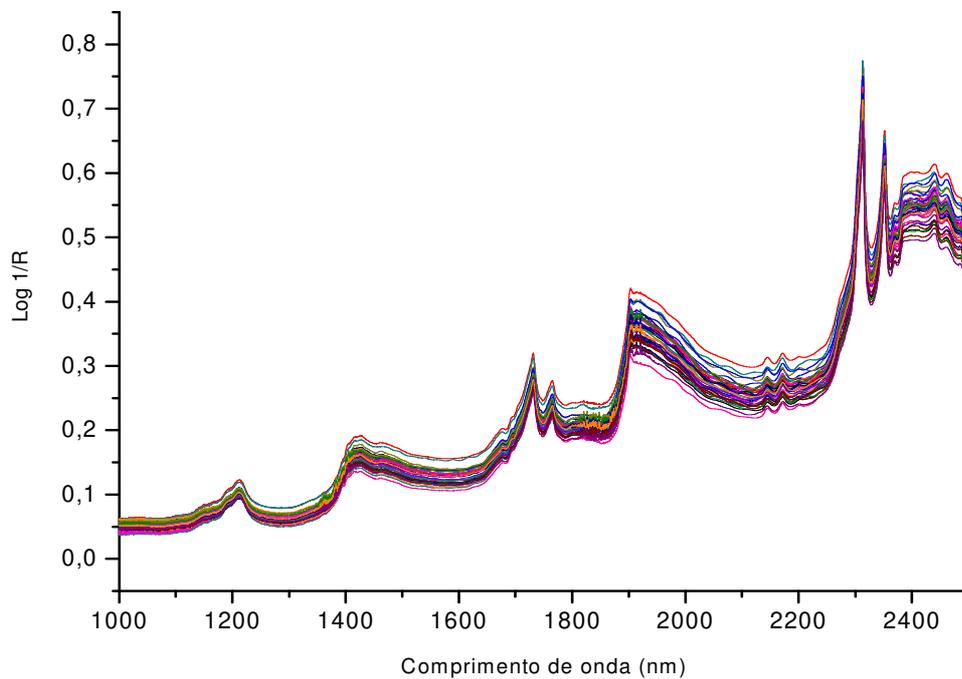


Figura 16. Espectros NIR de 20 amostras de detergentes em pó, obtidos utilizando o acessório para medidas de refletância.

Os efeitos de espalhamento de luz causados por diferenças no tamanho e na forma das partículas, podem ser corrigidos aplicando-se ao conjunto de dados a correção multiplicativa de sinal (MSC). A figura 17 mostra os espectros após essa correção. Pode-se também fazer uso da primeira e segunda derivada como mostra as figuras 18 e 19 respectivamente.

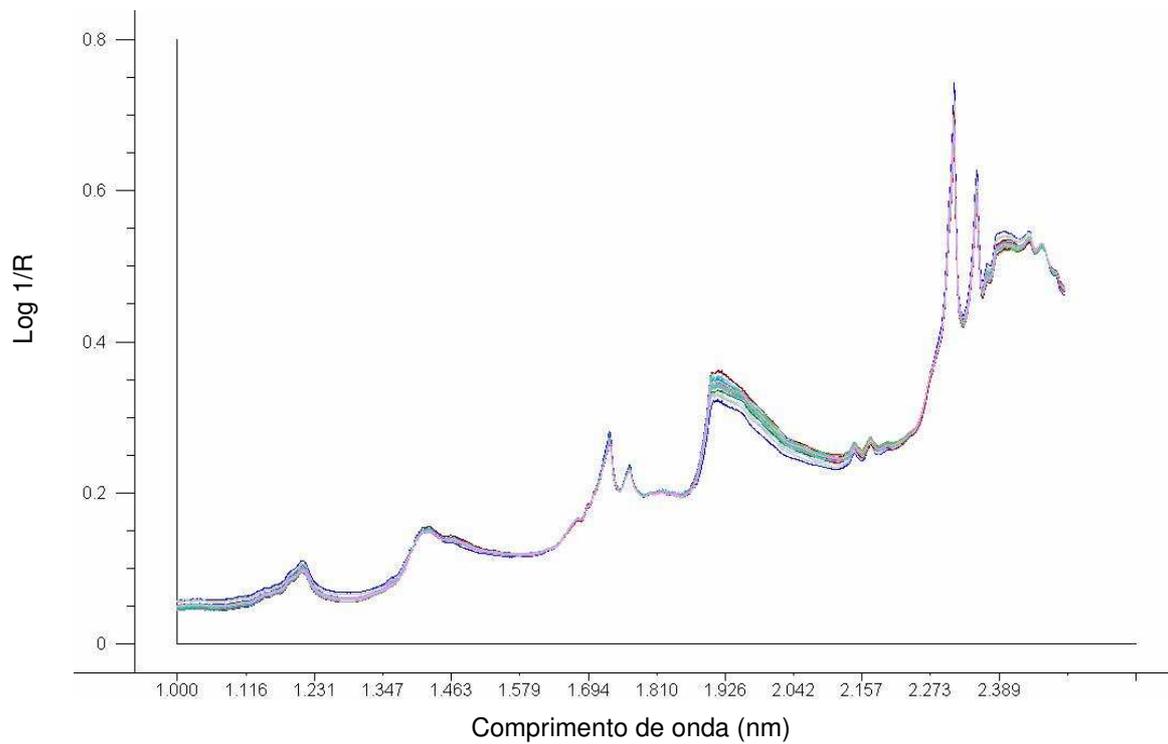


Figura 17. Espectros de 20 amostras de detergentes em pó, após aplicação de MSC.

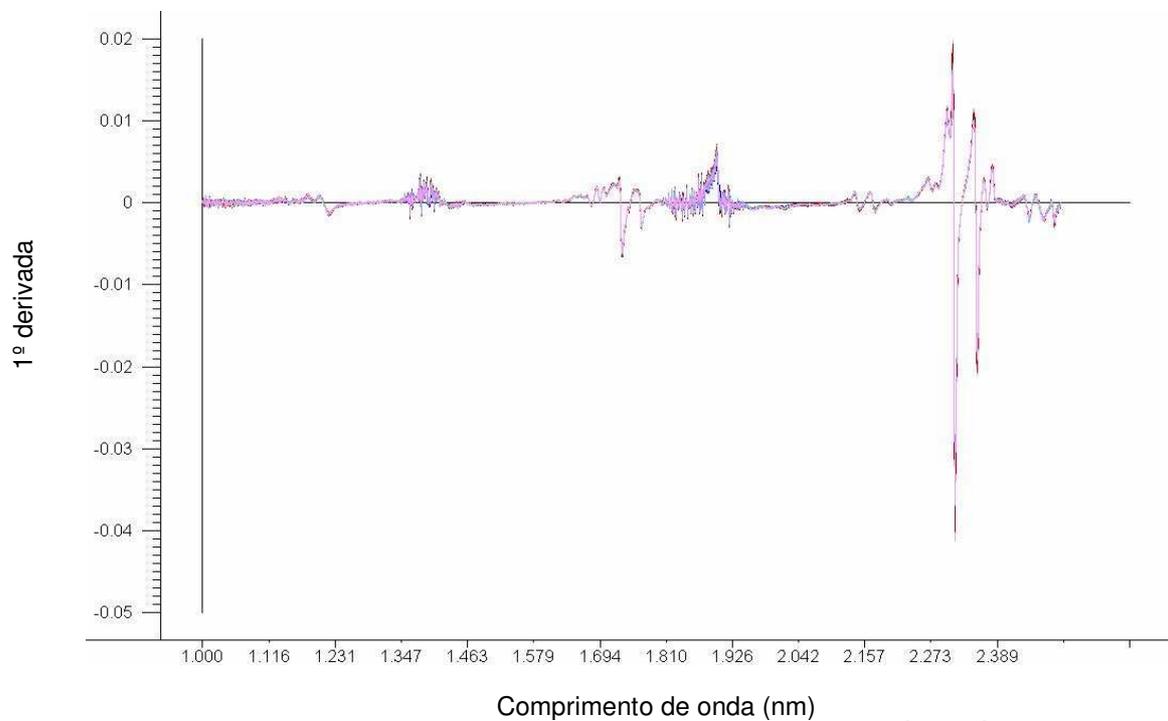


Figura 18. Espectros de 20 amostras de detergentes em pó, após a aplicação da primeira derivada.

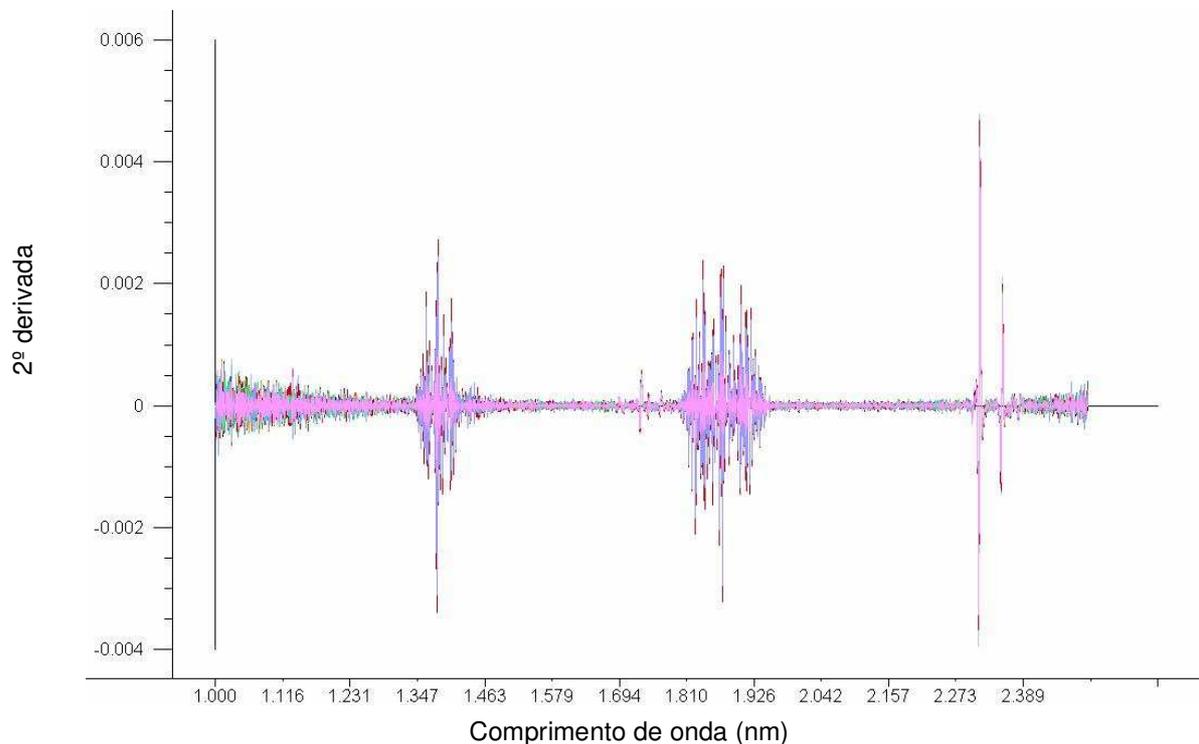


Figura 19. Espectros de 20 amostras de detergentes em pó, após a aplicação da segunda derivada.

5.1. INFLUÊNCIA DA EMBALAGEM DE FILME DE POLIETILENO

O polietileno apresenta picos de absorção próximos aos comprimentos de onda de 1220, 1740 e 2320 nm, por esse motivo avaliou-se a influência destes picos na determinação dos parâmetros de qualidade do detergente em pó. A figura 20 mostra os espectros de polietileno juntamente com os espectros de detergente em pó. Observa-se que em algumas regiões do espectro os picos de absorção do polietileno se sobrepõem aos picos de absorção do detergente em pó, possivelmente onde ocorre absorções do tensoativo aniônico. Sendo assim, qualquer variação na espessura ou nas características físico/químicas do filme de polietileno poderá interferir nos resultados dos teores de matéria ativa, ao utilizar-se essas regiões. No entanto, podemos observar regiões que não sofrem influência da absorção do polietileno, por esse motivo foram selecionadas as regiões entre 1150-1250 e 2000-2200 nm para a construção dos

modelos de previsão para matéria ativa.

