



ESTUDO DE ASPECTOS ESTATÍSTICOS DA ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO
INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Alessandra da Rocha Duailibe Monteiro

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Marcio Nele de Souza

Rio de Janeiro,
Maio de 2011

ESTUDO DE ASPECTOS ESTATÍSTICOS DA ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO
INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Alessandra da Rocha Duailibe Monteiro

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Marcio Nele de Souza, D.Sc

Prof.^a Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, D.Sc

Prof. André Luis Alberton, D.Sc

Prof. Fabricio Machado Silva, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2011

Monteiro, Alessandra da Rocha Duailibe

Estudo de Aspectos Estatísticos da Espectroscopia na região do Infravermelho Próximo/Alessandra da Rocha Duailibe Monteiro
– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011

XXII, 161 p. il.; 29,7 cm

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Marcio Nele de Souza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2011

Referências Bibliográficas: p. 151 - 155

1. Espectroscopia no NIR. 2. Análise de Componentes Principais, PCA. 3. Mínimos Quadrados Parciais 4. Calibração Multivariada 5. Análise de erros. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título

*A meus pais, José Roberto e
Angela, pelo amor, carinho,
compreensão e apoio em cada
momento da minha caminhada.*

Agradecimentos

Sou uma pessoa abençoada e iluminada. Minha caminhada tem sido de muito trabalho e dedicação rumo aos meus sonhos e só tenho a agradecer pela força e pela energia em cada passo dado.

A Deus por me dar vida, energia e força em cada dia de trabalho.

Aos anjos e espíritos do bem que me norteiam e me dão a energia e a sapiência necessárias e fundamentais em cada passo dessa caminhada. E que iluminam meu caminho, me protegendo e me guiando.

A meu orientador José Carlos que teve muita paciência e confiou em mim. Obrigada por tudo, Zé, e pelos grandes ensinamentos nesses três anos de trabalho.

Aos professores e funcionários do PEQ/COPPE pela dedicação e paciência. Em especial ao professor Príamo Albuquerque pelos conselhos e orientações.

A minha família pelo carinho, amor e apoio em todos os momentos da minha vida. A fé e as orações me deram força para não desistir. E pela paciência e compreensão em entender a ausência em momentos de confraternização. Mãe, pai, irmão, Théo, tio, tias, avós, primos, sogro, sogra, cunhada, etc. Obrigada!

A meu marido que até hoje não entende o tema da minha tese, mas que sempre me apóia, me dá as mãos e torce por mim. Com muito amor e paciência, agüentou os momentos cansativos e a ausência para a dedicação ao mestrado.

Aos queridos amigos que ficavam chateados quando eu dizia que não podia sair porque tinha que estudar para o mestrado, mas que no fundo estavam felizes por mim, pelas realizações e pela dedicação aos meus sonhos. A paciência e a compreensão são aliados do amor para um relacionamento saudável e feliz. Obrigada amigos.

As empresas IESA e a QUIP por permitirem que realizasse o mestrado.

A grande amiga Natalia, parceira de mestrado e de pensamentos, com a qual pude desabafar e trocar idéias e que sempre me ouviu e apoiou. Aos amigos Thiago, Caio, Jorge e Matheus do PEQ pelo apoio no Fortran, Matlab, NIRS entre outras coisas. Obrigada pela paciência e pelos ensinamentos.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DE ASPECTOS ESTATÍSTICOS DA ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Alessandra da Rocha Duailibe Monteiro

Maio/2011

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Márcio Nele de Souza

Programa: Engenharia Química

O presente trabalho apresenta um estudo estatístico sobre a Espectroscopia do na região do Infravermelho Próximo (NIRS), em que o comportamento do NIR é analisado frente às variações das condições de medição. Espectros de NIR foram obtidos inicialmente a diferentes temperaturas e velocidades de agitação, em meios que continham um único solvente e uma suspensão polimérica, e utilizados para a análise de erros. Em seguida, misturas de xileno e tolueno a diferentes condições de temperatura e velocidade de agitação foram analisadas por NIRS e os dados obtidos foram utilizados para construir modelos de calibração com as técnicas de Mínimos Quadrados Clássico, (CLS), PCR Homocedástica (Convencional), PCR Heterocedástico (Modificado) e Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Os resultados mostraram que a precisão da medida do NIRS sofre o efeito de variações do meio reacional e que as medidas espectrais estão fortemente correlacionadas. Portanto, a informação do erro em cada condição de medida deve ser levada em consideração durante a construção de modelos de calibração. A modelagem do sistema xileno-tolueno com diferentes técnicas multivariadas revelou que as direções principais não são as mesmas quando o erro é levado em consideração; no entanto, as novas direções não são necessariamente melhores para calibração. Notou-se que a técnica de PLS apresentou o melhor resultado em termos de calibração.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF THE STATISTIC ASPECTS OF THE NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

Alessandra da Rocha Duailibe Monteiro

May/2011

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto
Marcio Nele de Souza

Department: Chemical Engineering

The present work presents a statistical study about the Near Infrared Spectroscopy (NIRS), analyzing the NIR behavior when the experimental conditions are changed. NIR spectra were measured at different temperatures and stirring velocities for systems containing a pure solvent and a polymeric suspension in order to perform the error analysis. Then, xilene and toluene mixtures were analyzed through NIR at different temperatures and stirring velocities and the obtained data were used to build calibration models with multivariate techniques: Simple Linear Regression (CLS), Homocedastic PCR (Conventional), Heterocedastic PCR (Modified) and Partial Least Squares (PLS). The results showed that the precision of the NIR measurements depends on the analytical conditions and that spectral data are strongly correlated. Therefore, the error information must be taken into consideration during model calibration. Modeling of the xilene – toluene NIR data with different multivariate techniques revealed that the principal directions are not preserved when the error is taken into account. However, the new principal directions are not necessarily better for calibration. Particularly, it has been noted that PLS allows for improved calibration of available data.

Índice Geral

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – O que é NIRS? Por que é importante?.....	1
1.2 – O que é calibração? Por que é importante.....	3
1.3 – O que é variabilidade? Por que é importante usar variabilidade no problema de calibração.....	4
1.4 - Objetivo e estrutura da dissertação.....	5
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 – Espectroscopia do NIR.....	7
2.1.1 – Histórico.....	7
2.1.2 – Fundamentos teóricos.....	8
2.1.3 – Análise quantitativa.....	14
2.1.4 – Aplicações.....	15
2.2 – Conceitos básicos de estatística.....	16
2.3 - Calibração.....	23
2.3.1 – Conceito.....	23
2.3.2 – Calibração multivariada.....	25
2.3.2.1 – Calibração univariada x multivariada.....	25
2.3.2.2 – Modelo.....	28
2.3.2.3 – Regressão linear múltipla.....	32
2.3.2.4 – Mínimos quadrados parciais.....	35
2.4 – Regressão por componentes principais.....	38
2.4.1 – Conceito.....	38
2.4.2 – Modelo.....	39
2.4.3 – Interpretação geométrica.....	41
2.4.4 – Determinação do número de direções principais retidas.....	42
2.4.5 – Limitações das técnicas de PCR e PLS.....	43

2.5 – A Técnica de PCR por máxima verossimilhança.....	45
2.6 – Comentários finais.....	46
CAPÍTULO 3 – DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS E DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	47
3.1 – Objetivo.....	47
3.2 – Unidade experimental.....	47
3.3 – Procedimento experimental.....	50
3.3.1 – 1ª Etapa: Análise de erros.....	50
3.3.2 – 2ª Etapa: Calibração do modelo.....	52
CAPÍTULO 4 – ANÁLISE DOS ERROS.....	53
4.1 – Análise dos erros para o sistema TCB puro e TCB/PP.....	53
4.2 – Análise de correlações para o sistema TCB puro e TCB/PP.....	64
4.3 – Análise dos erros para o sistema xileno/tolueno.....	67
4.4 – Análise de correlações para o sistema xileno/tolueno.....	77
4.5 – Comentários finais.....	80
CAPÍTULO 5 – CALIBRAÇÃO LINEAR SIMPLES.....	81
5.1 – Calibração CLS para xileno/tolueno.....	81
5.2 – Efeito do comprimento de onda.....	88
5.3 – Efeito das condições de medição.....	95
5.4 – Efeito da função objetivo.....	99
5.5 – Comentários finais.....	106
CAPÍTULO 6 – PCR E PLS HETEROCEDÁSTICOS.....	107
6.1 – Análise preliminar da matriz V_x	107
6.2 – A técnica de PCR Heterocedástico.....	112
6.3 – As direções principais Homocedásticas e Heterocedásticas com e sem erro.....	115
6.4 – A técnica de PLS.....	126
6.5 – A Calibração.....	136
6.5.1 – PCR Convencional.....	136
6.5.2 – PCR Heterocedástico.....	139

6.5.3 –PLS.....	142
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..	145
7.1 – Sugestões para trabalhos futuros.....	147
CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149
APÊNDICE 1 – ESPECTROS DE NIR OBTIDOS PARA MISTURAS DE XILENO E TOLUENO DE 0 A 100% A INTERVALOS REGULARES DE 10% COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA E DE VELOCIDADE DE AGITAÇÃO.....	154

Índice de Figuras

- Figura 2.1 – Evolução da quimiometria de 1985 a 2005
- Figura 2.2 – Espectro eletromagnético
- Figura 2.3 – Absorção da radiação
- Figura 2.4 – Combinações e sobretons na região do NIR
- Figura 2.5 – Modos de medição na espectroscopia do NIR
- Figura 2.6 – Diagrama conceitual do processo de calibração
- Figura 2.7 – Ilustração dos procedimentos de calibração univariada e multivariada
- Figura 2.8 – Processo geral de construção de modelos de regressão
- Figura 2.9 – Calibração multivariada
- Figura 2.10 – Escolha do modelo de calibração linear
- Figura 2.11 – Interpretação geométrica da técnica de MLR no plano
- Figura 2.12 – Interpretação geométrica da técnica de PCR
- Figura 2.13 – Distribuição geométrica dos dados no espaço – exemplo bidimensional
- Figura 3.1 – Esquema da unidade experimental
- Figura 3.2 – Impelidor de 5 pás utilizado na agitação do meio reacional
- Figura 3.3 – Sonda de NIR utilizada na medição dos dados espectrais
- Figura 3.4 – Micrografia do polipropileno utilizado na suspensão
- Figura 3.5 – Ambiente experimental
- Figura 4.1 – Espectros de NIR para o TCB puro com variação de temperatura (30 a 100 °C)
- Figura 4.2 – Espectros de NIR para o TCB puro com variação de temperatura (30 a 90 °C) e de velocidade de agitação (250 a 450 rpm).
- Figura 4.3 – Espectros de NIR para o TCB com variação de velocidade de agitação (250 a 450 rpm) a T= 30°C
- Figura 4.4 – Espectros de NIR para o TCB com variação de temperatura (30 a 90 °C) a w = 350 rpm
- Figura 4.5 – Espectros de NIR para uma suspensão de TCB/PP (400 mL/2g) para diferentes temperaturas (30 a 90 °C) e velocidades de agitação (250 a 450 rpm).
- Figura 4.6 – Espectros de NIR para uma suspensão de TCB/PP (400 mL/2g) para diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) a T = 90°C
- Figura 4.7 – Espectros de NIR para uma suspensão de TCB/PP (400 mL/2g) para diferentes temperaturas (30 a 90 °C) a w = 350 rpm
- Figura 4.8 – Variâncias para TCB puro para diferentes temperaturas

Figura 4.9 – Comportamento das variâncias do TCB puro a diferentes temperaturas no comprimento de onda de 810 nm

Figura 4.10 – Comportamento das variâncias do TCB puro a diferentes temperaturas no comprimento de onda de 1120 nm

Figura 4.11 – Comportamento das variâncias do TCB puro a diferentes temperaturas no comprimento de onda de 1980 nm

Figura 4.12 – Variâncias para TCB puro a $T = 30^{\circ}\text{C}$ e diferentes velocidades de agitação

Figura 4.13 – Variâncias para TCB puro a $T = 60^{\circ}\text{C}$ e diferentes velocidades de agitação

Figura 4.14 – Variâncias para TCB puro a $T = 90^{\circ}\text{C}$ e diferentes velocidades de agitação

Figura 4.15 – Variâncias para TCB puro a $w = 250$ rpm e diferentes temperaturas

Figura 4.16 – Variâncias para TCB puro a $w = 350$ rpm e diferentes temperaturas

Figura 4.17 – Variâncias para TCB puro a $w = 450$ rpm e diferentes temperaturas

Figura 4.18 – Variâncias para a suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a $T=30^{\circ}\text{C}$ e diferentes velocidades de agitação

Figura 4.19 – Variâncias para a suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a $T=60^{\circ}\text{C}$ e diferentes velocidades de agitação

Figura 4.20 – Variâncias para a suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a $T=90^{\circ}\text{C}$ e diferentes velocidades de agitação

Figura 4.21 – Variâncias para a suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a $w = 250$ rpm e diferentes temperaturas

Figura 4.22 – Variâncias para a suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a $w = 350$ rpm e diferentes temperaturas

Figura 4.23 – Variâncias para a suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a $w = 450$ rpm e diferentes temperaturas

Figura 4.24 – Correlação entre a absorção em 400 nm e as demais medidas espectrais para a condição de $T=30^{\circ}\text{C}$ com TCB puro sem variação de velocidade de agitação.

Figura 4.25 – Correlação entre a absorção em 2220 nm e as demais medidas espectrais para a condição de $T=30^{\circ}\text{C}$ e $w = 250$ rpm com TCB puro.

Figure 4.26 – Correlação entre a absorção em 854 nm e as demais medidas espectrais para a condição de $T=60^{\circ}\text{C}$ e $w=450$ rpm com TCB puro.

Figura 4.27 – Correlação entre a absorção 1200 nm e as demais medidas espectrais para suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a $T=30^{\circ}\text{C}$ e $w=250$ rpm

Figura 4.28 – Correlação entre a absorção 2384 nm e as demais para suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a T=30°C e w=450rpm:

Figura 4.29 – Espectro de NIR de xileno puro nas condições de medição analisadas (temperatura na faixa de 30 a 90 °C e velocidades de agitação na faixa de 250 a 450 rpm)

Figura 4.30 – Espectro de NIR de tolueno puro nas condições de medição analisadas (temperatura na faixa de 30 a 90 °C e velocidades de agitação na faixa de 250 a 450 rpm).

Figura 4.31 – Espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de velocidade de agitação (250 a 450 rpm) a T = 30°C

Figura 4.32 – Espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de velocidade de agitação (250 a 450 rpm) a T = 60°C

Figura 4.33 – Espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de velocidade de agitação (250 a 450 rpm) a T = 90°C

Figura 4.34 – Efeito da velocidade de agitação sobre os espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de velocidade de agitação (250 a 450 rpm) a T = 90°C

Figura 4.35 – Espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) a w = 250 rpm

Figura 4.36 – Espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) a w = 350 rpm

Figura 4.37 – Espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) a w = 450 rpm

Figura 4.38 – Efeito da temperatura sobre os espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) a w = 450 rpm

Figura 4.39 – Variâncias de absorbância para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume a 30°C e diferentes velocidades de agitação

Figura 4.40 – Variâncias de absorbância para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume a 60°C e diferentes velocidades de agitação

Figura 4.41 – Variâncias de absorbância para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume a 90°C e diferentes velocidades de agitação

Figura 4.42 – Variâncias de absorbância para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume a 250 rpm e diferentes temperaturas

Figura 4.43 – Variâncias de absorbância para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume a 350 rpm e diferentes temperaturas

Figura 4.44 – Variâncias de absorvância para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume a 450 rpm e diferentes temperaturas

Figura 4.45 – Correlação entre a absorção 828 nm e a demais medidas espectrais para a condição de 30°C e 250 rpm para a mistura xileno 40% e tolueno 60% em volume.

Figura 4.46 – Correlação entre a absorção 1640 nm e a demais medidas espectrais para a condição de 30°C e 250 rpm para a mistura xileno 40% e tolueno 60% em volume.

Figura 4.47 – Correlação entre a absorção 760 nm e a demais medidas espectrais para a condição de 60°C e 450 rpm para a mistura xileno 40% e tolueno 60% em volume.

Figura 4.48 – Correlação entre a absorção 1400 nm e as demais medidas espectrais para a condição de 60°C e 450 rpm para a mistura xileno 40% e tolueno 60% em volume.

Figura 4.49 – Correlação entre a absorção 612 nm e as demais medidas espectrais para a condição de 90°C e 350 rpm para a mistura xileno 40% e tolueno 60% em volume.

Figura 4.50 – Correlação entre a absorção 1928 nm e as demais medidas espectrais para a condição de 90°C e 350 rpm para a mistura xileno 40% e tolueno 60% em volume.

Figura 5.1 – Primeira derivada dos espectros para a mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume (30 a 90°C e 250 a 450 rpm).

Figura 5.2 – Primeira derivada dos espectros para a mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume. Ampliação 1 (30 a 90°C e 250 a 450 rpm).

Figura 5.3 – Primeira derivada dos espectros para a mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume. Ampliação 2 (30 a 90°C e 250 a 450 rpm).

Figura 5.4 – Primeira derivada dos espectros para a mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume. Ampliação 3 (30 a 90°C e 250 a 450 rpm).

Figura 5.5 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm para a condição global utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.6 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_2 = 1820$ nm para a condição global utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.7 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_3 = 1430$ nm para a condição global utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.8 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm a 60°C e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.9 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_2 = 1820$ nm a 60°C e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.10 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_3 = 1430$ nm a 60°C e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.11 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm a 350 rpm e diferentes temperaturas (30 a 90°C) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.12 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_2 = 1820$ nm a 350 rpm e diferentes temperaturas (30 a 90°C) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.13 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_3 = 1430$ nm a 350 rpm e diferentes temperaturas (30 a 90°C) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.14 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm a 90°C e 450 rpm utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.15 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_2 = 1820$ nm a 90°C e 450 rpm utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.16 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_3 = 1430$ nm a 90°C e 450 rpm utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.17 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm a 30°C e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.18 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm a 60°C e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.19 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm a 90°C e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.20 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm a 250 rpm e diferentes temperaturas (30 a 90°C) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.21 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm a 350 rpm e diferentes temperaturas (30 a 90°C) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.22 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm a 450 rpm e diferentes temperaturas (30 a 90°C) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.23 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm para a condição de global utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.24 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm para a condição de global utilizando o método de Máxima Verossimilhança

Figura 5.25 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_2 = 1820$ nm para a condição de global utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.26 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_2 = 1820$ nm para a condição de global utilizando o método de Máxima Verossimilhança

Figura 5.27 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_3 = 1430$ nm para a condição de global utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Figura 5.28 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_3 = 1430$ nm para a condição de global utilizando o método de Máxima Verossimilhança

Figura 5.29 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm a $T = 60^\circ\text{C}$ e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método dos Mínimos Quadrados.

Figura 5.30 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm a $T = 60^\circ\text{C}$ e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método da Máxima Verossimilhança.

Figura 5.31 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm a $w = 450$ rpm e diferentes temperaturas (30 a 90°C) utilizando o método dos Mínimos Quadrados.

Figura 5.32 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm a $w = 450$ rpm e diferentes temperaturas (30 a 90°C) utilizando o método de Máxima Verossimilhança.

Figura 4.78 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm a 30°C e $w = 250$ rpm utilizando o método dos Mínimos Quadrados.

Figura 4.79 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_1 = 2052$ nm a 30°C e $w = 250$ rpm utilizando o método de Máxima Verossimilhança.