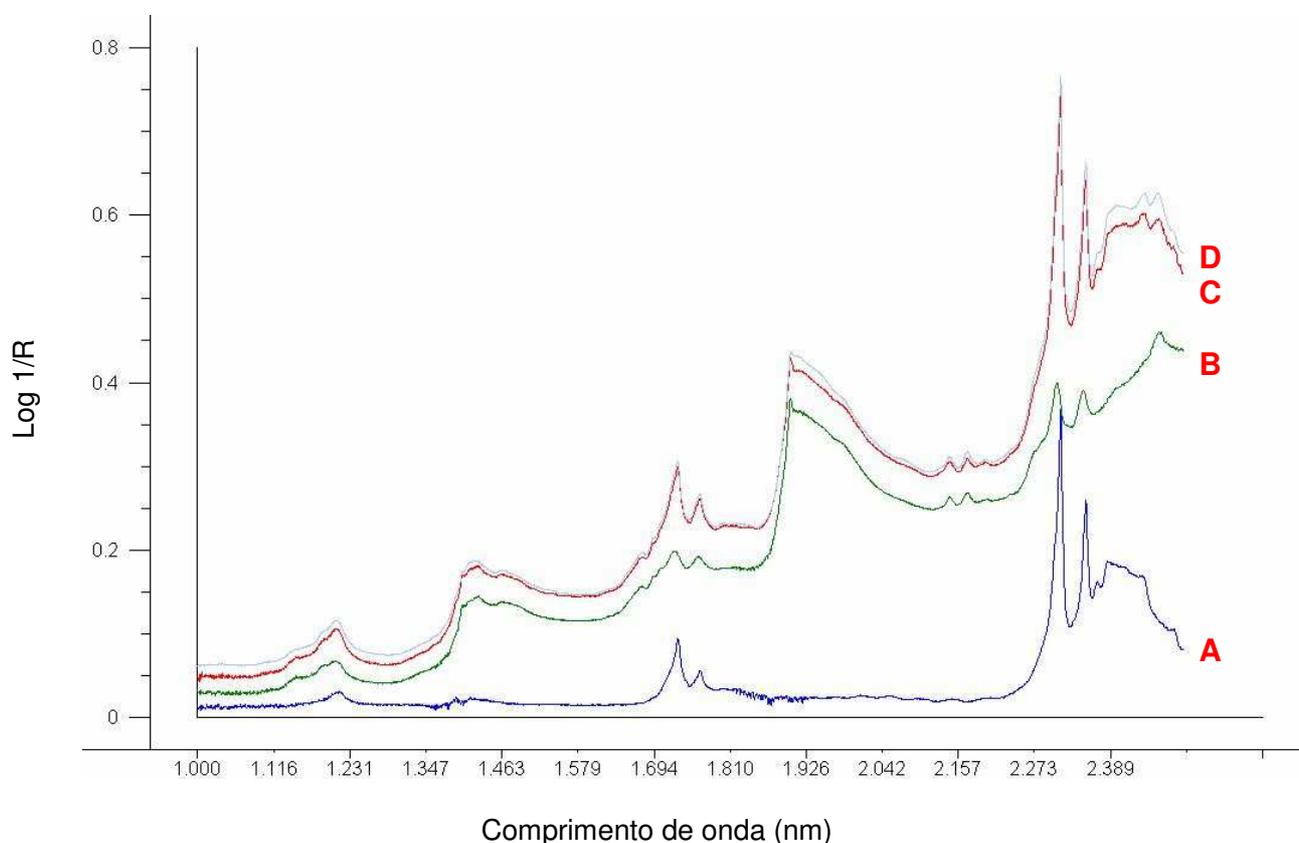


Figura 20. Espectros para a análise dos picos de absorção. (A) filme de polietileno; (B) detergente em pó; (C) detergentes em pó dentro do filme de polietileno; (D) detergente em pó (dentro da embalagem de filme de polietileno) com maior teor do princípio ativo.

5.2. CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE MODELOS DE REGRESSÃO (PLS) PARA PREVISÃO DO TEOR DE UMIDADE

Os dados obtidos através da espectroscopia no infravermelho próximo foram dispostos na forma de uma matriz de dados. As amostras deste conjunto foram registradas em triplicata. A matriz foi organizada em ordem crescente dos valores de referência. Respeitando-se essa organização foram selecionadas aleatoriamente 2/3 das amostras para o conjunto de calibração e 1/3 para o conjunto de previsão. Desta forma as amostras do conjunto de calibração possuem aquelas amostras que abrangem toda a faixa da propriedade de interesse.

Levando em consideração que os espectros das amostras foram registrados em triplicata, os resultados foram avaliados empregando-se a média dos 3 espectros registrados para cada amostra. A tabela V mostra os modelos de calibração utilizando as 3 leituras e a média das 3 leituras dos espectros destas amostras. Para a construção destes modelos foi utilizado o método PLS.

Tabela V. Resultados de calibração e previsão do teor de umidade para os modelos construídos com a média dos 3 espectros e com a utilização de todas as leituras realizadas.

modelo	Validação interna		Validação externa	
	R	RMSEP %(m/m)	R	RMSEP %(m/m)
3 leituras	0,81	0,28	0,77	0,35
Média	0,83	0,28	0,82	0,29

Com a utilização da média das três leituras, observa-se uma melhor correlação entre os dados na validação interna e externa como mostrado na tabela V. Pode-se ainda considerar uma redução significativa no erro da validação externa de 0,35 para 0,29%. Considerando-se esse resultado passou-se a trabalhar com as médias das 3 leituras.

Um modelo de regressão PLS foi construído para prever o teor de umidade no detergente em pó. A figura 21 mostra os resultados obtidos pela técnica NIR e pelo método de referência empregando-se os espectros originais, ou seja, utilizando todas variáveis.

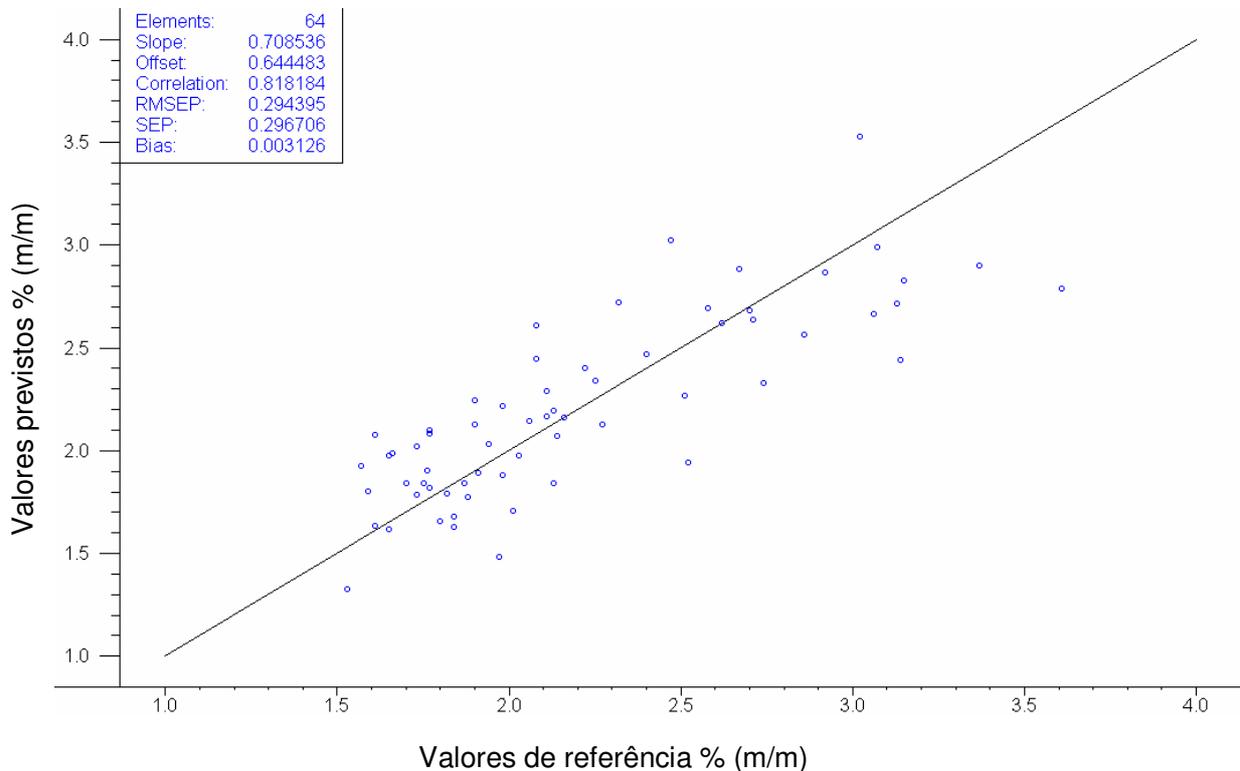


Figura 21. Resultados medidos pelo método de referência e os resultados previstos por NIR para a determinação de umidade, utilizando todas as variáveis espectrais.

Com intuito de reduzir o número de variáveis, foi aplicado a essa matriz um pré-tratamento chamado de Alisamento pela Média (“reduce and average”) (34). Esse pré-tratamento consiste na redução de variáveis, a partir da substituição de dados dentro de um intervalo de comprimento de onda dos espectros (variáveis), por suas médias.

Os espectros foram submetidos à redução pela média de 4 variáveis, ou seja, calculou-se a média de cada conjunto de quatro variáveis e utilizou-se esse novo valor, reduzindo desta maneira o número de variáveis desta matriz e suavização do perfil espectral.

Para construção de modelos de regressão que apresentem menores resíduos na validação interna e externa, foi excluída dos espectros a faixa de 750- 1000nm a qual não apresenta informações relevantes. Os modelos de regressão foram construídos

usando o método de PLS, os dados foram centrados na média e para a validação interna do modelo foi utilizada a validação cruzada completa (*full cross validation*).

A figura 22 mostra os resultados após aplicação do filtro pela média de 4 pontos, utilizando o conjunto de amostras internas. Observa-se que não há perda de informação, pois, não ocorre uma diferença significativa na correlação e no valor do RMSEP.

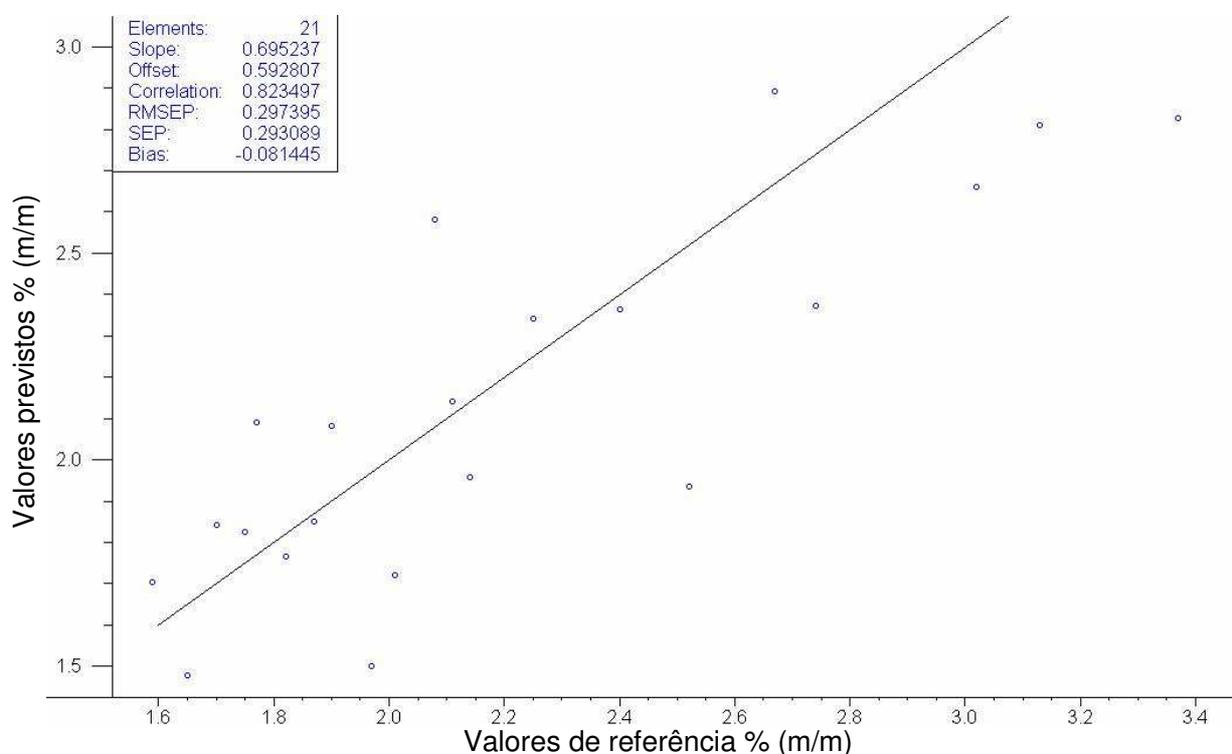


Figura 22. Resultados medidos pelo método de referência e os resultados previstos pela espectroscopia NIR, para a determinação de umidade, após aplicação do filtro pela média de 4 variáveis.

Para a definição do número de variáveis latentes foi utilizada a validação cruzada completa. A figura 23 mostra a quantidade de informação explicada em cada fator.

Foi realizada uma análise de PCA para verificar a distribuição das amostras. Observou-se também a presença de amostras anômalas através dos gráficos de Resíduos X "leverage", gráfico de influência. A figura 24 mostra o gráfico de influência.

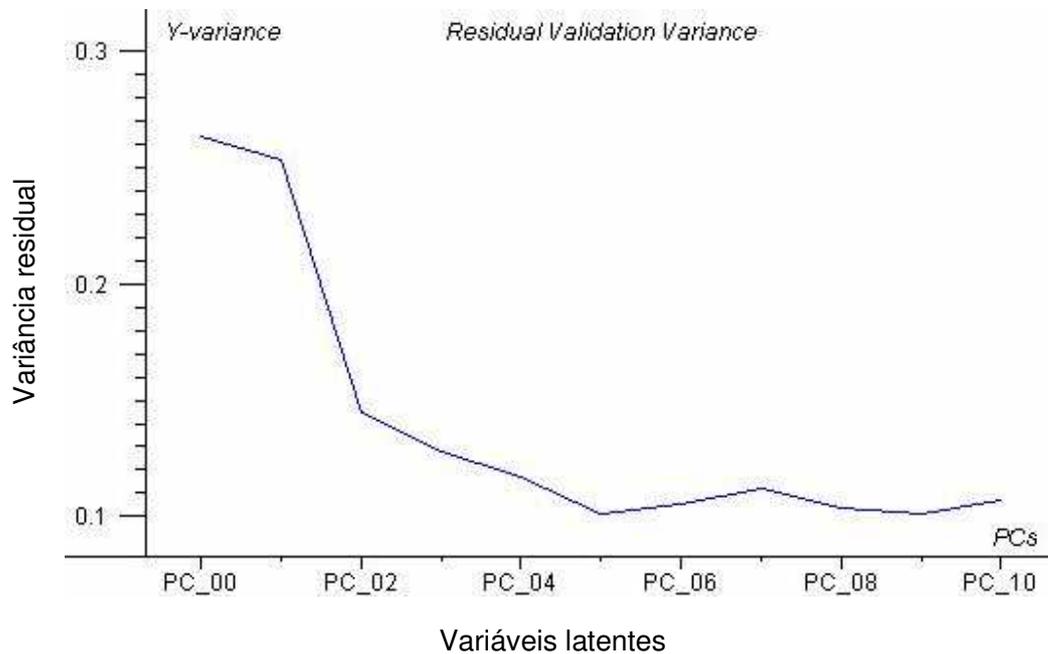


Figura 23. Avaliação do número de variáveis latentes utilizada no modelo de calibração utilizando os dados brutos, para determinação de umidade.

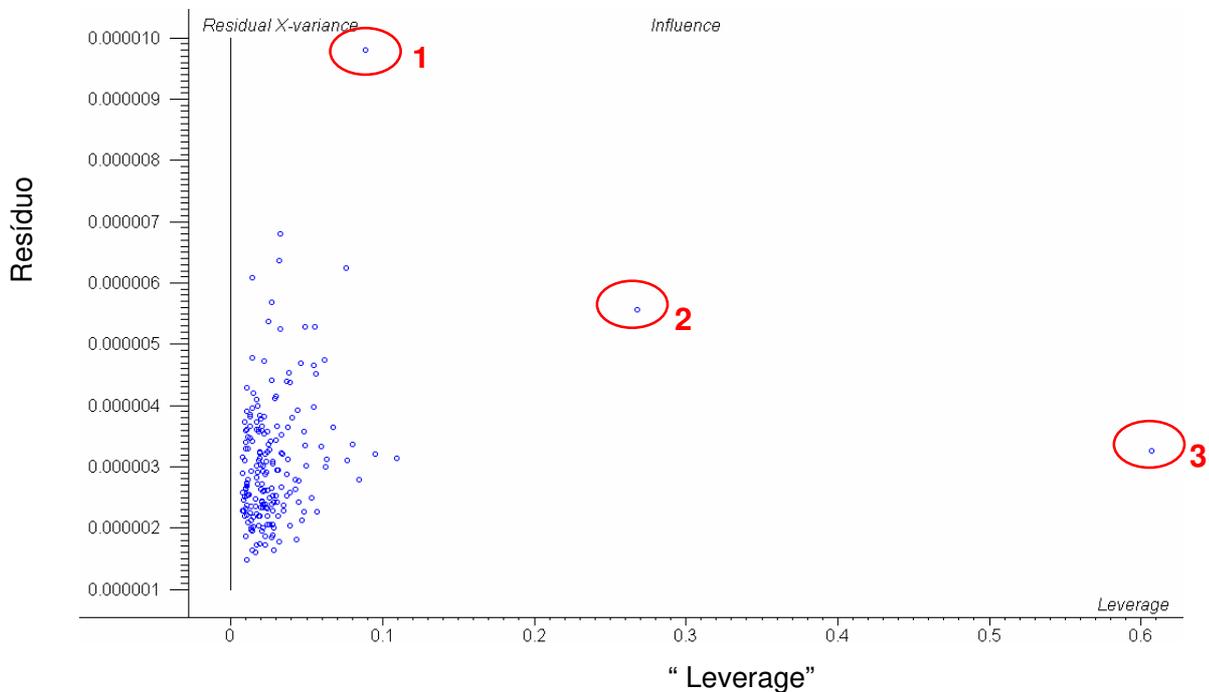


Figura 24. Gráfico de influência - Resíduo X "leverage" para amostras empregadas na construção dos modelos de regressão.

As amostras circuladas em vermelho foram retiradas do conjunto. A amostra 1 foi retirada por apresentar alto resíduo, a amostra 2 por apresentar resíduo e leverage alto, quando comparado com o restante das amostras, e a amostra 3 por apresentar um leverage alto.

A tabela VI mostra os resultados obtidos com diferentes pré-tratamentos, no entanto, os melhores modelos foram obtidos com a utilização dos dados sem nenhum pré-tratamento. Observa-se que ambos os modelos, com seleção de variáveis e sem a seleção apresentam bons resultados, sendo que o número de variáveis latentes necessárias a produção dos modelos permanecem igual a 5.

Para o modelo de número 6 apresentado na tabela VI realizou-se uma seleção de variáveis das regiões do espectro onde ocorre absorção da água. Foram selecionados os picos de absorção próximos aos comprimentos de onda de 1440 e 1930nm. A figura 25 mostra as regiões selecionadas. As figuras 26 e 27 apresentam os resultados para os valores de umidade obtidos por NIR e os resultados obtidos pelo método de referência, utilizando a validação cruzada completa e o conjunto de amostras externas respectivamente.

Tabela VI. Resultados dos modelos de calibração e previsão para o teor de umidade com diferentes pré - tratamentos.

Modelo	Pré-tratamento	Número de variáveis latentes	Validação interna		Validação externa	
			R	RMSEP % (m/m)	R	RMSEP % (m/m)
1	Brutos	5	0,83	0,28	0,82	0,29
2	MSC	4	0,80	0,31	0,77	0,36
3	MSC CLB *	4	0,81	0,30	0,74	0,34
4	1º derivada	5	0,81	0,29	0,75	0,37
5	2º derivada	2	0,58	0,42	0,77	0,33
6	1200-1600/ 1800-2300nm	5	0,79	0,31	0,82	0,30

- CLB – correção de linha de base

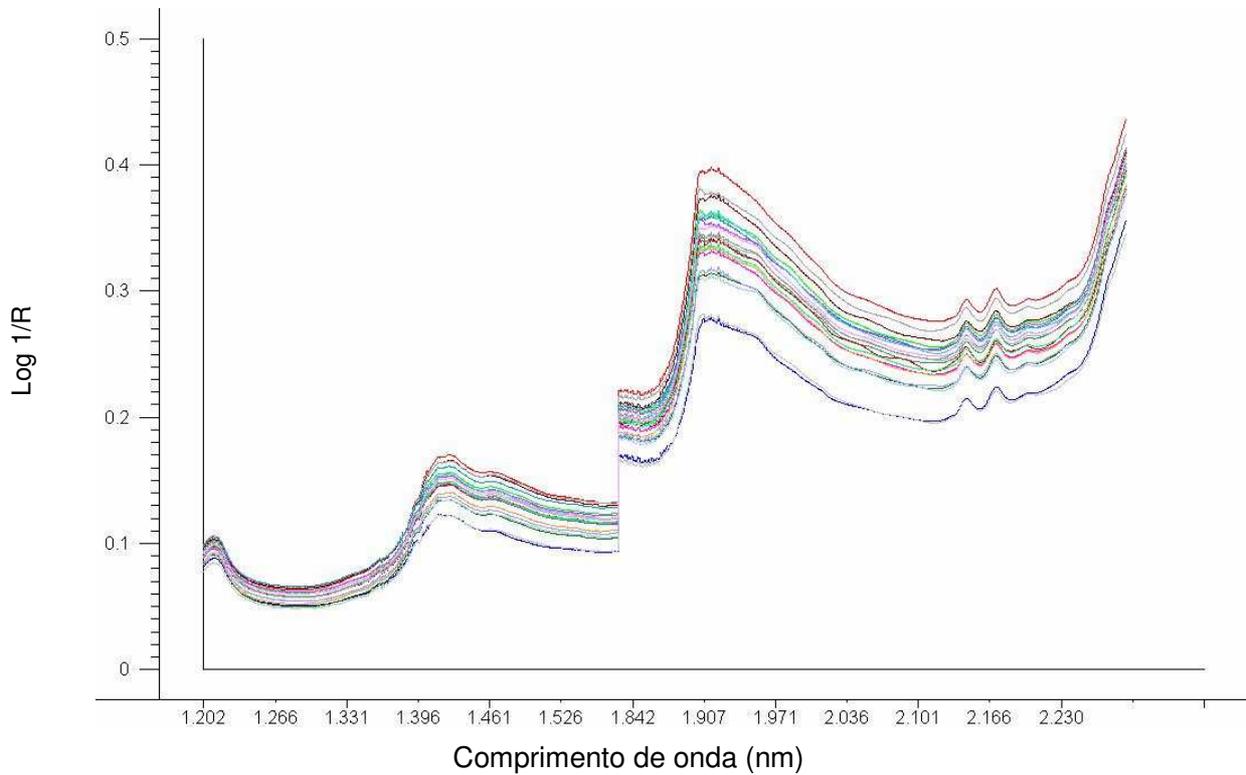


Figura 25. Faixa de variáveis selecionadas para determinação de umidade em Detergente em Pó.

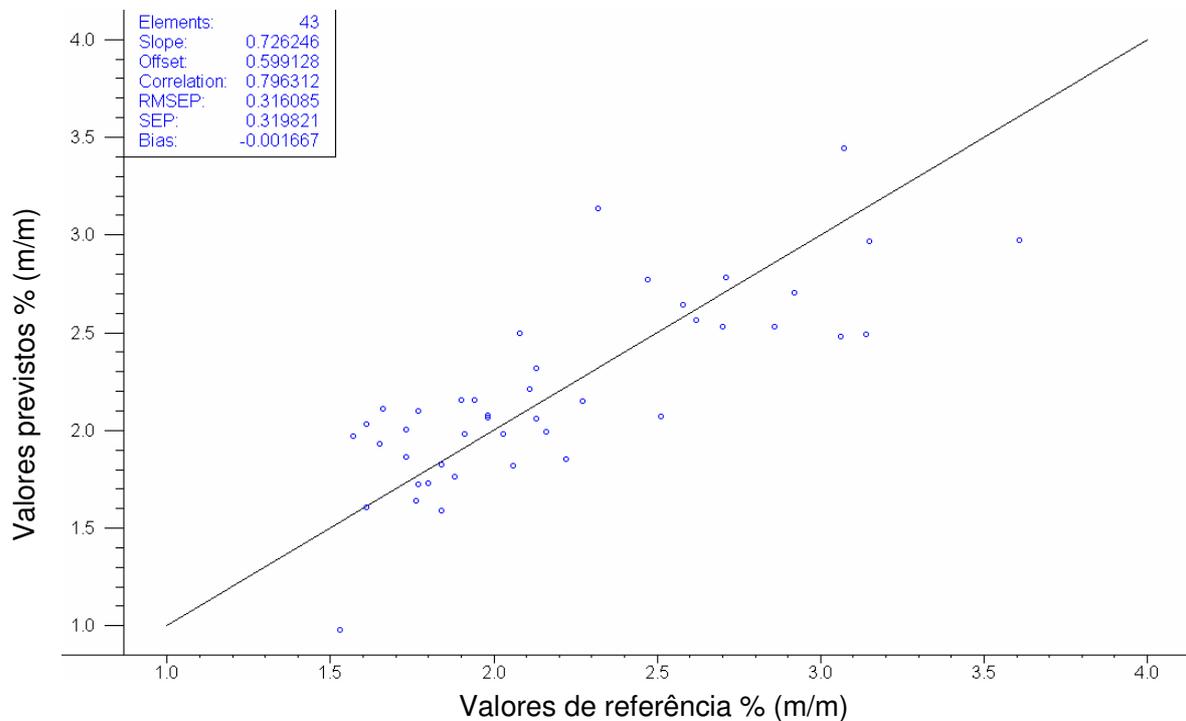


Figura 26. Resultados dos valores de umidade obtidos pelo método de referência e os resultados previstos utilizando a validação cruzada completa. Modelo 6 da tabela VI.

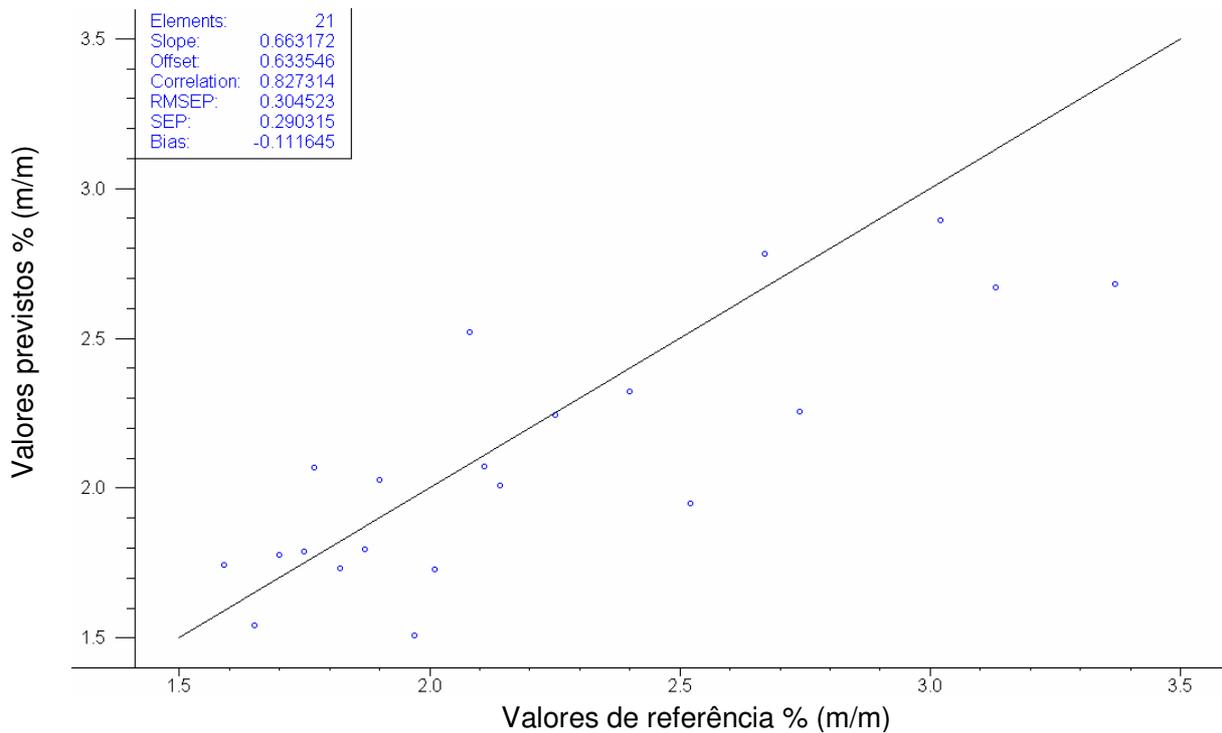


Figura 27. Resultados obtidos pelo método de referência e os resultados previstos utilizando o conjunto de amostras externas. Modelo 6 da tabela VI.