Figura 6.1 – Espectros de NIR para mistura de vileno 20% e tolueno 80% na temperatura de 30°C e na velocidade de agitação de 250 rpm: estudo de 80 réplicas

Figura 6.2 – Variabilidade acumulada no estudo de 80 réplicas

Figura 6.3 – Variabilidade acumulada no estudo de 80 réplicas: Ampliação nos primeiros 10 valores característicos calculados

Figura 6.4 – 4 primeiros vetores característicos no estudo de 80 réplicas

Figura 6.5 – Posto das matrizes para capturar 99% de variação espectral em cada condição medida com a técnica de PCR heterocedástico, em que a temperatura varia de 30 a 90°C e a velocidade de agitação varia de 250 a 450 rpm

Figura 6.6 – Algoritmo proposto para cálculo da direção principal

Figura 6.7 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR Heterocedástico a $T=30^\circ\text{C}$ e $w=250$ rpm

Figura 6.8 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR Heterocedástico a $T=30^\circ\text{C}$ e $w=350$ rpm

Figura 6.9 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR Heterocedástico a $T=30^{\circ}\text{C}$ e $w=450$ rpm

Figura 6.10 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR Heterocedástico a $T=60^{\circ}\text{C}$ e $w=250$ rpm

Figura 6.11 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR Heterocedástico a $T=60^{\circ}\text{C}$ e $w=350$ rpm

Figura 6.12 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR Heterocedástico a $T=60^{\circ}\text{C}$ e $w=450$ rpm

Figura 6.13 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR Heterocedástico a $T=90^{\circ}\text{C}$ e $w=250$ rpm

Figura 6.14 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR Heterocedástico a $T=90^{\circ}\text{C}$ e $w=350$ rpm

Figura 6.15 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR Heterocedástico a $T=90^{\circ}\text{C}$ e $w=450$ rpm

Figura 6.16 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a $T=30^{\circ}\text{C}$ e $w=250$ rpm

Figura 6.17 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a $T=30^{\circ}\text{C}$ e $w=350$ rpm

Figura 6.18 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a $T=30^{\circ}\text{C}$ e $w=450$ rpm

Figura 6.19 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a $T=60^{\circ}\text{C}$ e $w=250$ rpm

Figura 6.20 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a $T=60^{\circ}\text{C}$ e $w=350$ rpm

Figura 6.21 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a $T=60^{\circ}\text{C}$ e $w=450$ rpm

Figura 6.22 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a $T=90^{\circ}\text{C}$ e $w=250$ rpm

Figura 6.23 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a $T=90^{\circ}\text{C}$ e $w=350$ rpm

Figura 6.24 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a $T=90^{\circ}\text{C}$ e $w=450$ rpm

Figura 6.25 – Evolução do coeficiente de correlação com o número de direções principais consideradas na calibração do modelo PCR Homocedástico na temperatura de 90°C e velocidade de agitação de 250 rpm.

Figura 6.26 – Evolução da função objetivo com o número de direções principais consideradas na calibração do modelo PCR Homocedástico na temperatura de 90 °C e velocidade de agitação de 250 rpm.

Figura 6.27 – Calibração utilizando a técnica de PCR Convencional

Figura 6.28 – Evolução do coeficiente de correlação com o número de direções principais consideradas na calibração do modelo PCR Heterocedástico na temperatura de 90 °C e velocidade de agitação de 250 rpm.

Figura 6.29 – Variação da função objetivo com o número de direções principais consideradas na calibração do modelo PCR Heterocedástico na temperatura de 90 °C e velocidade de agitação de 250 rpm.

Figura 6.30 – Calibração utilizando a técnica de PCR Heterocedástico

Figura 6.31 – Evolução do coeficiente de correlação com o número de direções principais consideradas na calibração do modelo PLS na temperatura de 90 °C e velocidade de agitação de 250 rpm.

Figura 6.32 – Variação da função objetivo com o número de direções principais consideradas na calibração do modelo PLS na temperatura de 90 °C e velocidade de agitação de 250 rpm.

Figura 6.33 – Calibração utilizando a técnica de PLS

Figura A1.1 – Espectro de NIR para xileno puro com variação de temperatura e velocidade de agitação

Figura A1.2 – Espectro de NIR para mistura de xileno 10% e tolueno 90% com variação de temperatura e velocidade de agitação

Figura A1.3 – Espectro de NIR para mistura de xileno 20% e tolueno 80% com variação de temperatura e velocidade de agitação

Figura A1.4 – Espectro de NIR para mistura de xileno 30% e tolueno 70% com variação de temperatura e velocidade de agitação

Figura A1.5 – Espectro de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% com variação de temperatura e velocidade de agitação

Figura A1.6 – Espectro de NIR para mistura de xileno 50% e tolueno 50% com variação de temperatura e velocidade de agitação

Figura A1.7 – Espectro de NIR para mistura de xileno 60% e tolueno 40% com variação de temperatura e velocidade de agitação

Figura A1.8 – Espectro de NIR para mistura de xileno 70% e tolueno 30% com variação de temperatura e velocidade de agitação

Figura A1.9 – Espectro de NIR para mistura de xileno 80% e tolueno 20% com variação de temperatura e velocidade de agitação

Figura A1.10 – Espectro de NIR para mistura de xileno 90% e tolueno 10% com variação de temperatura e velocidade de agitação

Figura A1.11 – Espectro de NIR para tolueno puro com variação de temperatura e velocidade de agitação

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Intensidade das bandas dos sobretons em relação às bandas fundamentais

Tabela 5.1 – Variâncias das absorvâncias para cada concentração de xileno nos comprimentos de onda selecionados nas condições experimentais medidas (T = 30 a 90 °C e w = 250 a 450 rpm)

Tabela 5.2 – Modelos de calibração no comprimento de onda $\lambda_1 = 2052$ nm.

Tabela 5.3 – Modelos de calibração no comprimento de onda $\lambda_2 = 1820$ nm.

Tabela 5.4 – Modelos de calibração no comprimento de onda $\lambda_3 = 1430$ nm.

NOMENCLATURA

Símbolo	Descrição
E_p	energia (E_p) transferida por um fóton à molécula
h	constante de Planck
c	velocidade da luz
λ	comprimento de onda do fóton
ν	freqüência da onda eletromagnética incidente
I_0	radiação incidente
I_1	radiação que sai da amostra
A_λ	absorbância no comprimento de onda λ
ϵ_λ	absortividade molar do meio
b	comprimento do caminho óptico
C_a	concentração da amostra
k	parâmetro
\bar{x}	media aritmética de um conjunto de dados
x_i	todos os dados disponíveis
n	número total de dados
S	desvio padrão
Var	variância
P	distribuição de probabilidades
σ_{ij}	desvio padrão da variável na condição experimental i
σ^2	variância da distribuição normal
μ	média da distribuição normal
ρ	fator de correlação
S^2_{ij}	covariância entre a variável i e a variável j
V_z	matriz de covariância
F_{obj}	função objetivo
y^e_{ij}	resposta experimental da variável j na medida experimental i
Z	conjunto de variáveis dependentes e independentes do problema
X	matriz de dados
X^n	matriz de dados escalonados
Λ	matriz diagonal que contém os valores característicos $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$ na diagonal principal
D	matriz dos vetores característicos v_1, v_2, \dots, v_m , que contém o vetor característico v_i na coluna i da matriz D
ϕ_i	fração de variabilidade concentrada ao longo da direção i

p	direção principal
C_x	concentração de xileno
Abs	absorção medida com NIR
P1, P2	parâmetros da calibração
T	temperatura
w	velocidade de agitação
NE	número de experimentos
NY	número de medidas de concentração
N_p	número de candidatos a direção principal
a_{\min}, a_{\max}	intervalos de oscilação
b_{\min}, b_{\max}	intervalos de defasagem
f_{\min}, f_{\max}	intervalos de frequência
tol	tolerância do algoritmo
σ_r	fator de redução

Siglas

CLS

MLR

PCR

PLS

ILS

ICA

NIR

Descrição

Classical least squares

Multiple linear regression

Principal component regression

Partial least squares

Inverse least squares

Independent component analysis

Near Infrared

CAPÍTULO I

- Introdução -

O mundo industrial trabalha com o objetivo de aumentar as taxas de produção com o menor custo possível e usando processos mais seguros e flexíveis. Este fato é fortemente motivado pela competição econômica agressiva e pelo aumento da exigência por produtos mais consistentes e de melhor qualidade e por processos mais seguros e que causem menor impacto ao meio ambiente. Dentro desse contexto, técnicas de modelagem, controle e otimização de processos são fundamentais para ajudar a enfrentar estes desafios (Santos *et al.* 2005).

Muitas técnicas robustas de monitoramento foram desenvolvidas ao longo dos últimos 30 anos, representando um grande avanço no campo industrial (Santos *et al.* 2005). No entanto, algumas propriedades ainda não podem ser medidas em linha, como por exemplo, a massa molar média de polímeros, o tamanho médio de partículas, etc. Essas propriedades precisam, dessa maneira, ser medidas no laboratório, fato este que demanda tempo para coleta, preparação e análise da amostra. Além disso, o ambiente do laboratório pode ser completamente diferente do ambiente industrial, resultando em desvios de medição e interpretação. O monitoramento industrial de variáveis de processo em tempo real também apresenta obstáculos. Os instrumentos usados para monitoramento são normalmente muito caros, os custos de instalação e manutenção são elevados, os aparatos de amostragem em linha são sofisticados e complexos, exigindo cuidados nos procedimentos de dimensionamento e instalação (Santos *et al.* 2005).

1.1 - O que é NIRS? Por que é importante?

O desenvolvimento de técnicas de monitoramento em linha foi recentemente alavancado pelo avanço de métodos de espectroscopia e pela tecnologia de fibras ópticas, permitindo a aquisição em linha e *in situ* de dados de processo. Assim, evitam-se os longos tempos de atraso necessários para as etapas de preparação de amostras (Santos *et al.* 2005).

A região espectral do Infravermelho Próximo (NIR) compreende a região do espectro eletromagnético que vai de 750 nm a 2500 nm ($2,65 \times 10^{-19}$ a $7,96 \times 10^{-20}$ J). A absorção de radiação eletromagnética nessa região ocorre quando a energia da radiação tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais; ou seja, o processo está relacionado à ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética. Essa faixa de energia é maior do que a necessária para promover a excitação das moléculas ao menor estado de excitação vibracional (por meio da transição fundamental) e menor do que valores típicos necessários para a excitação do elétron em moléculas (exceto para algumas raras moléculas) (Pasquini, 2003). Por isso, nessa região podem ocorrer múltiplas transições vibracionais e rotacionais, provocando variação do momento de dipolo das moléculas, mas nunca transições eletrônicas (Araújo, 2007).

Na região do NIR ocorrem combinações e sobretons (sobreposição) das absorções vibracionais dos grupamentos O-H, N-H, S-H e C-H, o que significa que os espectros de NIR possuem grande quantidade de informação a respeito da organização da maioria dos compostos orgânicos. Dentro deste contexto, a Espectroscopia no Infravermelho Próximo tem sido freqüentemente utilizada como um método analítico que fornece resultados suficientes para determinação de grupos funcionais orgânicos (Pasquini, 2003).

Em vista da imensa gama de informações contidas no espectro de NIR, a espectroscopia no NIR apresenta aplicação em diversas áreas. Características atrativas como rapidez, natureza não-invasiva, direta e em linha de medição, exigência mínima de pré-tratamento da amostra, alta penetração do feixe de radiação, entre outras, conferem ao NIR enorme importância para aplicações em controle, monitoramento e otimização de processos industriais (Pasquini, 2003).

Vários fatores favoreceram o desenvolvimento da espectroscopia no NIR, promovendo o crescimento dessa tecnologia, como (Santos *et al.*, 2005):

- ✓ Desenvolvimento de detectores PbS (nos anos 50 do século XX), bastante sensíveis na região do NIR;
- ✓ Desenvolvimento de filamentos tungstênio-halogênio, bastante estáveis para emissão de radiação na região do NIR;
- ✓ Desenvolvimento da tecnologia de fibras ópticas, capazes de transmitir a luz na região do NIR com grande eficiência;
- ✓ Grande avanço computacional, com o desenvolvimento de ferramentas matemáticas avançadas de quimiometria para tratar eficientemente massivos conjuntos de dados.

Diante do exposto, não surpreende que sejam encontradas aplicações de NIR em muitas áreas, como meio ambiente, biomédica, farmacêutica, nas indústrias alimentícia, petroquímica, têxtil, entre outras (Pasquini, 2003). Uma das mais importantes aplicações da espectroscopia no NIR é a caracterização de material polimérico, de enorme relevância para a indústria de polímeros. A caracterização inclui a determinação do tipo e quantidade de comonômero utilizado, da quantidade de ramificações, da massa molar, da temperatura de fusão, do grau de cristalinidade, etc (Santos *et al.*, 2005).

Finalmente, a sobreposição de sobretons e combinações das funcionalidades-XH (onde X corresponde a C, S, N, O) na região do NIR permitem a análise das interações intra e intermoleculares em meios orgânicos complexos. Dessa maneira, o NIR se torna muito importante em várias áreas, possibilitando a análise de parâmetros como composição de soluções complexas, configuração de moléculas, tamanho e forma de partículas, propriedades de soluções, dentre inúmeras outras (Santos *et al.*, 2005).

1.2 - O que é calibração? Por que é importante?

Calibrar um modelo significa estabelecer, sob condições especificadas, a relação entre os valores indicados por um instrumento de medição (ou sistema de medição ou valores representados por uma medida materializada ou ainda um material de referência) e os valores correspondentes a grandezas estabelecidos por padrões (conforme Portaria Inmetro 029 de 1995 – VIM). Em razão da natureza complexa dos espectros de NIR, a interpretação quantitativa dos dados requer o intenso uso das ferramentas de modelagem estatística e matemática. A construção e validação de modelos de calibração antes da aplicação da tecnologia do NIR são fundamentais, uma vez que a absorção das bandas do NIR muitas vezes não pode ser correlacionada diretamente às estruturas moleculares. Portanto, as etapas de modelagem e calibração possuem extrema importância no monitoramento e controle dos processos na indústria química, por meio da espectroscopia do NIR (Santos *et al.*, 2005).

De posse dos dados obtidos por NIR, a necessidade de usar ferramentas sofisticadas para tratar os dados e extrair informações relevantes dos dados disponíveis cresceu muito rapidamente e impulsionou a Quimiometria, que é a área especificamente destinada à análise de dados químicos (Ferreira *et al.*, 1999). A Quimiometria fornece aos espectroscopistas diferentes formas para resolver o

problema da calibração para análises de dados espectrais. Modelos clássicos de quantificação, tal como o de regressão linear, são insuficientes para calibrar sistemas complexos, frente à quantidade de dados que podem ser obtidos a partir de um espectro e à multiplicidade de fatores que perturbam as medidas espectrais. Para que os modelos simples de regressão apresentem bons resultados, é necessário que sejam utilizadas amostras simples (compostos puros ou misturas binárias) e que a banda espectral selecionada não sofra influência de muitos fatores, a não ser do próprio analito, garantindo uma relação univariada entre a concentração e o sinal. Portanto, para construção e validação dos modelos de calibração dos dados do NIR, devem-se utilizar técnicas de calibração multivariada (Oliveira, 2006). Os principais métodos de calibração multivariada utilizados na análise espectral do NIR são: MLR (Regressão Linear Múltipla), PLS (Mínimos Quadrados Parciais) e PCR (Regressão de Componentes Principais). Esses métodos serão abordados com mais detalhe nos próximos capítulos.

1.3 - O que é variabilidade? Por que é importante usar variabilidade no problema de calibração?

As medidas de tendência central dão uma idéia da concentração dos dados em torno de um valor. Entretanto, é preciso também conhecer as características de espalhamento ou dispersão dos dados.

Toda medida tem erro associado. Qualquer que seja o fenômeno em análise pode-se garantir que medições distintas do mesmo dado resultam em valores também distintos. Portanto, para toda medição, existe variabilidade. As medidas variam em torno de um valor central e a avaliação da variabilidade permite caracterizar como os dados se espalham em torno do valor médio (Schwaab e Pinto, 2007).

O desvio padrão é a maneira mais usual de caracterizar a variabilidade. Dessa maneira, o desvio padrão deve de alguma forma, ser considerado na formulação do modelo de calibração, a fim de tornar possível a obtenção de resultados mais precisos e condizentes com a realidade experimental. Ignorar que os dados variam impõe uma grande limitação, porque admite implicitamente que todas as variáveis analisadas pertencem a um mesmo conjunto amostral e que são medidas com a mesma precisão experimental (Toledo e Ovalle, 2008)

As medidas experimentais não são necessariamente independentes umas das outras. Uma medida pode influenciar a outra de maneira direta ou indireta. Portanto, é

necessária também uma maneira alternativa de formular o problema de calibração de forma a levar esse fato em consideração (Schwaab e Pinto, 2007).

Finalmente, os erros de medição de cada uma das variáveis podem mudar de ponto a ponto, em virtude de mudanças de desempenho dos instrumentos de medida e das técnicas experimentais. Quando a variabilidade depende das condições de medição, diz-se que o sistema é heterocedástico. Como será mostrado ao longo desse trabalho, sistemas baseados em NIR são heterocedásticos.

1.4 - Objetivo e estrutura da dissertação

A presente dissertação tem como objetivo principal, o estudo da estatística da Espectroscopia no Infravermelho Próximo por intermédio da aplicação e do desenvolvimento de técnicas de calibração não convencionais (modelos lineares baseados em dados sujeitos a ruídos heterocedásticos correlacionados), baseadas na técnica de Análise de Componentes Principais. O NIR é uma ferramenta muito poderosa para o controle, monitoramento e otimização de processos industriais. No entanto, não foram encontrados estudos reportando a análise estatística profunda desta técnica (ou, ao menos, nenhum estudo documentado).

A análise estatística do NIRS, como ressaltado anteriormente, requer o uso das técnicas de análise multivariada complexa. Por isso, os objetivos principais desse trabalho englobam:

- ✓ Analisar como os espectros de NIRS se comportam frente a variações de composição no meio reacional e das condições de medição;
- ✓ Estudar a técnica de PCR como ferramenta de calibração do NIR;
- ✓ Desenvolver e implementar uma técnica de calibração baseada na técnica de PCR, que leve em consideração a variação dos erros experimentais.

Essa dissertação está estruturada em sete capítulos, incluindo esta Introdução. No Capítulo II, é apresentada uma revisão bibliográfica, que procura apresentar os conceitos básicos e fundamentais relacionados aos temas abordados no trabalho. No Capítulo III, faz-se a apresentação e descrição detalhada do procedimento e da metodologia experimentais desenvolvidos em cada etapa do projeto. No Capítulo IV, são apresentados os resultados preliminares obtidos. Esses resultados estão relacionados à etapa de análise de erros e à calibração linear simples, que mostra a influência da variação das condições de medição no modelo de calibração desenvolvido para três comprimentos de onda selecionados. Estes estudos de

calibração são apresentados no Capítulo V. No Capítulo VI, é apresentada uma técnica de PCR Heterocedástica e são comparados os resultados obtidos para a calibração com PCR Homocedástico (Convencional), com PCR Heterocedástico e com PLS. Além disso, as direções principais calculadas com e sem a consideração dos erros experimentais são comparadas e analisadas criticamente. As conclusões obtidas estão apresentadas no Capítulo VII e as referências bibliográficas estão listadas no Capítulo VIII.

CAPÍTULO II

- Revisão Bibliográfica -

2.1 – Espectroscopia do NIR

2.1.1 - Histórico

Artigos e publicações referentes à espectroscopia do NIR não eram comuns antes da década de 80. Para se ter uma idéia, de 1930 a 1980 foram publicados 255 artigos relacionados à espectroscopia do NIR, enquanto na década de 80 este número foi superior a 1000 publicações (Workman, 1993).

Com o crescimento da pesquisa relacionada à espectroscopia do NIR, em 1993 foi criado o primeiro periódico inteiramente dedicado a essa área, o “Journal of Near Infrared Spectroscopy”. Com o avanço da instrumentação necessária para a aquisição e tratamento de dados espectrais e o surgimento da Quimiometria, que fornece as ferramentas para extração de informação útil do espectro, ocorreu o crescimento pronunciado da espectroscopia do NIR (Pasquini, 2003).