O modelo de calibração selecionado (modelo 6 da tabela VI) para a previsão do teor de umidade apresentou correlação satisfatória ($R = 0,82$) para o conjunto de amostras externas. O valor de RMSEP, não ultrapassou duas vezes o erro da metodologia de referência, ficando em torno de 0,3% (m/m). A figura 28 mostra os valores obtidos pelo método de referência e os valores previstos pela técnica NIR. Observa-se claramente que todas as previsões estão dentro da faixa de controle do produto estabelecido pela indústria.

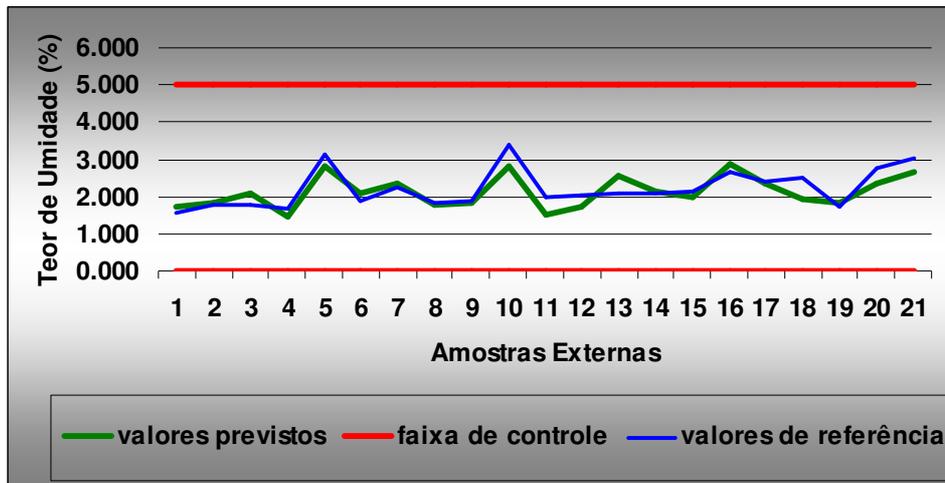


Figura 28. Valores medidos pelo método de referência e valores previstos por NIR dentro da faixa de controle para a determinação de umidade.

A obtenção dos espectros das amostras diretamente dentro de embalagens de filme de polietileno mostra a versatilidade da técnica e garante que não houve influência do meio externo na obtenção dos espectros.

A aplicação desta técnica para o controle em linha de qualidade na fabricação de detergente em pó, reduziria as perdas com o reprocessamento do produto, uma vez que, em poucos segundos um espectro da amostra pode ser obtido em linha de produção, e a correção, caso necessite, pode ser realizada imediatamente. Pode-se também salientar que a técnica NIR apresenta um alto grau de confiabilidade uma vez que, por ser automatizada, esta elimina a ocorrência de erros devido ao cansaço dos analistas.

Essa aplicação poderia ainda, ser estendida para um controle rígido da umidade do detergente em pó na saída da torre de secagem de forma a otimizar o consumo de energia necessário para a operação de secagem dos grânulos.

5.3. CONSTRUÇÃO DE MODELOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MATÉRIA ATIVA (TENSOATIVO ANIÔNICO)

A matriz de dados foi organizada utilizando os mesmos passos da matriz para construção do modelo de umidade. A média de 4 pontos também foi utilizada para as variáveis pois não causou influência no resultado final, o desempenho dos modelos foram avaliados por meio do RMSEP. Os modelos de regressão foram construídos usando o método PLS, os dados foram centrados na média e para a validação interna do modelo foi utilizada a validação cruzada completa (*full cross validation*).

A avaliação do número de variáveis latentes foi realizada utilizando-se a validação cruzada. A figura 29 mostra a quantidade de informação explicada pelas variáveis latentes.

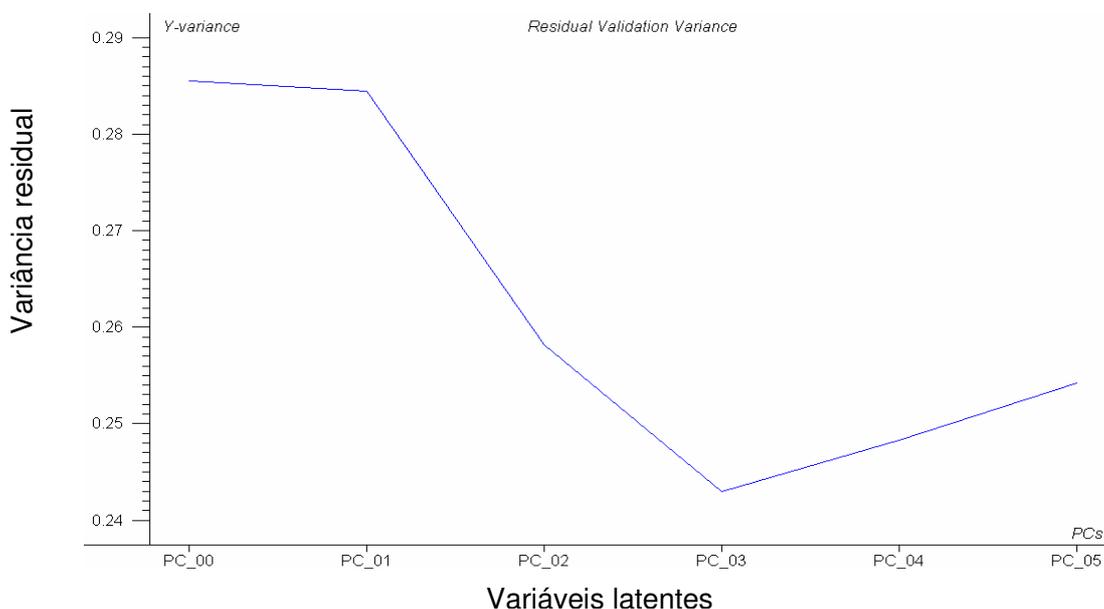


Figura 29. Avaliação do número de variáveis latentes para a construção dos modelos para a previsão do teor de matéria ativa.

Para a construção dos modelos para a determinação de matéria ativa das amostras de detergentes em pó, analisou-se também a utilização dos espectros de cada leitura da triplicata e os espectros de suas médias. Essa comparação foi realizada

selecionando diferentes regiões dos espectros como mostra a tabela VII. As seleções foram realizadas baseando-se nos espectros da “pasta” (detergente em pó antes de ser seco na torre) com adição do tensoativo aniônico apresentado na figura 13. As regiões selecionadas foram aquelas que apresentaram alterações após a adição do tensoativo aniônico.

Tabela VII. Resultados para a determinação do teor de matéria ativa utilizando os 3 espectros da triplicata e suas médias em diferentes regiões do espectro.

Modelo	Seleção de regiões	Validação interna		Validação externa	
		R	RMSEP% (m/m)	R	RMSEP% (m/m)
1	1000-2500nm	0,22	0,52	0,02	0,49
2	média 1000-2500nm	0,06	0,54	0,13	0,47
3	1100-1300 / 1600-2500	0,26	0,51	0,04	0,49
4	média 1100-1300 / 1600-2500	0,05	0,53	0,14	0,47
5	1100-1300 / 2000-2500	0,24	0,51	0,004	0,49
6	média 1100-1300 / 2000-2500	0,05	0,54	0,09	0,48
7	1100-1300 / 2000-2300	0,25	0,51	0,0004	0,50
8	média 1100-1300 / 2000-2300	-0,29	0,56	0,18	0,46
9	2000-2250nm	0,18	0,52	0,04	0,48
10	média 2000-2250nm	-0,25	0,55	0,17	0,46

Os resultados apresentados na tabela VII mostram que não há diferença significativa nos valores de RMSEP entre os modelos, porém, ocorre uma melhora significativa na correlação dos resultados ao utiliza-se a média dos 3 espectros. Após esse estudo todos os modelos foram construídos com a média dos espectros.

A tabela VIII apresenta os resultados dos modelos com diferentes pré-tratamentos e seleções de variáveis. O modelo de número 5 apresentou melhor resultado para a validação com amostras externas, as regiões selecionadas são mostradas na figura 30.

Tabela VIII. Resultados obtidos pelos modelos de calibração e previsão com diferentes pré-tratamentos para determinação do teor de matéria ativa.

Modelo	Pré-tratamento	Número de variáveis latentes	Validação interna		Validação externa	
			R	RMSEP % (m/m)	R	RMSEP % (m/m)
1	Brutos	2	0,31	0,51	0,22	0,43
2	MSC	2	0,31	0,51	0,22	0,43
3	1º derivada	2	0,25	0,53	0,40	0,38
4	2º derivada	3	0,24	0,52	0,10	2,10
5	1150-1250 / 2000- 2200nm	3	0,10	0,53	0,44	0,37
6	1150-1250nm	3	0,00	0,53	0,45	0,39

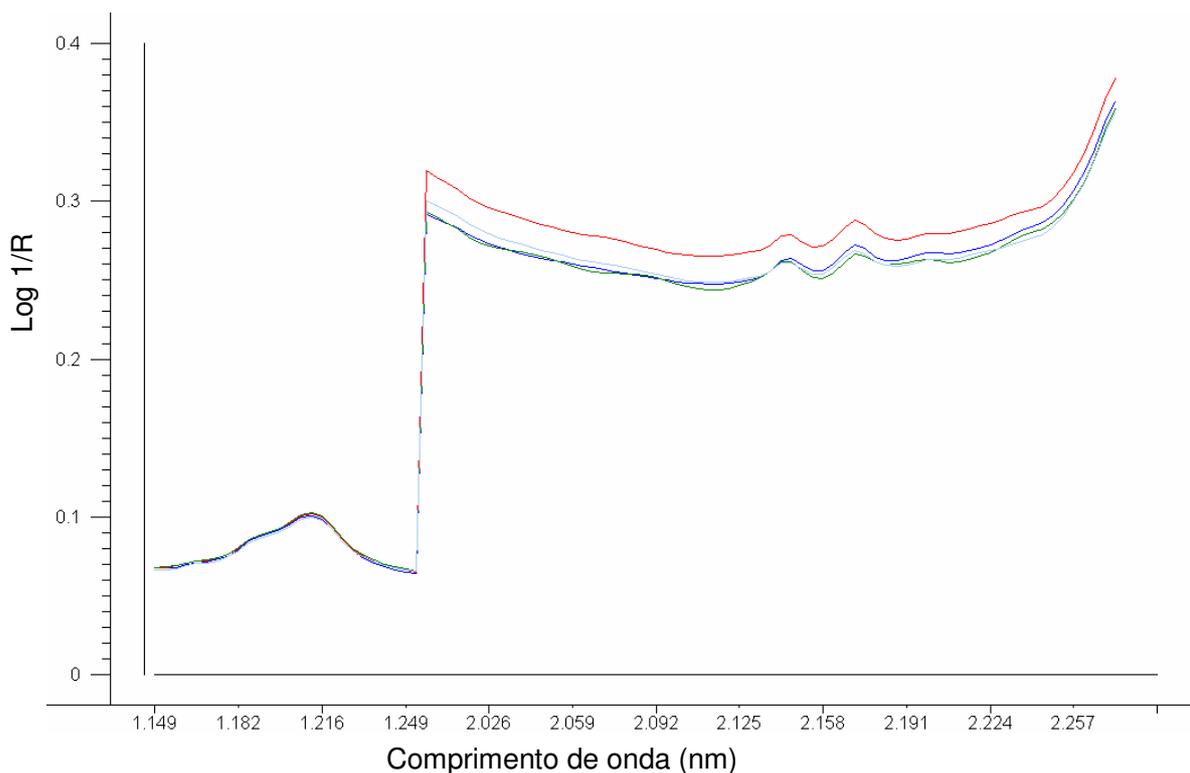


Figura 30. Regiões espectrais selecionadas para determinação do teor de matéria ativa.

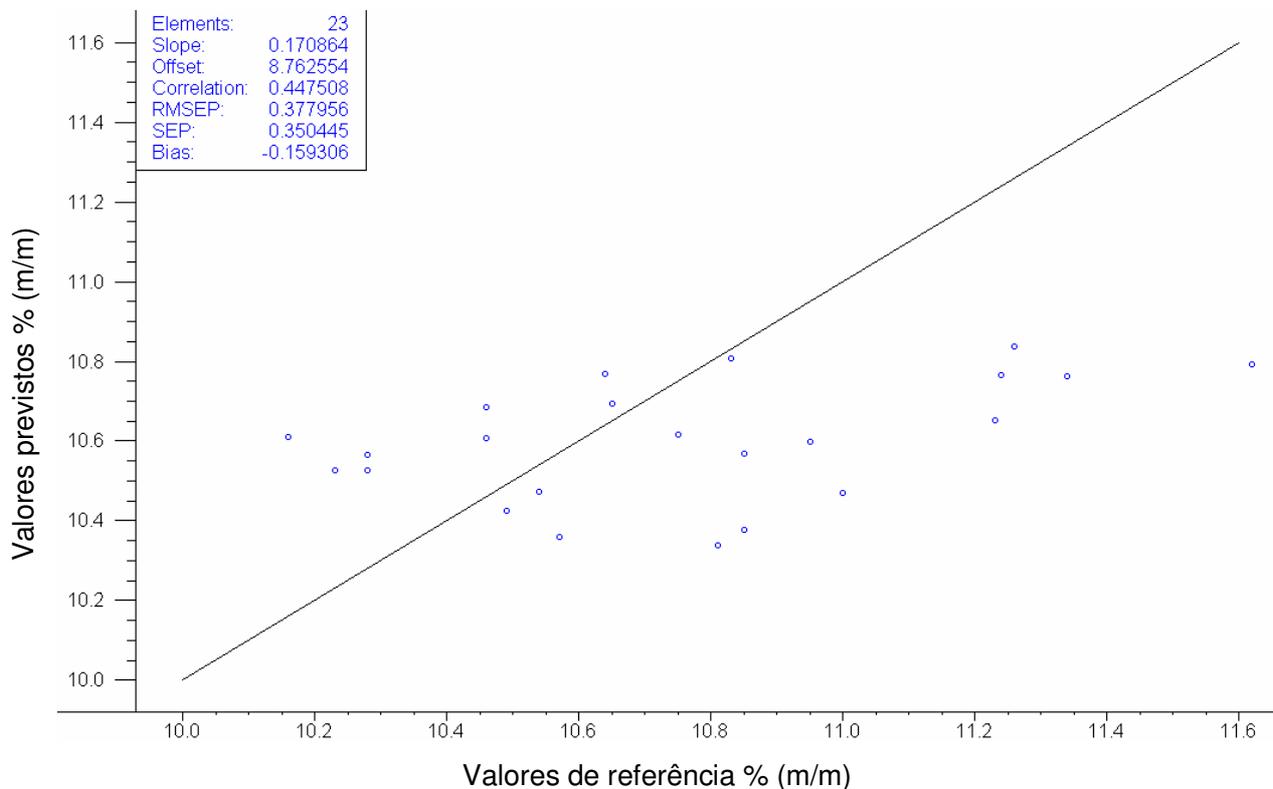


Figura 31. Resultados obtidos pelo método de referência e os resultados previstos por NIR utilizando o conjunto de amostras externas (modelo 5 da tabela VIII).

Os valores de RMSEP encontrados na determinação do teor de matéria ativa em detergentes em pó são satisfatórios, estão em torno de 0,37% m/m, considerando-se a repetibilidade encontrada no método de referência que é de 0,2% m/m. A baixa correlação encontrada nos modelos ($R=0,44$) pode ser atribuída à utilização de uma faixa muito estreita da concentração do analito. A figura 32 mostra os valores obtidos pelo método de referência e os valores previstos empregando os modelos construídos, observa-se que todas as previsões estão dentro da faixa de controle.

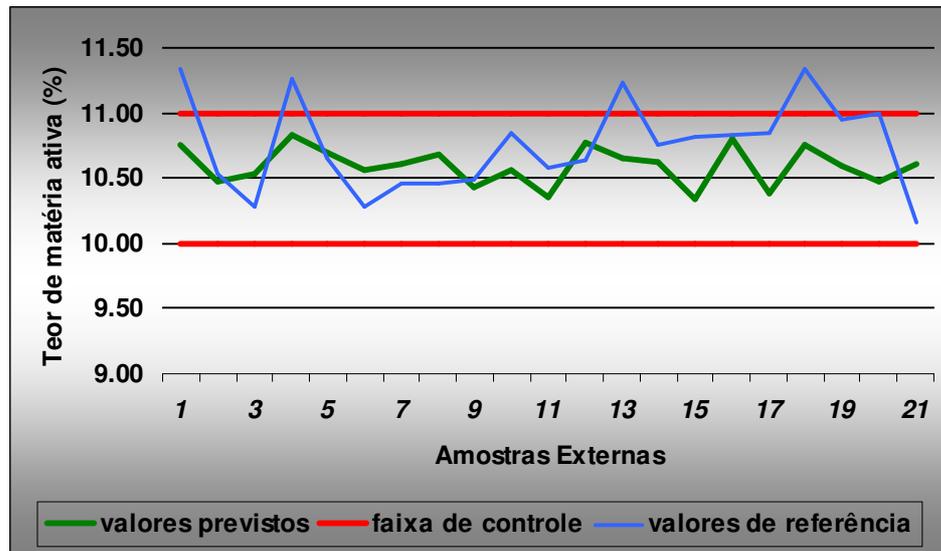


Figura 32. Valores do teor de matéria ativa medidos pelo método de referência e valores previstos por NIR, dentro da faixa de controle do teor de matéria ativa.

Visando analisar o comportamento da correlação, acrescentou-se ao conjunto de dados 12 amostras de detergentes em pó preparadas em laboratório, com o objetivo de estender a faixa de concentração do tensoativo aniônico. Os modelos construídos após a inclusão destas amostras estão apresentados na tabela IX.

Tabela IX. Resultados obtidos pelos modelos de calibração e previsão após a inclusão das amostras preparadas em laboratório para a determinação do teor de matéria ativa.

Modelo	Pré-tratamento	Número de variáveis latentes	Validação interna		Validação externa	
			R	RMSEP % (m/m)	R	RMSEP % (m/m)
1	Brutos	5	0,79	0,93	0,77	1,09
2	MSC	6	0,74	1,02	0,82	0,88
3	1º derivada	3	0,57	1,26	0,71	1,12
4	2º derivada	3	0,49	1,35	0,56	1,33
5	1150-1250 / 2000- 2200nm	4	0,77	0,99	0,82	0,91
6	1150-1250nm	4	0,64	1,18	0,66	1,29

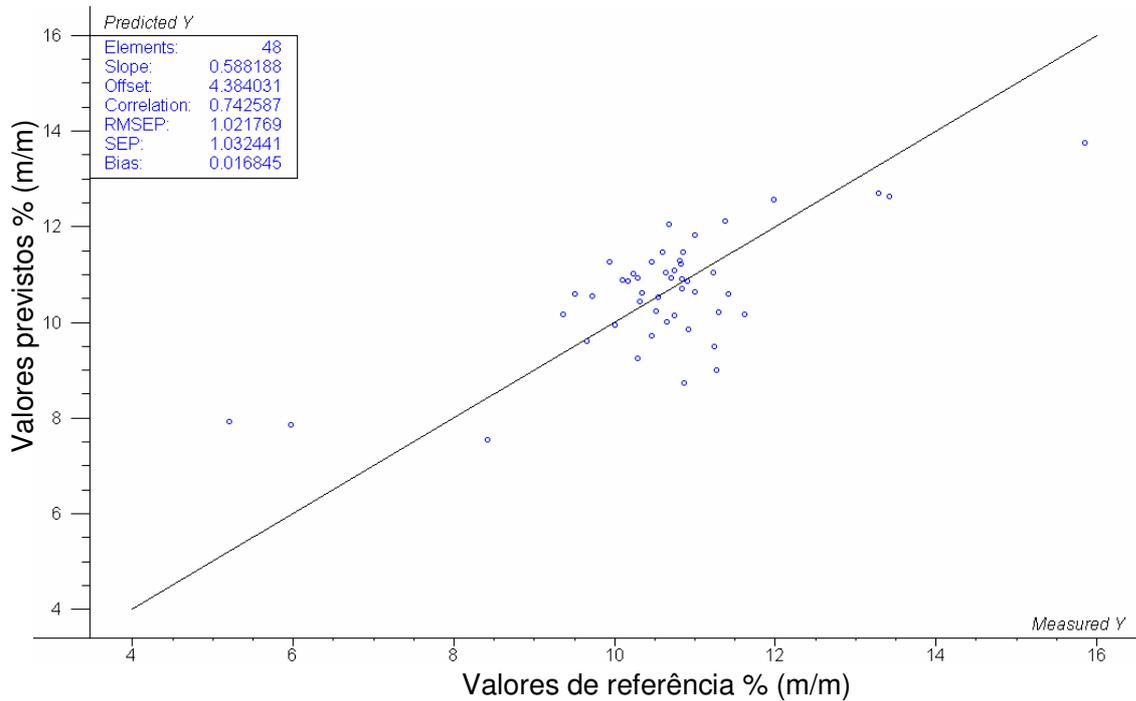


Figura 33. Resultado da validação interna completa para determinação do teor de matéria ativa, após adição das amostras preparadas em laboratório, aplicando MSC ao conjunto de dados (modelo 2 da tabela IX).

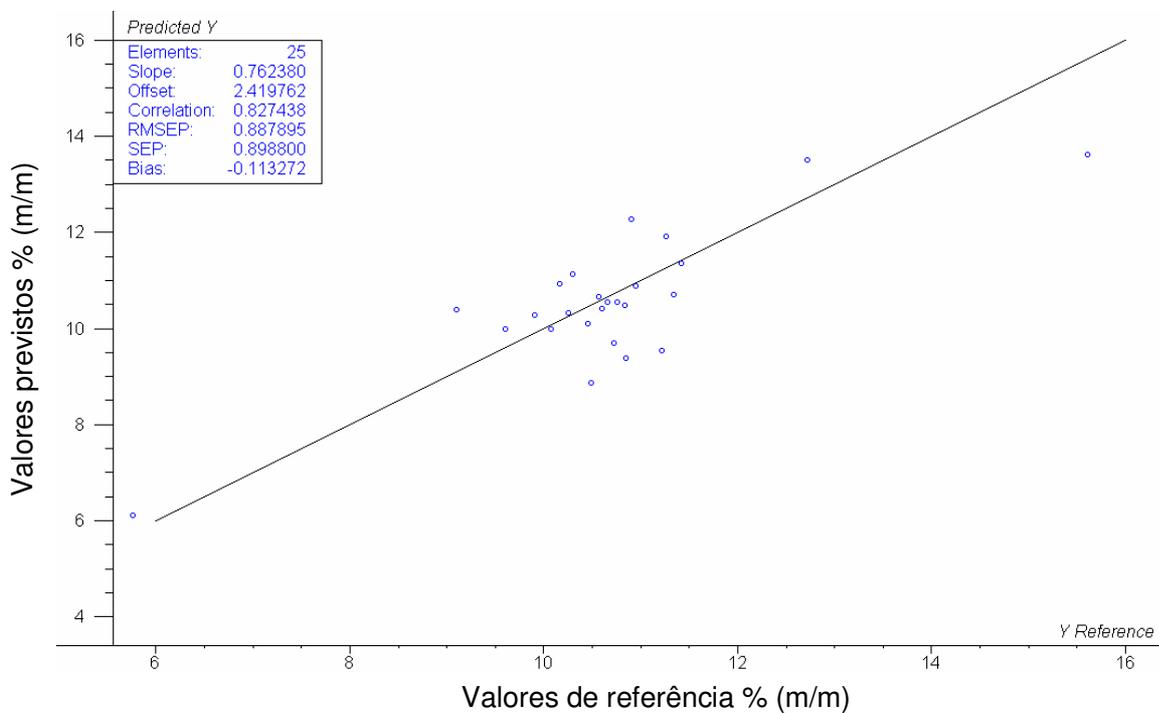


Figura 34. Comparação dos resultados do teor de matéria ativa obtidos pelo método de referência e os resultados previstos por NIR, utilizando um conjunto de amostras externas (modelo 2 da tabela IX).

Analisando-se os resultados apresentados na tabela IX e as figuras 33 e 34 nota-se que a extensão da faixa do princípio ativo melhora significativamente a correlação entre os resultados obtidos pelo modelo e os do método de referência, passando de 0,44 para 0,82. No entanto, é possível observar que o valor de RMSEP aumenta passando de 0,37 para 0,91% (m/m). Esse erro pode ser atribuído as diferentes condições no momento do preparo das amostras em laboratório tais como: homogeneização, características do pó base, sulfato de sódio, carbonato de sódio e ausência de perfume.

5.4. CONSTRUÇÃO DE MODELOS PARA DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

Para a construção dos modelos para a determinação da densidade do detergente em pó utilizou-se a matriz de dados com a média dos espectros da triplicata de cada amostra e aplicou-se à redução de variáveis pela média de quatro pontos.

A avaliação do número de variáveis latentes foi realizada utilizando a validação cruzada. A figura 35 mostra a quantidade de informação explicada pelas variáveis latentes.

As amostras anômalas foram identificadas pela análise do gráfico de influência. As amostras que apresentaram comportamento atípico foram excluídas dos modelos. A região dos espectros entre 714-1000nm foi excluída, pois não apresenta informação relevante para a construção dos modelos.