A Figura 2.1 ilustra o crescimento pronunciado do número de trabalhos publicados e relacionados a técnicas de Quimiometria no período de 1985 a 2005.

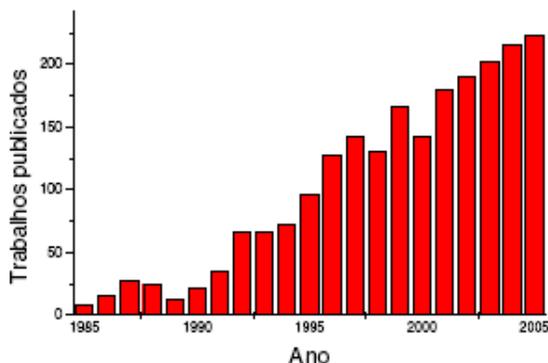


Figura 2.1 – Evolução da Quimiometria de 1985 a 2005 (Oliveira, 2006).

O desenvolvimento da espectroscopia do NIR passou por cinco etapas (Workman, 1993). Na primeira etapa, o processo de medição era conduzido fora de linha (*off-line*) com uma amostra retirada manualmente e transportada até o instrumento de medição. Na segunda etapa, o instrumento foi instalado nas proximidades do processo (*at line*), reduzindo o tempo de análise, o custo por análise e o uso de solventes perigosos. Na terceira etapa um sistema automático de amostragem era utilizado para retirar a amostra, condicioná-la e levá-la ao instrumento analítico para medição (*on line*). O processo era conduzido de forma intermitente, requerendo a injeção de amostra no instrumento ou de forma contínua, permitindo o fluxo contínuo pelo instrumento. A medição em linha permitiu obter informações analíticas a respeito do processo em tempos bem menores, possibilitando a otimização e controle do processo de maneira mais rápida. Na quarta etapa houve um avanço significativo no desenvolvimento da espectroscopia do NIR, uma vez que se tornou possível a medição *in situ*, isto é, na própria linha ou equipamento da planta, com auxílio de uma sonda instalada na linha do processo (*in line*). A sonda deve ser quimicamente inerte e o espectrofotômetro de NIR pode ser instalado em um local seguro, de maneira que fibras ópticas sejam utilizadas para levar a informação da planta, onde a sonda está instalada, até o espectrofotômetro. Finalmente, o desenvolvimento de técnicas de medição não-invasiva complementou o avanço da espectroscopia do NIR. Análises não-invasivas são aquelas realizadas sem o contato físico entre a sonda e a amostra, como as realizadas com auxílio de janelas de medição.

2.1.2 – Fundamentos Teóricos

O espectro eletromagnético representado na Figura 2.2 mostra as principais regiões espectrais, incluindo desde os comprimentos de onda mais curtos (incluindo raios γ e raios cósmicos) até os comprimentos de onda maiores (como microondas e ondas de rádio). O comprimento de onda e a frequência da radiação possuem uma relação inversa, de modo que, quanto maior é o comprimento de onda, menor é a frequência da oscilação. A região do infravermelho abrange uma faixa muito extensa, sendo dividida em infravermelho próximo, infravermelho médio e infravermelho distante.

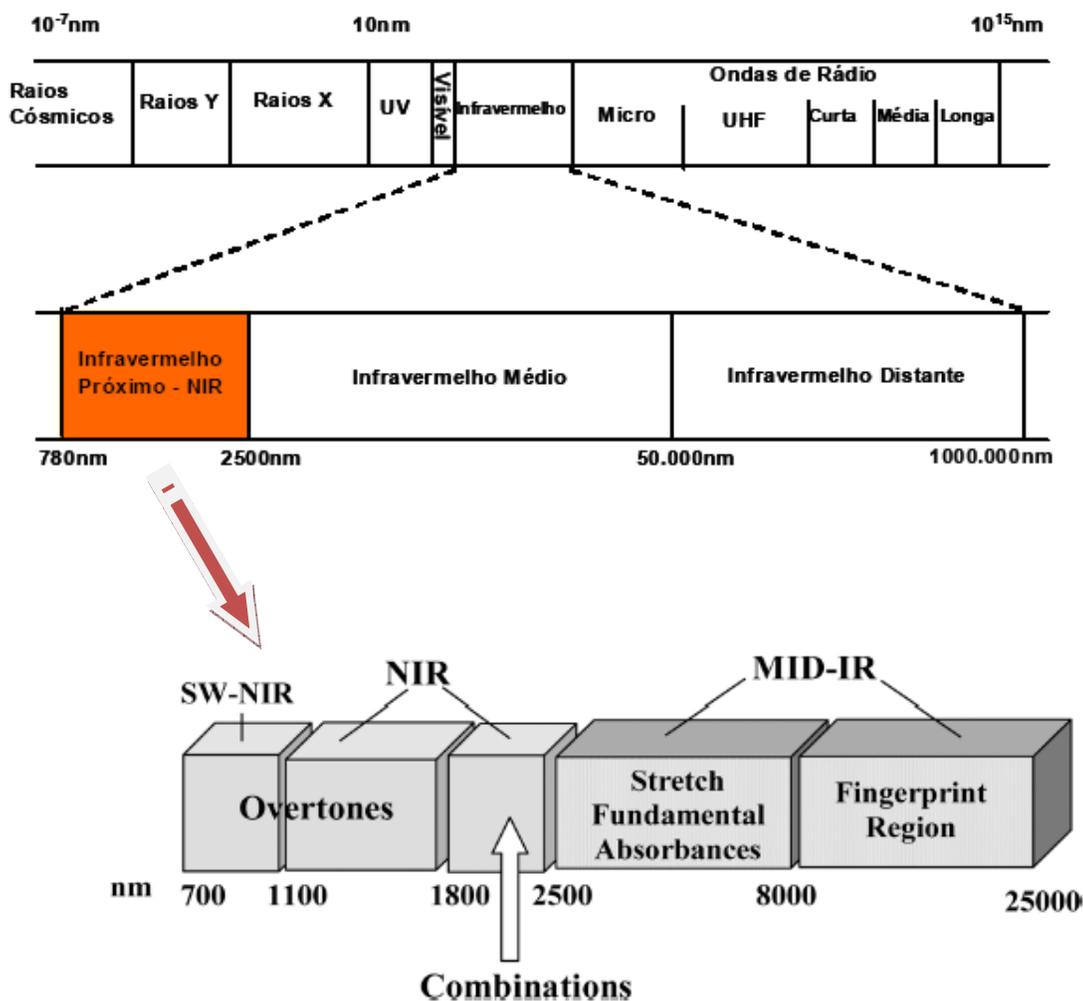


Figura 2.2 – Espectro eletromagn3tico (adaptado de Santos *et al.*, 2005, e Faria J3nior, 2008)

A regi3o do infravermelho pr3ximo (NIR) compreende a regi3o do espectro eletromagn3tico que vai de 780 nm a 2500 nm ($2,65 \times 10^{-19}$ a $7,96 \times 10^{-20}$ J). A energia contida nessa faixa 3 maior do que a necess3ria para promover a excita3o vibracional das mol3culas ao menor estado de excita3o vibracional (por meio da transi3o fundamental) e menor do que a energia necess3ria para a excita3o do el3tron em mol3culas (exceto para algumas raras mol3culas). Por isso, nesta regi3o ocorrem combina3es e sobretons de transi3es vibracionais, principalmente dos grupamentos -OH, -NH, -SH e C-H, o que significa que os espectros de NIR possuem grande quantidade de informa3o a respeito da organiza3o da maioria dos compostos org3nicos (Pasquini, 2003).

Os sobretons s3o bandas de absor3o com valores de freq3ncia correspondentes a m3ltiplos inteiros das vibra3es normais ou fundamentais que

ocorrem na região do infravermelho médio. Por exemplo, se ν é o valor da frequência de um dado modo normal de vibração, os sobretons vão aparecer em valores aproximados de 2ν , 3ν e assim sucessivamente (Araújo, 2007). As bandas de combinação são combinações lineares das frequências normais ou múltiplos inteiros destas. Por exemplo, se ν_a e ν_b são os valores de frequência de modos normais de vibração, podem ocorrer as bandas de combinação $(\nu_a + \nu_b)$, $(\nu_a - \nu_b)$, $(\nu_a + 2\nu_b)$, dentre outras (Araújo, 2007). Em função dos sobretons e combinações, os espectros de NIR são usualmente mal definidos, com bandas largas e espalhados na região espectral.

O espectro de NIR se origina da transferência da energia de radiação para as moléculas na forma de energia mecânica associada à movimentação dos átomos junto às ligações químicas. Em seu estado de vibração fundamental, as moléculas estão vibrando em uma frequência que é definida pela força da ligação e pela massa de cada átomo individual ou de seus grupos (Pasquini, 2003). A amplitude dessas vibrações é tipicamente de alguns nanômetros. A energia (E_p) transferida por um fóton à molécula pode ser definida por:

$$E_p = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda} \quad (2.1)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda do fóton. $\nu = c/\lambda$ é a frequência da onda eletromagnética incidente.

A radiação incidente pode fornecer a energia para excitação entre dois níveis vibracionais ou seus sobretons e combinações, sendo absorvida pela molécula e produzindo excitação a um nível de energia vibracional mais elevado. Isto significa que, em uma faixa de comprimentos de onda, algumas frequências podem ser absorvidas, outras podem não ser absorvidas e outras podem ser parcialmente absorvidas (Pasquini, 2003). Portanto, a intensidade da radiação que atravessa um meio é inferior àquela que incide sobre a molécula, já que parte dela será absorvida. A Figura 2.3 ilustra o processo de absorção de luz em um meio material qualquer.

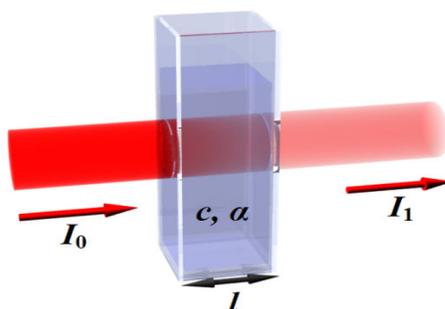


Figura 2.3 – Absorção da radiação

A energia da radiação incidente não é suficiente para garantir a absorção da radiação pela molécula. Para ocorrer vibração, é necessário que o campo oscilatório elétrico da onda eletromagnética possa interagir com o campo induzido pela vibração da molécula. Isto somente é possível se o deslocamento dos átomos produz uma mudança no momento de dipolo da molécula. Para as bandas de combinação não-harmônicas, é necessário que apenas uma vibração de combinação esteja ativa, causando variação do momento de dipolo. Isso causa vibrações que não podem ser observadas na região do infravermelho médio, mas somente no espectro de NIR. As ligações O-H, C-H, N-H e S-H apresentam elevada anarmonicidade e elevada energia de ligação com as transições vibracionais fundamentais na região de 3000 a 4000 nm. Dessa forma, pode-se prever a ocorrência de sobretons e combinações das vibrações fundamentais na região dos fótons de NIR, já que as intensidades são cerca de 10 vezes, para combinações, até 1000 vezes, para sobretons, menores do que as intensidades das absorções resultantes das vibrações fundamentais (Pasquini, 2003).

Como a frequência de oscilação é inversamente proporcional ao comprimento de onda e diretamente proporcional ao conteúdo energético, as bandas NIR são mais energéticas, de maneira que a probabilidade de ocorrência destas transições é menor que a das transições fundamentais. Como consequência, as bandas de absorção na região NIR têm menor intensidade (Araújo, 2007).

Tabela 2.1 – Intensidade das bandas dos sobretons em relação às bandas fundamentais (Bueno, 2004)

Transição (ν_0 a ν_n)	Transição	Absorbância Relativa
1	Fundamental	100
2	Primeiro sobreton	9
3	Segundo sobreton	0,3
4	Terceiro sobreton	0,01

De acordo com a Tabela 2.1, a intensidade das absorções resultantes de vibrações de combinações e sobretons é cerca de 10 a 1000 vezes menor do que as resultantes de vibrações fundamentais, o que exige para a espectroscopia do NIR o uso de caminhos ópticos largos. No entanto, o que parece constituir uma desvantagem, na verdade é uma significativa vantagem. Nas análises em linha por espectroscopia NIR, as sondas podem ser dimensionadas de forma a evitar a formação de zonas estagnantes na janela de amostragem de sondas de processos *in situ*. Da mesma maneira, a elevada razão espalhamento/absorção, observada na região do NIR, geralmente considerada como desvantagem para análise espectroscópica, também constitui uma grande vantagem para análise de características morfológicas de sistemas heterogêneos. Finalmente, a superposição de sobretons e combinações de funções – XH (onde X corresponde a C, N, S e O) na região do NIR permite a análise de interações intra e intermoleculares em meios orgânicos complexos (Santos *et al.* 2005).

A Figura 2.4 mostra os comprimentos de onda em *nm* aproximados na região do NIR em que ocorrem as absorções de combinações e sobretons dos grupamentos C-H, N-H e O-H. A partir destas informações, é possível identificar as absorções nos espectros medidos em NIR.

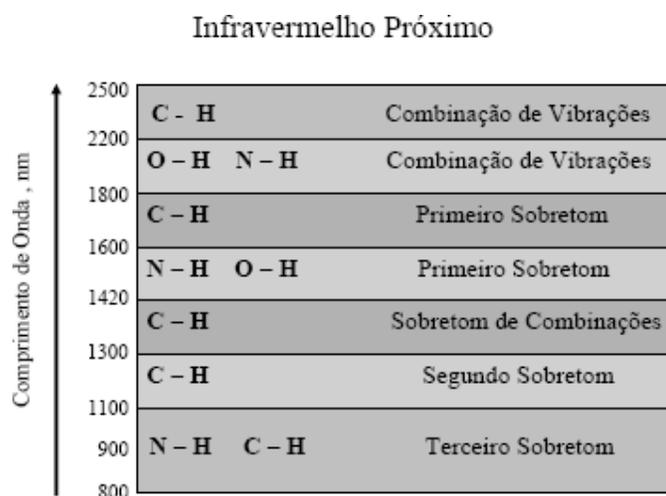


Figura 2.4 – Combinações e sobretons na região do NIR (Burns, 2007)

Dependendo de como os dados do NIR forem coletados, as técnicas de medição podem ser classificadas como de transmitância, transfectância ou refletância (ou refletância difusiva) (Santos *et al.* 2005). No modo de transmitância, conforme está mostrado na Figura 2.5, a radiação emitida passa pela amostra e a fração transmitida é coletada e enviada ao detector, enquanto que no modo de refletância a radiação

emitida é parcialmente refletida na amostra/sonda e enviada ao detector. Os espectros obtidos tanto por transmitância quanto por refletância contêm informação indireta de absorção, espalhamento e reflexão da luz original irradiada (Santos *et al.*, 2005). Os dois modos podem ser combinados de forma variada, como mostrado na Figura 2.5.

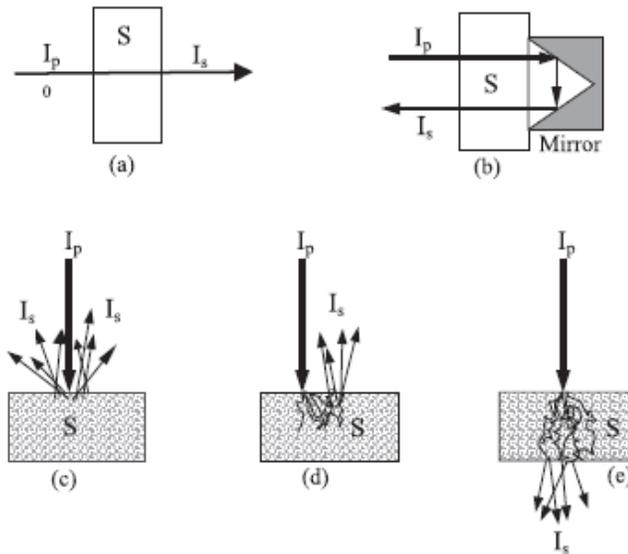


Figura 2.5 - Modos de medição na espectroscopia do NIR (Pasquini, 2003).

As Figuras 2.5 (a) e (c) mostram o modo de transmitância e refletância, respectivamente. A Figura 2.5 (b) mostra o modo de transflectância, que se diferencia do modo de transmitância por fazer com que a luz passe duas vezes pela amostra, combinando sinais de transmissão, espalhamento e reflexão. A Figura 2.5 (d) descreve o modo de interactância, no qual a probabilidade de o feixe incidente interagir com a amostra é maior; conseqüentemente, o feixe que emerge da amostra contém mais informação sobre os constituintes e reflete melhor a composição real da amostra. E a Figura 2.5 (e) apresenta o modo de transmitância em um meio com significativo espalhamento interno (amostra sólida densa). O caminho óptico efetivo é maior devido ao espalhamento interno, gerando informação que é mais bem correlacionada com o conteúdo do meio da amostra do que com o da superfície (Pasquini, 2003).

A absorvância é normalmente descrita como uma propriedade diretamente proporcional à concentração da substância absorvente, que pode ser descrita pela lei de LAMBERT-BEER, dada pela Equação (2.2). A lei de LAMBERT-BEER é normalmente definida como:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot b \cdot c_a \quad (2.2)$$

onde A_{λ} é a absorvância em um determinado comprimento de onda, ε_{λ} é a absorvidade molar do meio, b é comprimento do caminho óptico e c é a concentração da amostra.

A Lei de LAMBERT-BEER induz o desenvolvimento de modelos de calibração lineares na forma $c_a = k \cdot A$, em que k é um parâmetro de proporcionalidade especificado para um comprimento de onda determinado

2.1.3 – Análise Quantitativa

A análise quantitativa de espectros de NIR requer o uso de técnicas capazes de tratar as centenas ou milhares de absorções registradas em um único espectro, a depender da precisão do equipamento. Essa quantidade de dados requer o uso de ferramentas sofisticadas para tratar e extrair informações relevantes dos dados (Ferreira *et al.*, 1999). A Quimiometria é uma disciplina da química que emprega técnicas matemáticas e estatísticas para extrair informação relevante de dados analíticos, buscando identificar e descrever a relação e a estrutura do sistema (neste caso, do espectro de NIR) (Pasquini, 2003).

Em geral, as concentrações dos compostos de interesse em uma amostra podem ser determinadas por intermédio da resolução de um sistema de equações simultâneas, obtido pela lei de Beer em tantos comprimentos de onda quantos forem os analitos. Curvas de calibração podem ser construídas em cada comprimento de onda a partir de espectros de soluções-padrão de cada analito, a fim de estabelecer as constantes de proporcionalidade individuais entre concentração e intensidade de absorção (Ferreira *et al.*, 1999). As principais ferramentas quimiométricas utilizadas para obter informação a respeito do espectro de NIR são Regressão Linear Múltipla (MLR), Regressão por Componentes Principais (PCR) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS). A técnica de MLR é geralmente aplicada quando as modificações mais significativas do espectro estão concentradas em regiões espectrais estreitas, enquanto PCR e PLS são empregados geralmente quando o usuário não define ou não pode definir um conjunto particular de comprimentos de onda que devem ser utilizados para calibração (Santos *et al.*, 2005). Essas técnicas serão abordadas com mais detalhe nas próximas seções.

2.1.4 – Aplicações

A Espectroscopia do Infravermelho Próximo tem sido freqüentemente utilizada como um método analítico que fornece resultados eficientes para determinação de grupos funcionais orgânicos. As características mais atrativas do NIR estão relacionadas ao fato de ser uma técnica de natureza direta e não - invasiva e de não exigir nenhum tipo de pré-tratamento da amostra. Estes fatores, dentre outros, conferem inúmeras aplicações à Espectroscopia no NIR nas mais diversas áreas. Existem aplicações do NIR nas áreas agrícola, alimentícia, ambiental, farmacêutica e biomédica, nas indústrias têxtil, de polímeros, de óleo e gás, entre outras. Análises que podem ser realizadas no NIR compreendem a composição de soluções químicas complexas, a configuração molecular, cristalinidade de sólidos, tamanho e forma de meios heterogêneos, entre outras (Santos *et al.*, 2005).

Muitas revisões estão disponíveis sobre as milhares de aplicações já desenvolvidas para a espectroscopia no NIR e esse trabalho não tem o objetivo de apresentar uma revisão sobre o tema. O leitor interessado deve consultar Workman (1993) e Donald e Ciurczak (2007) com um compêndio de aplicações de relevância laboratorial e analítica.

Pasquini (2003) apresentou uma ampla revisão teórica sobre os fundamentos da Espectroscopia do Infravermelho Próximo. O artigo aborda aspectos históricos e práticos relacionados ao desenvolvimento da ferramenta, principalmente na química analítica. Pasquini aborda também aspectos de quimiometria, descreve os tipos de instrumentos que medem a intensidade de luz de NIR, apresenta análises quantitativas e qualitativas e finaliza com uma descrição de aplicações em diversas áreas, com tópico especial para o desenvolvimento no Brasil.

Santos *et al.* (2005) apresentam uma revisão teórica sobre a técnica de espectroscopia no NIR, descrevendo aspectos históricos e as principais características dessa técnica. Técnicas de modelagem do NIR são abordadas e aplicações em diversas áreas da polimerização são apresentadas.

Faria Junior *et al.* (2009) apresentaram recentemente uma técnica baseada em NIR, utilizada para fins de monitoramento da polimerização em suspensão de cloreto de vinila em tempo real. Foi mostrado que é possível acompanhar a evolução de importantes propriedades morfológicas de resinas de PVC, BD (densidade aparente), CPA (absorção de plastificante a frio), DTP (distribuição de tamanho de partículas) e Dp (diâmetro de partícula). Além disso, mostrou-se pela primeira vez que é possível analisar quantitativamente, com o auxílio da sonda de NIR *in situ*, a estrutura morfológica da partícula de PVC. Com o auxílio de técnica de monitoramento e de

uma estratégia de controle adequada, foi possível antecipar fugas de temperatura no reator, aumentar a segurança do processo, desenvolver e diminuir o tempo de desenvolvimento de resinas com características morfológicas diferenciadas, evitar perdas oriundas da fabricação de produtos fora de especificação e otimizar os recursos para o desenvolvimento de novos produtos.

Araújo (2007) avaliou a influência do teor de água e do tamanho médio de gota sobre os espectros de NIR coletados durante operações de síntese de emulsões água/óleo cru. Os estudos revelaram que os espectros de NIR são sensíveis às mudanças do tamanho médio da gota e que modelos empíricos típicos (PLS) podem ser construídos para correlacionar o tamanho da gota e a absorvância média da luz em determinados comprimentos de onda.

Lenzi *et al.* (2006) desenvolveram um processo que combina receitas de polimerização em emulsão e em suspensão para produzir partículas casca-núcleo de poliestireno e demonstraram que a Espectroscopia no NIR pode ser aplicada como uma ferramenta alternativa para a detecção em linha e *in situ* da formação da estrutura casca-núcleo das partículas poliméricas de poliestireno. As partículas poliméricas casca-núcleo apresentam aplicação como suportes, recheios de cromatografia, dentre outras. Mostrou-se que a espectroscopia do NIR consegue indicar com sucesso a formação da casca durante o processo de polimerização suspensão/emulsão simultânea, permitindo o controle do processo.

2.2 – Conceitos Básicos de Estatística

A palavra Estatística indica qualquer coleção consistente de dados, reunidos com a finalidade de fornecer informações acerca de uma atividade qualquer. Ela indica ainda uma metodologia desenvolvida para a coleta, a classificação, a apresentação, a análise e a interpretação de dados quantitativos e a utilização desses dados para a tomada de decisões. Portanto, a Estatística torna possível analisar os padrões de comportamento da característica em estudo, conseguindo superar a indeterminação que se manifesta em alguns casos (Toledo e Ovalle, 2008).

Alguns autores gostam de esclarecer o que Estatística não é. Estatística não é, de forma alguma, um método mediante o qual se pode provar tudo aquilo que se deseja. A Estatística também não é simplesmente uma coleção de dados nem constitui um pensamento abstrato teórico (Toledo e Ovalle, 2008)

Alguns conceitos básicos relacionados ao presente trabalho são colocados a seguir para facilitar o entendimento das atividades desenvolvidas. Por exemplo, a média é uma medida de tendência central que descreve resumidamente uma

distribuição de freqüências (Toledo e Ovalle, 2008). A média pode ser considerada como um ponto de equilíbrio das freqüências de um histograma. Existem vários tipos de média. A maneira mais simples e usual de calcular a média é a média aritmética \bar{x} , que é a simples soma ponderada dos conjuntos de dados

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (2.3)$$

onde x_i são os dados disponíveis e n é o número total de dados.

O desvio padrão (S) é a medida de dispersão mais usada e representa uma média quadrática dos desvios em relação à média aritmética de uma distribuição de freqüências (Toledo e Ovalle, 2008), ou seja:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2.4)$$

A variância (Var) é uma medida da dispersão definida pelo quadrado do desvio-padrão:

$$Var = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (2.5)$$

De acordo com Schwaab e Pinto (2007), a variância é uma medida matemática conveniente de espalhamento porque a Equação (2.5) é quasi-linear para a soma e a multiplicação por escalar. Por isso, a variância pode ser utilizada para caracterizar e comparar histogramas também de forma matemática conveniente. A variância sempre é um número positivo, sendo igual a zero se e somente se a distribuição de probabilidades for monodispersa.

O erro é a diferença entre o valor indicado pelo sistema de medição (SM) e o valor verdadeiro, o mensurando. Na prática, o valor "verdadeiro" é sempre desconhecido. Para eliminar totalmente o erro de medição é necessário empregar um SM perfeito sobre o mensurando, sendo este perfeitamente definido e estável. Na prática não se consegue um SM perfeito e a medida obtida sempre apresenta variações. Portanto, é impossível eliminar completamente o erro de medição. Mas é possível, ao menos, delimitá-lo. A despeito da existência do erro de medição, é

possível obter informações confiáveis da medição, desde que a ordem de grandeza e a natureza do erro cometido sejam conhecidas. Como descrito por Prata (2005), os erros que afetam os dados medidos podem ser divididos em duas classes principais: erros aleatórios pequenos e erros grosseiros. Os *erros aleatórios pequenos* são aqueles que resultam da impossibilidade dos sensores reproduzirem os resultados exatamente. Considera-se usualmente que estes erros são independentes, normalmente distribuídos, com variância conhecida e média nula. Os *erros grosseiros* são aqueles originários de eventos não aleatórios, tendo pouca ou nenhuma ligação com o valor medido. Podem estar relacionados às medidas (por exemplo, mau funcionamento de instrumentos) ou ao processo (por exemplo, vazamentos). Erros grosseiros invalidam a base estatística dos métodos tradicionais de análise dos dados. Os erros grosseiros podem ser divididos em outras duas subclasses: os desvios sistemáticos (“*bias*”) e os valores espúrios (“*outliers*”). Desvios sistemáticos são valores consistentemente muito altos ou baixos das medidas em relação aos valores reais. Podem derivar da instalação ou calibração incorretas dos instrumentos de medida. *Outliers* são medidas obtidas a partir de algum comportamento anormal, resultante de “picos” de processo ou distúrbios não medidos. Um *outlier* é uma medida que não segue qualquer distribuição estatística representativa do conjunto dos dados.

Para a análise dos dados experimentais, utiliza-se com freqüência um modelo de processo. A função objetivo consiste em uma métrica que mede a distância existente entre os dados experimentais medidos e os dados previstos pelo modelo usado para explicar os dados. Todo o procedimento de estimação de parâmetros depende da definição dessa métrica, que em última análise diz se as previsões feitas com o modelo são boas ou ruins. Quanto maior o valor da função objetivo, maior é a diferença entre os dados experimentais e os dados do modelo e, dessa maneira, mais distante as previsões feitas com o modelo estão dos dados experimentais disponíveis. Para minimizar a distância do modelo aos dados experimentais, deve-se manipular os parâmetros do modelo de forma adequada (Schwaab e Pinto, 2007).

Para estimar os parâmetros do modelo, faz-se uso freqüente da Hipótese do Experimento Bem Feito, que considera que os erros experimentais são aleatórios e simétricos espelhando um bom procedimento experimental, com média igual a zero (Schwaab e Pinto, 2007). De acordo com a Hipótese do Experimento Bem Feito, o conteúdo de erro experimental admissível nunca é maior que o mínimo valor possível.

Outra hipótese usada com freqüência para a interpretação quantitativa de dados é a Hipótese do Modelo Perfeito, que admite que a estrutura do modelo matemático utilizado para representar os dados experimentais é muito boa e o modelo descreve todos os detalhes da realidade. Portanto, de acordo com essa hipótese,

qualquer desvio eventualmente observado entre o dado experimental e o dado calculado com o modelo é devido única e exclusivamente às incertezas experimentais. Sabe-se que nenhum modelo pode ser de fato perfeito e que nenhum modelo descreve todos os detalhes da realidade; no entanto, é muito difícil usar outra hipótese para o trabalho de estimação de parâmetros *a priori*, pois se os erros de modelagem fossem conhecidos, o modelo poderia ser melhorado e não haveria razão a princípio para utilizar o modelo errado (Schwaab e Pinto, 2007). A combinação da Hipótese do Modelo Perfeito com a Hipótese do Experimento Bem Feito impõe necessariamente que os dados experimentais se aproximem da melhor maneira possível dos dados previstos pelo modelo, com máxima probabilidade.

Uma distribuição de probabilidades é uma função que descreve a probabilidade de que uma variável assumira valores em uma faixa específica. A distribuição normal, conhecida também como distribuição de Gauss ou Gaussiana, é uma das mais importantes distribuições de probabilidade da Estatística, inteiramente descrita por seus parâmetros de média e desvio padrão. Conhecendo-se estes parâmetros consegue-se determinar a probabilidade de encontrar a variável em qualquer faixa com uma distribuição normal. A distribuição normal com média μ e variância σ^2 é definida como:

$$P(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left(\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)} \quad (2.6)$$

onde $-\infty < x < \infty$, $\sigma > 0$. Se $\mu = 0$ e $\sigma = 1$, a distribuição é chamada de distribuição normal padrão e a função de densidade de probabilidades se reduz a:

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left(\frac{-x^2}{2}\right)} \quad (2.7)$$

Em problemas que envolvem muitas variáveis, as flutuações das diferentes medidas não são necessariamente independentes. A covariância (S^2_{xy}) é uma medida de dependência entre variáveis diferentes. De acordo com Schwaab e Pinto (2007), a covariância entre as variáveis x e y pode ser definida como:

$$Covar_{xy} = \frac{\sum [(X_i - \bar{X}) \cdot (Y_i - \bar{Y})]}{(n-1)} \quad (2.8)$$

Se os eventos medidos são independentes, a covariância entre os resultados é igual a zero. No entanto, a afirmação inversa não é necessariamente verdadeira; ou seja, variáveis podem ser fortemente dependentes e apresentarem covariância igual ou próxima de zero. A covariância representa uma expectativa da variação conjunta dos resultados obtidos a partir de diferentes experimentos. Se a covariância entre duas variáveis x e y é um número positivo, indica que flutuações do resultado do experimento x_i acima da média são também normalmente acompanhadas de flutuações do experimento y_i acima da média, e vice-versa. Se a covariância entre as duas variáveis é um número negativo, flutuações do resultado do experimento x_i acima da média são também normalmente acompanhadas de flutuações do experimento y_i abaixo da média, e vice-versa (Schwaab e Pinto, 2007).

A variável mais utilizada para representar a existência de correlação entre duas variáveis é o fator de correlação, definido como:

$$\rho_{xy} = \frac{Covar_{xy}}{S_x \cdot S_y} \quad (2.9)$$

O coeficiente de correlação apresenta muitas vantagens, como não ter dimensão e estar sempre contido no intervalo $[-1, +1]$ (Schwaab e Pinto, 2007).

Quando várias variáveis estão envolvidas no problema, é possível definir uma matriz de covariância na forma:

$$V_z = [Covar_{ij}] \quad (2.10)$$

onde S^2_{ij} é a covariância entre a variável i e a variável j . Obviamente, os termos S^2_{ii} da diagonal principal são as variâncias da variável i . A matriz V_z é necessariamente simétrica e positiva definida (Schwaab e Pinto, 2007).

A distribuição Gaussiana pode ser estendida a problemas multivariáveis na forma

$$P(Z : \mu_z, V_z) = \frac{1}{\sqrt{\det|V_z|(2\pi)^n}} e^{\left[\frac{-1}{2}(Z-\mu_z) \cdot V_z^{-1} \cdot (Z-\mu_z) \right]} \quad (2.11)$$

onde μ_z é um vetor de médias das variáveis medidas Z. Se as variáveis são medidas de forma independente, então V_z é uma matriz diagonal. A curva normal multidimensional possui o comportamento normal ao longo de qualquer direção do espaço.

O modelo Gaussiano é muito importante porque o Teorema do Limite Central garante que a soma de muitas variáveis aleatórias independentes resulta numa nova variável, cuja distribuição de probabilidades sempre tende à distribuição normal, à medida que o número de termos na soma aumenta independentemente da distribuição de probabilidades que origina os dados somados (Schwaab e Pinto, 2007). Assim, se uma medida experimental está sujeita a muitas perturbações, é provável admitir que os erros sejam normalmente distribuídos.

A partir da distribuição de probabilidades, é possível definir o intervalo onde se espera encontrar uma medida com probabilidade especificada. Quanto maior a probabilidade de o intervalo conter o parâmetro, maior será o intervalo. Intervalos de confiança são usados para indicar a confiabilidade de uma estimativa. Diz-se que o intervalo $x_1 < x < x_2$ é o intervalo de confiança com grau de confiança p quando:

$$\int_{-\infty}^{x_1} P(x) dx = \frac{p}{2} \quad (2.12)$$

e

$$\int_{x_1}^{-\infty} P(x) dx = \frac{p}{2} \quad (2.13)$$

ou

$$\int_{x_1}^{x_2} P(x) dx = p \quad (2.14)$$

O Método da Máxima Verossimilhança é um método de estimação de parâmetros que se baseia em pressupostos relativamente simples e permite a análise

de virtualmente qualquer problema experimental de forma rigorosa, desde que se conheçam os erros de medição na região experimental. Os pressupostos são que as distribuições dos erros experimentais na região de experimentação são conhecidas e que as Hipóteses do Experimento Bem Feito e do Modelo Perfeito são válidas. De acordo com Schwaab e Pinto (2007), a métrica da função de máxima verossimilhança quando os erros experimentais são independentes e normalmente distribuídos, pode ser dada por:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(Y_{ij}^e - Y_{ij}^c)^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (2.15)$$

onde F_{obj} é a função objetivo a ser minimizada, NE é o número de experimentos realizados, Y_{ij}^e é a resposta experimental da variável j na medida experimental i , σ_{ij} é o desvio padrão da variável na condição experimental i e os índices e e c representam valores experimentais e calculados no modelo, respectivamente.

Pode-se observar que o fator de ponderação é o inverso da variância do erro da medida; logo, quanto maiores são os erros experimentais, maiores também são os desvios aceitos entre as medidas experimentais e os valores calculados com o modelo. Além disso, essa função objetivo permite misturar diferentes conjuntos de dados, desde que os erros de medida sejam conhecidos, uma vez que as variâncias servem como fatores de normalização e adimensionalização. Observa-se ainda que essa equação possui significado estatístico profundo, sendo uma métrica natural quando os erros experimentais são distribuídos normalmente, não estão correlacionados e quando as variáveis independentes não estão sujeitas a erro, desde que a Hipótese do Experimento Bem Feito e a Hipótese do Modelo Perfeito sejam aceitáveis. Vê-se ainda que a função de mínimos quadrados é também uma função de máxima verossimilhança, quando os erros são normalmente distribuídos, não estão relacionados, são constantes e quando as variáveis independentes não estão sujeitas a erro (Schwaab e Pinto, 2007).

Quando os erros de medição não são independentes e estão correlacionados, então a hipótese de normalidade leva à seguinte função objetivo para o problema de estimação de parâmetros:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} (Z_i^e - Z_i^c)^T \cdot V_z^{-1} \cdot (Z_i^e - Z_i^c) \quad (2.16)$$

onde Z representa o conjunto de variáveis dependentes e independentes do problema, NE é o número de experimentos realizados e V_z é a matriz de covariâncias dos erros experimentais. Como mostrado por Rawet *et al.* (2001) e Larentis *et al.* (2003), as covariâncias experimentais podem exercer uma enorme influência no problema de estimação de parâmetros, mudando os valores estimados e a interpretação estatística dos resultados obtidos.

2.3 – Calibração

2.3.1 - Conceito

O modelo é uma tentativa de descrever a realidade de uma forma aproximada. Um modelo matemático propõe relações entre as diversas variáveis de um problema, podendo ser representado de diferentes maneiras, de acordo com o tipo de modelo (estrutura do modelo) que se deseja construir. A estrutura do modelo é a forma funcional por meio da qual as diversas variáveis do problema estão correlacionadas. Os parâmetros do modelo são os números que tornam possível a previsão quantitativa das relações existentes entre as várias variáveis do problema (Schwaab e Pinto, 2007).

O modelo linear, por exemplo, relaciona duas variáveis X e Y de maneira linear

$$Y = a.X + b \quad (2.17)$$

estabelecendo a estrutura do modelo. No entanto, para que o modelo seja útil e possa ser utilizado para fazer previsões ou simplificações, é necessário definir adicionalmente quem são os parâmetros do modelo (nesse caso, a e b).

Calibração pode ser definida como um procedimento usado para encontrar um modelo ou algoritmo matemático que produza variáveis de interesse a partir dos resultados registrados pelo instrumento (Ferreira *et al.*, 1999). Em outras palavras, o processo de calibração equivale à transformação das medidas disponíveis em variáveis úteis que podem ser interpretadas pelo analista em termos da realidade do processo.

O procedimento de calibração é essencialmente um problema de estimação de parâmetros, quase sempre associado a um modelo empírico para descrever o processo. Sendo assim, o problema de calibração pode ser interpretado à luz das mesmas etapas fundamentais definidas por Schwaab e Pinto (2007) para o problema de estimação de parâmetros: caracterização estatística dos dados experimentais, definição de função objetivo, minimização de função objetivo e interpretação estatística dos dados. Apesar disso, raramente o problema de calibração é apresentado formalmente como um problema de estimação de parâmetros.