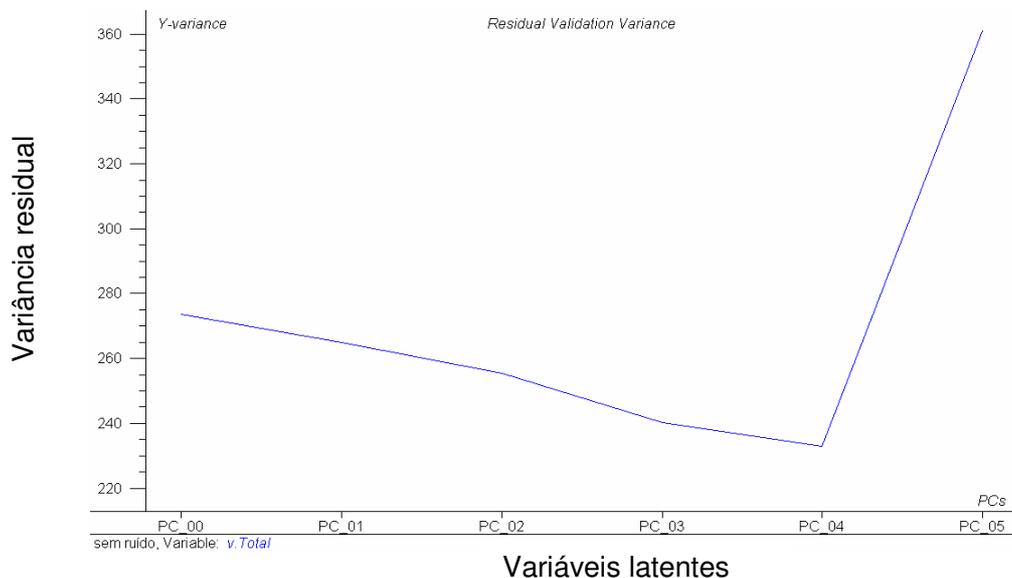


Figura 35. Avaliação do número de variáveis latentes utilizadas na construção do modelo de calibração para determinação da densidade.

A tabela X apresenta os resultados obtidos para a determinação da densidade utilizando diferentes pré-tratamentos. O modelo de calibração aplicando a 2ª derivada apresentou resultado satisfatório. O modelo apresenta $R = 0,4$ e RMSEP de 14 g L^{-1} utilizando o conjunto de amostras para a validação externa. A figura 36 apresenta os resultados medidos pelo método de referência e os resultados previstos por NIR, utilizando um conjunto de amostras externas.

Tabela X. Resultados dos modelos de calibração e previsão com diferentes pré-tratamentos para determinação da densidade.

Modelo	Pré-tratamento	Número de Variáveis Latentes	Validação interna		Validação externa	
			R	RMSEP g L^{-1}	R	RMSEP g L^{-1}
1	Brutos	4	0,39	15	0,36	15
2	MSC	2	0,37	16	0,12	17
3	1ª derivada	3	0,28	16	0,08	17
4	2ª derivada	2	0,23	16	0,41	14

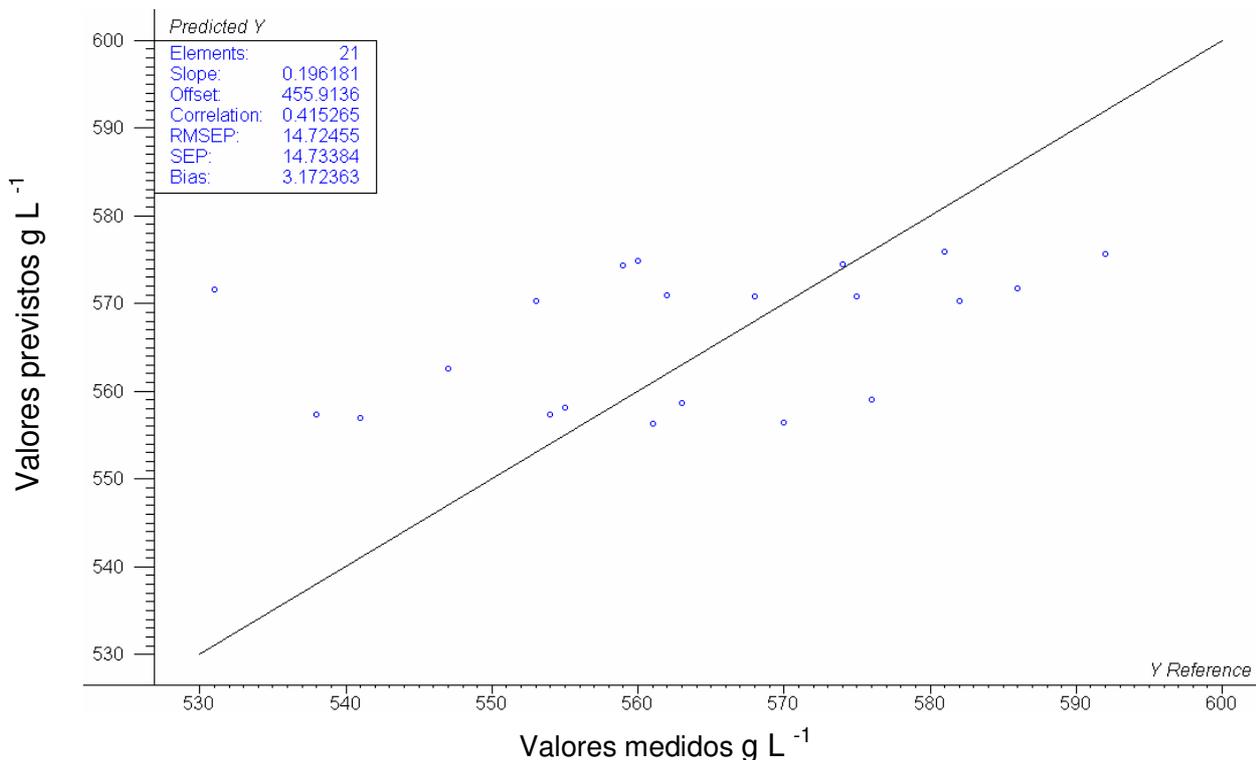


Figura 36. Resultados de densidade obtidos pelo método de referência e os resultados previstos por NIR, utilizando um conjunto de amostras externas.

Com o intuito de melhorar a correlação, acrescentou-se ao conjunto de dados 12 amostras de detergentes em pó preparadas em laboratório, com o objetivo de estender a faixa de densidade entre as amostras. Os modelos construídos após a inclusão destas amostras estão apresentados na tabela XI.

Tabela XI. Resultados obtidos pelos modelos de calibração e previsão após a inclusão das amostras preparadas em laboratório para a determinação da densidade.

Modelo	Pré-tratamento	Variáveis latentes	Validação interna		Validação externa	
			R	RMSEP g L ⁻¹	R	RMSEP g L ⁻¹
1	Brutos	7	0,74	50	0,90	38
2	MSC	5	0,73	50	0,86	42
3	1 ^o derivada	7	0,74	50	0,90	38
4	2 ^o derivada	5	0,32	75	0,89	44

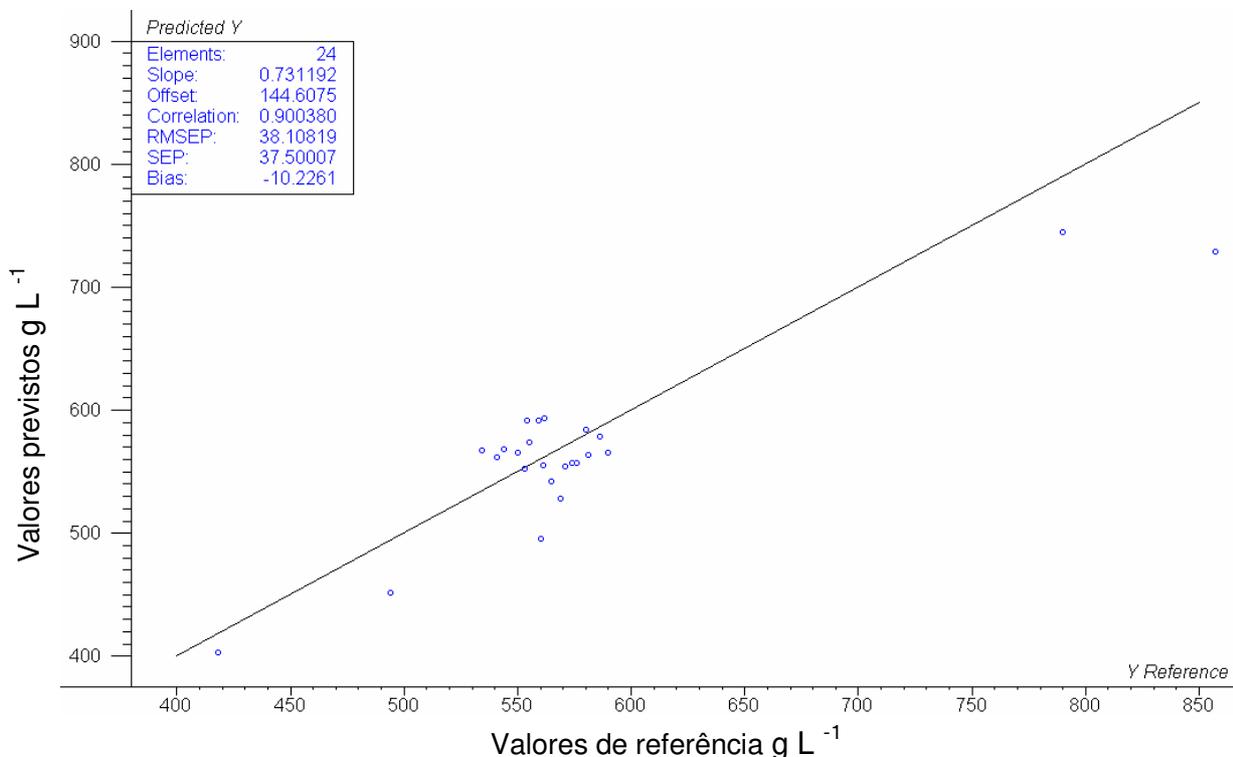


Figura 37. Resultados de densidade obtidos pelo método de referência e os resultados previstos por NIR, utilizando um conjunto de amostras externas, após a inclusão das amostras preparadas em laboratório.

Com a inclusão das amostras preparadas em laboratório observou-se o mesmo comportamento dos dados nos modelos construídos para determinação da matéria ativa, ou seja, ocorre um aumento considerável na correlação chegando a $R=0,89$, no entanto, ocorre também um aumento no erro que passa de 14 para 44 g L^{-1} . Essas características podem ser atribuídas também à preparação das amostras em laboratório que não reproduzem fielmente as condições do processo. Com esse resultado é possível afirmar que, com o aumento da faixa da concentração do analito de interesse ocorre uma melhora significativa na correlação.

No entanto, o erro encontrado nos modelos, antes da inclusão das amostras preparadas em laboratório, pode ser aceito para o controle deste parâmetro, uma vez

que a faixa de controle de $550 \pm 25 \text{ g L}^{-1}$ e o valor de RMSEP é de 14 g L^{-1} . A figura 38 mostra que os valores previstos pela técnica NIR estão dentro da faixa de controle utilizada pela indústria.

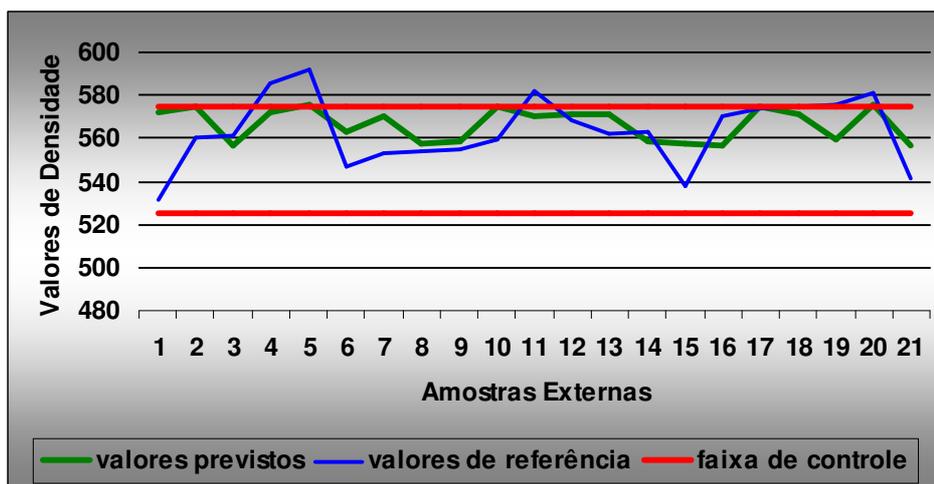


Figura 38. Valores medidos pelo método de referência e valores previstos por NIR dentro da faixa de controle da densidade.

5.5. CLASSIFICAÇÃO DOS DIFERENTES TIPOS DE DETERGENTE EM PÓ

Nesta etapa do trabalho utilizou-se o segundo conjunto de amostras descrito na parte experimental. O objetivo é avaliar a possibilidade de classificação, pela técnica NIR, das amostras de detergentes em pó de composição semelhante. Detergentes em pó que apresentem o mesmo princípio ativo, teor de matéria ativa, teor de umidade, densidade podem ser consideradas como amostras semelhantes.

Para esse estudo, utilizou-se 4 tipos de detergentes em pó e para a discriminação das amostras foram avaliados os métodos SIMCA e PLS DA.