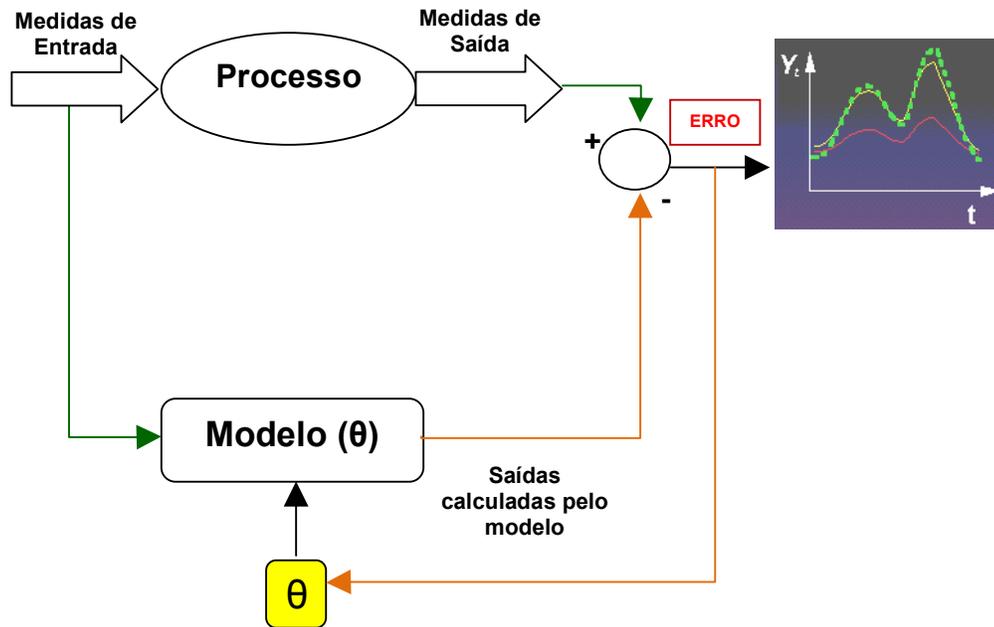


Figura 2.6 – Diagrama conceitual do processo de calibração

Como representado na Figura 2.6, durante o processo de calibração os dados calculados pelo modelo são comparados com os dados de saída reais do processo. O erro, ou a diferença existente entre os dois conjuntos de dados, é realimentado à equação do modelo, cujos parâmetros são manipulados de forma a fazer com que o erro seja mínimo. O processo geral de calibração, portanto, consiste em duas etapas: a modelagem, que estabelece uma relação matemática entre x e y no conjunto de calibração, e a estimação de parâmetros, que otimiza a representação matemática para prover uma melhor descrição do analito de interesse. Uma vez concluída a calibração, o sistema (instrumento físico + modelo matemático) está apto a ser utilizado para previsão do comportamento de outras amostras (Ferreira *et al.*, 1999). Nesse sentido, a construção de um modelo de calibração equivale ao desenvolvimento

de um *soft sensor* (a partir de um conjunto de dados, fazem-se inferências sobre outras variáveis).

As condições do ambiente de medição devem ser devidamente caracterizadas, a fim de que o modelo seja calibrado em um conjunto de condições representativas das condições reais do campo. Onde apropriado, o modelo de calibração deve incluir comparações entre as condições de construção do modelo simulado e as condições de medição reais do campo. Um erro comum consiste em desenvolver estudos de calibração em condições controladas, como em bancadas de laboratório, para posteriormente utilizar o modelo em condições de operação, sujeitas a um número muito maior de perturbações. O analista deve estar atento para as possíveis limitações do modelo utilizado e para o conjunto de perturbações que pode afetar o desempenho do sistema calibrado.

2.3.2 – Calibração Multivariada

A análise quantitativa com auxílio de grande parte dos métodos espectroscópicos somente se tornou possível após o desenvolvimento das técnicas de calibração multivariada. A natureza complexa do espectro, somada ao avanço computacional e ao aumento da qualidade dos espectrofotômetros, permitiu a obtenção de centenas, milhares e até milhões de dados por segundo. Esse fato, sem dúvida, constitui um fator muito positivo para o monitoramento e o controle dos processos químicos, que, no entanto, não seriam possíveis sem a construção e validação dos modelos de calibração adequados (Santos *et al.*, 2005).

2.3.2.1 - Calibração Univariada x Multivariada

Na calibração univariada é estabelecida uma relação matemática entre uma única variável dependente (y) e uma única variável independente (x). No problema de análise espectral, x normalmente é a absorção em um comprimento de onda especificado e y é uma concentração. Quando a relação é estabelecida entre mais de duas variáveis, denomina-se o processo de calibração multivariada (Nunes, 2008). No problema de análise espectral, x normalmente é um vetor de absorções em vários comprimentos de onda e y é um vetor de concentrações de um ou mais componentes. A Figura 2.7 ilustra graficamente a classificação proposta.

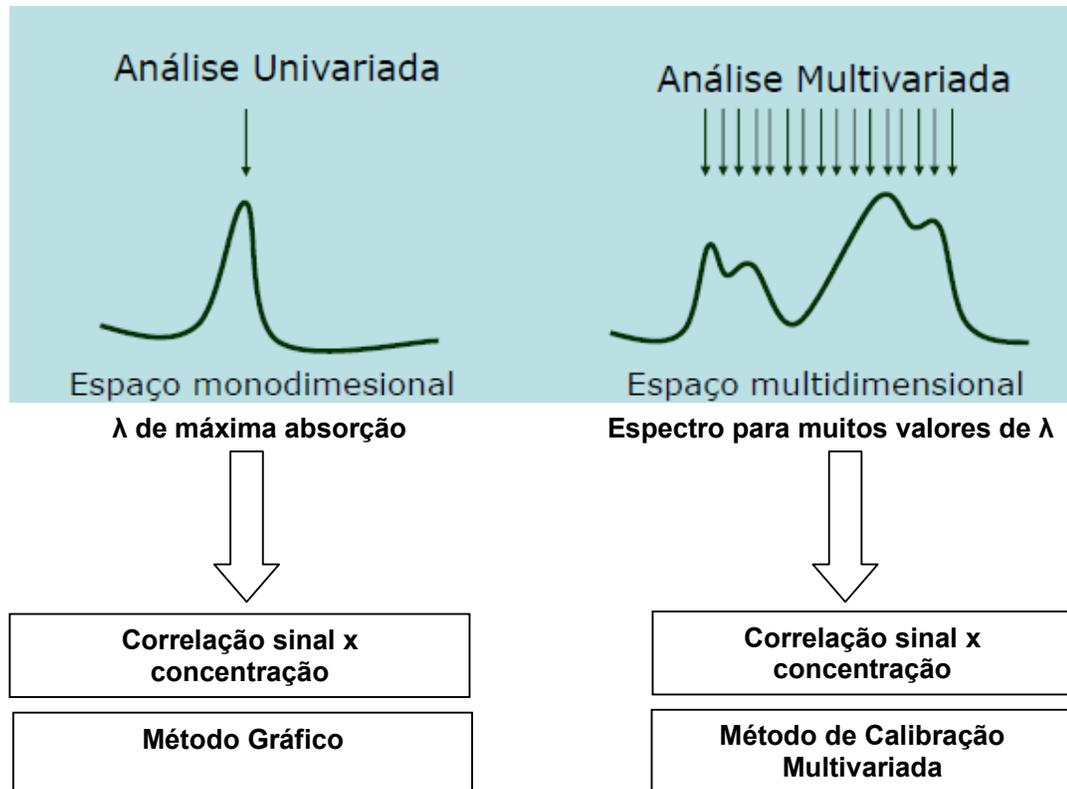


Figura 2.7 – Ilustração dos procedimentos de calibração univariada e multivariada

Bro (2003) comparou os procedimentos de calibração univariada e multivariada e destacou que a construção de um modelo de calibração univariada de um espectro contendo múltiplos comprimentos de onda começa com a escolha de um dos comprimentos de onda como referência. Na espectroscopia, uma escolha usual consiste em escolher o comprimento de onda correspondente ao pico de máxima absorção do espectro. Além disso, Bro (2003) enfatizou alguns pontos básicos que devem ser considerados para a construção do modelo univariado, como apresentado abaixo:

- ✓ Seletividade. O modelo de calibração univariada gera resultados precisos somente se os sinais medidos não são influenciados por outras fontes, já que somente o analito de interesse deve contribuir para o sinal medido. A presença de outros analitos pode gerar o *bias* e resultar em modelagem incorreta dos dados.

- ✓ Linearidade. Deve existir preferencialmente uma relação linear entre a concentração do analito e o sinal; caso contrário, ferramentas de calibração não lineares devem estar disponíveis.

Procedimentos de calibração multivariada permitem a utilização de toda a informação medida disponível. Bro (2003) discutiu uma série de vantagens desta técnica, como descrito abaixo:

- ✓ Redução do ruído. Mais medidas do mesmo fenômeno são utilizadas para a construção do modelo, minimizando a influência do ruído gerando resultados mais robustos.
- ✓ Incorporação de interferências. A influência das interferências no processo de calibração pode ser minimizada, visto que o sinal resultante das interferências não é completamente igual ao sinal do analito.
- ✓ Detecção de *outliers*. Quando se introduzem substâncias novas (contaminantes) no meio, os resíduos de predição se tornam muito grandes, indicando que essas amostras contêm variação não modelada, o que não pode ser feito com o modelo univariado.

Ferreira *et al.* (1999) utilizaram espectros de misturas ternárias registrados na região do UV-Vis e desenvolveram etapas de modelagem e validação do modelo de calibração multivariada, com o objetivo de montar um guia prático para a construção de uma calibração multivariada eficiente, bem fundamentada e com boa capacidade preditiva. O processo geral de construção de modelos de regressão proposto e ilustrado na Figura 2.8 consiste em escolher apropriadamente a técnica para pré-processamento dos dados originais, construir o modelo de regressão para o conjunto de calibração, validar o modelo (escolhendo o número de componentes principais utilizados, no caso de modelagem realizada com direções principais), detectar e remover amostras anômalas, interpretar os parâmetros do modelo e prever o comportamento de novos dados. Caso a etapa de validação com novos dados não seja bem sucedida, o processo deve ser reiniciado.

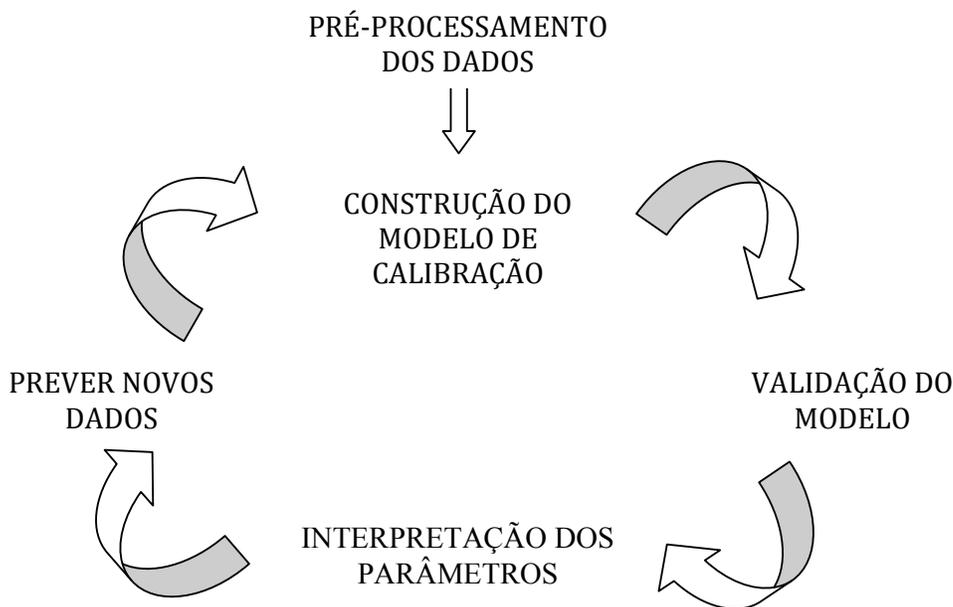


Figura 2.8 – Processo geral de construção de modelos de regressão (adaptado de Ferreira *et al.*, 1999)

2.3.2.2 - Modelo

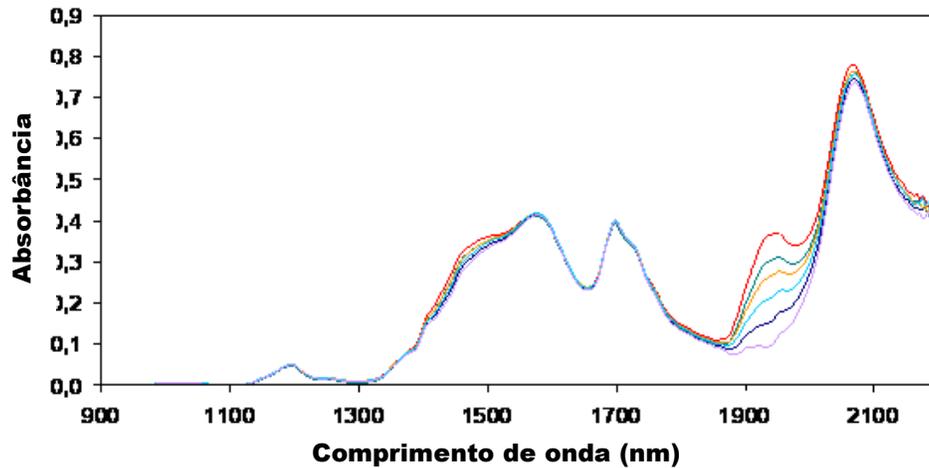
Os dados processados nesse trabalho são obtidos dos espectros de NIR. Para cada amostra preparada é selecionado um espectro característico (uma média de vários espectros). Os espectros são organizados na forma de uma matriz X , em que X_{ij} corresponde ao valor da absorvância no comprimento de onda “ i ” (Araujo, 2007). Por exemplo, os dados espectrais de duas amostras são organizados na forma:

$$X = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} \\ X_{21} & X_{22} \\ \dots & \dots \\ X_{m1} & X_{m2} \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

onde m representa o número de comprimentos de onda considerados durante a coleta.

O principal objetivo relacionado à calibração multivariada é a construção de um modelo que relacione os n espectros obtidos nos m comprimentos de onda aos valores obtidos pelos métodos de referência ou independentes (Pinto e Schwaab, 2007). O procedimento de calibração se inicia com a construção da matriz de dados

$X_{m \times n}$, que contém as respostas dos espectros coletadas pelo NIR para calibração das n amostras, e um vetor de dados Y_n , que contém as respostas do processo para serem avaliadas a partir do espectro de NIR. A equação do modelo deve construir um vetor Y_n^c , com valores calculados a partir dos dados em $X_{m \times n}$, comparável ao vetor Y_n obtido experimentalmente. A estrutura do modelo está ilustrada na Figura 2.9.

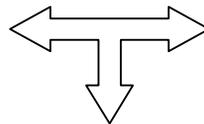


MATRIZ DE ESPECTROS (X)

$$X = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1m} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ X_{m1} & X_{m2} & \dots & X_{mm} \end{bmatrix}$$

MATRIZ DE CONCENTRAÇÕES (Y)

$$Y = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \dots \\ Y_m \end{bmatrix}$$



MODELO

Figura 2.9 – Calibração multivariada (adaptado de Liz, 2011)

O procedimento de calibração multivariada da Figura 2.9 admite que múltiplas variáveis do processo sejam analisadas simultaneamente (nesse caso, m variáveis dependentes). Geralmente, Y contém um conjunto de propriedades obtidas por meio de análises realizadas fora de linha no laboratório com a ajuda de técnicas padrões, tais como gravimetria, cromatografia, condutivimetria, dentre outras.

O uso do procedimento de calibração multivariada é recomendado em vários casos e situações, como discutido a seguir (Liz, 2011)

- ✓ Determinação da concentração de uma substância presente em uma amostra a partir da informação contida em vários comprimentos de onda, aumentando a quantidade de informação disponível e reduzindo o erro.
- ✓ Determinação da concentração de vários componentes de uma mistura. Nesse caso, recomenda-se que os padrões puros estejam disponíveis e que um conjunto de misturas padrões seja preparado em laboratório para realizar a calibração para o monitoramento das substâncias de interesse.
- ✓ Substituição de um processo lento e caro de monitoramento, como a cromatografia, por um procedimento mais rápido e econômico, como a espectroscopia.
- ✓ Monitoramento de analitos cujos picos estão sobrepostos em análises de cromatografia.

As técnicas de calibração multivariadas mais utilizadas para construção de um modelo de calibração baseado nos dados de NIR são as técnicas de calibração lineares, a saber:

- ✓ Mínimos Quadrados Clássico (CLS)
- ✓ Regressão Linear Múltipla (Multiple Linear Regression, MLR),
- ✓ Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Squares, PLS)
- ✓ Regressão por Componentes Principais (Principle Component Regression, PCR).

A Figura 2.10 ilustra o procedimento proposto por Ferreira *et al.* (1999) para escolher a estrutura mais adequada para a modelagem do processo.

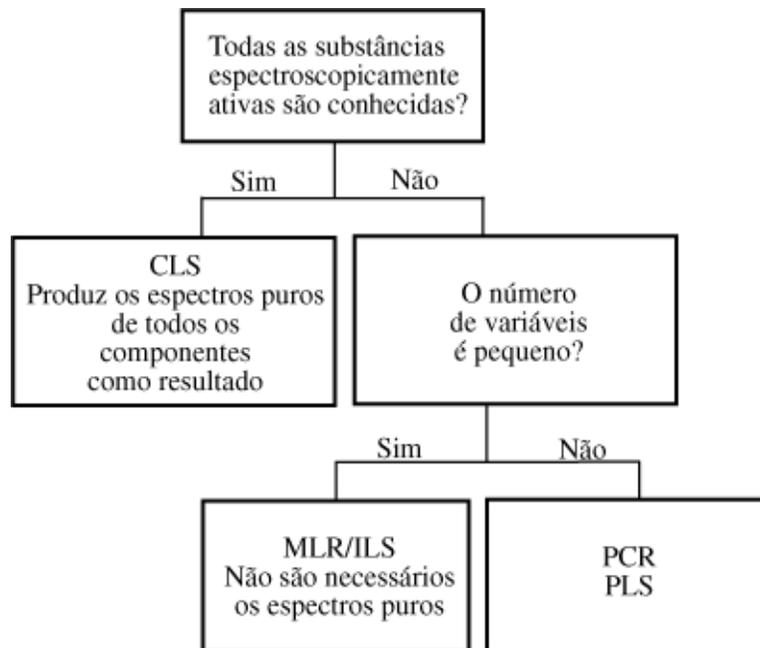


Figura 2.10 – Escolha do modelo de calibração linear (Ferreira *et al.*, 1999).

A técnica de CLS propõe a representação do problema multivariável como um conjunto de problemas univariados, para cada um dos analitos considerados. Portanto, o procedimento de CLS tem como principal limitação a necessidade de definir *a priori* as concentrações de todas as espécies espectroscopicamente ativas no conjunto de calibração, o que nem sempre é possível nos problemas práticos. A técnica de calibração MLR é a mais simples técnica de calibração multivariada que não propõe a decomposição do problema original em conjuntos menores de problemas de calibração univariada. O método MLR é sensível ao problema de colinearidade em que diferentes analitos causam efeitos semelhantes nas medidas espectrais. Neste caso, pode ser necessário selecionar um número de variáveis de calibração menor que o número de analitos, o que pode constituir um procedimento demorado e tedioso. PCR e PLS são métodos mais eficientes para lidar com ruídos experimentais, colinearidades e não linearidades. Nesses casos, todas as variáveis disponíveis são incluídas nos modelos, o que implica que a calibração pode ser realizada eficientemente, mesmo na presença de interferentes, não havendo necessidade do conhecimento do número e da natureza dos mesmos (Ferreira *et al.* 1999).

Existe outra técnica de calibração multivariada também muito utilizada, a Análise de Componentes Independentes (ICA). ICA é uma técnica estatística e computacional emergente para determinar muitas variáveis independentes como combinações lineares das variáveis medidas. ICA se diferencia de PCR por procurar por componentes estatisticamente independentes e não Gaussianos, enquanto que

PCR consegue ver apenas as informações Gaussianas. Além disso, a técnica de PCR pode impor independência estatística apenas até a segunda ordem e os vetores característicos estão restritos a serem ortogonais, enquanto a técnica de ICA não possui restrição nenhuma em relação à ortogonalidade, podendo envolver estatísticas de ordens superiores. Portanto, a técnica de componentes independentes pode revelar informação mais significativa nos dados não Gaussianos do que a técnica de componentes principais (Ge e Song, 2007).

Embora não sejam discutidos nesse trabalho, é importante enfatizar que os modelos não lineares têm sido também propostos e utilizados para interpretar dados de NIR. Dentre estes, devem ser citados os modelos polinomiais (Kohonen *et al.*, 2009), os modelos baseados em redes neuronais (Dadhe, 2004), e os modelos que combinam modelos não lineares com técnicas baseadas na definição de direções principais (Kohonen *et al.*, 2009). Os modelos de calibração lineares, no entanto, têm sido preferidos nas aplicações reais das técnicas de monitoramento baseadas em NIR.

2.3.2.3 – Regressão Linear Múltipla

A regressão linear múltipla é um método usado para o estudo das relações de uma variável dependente com muitas variáveis independentes. A variável independente freqüentemente chamada de variável predita por causa do uso de métodos de regressão múltipla no desenvolvimento de equações que predizem o valor de um evento futuro (Overall e Klett, 1972). O modelo de regressão múltipla pode ser usado como base para testar uma grande variedade de hipóteses relacionadas à natureza e força dos efeitos de diversas variáveis independentes em uma variável dependente (Overall e Klett, 1972).

As variáveis independentes estão combinadas em uma equação paramétrica linear única e o problema se reduz a estudar a relação de uma variável com outra (Overall e Klett, 1972). Um modelo de regressão linear múltipla é aplicado geralmente quando o usuário define *a priori* o conjunto particular de comprimentos de onda que devem ser usados no modelo quantitativo de calibração. Por esta razão, a técnica de MLR é aplicada quando as modificações mais significativas do espectro estão concentradas em regiões estreitas do mesmo. O modelo da regressão múltipla tem usualmente seguinte forma:

$$Y = a + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_mX_m, + E \quad (2.19)$$

onde a é o parâmetro independente que caracteriza o valor do analito da ausência do sinal (intercepto do eixo y), b_i é o coeficiente angular relacionado à i -ésima variável, m é o número de variáveis independentes e E é o erro de modelagem, que inclui os inevitáveis erros de calibração e os erros experimentais. Se o modelo de calibração é bom, E deve ter média nula e variância similar à variância da medida de y .

Enquanto uma regressão linear simples entre duas variáveis resulta na equação de uma reta, um problema de regressão linear entre três variáveis implica num plano e um problema de k variáveis resulta em um hiperplano. A Figura 2.11 ilustra o procedimento de calibração no plano.

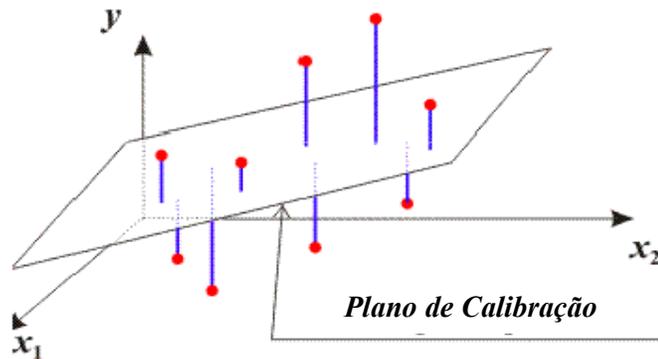


Figura 2.11 – Interpretação geométrica da técnica de MLR no plano (adaptado de Sousa, 2009).

Alguns pontos importantes que devem ser considerados durante a construção de um modelo MLR são (Overall e Klett, 1972):

- ✓ Linearidade. A regressão linear múltipla supõe que a relação entre as variáveis é linear, de maneira que essa hipótese deve ser verificada e assegurada.
- ✓ Resíduos. Admite-se quase sempre que os resíduos seguem a distribuição normal, de maneira que essa hipótese também deve ser verificada.
- ✓ Homocedasticidade. As técnicas de MLR consideram geralmente que os resíduos possuem variâncias iguais em todas as condições operacionais, resultando em um problema de estimação do tipo mínimos quadrados.

Admitindo-se o modelo linear na forma:

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & \cdots & x_{nm} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_m \end{bmatrix} = X^T \cdot \alpha \quad (2.20)$$

e a hipótese de normalidade das medidas experimentais, o problema de estimação de parâmetros pode ser colocado na forma

$$\min F = (Y^e - Y^c)^T \cdot V_y^{-1} \cdot (Y^e - Y^c) \quad (2.21)$$

onde V_y é a matriz de covariâncias das medidas experimentais. Nesse caso

$$\min F = (Y^e - X^T \cdot \alpha)^T \cdot V_y^{-1} \cdot (Y^e - X^T \cdot \alpha) \quad (2.22)$$

$$\nabla_{\alpha} F = \begin{bmatrix} \frac{\partial F}{\partial \alpha_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial F}{\partial \alpha_m} \end{bmatrix} = 2 \cdot X \cdot V_y^{-1} \cdot (Y^e - X^T \cdot \alpha) = 0 \quad (2.23)$$

$$\alpha = (X \cdot V_y^{-1} \cdot X^T)^{-1} \cdot (X \cdot V_y^{-1} \cdot Y^e) \quad (2.24)$$

No caso usual de mínimos quadrados, quando a hipótese de homocedasticidade é adotada, a matriz V_y é diagonal e com elementos constantes, de maneira que

$$\alpha = (X \cdot X^T)^{-1} \cdot (X \cdot Y^e) \quad (2.25)$$

que é a forma usual de calibração MLR. Recomenda-se que, para o estudo de MLR, o número de observações seja de no mínimo 10 a 20 vezes o número de variáveis (Overall e Klett, 1972); caso contrário, as estimativas do modelo de regressão podem estar sujeitas a muitas incertezas. Na prática, no entanto, raramente o conjunto de calibração contém tantos experimentos. De acordo com as equações (2.24) e (2.25), observa-se que a aplicação da técnica de MLR pode ser difícil quando X apresenta alto grau de colinearidade, por causa da necessidade de inverter o produto $X \cdot X^T$.

2.3.2.4 – Mínimos Quadrados Parciais

Em princípio, a técnica de MLR pode ser aplicada em problemas que envolvem um número grande de variáveis. No entanto, quando o número de variáveis se torna muito grande, a regressão linear múltipla pode resultar em sobre ajuste e em super - parametrização (Tobias, 1995). Além disso, muitas vezes, existem muitas variáveis em um problema, mas somente algumas, denominadas variáveis latentes, contribuem de fato para a maior parte da variabilidade da resposta (Tobias, 1995). Isso ocorre principalmente quando há correlação elevada entre os efeitos provocados por várias variáveis independentes.

A técnica de PLS foi desenvolvida em 1960 por Herman Wold (Tobias, 1995). Além de ser utilizada como uma técnica de calibração, também é aplicada como técnica de monitoramento e controle de processos industriais. A técnica de PLS é um método para construção de modelos preditivos quando existem muitos fatores medidos e eles são fortemente colineares (Tobias, 1995). A idéia central da técnica de PLS é extrair das medidas disponíveis as variáveis latentes, otimizando o conteúdo de informação para a construção do modelo. O modelo de PLS define uma direção multidimensional no espaço X que maximiza a correlação com o vetor Y . Portanto, o PLS pode também ser aplicado quando o número de variáveis medidas é maior do que o número de observações e quando existe multicolinearidade entre as medidas.

A primeira variável latente corresponde à direção no espaço de X que descreve a máxima quantidade de variância nas amostras. Quando toda a variância de um conjunto de amostras não puder ser explicada por apenas uma variável latente, uma segunda variável latente ortogonal à primeira deve ser utilizada. O processo de adição de novas variáveis latentes ortogonais se repete até que a variância não explicada pelas variáveis latentes selecionadas contenha apenas informação não essencial à calibração; ou seja, ruído (Bueno, 2004). Vê-se, portanto, que o processo de construção de um modelo PLS é necessariamente iterativo.

Como discutido por Abdi (2003), a regressão por PLS encontra componentes de X que são também relevantes para Y . Especificamente, a regressão por PLS procura um conjunto de componentes (os vetores latentes) que permitam fazer uma decomposição simultânea em X e em Y , com a restrição de que esses componentes expliquem o máximo possível a covariância entre X e Y .

Para a análise de PLS, propõe-se inicialmente a normalização das variáveis contidas em X e Y na forma (Martinez, 2004)

$$Y^n = \frac{Y^e - \bar{Y}}{S_y} \quad (2.26)$$

$$X_{ij}^n = \frac{X_{ij}^n - \bar{X}_i}{S_{x_i}} \quad (2.27)$$

De maneira que

$$Y^e = \bar{Y} + S_y Y^n \quad (2.28)$$

$$X^e = \bar{X} + S_x X^n \quad (2.29)$$

onde

$$\bar{Y} = \begin{bmatrix} \bar{y} \\ \vdots \\ \bar{y} \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

$$\bar{X} = \begin{bmatrix} \bar{x}_1 & \cdots & \bar{x}_n \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{x}_m & \cdots & \bar{x}_{n \times m} \end{bmatrix} \quad (2.31)$$

$$S_x = \begin{bmatrix} S_{x_1} & 0 & 0 \\ 0 & S_{x_2} & 0 \\ 0 & 0 & S_{x_m} \end{bmatrix} \quad (2.32)$$

Dessa maneira removem-se as unidades das variáveis e escalonam-se de forma similar os intervalos de variação de cada variável analisada. Em seguida, admite-se que existe uma direção p_1 normalizada, ao longo da qual a correlação entre Y e X é máxima. Assim,

$$F = (Y^e - X^T . P_1 . \alpha_1)^T . V_y^{-1} . (Y^e - X^T . P_1 . \alpha_1) \quad (2.33)$$

$$\alpha_1 = \left(P_1^T \cdot X \cdot V_y^{-1} \cdot X^T \cdot P_1 \right)^{-1} \cdot \left(P_1^T \cdot X \cdot V_y^{-1} \cdot Y^e \right) \quad (2.34)$$

Substituindo-se o valor do parâmetro α_1 na função objetivo, obtém-se o problema fundamental do PLS, que é o de determinar a direção p_1 que permite minimizar o valor da função objetivo F . Essa tarefa, de forma geral, só pode ser realizada com a ajuda de procedimentos numéricos (Tobias, 1995).

Uma vez definida a direção p_1 , essa componente pode ser removida do problema de calibração na forma:

$$\mathbf{X}^{(1)} = (\mathbf{I} - P_1^T \cdot \mathbf{I}) \cdot \mathbf{X}^n \quad (2.35)$$

$$\mathbf{Y}^{(1)} = \mathbf{Y}^e - \alpha_1 \cdot \mathbf{X}^T \cdot P_1 \quad (2.36)$$

resultando nos resíduos $\mathbf{X}^{(1)}$ e $\mathbf{Y}^{(1)}$, aos quais o procedimento pode ser aplicado novamente para a determinação do par de valores α_2 e p_2 que permitem obter a máxima correlação entre $\mathbf{X}^{(1)}$ e $\mathbf{Y}^{(1)}$. O procedimento equivale à aplicação de uma decomposição ortogonal ao longo das direções de máxima correlação entre as matrizes de dados \mathbf{X} e \mathbf{Y} .

Portanto, a regressão PLS decompõe tanto \mathbf{X} quanto \mathbf{Y} em um conjunto de fatores ortogonais comuns e em um conjunto de pesos específicos. De forma usual, admite-se que, as variáveis independentes são decompostas na forma $\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^T$ em que \mathbf{T} é chamada de matriz *score* e \mathbf{P} de matriz de pesos. Da mesma maneira, \mathbf{Y} é normalmente representado como $\mathbf{Y} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{C}^T$ onde \mathbf{U} é a matriz de score e \mathbf{C} é a matriz de pesos (Abdi, 2003). Procura-se estabelecer, então, uma relação entre os escores de \mathbf{X} e de \mathbf{Y} , através de uma regressão linear na forma:

$$\mathbf{U} = \mathbf{bT} + \mathbf{e} \quad (2.37)$$

Desta maneira, os escores de \mathbf{Y} (matriz \mathbf{U}) podem ser previstos a partir dos escores de \mathbf{X} (matriz \mathbf{T}) e assim a variável de interesse pode ser prevista por meio dos dados espectrais contidos em \mathbf{X} (Bueno, 2004).

A técnica de PLS possui algumas semelhanças com PCR, como será discutido adiante. Em ambas as técnicas, determinam-se fatores que serão correlacionados com as variáveis \mathbf{Y} . A principal diferença é que a técnica de PCR utiliza apenas as variações de \mathbf{X} para construir os novos fatores (Yeniay e Göktas, 2002). Detalhes a

respeito da implementação do método PLS para predição de variáveis dependentes pode ser encontrado em Abdi (2003), Yenyay e Göktas (2002) e Tobias (1995).

Bueno (2004) comparou os desempenhos das técnicas de PLS e de redes neuronais artificiais para caracterização de petróleo, utilizando a Espectroscopia do NIR. Foram desenvolvidas calibrações para a previsão de duas propriedades essenciais para a caracterização de petróleo: densidade (grau API) e a curva do ponto de ebulição verdadeiro (PEV). A precisão do método foi determinada através de um teste de repetitividade e o desempenho das calibrações foi avaliado por meio de uma validação externa, seguida de um teste estatístico para comparação dos resultados. O melhor resultado foi obtido pela calibração por PLS e a validação, através de um conjunto independente de amostras, forneceu resultados satisfatórios, que se mostraram superiores aos obtidos por um simulador de processo, atualmente em uso na refinaria.

2.4 – Regressão por Componentes Principais (PCR)

2.4.1 - Conceito

A regressão por componentes principais é uma técnica de calibração multivariada em que o número de variáveis do problema é reduzido por intermédio da construção de combinações lineares entre elas, de modo que essas combinações concentrem a maior variância possível dos dados (Gabrys *et al.*, 2009). A idéia fundamental da técnica de PCR é que o modelo deve ser construído ao longo das direções em que as variáveis independentes flutuam com maior amplitude.

O procedimento matemático da técnica de PCR transforma os dados originais em um novo conjunto de variáveis, chamadas componentes principais, que geram um espaço de menor dimensão do que o espaço original e que estão descorrelacionadas umas com as outras e relacionadas às variáveis originais por uma transformação linear ortogonal. Como discutido por Shlens (2009), a técnica de PCR estabelece também uma rotina para reduzir a dimensão de um conjunto de dados, revelando a existência de estruturas simplificadas muitas vezes imersas num espaço de dimensão elevada.

Como já mencionado, as técnicas de regressão por componentes principais e por mínimos quadrados parciais diferem apenas no que se refere à definição das direções usadas para a construção do modelo. A técnica de PCR gera as direções a partir da estrutura da matriz de covariâncias das variáveis de entrada, enquanto a

técnica de PLS gera as direções a partir das covariâncias entre as variáveis dependentes e das variáveis independentes (Gabrys *et al.*, 2009).

2.4.2 – Modelo

Considere as matrizes de dados X e Y , escalonados na forma padrão apresentada na secção anterior (Ge e Song, 2007). O escalonamento dos dados antes da aplicação da técnica de PCR é particularmente importante, uma vez que variáveis medidas com escalas diferentes podem fazer com que uma única variável domine a análise (Martinez, 2004).

A matriz de covariâncias dos dados espectrais pode ser escrita na forma:

$$\mathbf{X}^n \cdot \mathbf{X}^{nT} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{D}^T \quad (2.38)$$

onde \mathbf{X}^n contém os dados escalonados, $\mathbf{\Lambda}$ é uma matriz diagonal que contém os valores característicos $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$ na diagonal principal e \mathbf{D} é a matriz dos vetores característicos v_1, v_2, \dots, v_m , que contém o vetor característico v_i na coluna i da matriz \mathbf{D} (Jolliffe, 2002). Por causa do procedimento de escalonamento adotado, a matriz $\mathbf{X}^n \cdot \mathbf{X}^{nT}$ é a matriz de correlações dos dados espectrais; portanto, as direções v_i são as direções de variação dos dados e os valores característicos são as variâncias calculadas ao longo das direções consideradas. Por isso, é conveniente ordenar as direções principais em ordem decrescente de variabilidade, na forma:

$$\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_m \quad (2.39)$$

de maneira que a direção v_i concentra maior variabilidade que a direção v_j , $j > i$. Como as direções principais são ortonormais (Jolliffe, 2002), ou seja,

$$v_i^T v_j = 0, \quad i \neq j \quad (2.40)$$

$$v_i^T v_i = 1 \quad (2.41)$$

a fração de variabilidade concentrada ao longo da direção i pode ser escrita na forma

$$\varphi_i = \frac{\lambda_i}{\sum_{j=1}^m \lambda_j} \quad (2.42)$$

De acordo com a técnica de PCR, as direções usadas para a construção do modelo $p_1 = v_1, p_2 = v_2, \dots, p_n = v_n$ devem ser aquelas que concentram uma fração p de variabilidade de na forma

$$P = \frac{\sum_{i=1}^n \lambda_i}{\sum_{j=1}^m \lambda_j} \quad (2.43)$$

Portanto, em conformidade com a discussão feita na seção anterior, o modelo pode ser construído na forma

$$Y^c = X^{nT} \cdot P \cdot \alpha \quad (2.44)$$

$$\alpha = (P^T \cdot X^n \cdot V_y^{-1} \cdot X^{nT} \cdot P)^{-1} \cdot (P^T \cdot X^n \cdot V_y^{-1} \cdot Y^e) \quad (2.45)$$

onde P é a matriz que contém na coluna i a direção principal de variação $p_i = v_i$. Como a variabilidade da resposta é normalmente desconsiderada na análise, a estimação de mínimos quadrados resulta em:

$$\alpha = (P^T \cdot X^n \cdot X^{nT} \cdot P)^{-1} \cdot (P^T \cdot X^n \cdot Y^e) \quad (2.46)$$

O primeiro componente principal concentra a maior quantidade de variabilidade das variáveis observadas, o que sugere que o primeiro componente pode estar correlacionado com a maior parte da variabilidade das variáveis observadas (Hatcher, 1994). O segundo componente concentra a maior parte da informação que não foi capturada pelo primeiro componente, o que significa que ele pode estar correlacionado com a maior parte da variabilidade que não foi capturada pelo primeiro componente. Além disso, o segundo componente não está correlacionado com o primeiro componente. De forma similar, cada componente subsequente captura uma quantidade cada vez menor de informação, de maneira que os últimos componentes

capturam variabilidades muito baixas e estão intimamente relacionados ao ruído do processo de medição (Hatcher, 1994).

2.4.3 – Interpretação geométrica

Na transformação proposta pela técnica de PCR, os dados são primeiramente centralizados e posteriormente transformados para eliminar a redundância introduzida pela correlação (variáveis distintas que apresentam a mesma a informação e não são, portanto, independentes). Geometricamente, essa transformação é equivalente a introduzir uma rotação do sistema de coordenadas original, de modo que os dados representados no novo sistema de coordenadas não sejam correlacionados. Simultaneamente, as variâncias das medidas nos novos eixos de coordenadas são maximizadas, sendo que o primeiro eixo corresponde à maior variância, o segundo eixo corresponde à maior variância numa direção ortogonal à primeira, e assim por diante (Levada, 2006).

No caso Gaussiano, as regiões de confiança das variáveis no espaço correspondem a uma hiper-elipsóide (Levada, 2006). Um exemplo bidimensional é apresentado nas Figura 2.12 e 2.13. A operação de translação com a média posiciona o novo eixo de coordenada no centro da hiper-elipse. As direções principais representam as direções ao longo das quais estão posicionados os eixos da hiper-elipse, representados na Figura 2.12 por Φ_1 e Φ_2 . Os comprimentos dos eixos são proporcionais às raízes quadradas dos valores característicos.