Foram construídos modelos de PCA para esse conjunto de amostras, avaliou-se o número necessário de componentes principais para a construção dos modelos por meio do gráfico de variância explicada, como mostra a figura 39:

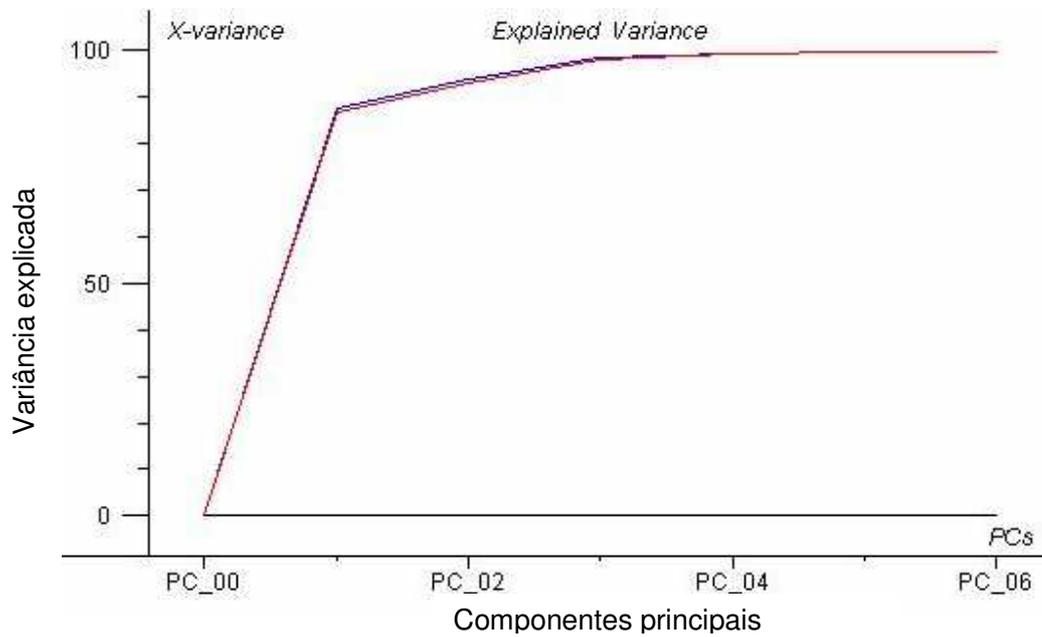


Figura 39. Gráfico de variância explicada para o modelo PCA construído para os diferentes tipos de detergentes em pó.

As amostras anômalas foram identificadas e retiradas do conjunto de dados, por meio do gráfico de influência Resíduo X "Leverage". A figura 40 mostra a distribuição das amostras no gráfico.

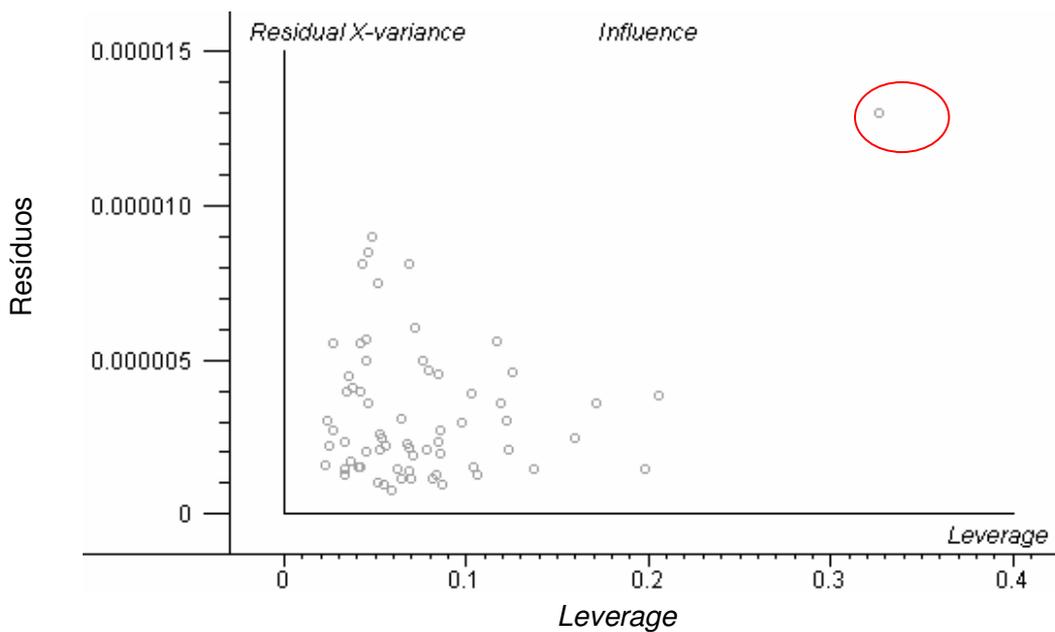


Figura 40. Gráfico de influência Resíduo X "Leverage"

A amostra circulada em vermelho na figura 40 foi retirada do conjunto, por apresentar alto resíduo e alto “Leverage”, após a retirada desta amostra foi identificada mais uma amostra anômala a qual também foi excluída do conjunto de dados.

Após a identificação das amostras anômalas e a definição do número de componentes principais realizou-se PCA, utilizando-se a média dos espectros da triplicata de cada amostra e a validação foi realizada utilizou-se *full Cross Validation*. A discriminação foi avaliada por meio do gráfico de scores apresentado na figura 41. É possível observar claramente a discriminação do grupo 1 (amostras em azul escuro), no entanto os outros grupos não apresentam discriminação entre eles.

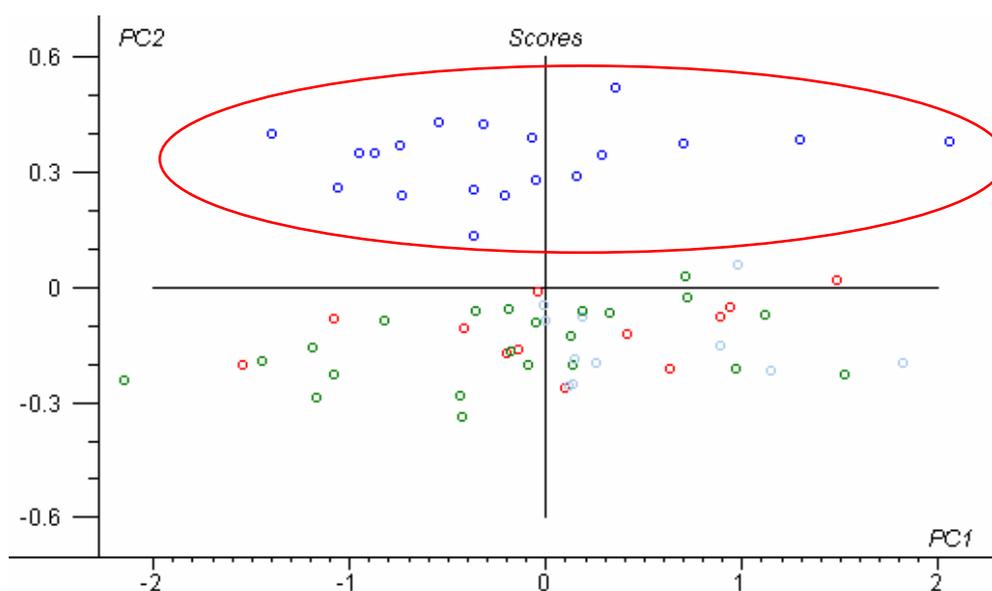


Figura 41. Gráfico de *scores* da análise de componentes principais de diferentes tipos de detergente em pó.

Para avaliar melhor a distribuição das amostras dos grupos 2,3 e 4 retirou-se o grupo 1 e foi feita uma análise de componentes principais somente com os conjuntos 2,3 e 4. Pode-se observar na figura 42 que não ocorre discriminação entre os grupos. Isso pode ser explicado pelas características destes grupos serem muito semelhantes.

Os valores de alcalinidade, que poderia ser um diferencial destes grupos, se sobrepõem e isso interfere na discriminação correta dos grupos. Com relação ao grupo 4, que somente se difere dos outros grupos pela fragrância, não foi possível discriminá-lo devido à baixa concentração de perfume.

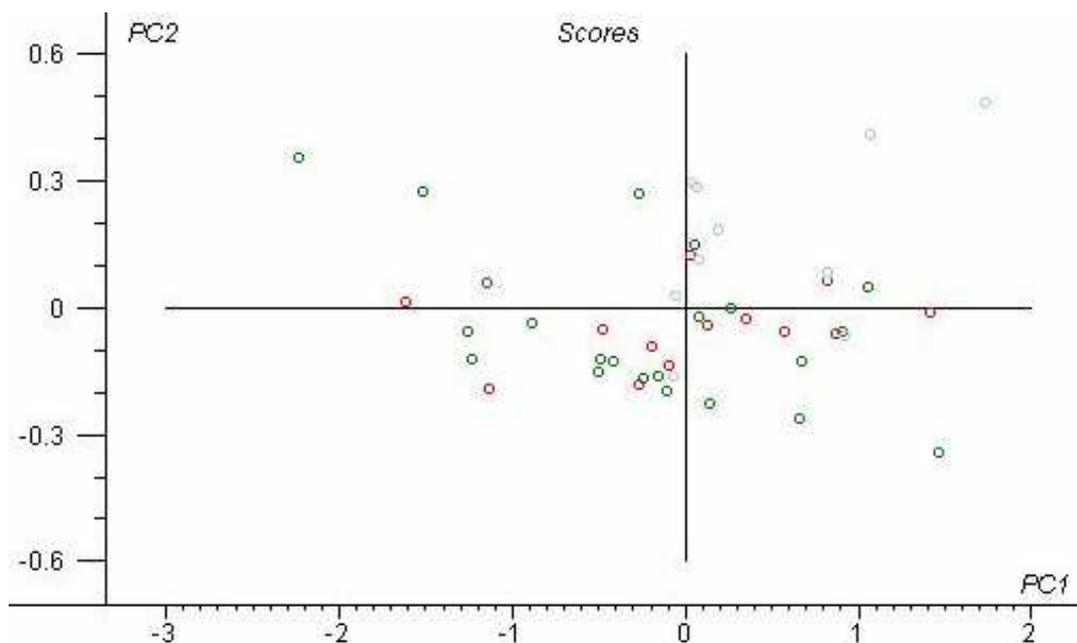


Figura 42. Gráfico de *scores* da análise de componentes principais dos grupos 2, 3 e 4.

Posteriormente, construíram-se modelos de PCA para cada grupo de amostras que serão utilizados como padrão para a classificação do conjunto de amostras externas utilizando SIMCA. Para os modelos dos grupos 1, 2 e 4 utilizou-se 3 componentes principais para explicar a variância dos dados e o grupo 3 utilizou 2 componentes principais. As análises de classificação realizadas com o conjunto de amostras externas, todas as amostras do grupo 1 foram classificadas corretamente, somente uma amostra pertencente a esse grupo foi classificada também como sendo do grupo 4. Os grupos 2, 3 e 4 não se diferenciam, pois as amostras externas foram classificadas como pertencentes aos 3 grupos.

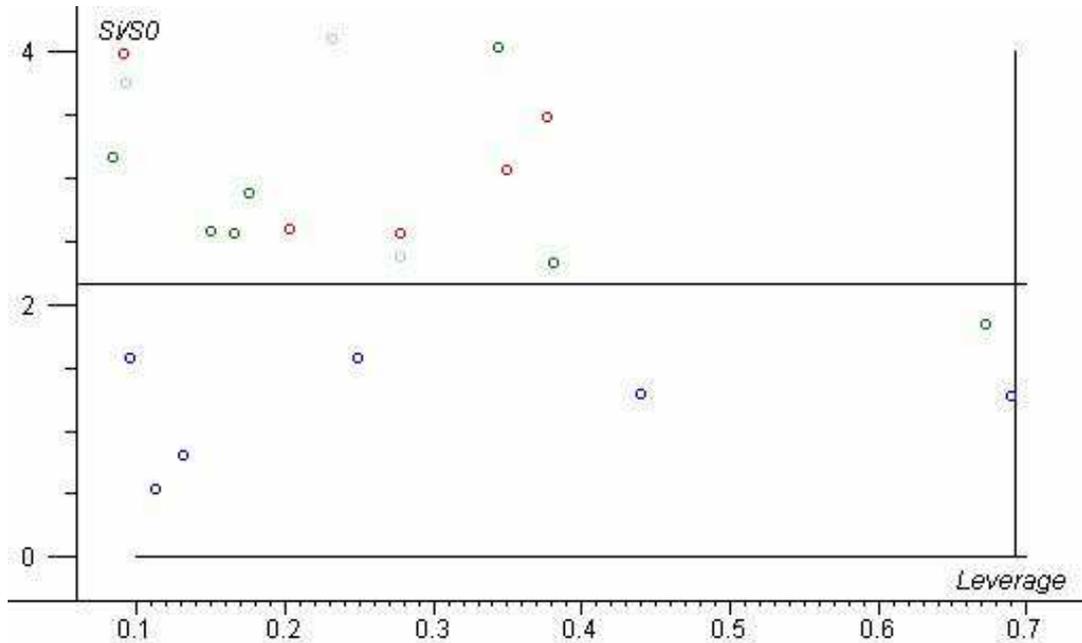


Figura 43. Gráfico de Si/So X *leverage* da análise de SIMCA utilizando os 4 grupos de amostras.

Nota-se então que existe uma diferença significativa somente no grupo 1, os grupo 2, 3 e 4 não apresentam diferenças significativas, portanto, a classificação não é eficiente. Sendo assim, criou-se somente dois grupos de amostras, o primeiro conjunto com as amostras do grupo 1 e o segundo com as amostras dos grupos 2, 3 e 4. Após a criação destes dois novos grupos, utilizou-se um conjunto de amostras externas e todas as amostras foram classificadas corretamente, ou seja em seu respectivo grupo.