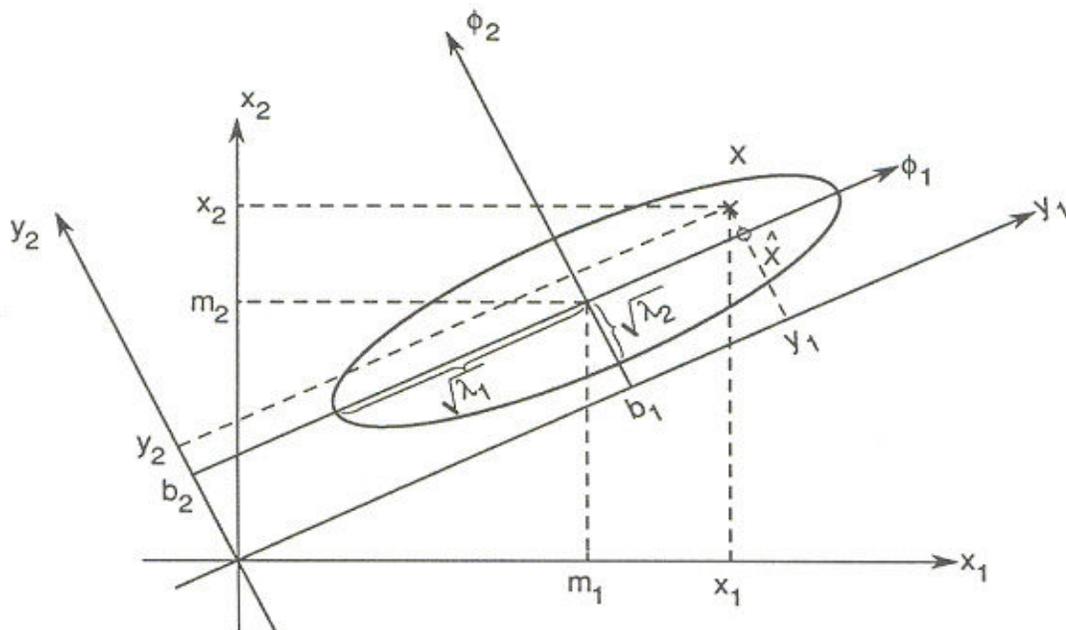


Figura 2.12 – Interpretação geométrica da técnica de PCR

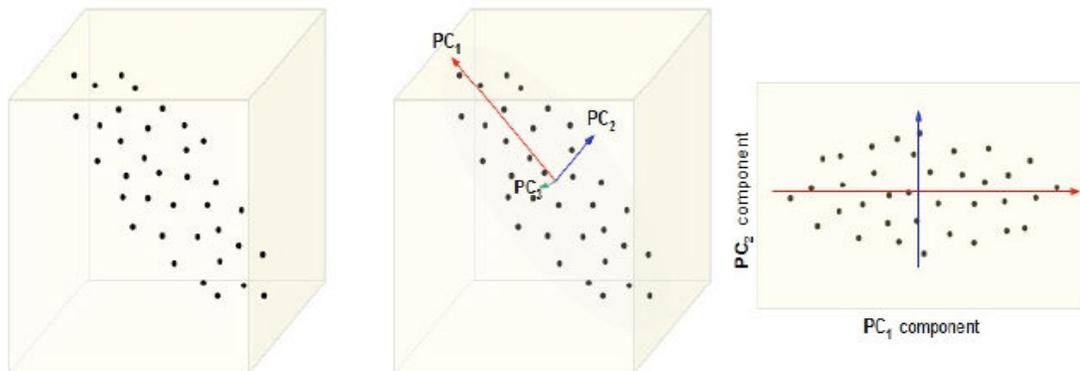


Figura 2.13 – Distribuição geométrica dos dados no espaço – exemplo bidimensional

2.4.4 – Determinação do número de direções principais retidas

Como afirmado anteriormente, espera-se que apenas os primeiros componentes principais contribuam com quantidade significativa de informação para a modelagem do problema. Como discutido por Hatcher (1994), alguns critérios podem ser usados para determinar o número de componentes mantidos no modelo.

O critério de autovalor 1 consiste em reter qualquer componente cujo autovalor seja superior a 1. Este critério se baseia no fato de que, como cada variável contribui com uma unidade de variância para a variância total dos dados, os componentes que possuem valor característico superior a 1 contribuem com mais variância que a média dos dados do conjunto. Embora esse seja um critério muito simples, ele não deve ser usado em problemas com grande número de variáveis porque pode descartar parcela relevante da variabilidade do problema. Além disso, esse critério pode descartar valores característicos com variância 0.999 e reter valores característicos com variância 1.001; ou seja, o critério é pouco preciso e muito arbitrário.

No teste Scree, os valores característicos associados a cada componente são plotados seqüencialmente, procurando-se uma quebra de continuidade na curva formada que separa os maiores valores característicos dos menores valores característicos. O problema principal com esse critério é que muitas vezes podem ser identificadas múltiplas ou nenhuma descontinuidade, tornando a aplicação do critério arbitrária.

O critério certamente mais comum consiste em reter os componentes que contribuem com uma determinada proporção (ou percentagem) de variância total dos dados, como discutido anteriormente. A percentagem de corte deve ser determinada de acordo com o interesse do pesquisador, estando intimamente ligado aos níveis de confiança adotados pelo analista para análise dos dados. Além de preciso, o critério

pode ser interpretado em base estatística, eliminando a arbitrariedade dos critérios analisados anteriormente.

Por fim, vários autores propõem o uso do critério de “interpretabilidade”; que consiste em interpretar o significado dos componentes retidos e verificar se a interpretação faz algum sentido em termos do que se investiga. Algumas regras heurísticas têm sido propostas. Por exemplo, uma solução pode ser considerada pouco satisfatória se um dado componente contiver menos de três variáveis. De forma similar, deve-se verificar se as variáveis que estão correlacionadas em um certo componente compartilham do mesmo significado conceitual ou se parecem estar medindo efeitos diferentes. De maneira geral, se o modelo puder ser interpretado, a modelagem provavelmente será mais robusta.

2.4.5 – Limitações das técnicas de PCR e PLS

As técnicas de PCR e PLS fazem considerações que impõem limitações ao uso dessas técnicas (Hatcher, 1994). Por exemplo, admite-se que as variáveis devem estar relacionadas linearmente, o que nem sempre é adequado. Além disso, admite-se que todas as variáveis medidas seguem a distribuição normal. Considera-se também, de forma geral, que os erros de medição não variam na região de experimentação e que as variáveis independentes não contêm erro. Finalmente a técnica de PCR impõe uma relação entre a variabilidade das variáveis independentes e a influência sobre as variáveis dependentes que não é de forma alguma óbvia.

Diante dessas limitações, a pesquisa na área de métodos multivariados para monitoramento tem se desenvolvido bastante, visando a romper as barreiras teóricas existentes. Uma revisão recente sobre o tema é apresentada por Feital, 2011.

Liu *et al.* (2008) estudaram o problema de monitoramento multivariado, quando as variáveis apresentam comportamento não Gaussiano, e desenvolveram um método baseado nas técnicas de ICA e PCR. Liu *et al.* (2008) consideram que a estrutura dos dados pode ser representada por componentes Gaussianos e não Gaussianos, que são separados com auxílio da técnica de ICA. O método foi aplicado a um processo industrial de liquefação e a uma simulação envolvendo 2000 variáveis, observando-se que o método proposto é mais sensível para detecção de falhas no processo.

Chiang e Colegrove (2007) aplicaram a técnica de PCR para remoção de *outliers*. A técnica escolhida por eles identifica o *outlier* e reduz o efeito adverso que o *outlier* causa sobre a análise estatística multivariada. A técnica foi aplicada no monitoramento da produção de quatro produtos da família da resina epóxi sólida da empresa Dow Química. Alguns dos benefícios obtidos nos mais de 2800 lotes

produzidos foram a identificação imediata de falhas na produção e na matéria prima, com alarme imediato para os operadores quando lotes produzidos esta fora do padrão considerado normal.

Wentzell *et al.* (1997) descreveram um método de PCR por máxima verossimilhança (MLPCR), cujo algoritmo se baseia em um método de regressão iterativa. No MLPCR os erros das variáveis são considerados na estimação dos parâmetros do modelo, admitindo que exista um modelo verdadeiro de dimensão p para os dados, que os desvios das medidas são aleatórios e que esses erros aleatórios são normalmente distribuídos em torno das medidas verdadeiras, com desvios padrões e estrutura de covariância conhecidos, embora na prática apenas estimativas desses valores estejam disponíveis. No algoritmo proposto, a técnica de PCR é inicialmente implementada, admitindo-se que os erros são constantes e correlacionados (ou seja, $\mathbf{V}_y = \mathbf{I}$). Os resultados obtidos são então utilizados para estimar os erros na forma

$$E_y = Y^e - X^T.P.\alpha \quad (2.46)$$

$$E_x = (\mathbf{I} - P^T.I).X^n \quad (2.47)$$

que podem então ser usados para estimar as variâncias experimentais \mathbf{V}_y e \mathbf{V}_x , usadas para uma nova iteração do algoritmo.

Na prática, a estimação dos erros experimentais a partir dos dados do modelo pode ser complexa. Santos *et al.* (2005) mostraram que a estimação conjunta de variâncias experimentais e parâmetros do modelo resulta com freqüência em matrizes mal condicionadas, não inversíveis e sem significado estatístico. Para reduzir o risco de problemas numéricos indesejados, as matrizes de covariâncias estimadas com o modelo são somadas a uma matriz diagonal positiva definida por Wentzell *et al.* (1997). Nessas condições, os algoritmos desenvolvidos foram aplicados em sete conjuntos de dados, demonstrando que os desempenhos dos modelos por MLPCR foram superiores aos dos modelos por PCR em casos contendo erros não uniformes e correlacionados. Wentzell *et al.* (1997) destacaram, no entanto, que um método de modelagem que inclui algum conhecimento sobre os erros de medida, ainda que incompletos, é melhor do que os métodos que não levam em consideração a informação do erro.

Wentzell *et al.* (1999) introduziram posteriormente duas simplificações do modelo para lidar com duas dificuldades encontradas: não ser capaz de lidar com

matrizes de covariâncias singulares e exigência por elevada demanda computacional. Wentzell *et al.* (1999) consideraram então que a matriz de covariâncias era a mesma para cada espectro, o que é razoável em casos em que os erros de medida do espectro são independentes da magnitude do sinal. O modelo simplificado foi aplicado a um conjunto de dados simulados e a um conjunto de dados experimentais de uma mistura de três componentes. Wentzell *et al.* (1999) puderam observar novamente que uma melhora significativa do modelo pode ser obtida quando se aplica MLPCR ao invés de PCR, indicando o importante potencial da inclusão dessa informação.

Shah e Narasimhan (2007) desenvolveram um algoritmo iterativo para identificação simultaneamente do modelo e dos erros, utilizando a técnica de PCR por Máxima Verossimilhança; ou seja, a matriz de covariâncias dos erros é estimada junto com o modelo com o mesmo conjunto de dados. O algoritmo foi desenvolvido para o caso em que os erros de medida nas diferentes variáveis não são iguais e estão correlacionados. O algoritmo proposto foi aplicado a dois casos: um problema de escoamento simples e um problema de uma rede de medição de vapor em uma planta de síntese de metanol. Os resultados obtidos foram satisfatórios, gerando estimativas precisas tanto para o modelo quanto para a matriz de covariância do erro. No entanto, como já observado, Santos *et al.* (2005) mostraram que a estimação conjunta de erros e parâmetros do modelo pode resultar em sérios problemas numéricos e de interpretação estatística.

2.5 – A Técnica de PCR por máxima verossimilhança

A primeira etapa da técnica de PCR consiste em determinar a direção de máxima variabilidade das variáveis independentes. Esse problema pode ser posto no contexto de um problema de otimização na forma:

$$\min F = \sum_{i=1}^n \left(X_i - (X_i^T \cdot P) \right)^T \cdot \left(X_i - (X_i^T \cdot P) \right) \quad (2.48)$$

Contudo, esse problema negligencia o fato de que as medições de X_i também contêm erros. Portanto, o problema de determinação da direção p no contexto de máxima verossimilhança admitindo-se variação normal do ruído, deveria ter a forma:

$$\min F = \sum_{i=1}^n \left(X_i - (X_i^T \cdot P) \right)^T \cdot V_{x_i}^{-1} \cdot \left(X_i - (X_i^T \cdot P) \right) \quad (2.49)$$

que depende da matriz de covariâncias da medida X_i . As soluções das equações (2.48) e (2.49) não são necessariamente iguais, sendo que a solução da equação (2.49) é a direção que maximiza o conteúdo de informação no espaço espectral de medidas X_i . \mathbf{V}_{x_i} deveria representar os erros experimentais reais das medidas espectrais. O problema, no entanto, é que a matriz \mathbf{V}_{x_i} pode ser singular (e, portanto, não inversível). Além disso, \mathbf{V}_{x_i} pode depender das condições de medição e ser muito mal estimada a partir dos erros de modelagem, como observado por Santos *et al.* (2005). A análise isenta do problema de componentes principais na presença de erros de medição ainda precisa ser feita na literatura.

2.6 – Comentários finais

Pode-se observar nesta breve revisão teórica que a técnica de PCR convencional é uma técnica limitada, cuja aplicação eficiente depende da validade de um conjunto amplo de hipóteses. Pode-se observar também que a espectroscopia do NIR é uma ferramenta muito poderosa, encontrando inúmeras aplicações em diversas áreas. No entanto, não existe ainda na literatura nenhum registro com um estudo estatístico profundo do uso desta técnica. Por isso, o presente trabalho pretende estudar e documentar como variações das condições de medição influenciam a estatística do NIR e, para isso, desenvolver um método de PCR Heterocedástico, que leve em consideração a informação do erro de medição na construção do modelo de calibração.

CAPÍTULO III

- Descrição dos materiais e da metodologia experimental -

3.1) Introdução

Neste capítulo são apresentados os procedimentos e metodologias experimentais utilizados em cada etapa do estudo realizado para obtenção dos dados espectrais para análise estatística do NIR.

3.2) Unidade experimental

A unidade experimental ilustrada na Figura 3.1 foi utilizada para o desenvolvimento da etapa experimental deste trabalho, com a finalidade de obter os dados necessários para as etapas de análise estatística e modelagem.

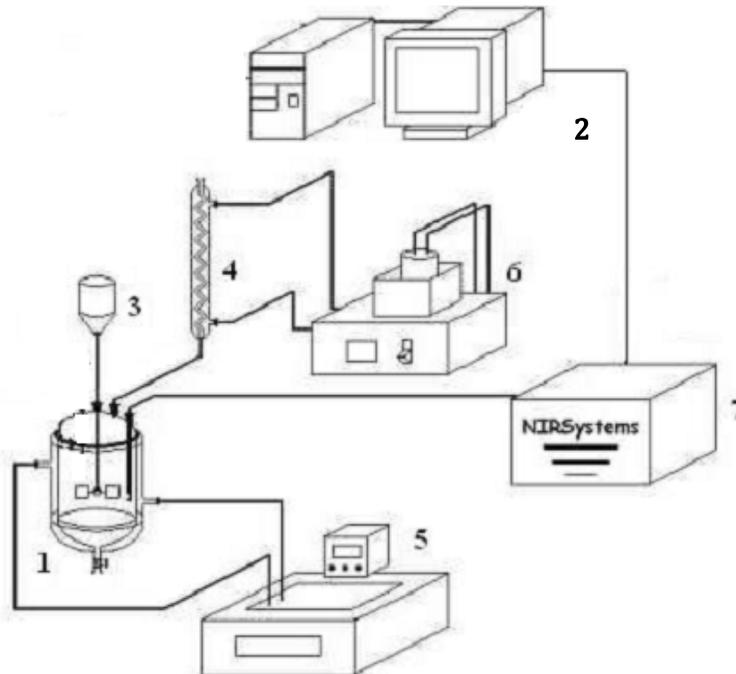


Figura 3.1 – Esquema da unidade experimental

Os principais componentes da unidade experimental apresentados na Figura 3.1 estão descritos a seguir:

1. Tanque de borossilicato encamisado com capacidade de 1,0 L, usado como vaso de preparação do meio analisado. O vaso possui tampa de aço inox com orifícios para retirada de amostras e introdução de outros componentes, como agitador, sonda, termopar e condensador de refluxo. A tampa é presa ao reator por um anel de aço e a vedação entre a tampa e o reator é feita por um anel de borracha.
2. Microcomputador equipado com placa para aquisição de dados modelo IPC-DAS PCI-1002H High Gain 16-Ch Analog Input Data Acquisition Board Borneira (Screw-terminal) DB-1825, usado para controlar a temperatura.
3. Agitador mecânico IKA com selo magnético BüchiGlasuster, bmd 075, drive 075, Alemanha, capaz de operar na faixa de 90 a 6300 rpm, equipado com impelidor de seis pás, usado para promover agitação do meio reacional. O impelidor está mostrado na Figura 3.2.
4. Condensador de refluxo do tipo espiral.
5. Banho de aquecimento/resfriamento (Haake Phoenix, modelo 2 C35P, EUA) conectado à camisa do reator, com controle de temperatura e bomba de recirculação. O banho foi usado para manter a temperatura do meio reacional sob controle.
6. Banho termostático (Nova Ética, modelo 521/2D, Brasil) com controle de temperatura e bomba de recirculação. Foi usado para o resfriamento do condensador de refluxo tipo espiral, evitando a perda de reagente por evaporação durante o experimento. O fluido refrigerante é constituído por uma mistura 1:1 (v/v) de água e etileno glicol.
7. Espectrofotômetro de NIRS-6500 (NIRSystems, Inc. Silver Spring, MD, USA) em linha e *in situ*, utilizado para coletar espectros na região do infravermelho próximo por meio de uma sonda de transfectância. A Figura 3.3 mostra a sonda utilizada para a medição. O caminho óptico utilizado foi de 3.4 mm e mantido constante em todas as análises.



Figura 3.2 – Impelidor de 6 pás utilizado na agitação do meio reacional

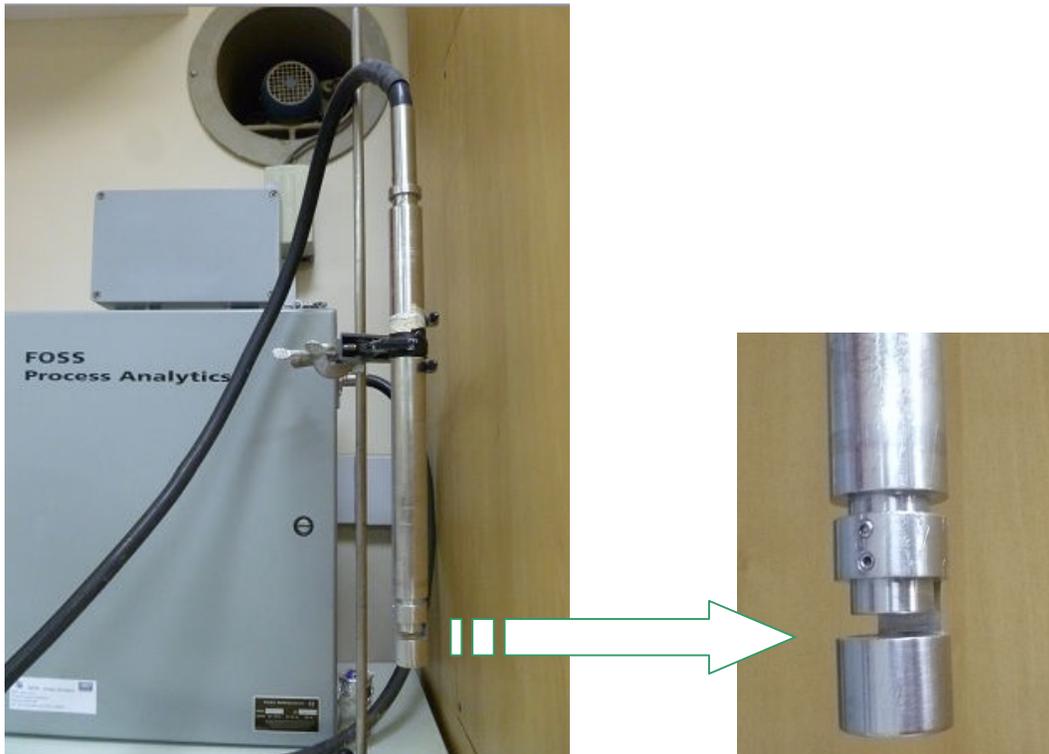


Figura 3.3 – Sonda de NIR utilizada na medição dos dados espectrais

3.3) Procedimento experimental

O procedimento experimental consistiu de duas etapas fundamentais, que estão descritas em detalhe ao longo das próximas seções.