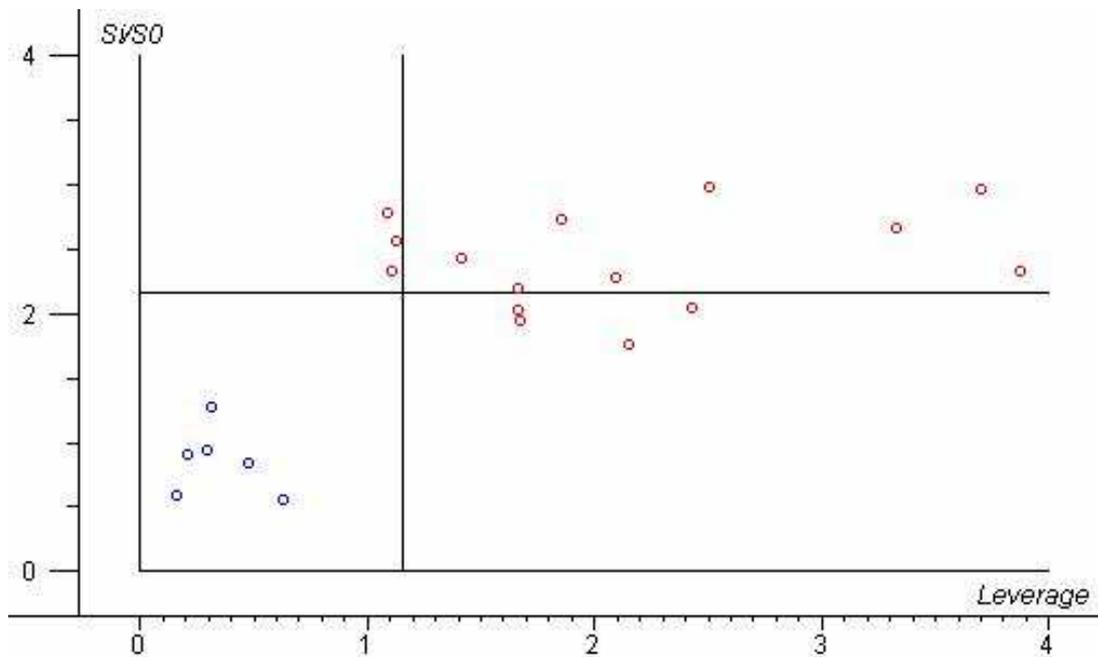


Figura 44. Gráfico de Si/So X *leverage* da análise de SIMCA utilizando dois grupos de amostras.

A classificação foi também avaliada utilizando modelos PLS-DA, os resultados para a discriminação dos grupos 2, 3 e 4 não apresentaram resultados satisfatórios, porém as amostras do grupo 1 foram classificadas corretamente. A figura 45 apresenta a classificação com relação ao grupo 1. Pode-se observar que todas as amostras foram classificadas corretamente, as amostras do grupo 1 apresentam nível 1 e as amostras dos outros 3 apresentam nível 0.

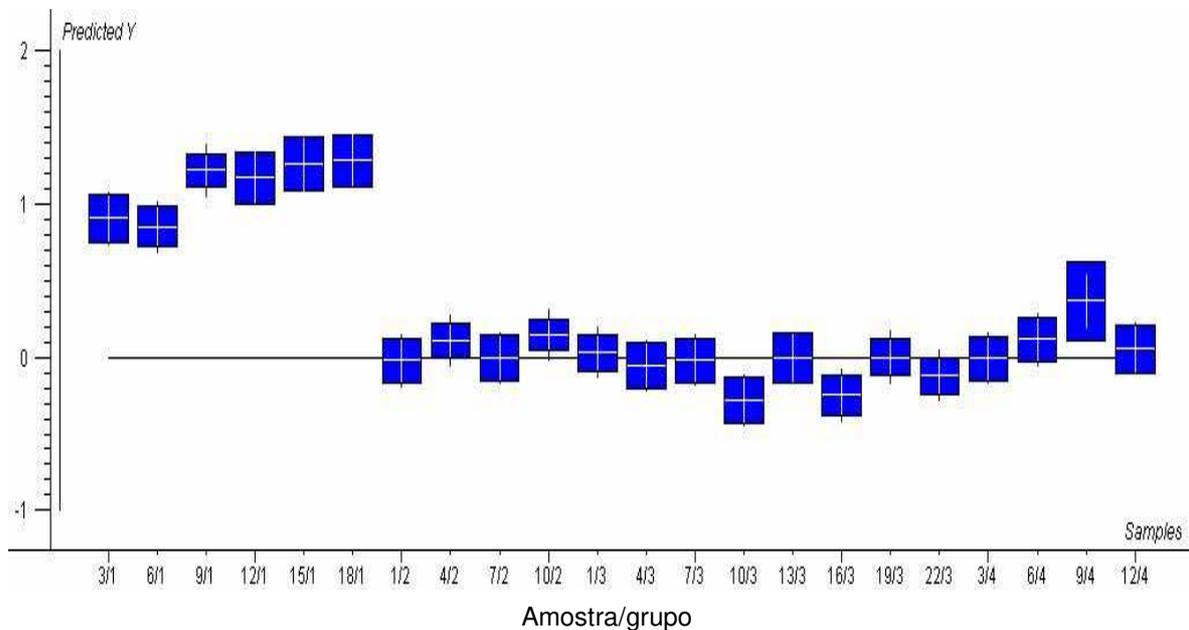


Figura 45. Gráfico de previsão de amostras externas utilizando PLS-DA para o grupo 1. 3/1 se refere a amostra 3 do grupo 1.

Vale salientar que as amostras do grupo 1 possuem uma porcentagem mais elevada do princípio ativo, quando comparadas com as amostras dos outros 3 conjuntos. Essa diferença pode explicar a discriminação deste grupo em relação aos outros 3 e confirmar que a técnica NIR apresenta resposta espectral para o princípio ativo determinado neste trabalho.

6. CONCLUSÃO

As aplicações quantitativas apresentadas neste trabalho para a determinação dos parâmetros de qualidade de detergente em pó, mostraram que a técnica NIR pode ser utilizada na indústria de detergente em pó. Os métodos de calibração multivariada desenvolvidos utilizando PLS apresentaram resultados satisfatórios para análise de umidade, teor de matéria ativa e densidade.

Com relação à determinação do teor de matéria ativa o erro encontrado é satisfatório e a baixa correlação pode ser explicada pela estreita faixa utilizada para a construção dos modelos.

Apesar dos modelos construídos para a determinação da densidade apresentarem um erro relativamente alto, é possível realizar o controle da densidade em análises em linha, pois com o aumento da amostragem qualquer variação é determinada de imediato e o parâmetro corrigido no mesmo momento. Mesmo porque, o erro encontrado nos modelos não ultrapassam a faixa de densidade aceita para o produto final.

Nas aplicações qualitativas é possível observar que ocorre a discriminação das amostras que apresentam teores de matéria ativa mais elevados, no entanto, os outros grupos não podem ser discriminados. Nos três métodos de classificação avaliados todos apresentaram resultados semelhantes, com acerto de 100% na classificação de amostras externas em seus respectivos grupos.

A técnica pode ser empregada para o controle sem interferir na qualidade do produto final e ainda agregar as vantagens deste tipo de análise. Dentre essas vantagens pode-se citar que: com a utilização da técnica NIR, aplicada em análises em

linha, é possível registrar um espectro em poucos segundos aumentando assim a quantidade de respostas em um menor espaço de tempo. Com isso, qualquer variação na densidade do produto será registrada e a correção poderia ser feita de imediato sem gerar produto para reprocessamento ou ainda produto final fora de especificação. Deve-se ainda levar em consideração o alto grau de confiabilidade da técnica NIR por ser uma técnica automatizada.

Desta forma, pode-se concluir que a utilização destes métodos aplicados na análise em linha do produto final é de grande valia, uma vez que atende aos principais interesses do mercado industrial, que são a otimização dos processos para a redução de custo, tempo e redução da geração de resíduos provocados pelas metodologias convencionais.

7. SUGESTÕES PARA NOVOS ESTUDOS

A determinação do teor de matéria ativa e densidade ficaram limitadas pela pequena faixa de concentração nas amostras analisadas, a extensão desta faixa em laboratório não foi satisfatória, pois não é possível reproduzir exatamente a mistura como ocorre no processo. A possibilidade de expansão desta faixa, com amostras coletadas do processo por um tempo mais longo, poderia melhorar a correlação dos modelos.

Os modelos apresentados mostraram que a espectroscopia NIR responde ao princípio ativo utilizado na fabricação dos detergentes em pó analisados. Poderia ser realizado um estudo coletando os espectros sem o filme de polietileno, uma vez que em algumas regiões ocorrem sobreposições de picos de absorção do polietileno e do princípio ativo. Porém, deve-se avaliar, em conjunto, a facilidade de obtenção dos espectros adotada neste trabalho ao se empregar a embalagem do filme de polietileno.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. <http://www.brimrose.com/> Acesso em: 01 fev. 2007
02. Berntsson O. et al. Determination of moisture in hard gelatin capsules using near-infrared spectroscopy: application to at-line process control of pharmaceuticals. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Sweden, 15, 895-900, 1997.
03. Williams, P. C. E.; Norris, K. H. *Near Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*. St. Paul, MN, USA; American Association of Cereal Chemists, 30,1990.
04. Stark, E.E.; Luchter, K. Near-Infrared analysis (Nira); A Technology for Quantitative and qualitative Analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*, 22, 335-339,1986.
05. Otto, M. *Chemometrics – Statistics and Computer application in Analytical Chemistry*, Weinheim: Wiley, 1999.
06. Geladi, P.; Kowalski, B. R. Partial Least Squares Regression: Um Tutorial, *Anal. Chim. Acta*, 1-17, 1986.
07. Ferreira, M. M. C. et al. *Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial*. *Quím. Nova*, 22, 5,1999.
08. Beebe K., Pell R., Seasholtz M.B. *Chemometrics: A Pratical Guide*. John Wiley & Sons, 1998.
09. Showell, M. S. et al. *Powdered Detergents*. New York, 1998.
10. Misirli, G. M. *Controle de qualidade de produtos de limpeza. Treinamento profissional*, Amparo, 2005.
11. Tran, C.D., Yu, S. Near-infrared spectroscopic method for the sensitive and direct determination of aggregations of surfactants in variouns media. *J. of Colloid and Interface Science*, 283, 613-618, 2005.
12. Carolei, L.; Gutz, I. G. R. Simultaneous determination of three surfactants and water in shampoo and liquid soap by ATR-FTIR. *Talanta*, 66, 118-124, 2005.
13. Klanmohammadi, M.; Kargosha, K. Application of attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectrometry to the determination of sodium percarbonate in washing powder detergent. *Talanta*, 65, 824-827, 2005.
14. Isaksson T. et al. In-line determination of moisture in margarine, using near infrared diffuse transmittance. *J. Near Spectrosc.* 9, 11-18, 2001.

15. Zhang Y. et al. Monitoring of methanogen density using near-infrared spectroscopy. *Biomass and Bioenergy*, 22, 489-495, 2002.
16. Ritthiruangdej, P. et al. Determination of total nitrogen content, pH, density, refractive index, and brix in Thai fish sauces and their classification by near-infrared spectroscopy with searching combination moving window partial least squares. *Analyst*, 130, 1439-1445, 2005.
17. Downey, G. Byrne, P. Prediction of moisture and bulk density in milled peat by near infrared reflectance. *J. Sic. Food Agric*, 37, 231-238, 1986.
18. Rantanen, J. et al. In-line moisture measurement during granulation with a four-wavelength near infrared sensor: an avaluation of particle size and binder effects. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50, 271-276, 2000.
19. Hooton, D. E. The Versatility of Near-infrared Reflectance Devices. *Cereal Foods World*, 23, 176-179, 1978.
20. Skoog, A. D.; Holler, F. J.; Neiman, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. São Paulo. Bookman, 2002.
21. Bueno, A.F. Caracterização de petróleo por espectroscopia no infravermelho próximo. Dissertação de mestrado – Instituto de química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
22. Pasquini, C. Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, São Paulo, 14, 2, 198-219, 2003.
23. Williams, P.; Norris, K. *Near-infrared Technology*, 2 ed., American Association of Cereal Chemistry, Inc., St. Paul, MN, USA, 2001
24. Martens H. Tormod N. *Multivariate Calibration*, John Wiley & Sons, New York, 1989.
25. Barthus, R. C. Aplicação de métodos quimiométricos para análise de controle de qualidade de óleo vegetais utilizando espectroscopias no Infravermelho e Raman. Dissertação de Mestrado – Instituto de química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
26. Borin, A. Aplicação da quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de lubrificantes. 2003. Dissertação de mestrado – Instituto de química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
27. Scafi, S.H.F. Espectroscopia no infravermelho próximo para identificação de medicamentos falsificados. Dissertação de mestrado – Instituto de química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
28. Sharaf M.A., Liman D.L., Kowalski B.R. *Chemometrics*, Wiley-Interscience, 1986.

29. Borges, W. N. Parâmetros de qualidade de lubrificantes e óleo de oliva através da espectroscopia vibracional, calibração multivariada e seleção de variáveis. Tese de doutorado – Instituto de química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
30. Rosen, J. M. Surfactants and Interfacial Phenomena, 3 ed. John Wiley & Sons, 2004.
31. Sanctis, D.S. Controle de qualidade em produto domissanitários. Racine, jul.2000.
32. Verdurmen, R. e. M. Modelling spray drying processes for dairy products. France, 2001.
33. Masters, K. Spray Drying in Practice. 2002
34. Williams, D.F. Schimitt, W.H. Cosmetics and Toiletries Industry, 2 ed., Blackie & Professional, 1996.
35. Parreira, T. F. Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada. Dissertação de mestrado – Instituto de química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
36. Kim, H. Esbensen. Multivariate Data Analysis – In Practice,5 ed., CAMO Prosses AS, 2002.