3.3.1) 1ª Etapa: Análise dos erros

O objetivo fundamental da primeira etapa foi analisar como os dados de NIR se comportam diante de variações das condições de medição: velocidade de agitação, temperatura e concentração. Essas variáveis foram manipuladas com o objetivo de observar se os erros de medição dependem das condições de operação. Essas variáveis foram escolhidas porque são frequentemente perturbadas em experimentos reais de polimerização.

Foram realizadas análises de NIR com o solvente puro 1,2,4 – Triclorobenzeno (TCB) e para uma suspensão de polímero (TCB e Polipropileno). Foram variadas a temperatura e a velocidade de agitação do meio para diferentes concentrações de polímero. Os materiais utilizados foram um polipropileno na forma de pó gentilmente cedido por Aline Faria, com massa molar média igual a 982000 Da e diâmetro de partícula médio de 365 μm , ilustrado na Figura 3.4, e o solvente TCB grau HPLC fornecido pela TEDIA Brasil (CAS 120-62-1), que possui ponto de fusão em torno de 17°C e ponto de ebulição em torno de 213°C. O TCB é um solvente normalmente utilizado para conduzir análises de poliolefinas e de polipropileno em particular.

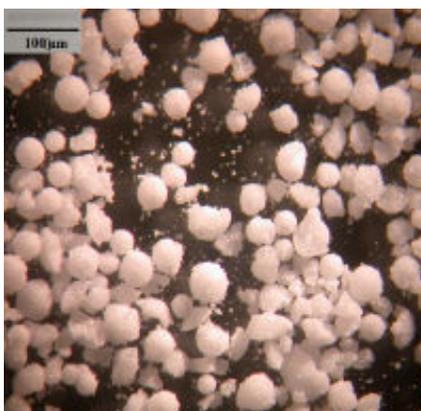


Figura 3.4 – Micrografia do polipropileno utilizado na suspensão (Lima, 2010)

O procedimento experimental da primeira etapa consistia inicialmente em adicionar 400 mL de TCB ao reator de 1L tipo tanque agitado. Após a estabilização das condições de operação, eram medidos 8 espectros de NIR (réplicas). Como

apresentado posteriormente, o número de fontes de variabilidade é pequeno e pode ser capturado em poucas réplicas. Os espectros de infravermelho foram coletados em intervalos regulares de 2 minutos, utilizando o espectrofotômetro em linha e *in situ* NIRS-6500 (NIRSystems, Inc. Silver Spring, MD, USA), operando no modo transfectância na região espectral de 400 a 2500nm. As aquisições de dados foram efetuadas com auxílio do software Vision®, fornecido pelo fabricante do instrumento.

Seguindo esta metodologia, três diferentes conjuntos de análises foram realizados. No primeiro conjunto, foi feita a variação de temperatura com o solvente puro. A temperatura do meio foi elevada de 30 a 100°C em intervalos regulares de 10°C. A cada temperatura foram medidos 8 espectros de NIR, totalizando 64 espectros. É importante ressaltar que cada espectro foi armazenado como a média de 32 medidas independentes.

No segundo conjunto, foram feitas variações da temperatura e da velocidade de agitação com o solvente puro. Realizaram-se medidas nas temperaturas de 30, 60 e 90°C e nas velocidades de agitação de 250, 350 e 450 rpm. Em cada condição (T,w) foram medidos 8 espectros (réplicas). Dessa maneira, foram obtidos 72 espectros de NIR, para diferentes temperaturas e velocidades de agitação. É importante ressaltar que cada espectro foi armazenado como a média de 32 medidas independentes.

No terceiro conjunto, foram feitas variações de temperatura e de velocidade de agitação para uma suspensão de polipropileno em TCB contendo 2.00 g de PP em 400 mL de TCB, pesadas em balança analítica (BEL Equipamentos Analíticos LTDA, São Paulo, Brasil) com quatro casas decimais. Realizaram-se medidas nas temperaturas de 30, 60 e 90°C e nas velocidades de agitação de 250, 350 e 450 rpm. Em cada condição (T,w) foram medidos 8 espectros (réplicas). Dessa maneira, foram obtidos 72 espectros de NIR, para diferentes temperaturas e velocidades de agitação. Como no caso anterior, cada espectro foi armazenado como a média de 32 medidas independentes

É importante observar que as dimensões dos equipamentos, o solvente, as temperaturas, as velocidades de agitação e o polímero utilizado não limitam o escopo do trabalho. O reator de 1L foi escolhido para permitir o uso de pequenas quantidades de material. A escolha do solvente se deve ao fato de que TCB é um dos solventes mais utilizados para caracterização de poliolefinas. As velocidades de agitação e as temperaturas foram escolhidas para cobrir uma faixa de interesse experimental relacionada à análise de poliolefinas. De forma similar, a concentração de polímero na suspensão é compatível com os procedimentos analíticos usuais, para caracterização de tamanhos de partícula.

3.3.2) 2ª Etapa: Calibração do modelo

O objetivo principal da segunda etapa do trabalho foi realizar a calibração de um modelo de análise de concentração utilizando as técnicas de CLS, de PCR Homocedástico, de PCR Heterocedástico (variâncias diferentes) e de PLS. As técnicas foram aplicadas a um problema simples, que consiste em analisar, com auxílio de análises de NIR, misturas de xileno e tolueno a diferentes concentrações e a diferentes temperaturas e velocidades de agitação do meio. Os reagentes utilizados foram xileno PA e tolueno PA fornecidos pela Tedia Brasil. A escolha dos solventes foi devida ao fato de serem miscíveis em toda a faixa de concentração e por serem solventes de baixo custo. Além disso, o xileno e o tolueno apresentam espectros de NIR muito semelhantes, tornando o processo de calibração mais difícil e interessante para comparação de diferentes métodos numéricos de calibração. Qualquer outro par de solventes miscíveis poderia ser utilizado para o estudo proposto. A Figura 3.5 representa a unidade experimental da Figura 3.1 mas na forma real do ambiente experimental com o tanque, o condensador, o agitador, a sonda e o banho de aquecimento conectado à camisa de aquecimento do tanque.



Figura 3.5 – Ambiente experimental

Os procedimentos utilizados foram similares aos descritos anteriormente e consistiu em fazer misturas de xileno e tolueno com concentrações que variaram de

0% a 100%, com intervalos regulares de 10%. Para cada solução, foram obtidos dados espectrais de NIR a diferentes condições de temperatura e velocidade de agitação. Foram analisadas as temperaturas de 30, 60 e 90°C e as velocidades de agitação de 250, 350 e 450 rpm, por cobrirem faixas de condições experimentais reais para a condução de análises de poliolefinas. Para cada par de condições de operação (T,w) foram medidas 10 réplicas.

A mistura de xileno e tolueno na concentração especificada era inicialmente adicionada ao reator de 1L. Após a estabilização das condições de experimentação, espectros de NIR foram medidos nas temperaturas de 30, 60 e 90°C e nas velocidades de agitação de 250, 350 e 450 rpm. Para cada par de condições (T,w), o meio era estabilizado por 5 minutos e os espectros de NIR eram coletados em intervalos regulares de 2 minutos, utilizando para isto o espectrofotômetro em linha e *in situ* NIRS-6500 (NIRSystems, Inc. Silver Spring, MD, USA), operando no modo refletância na região espectral de 400 a 2500nm. As aquisições de dados foram efetuadas através do software Vision®, fornecido pelo fabricante do instrumento. Como nos casos anteriores, cada espectro foi armazenado como a média de 30 medidas independentes.

É importante observar uma vez mais que as dimensões dos equipamentos, os solventes, as temperaturas e as velocidades de agitação utilizadas não limitam o escopo do trabalho. O objetivo fundamental era o de ilustrar como os erros de medição afetam o processo de calibração.

Os dados obtidos foram armazenados e utilizados para conduzir diversos tipos de análises. Foi feita uma análise global, em que todos os dados foram colocados e analisados simultaneamente (11 concentrações, 9 condições para cada concentração e 10 réplicas para cada condição, totalizando 990 espectros). Foi feita também uma análise do efeito da variação da temperatura, em que os dados obtidos nas temperaturas de 30, 60 e 90°C foram separados e modelados independentemente. De forma similar, foi feita a análise da variação da velocidade de agitação a 250, 350 e 450 rpm separadamente. Por fim, foi feita a análise independente para cada par de condições de operação (T,w) do problema, totalizando 110 espectros para cada par de condições (T,w).

CAPÍTULO IV

- Análise dos Erros -

4.1 – Análise de Erros para o sistema TCB puro e TCB/PP

A Figura 4.1 mostra os espectros de NIR obtidos para as análises realizadas com o solvente TCB puro a diferentes temperaturas sem agitação, na faixa de 30 a 100 °C. Observa-se que os dados são bastante reproduzíveis, apresentando absorções nas regiões de NIR principalmente em aproximadamente 870nm, 1130 nm, 1680 nm relativos, respectivamente, ao terceiro sobretom, segundo sobretom e primeiro sobretom do estiramento C-H. A região entre 2100 nm e 2300 nm é uma região de muito ruído, na qual se observam combinações de estiramento C-H e estiramento do anel benzênico (Weyer, 2002 and AIST:RIO-DB, SDBS).

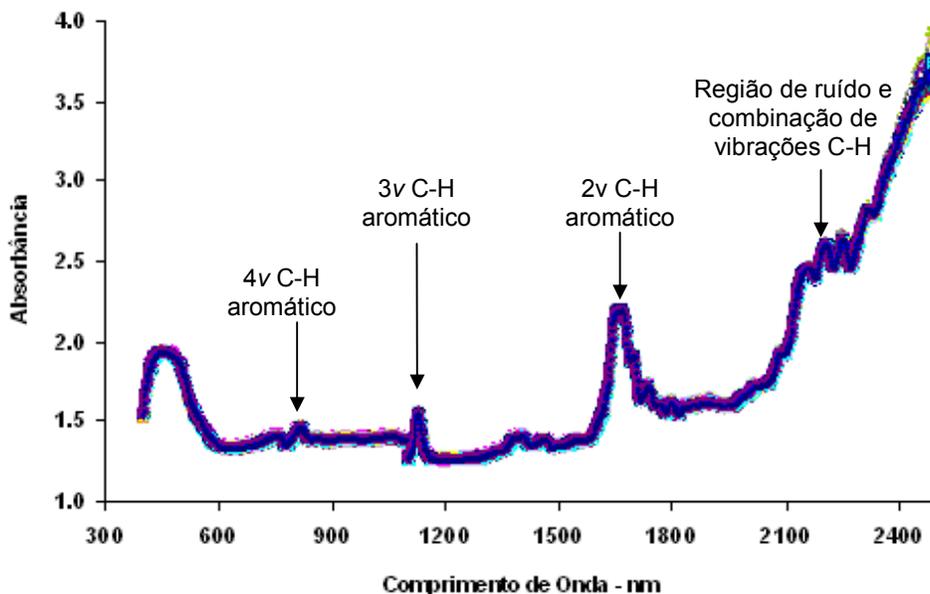


Figura 4.1 - Espectros de NIR para o TCB puro com variação de temperatura (30 °C a 100 °C) sem agitação

A Figura 4.2 mostra os espectros de NIR obtidos com solvente puro, quando a temperatura e a velocidade de agitação variam respectivamente nas faixas de 30 °C a

90 °C e 250 a 450 rpm. Observa-se que os dados são reprodutíveis, embora haja aumento aparente do nível do ruído nessa condição.

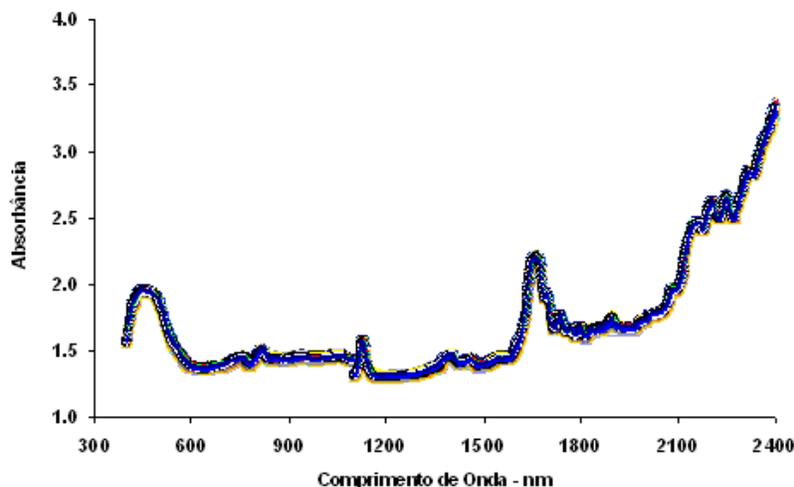


Figura 4.2 - Espectros de NIR para o TCB com variação de temperatura (30 °C a 90 °C) e de velocidade de agitação (250 a 450 rpm).

As Figuras 4.3 e 4.4 mostram separadamente os espectros de NIR obtidos para a temperatura de 30°C e para velocidade de agitação de 350 rpm, evidenciando os efeitos individuais da variação da velocidade de agitação e da temperatura, respectivamente. Observam-se comportamentos similares aos observados anteriormente, com boa reprodutibilidade das medidas espectrais. As Figuras 4.1 a 4.4 mostram que os espectros do solvente puro são estáveis e pouco sensíveis às mudanças das condições de operação.

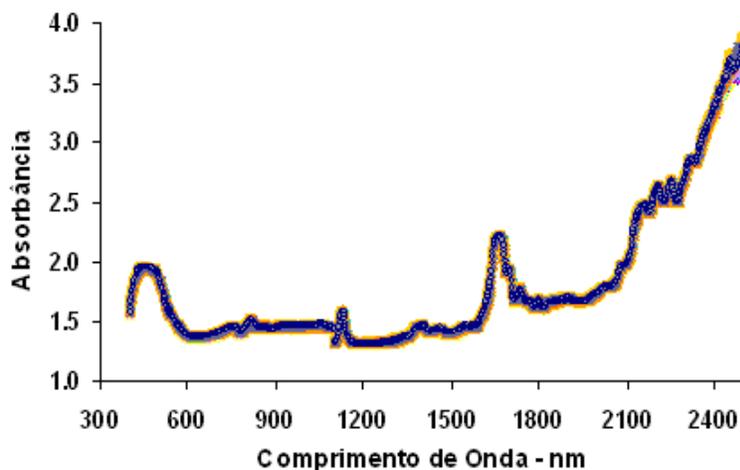


Figura 4.3 - Espectros de NIR para o TCB com variação de velocidade de agitação (250 a 450 rpm) a T= 30°C

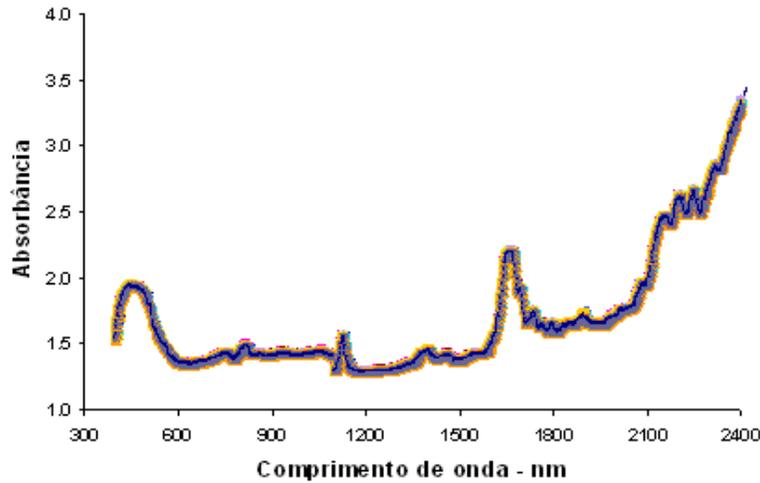


Figura 4.4 - Espectros de NIR para o TCB com variação da temperatura (30 a 90 °C) a $w = 350$ rpm

As Figuras 4.5 a 4.7 mostram os espectros de NIR das suspensões de PP em TCB em condições similares de medição. Observa-se claramente nessas figuras o aumento da variabilidade de medição quando o sólido está disperso no meio contínuo. A Figura 4.5 mostra, em particular, que a variabilidade parece depender da região espectral considerada. Portanto, parece claro que a variabilidade da medida depende das condições de medição e da faixa espectral considerada.

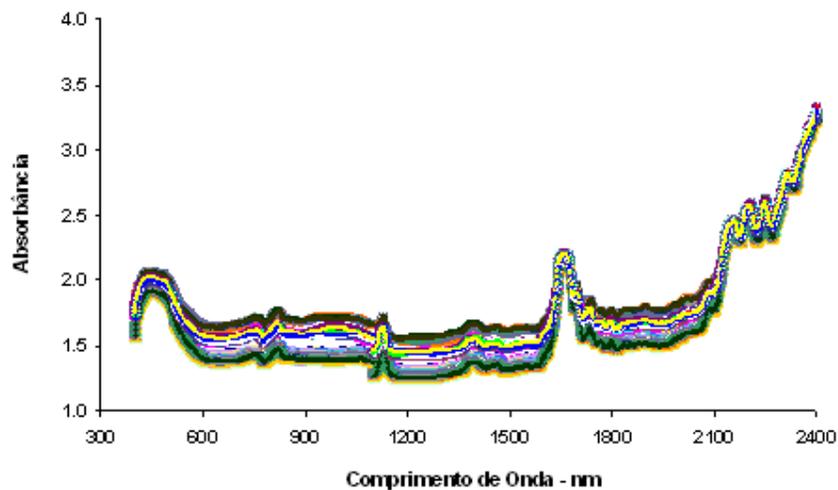


Figura 4.5 - Espectros de NIR para uma suspensão de TCB/PP (400 mL/2g) para diferentes temperaturas (30 a 90 °C) e velocidades de agitação (250 a 450 rpm).

Os espectros da suspensão TCB/PP são qualitativamente similares aos espectros de TCB puro. Isso se deve ao fato de que a presença do sólido não afeta muito a absorção de luz, embora modifique a fração de luz espalhada (Santos *et al.*, 2005). Aparentemente, a Figura 4.6 indica que a velocidade de agitação exerce maior influência sobre o espalhamento das medidas que a temperatura de operação, quando é comparada à Figura 4.7. Isso está provavelmente ligado ao fato da velocidade de agitação alterar as características de suspensão. As setas nas Figuras 4.6 e 4.7 indicam, respectivamente, sentido do aumento da velocidade de agitação e do aumento da temperatura.

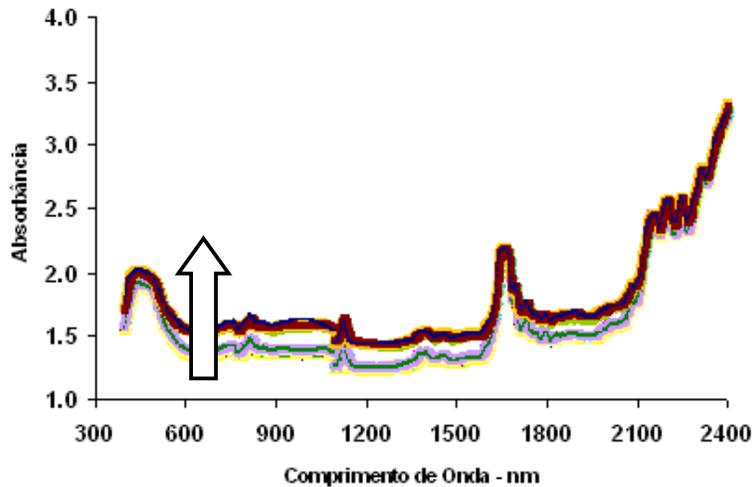


Figura 4.6 - Espectros de NIR para uma suspensão de TCB/PP (400 mL/2g) para diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) a T = 90°C

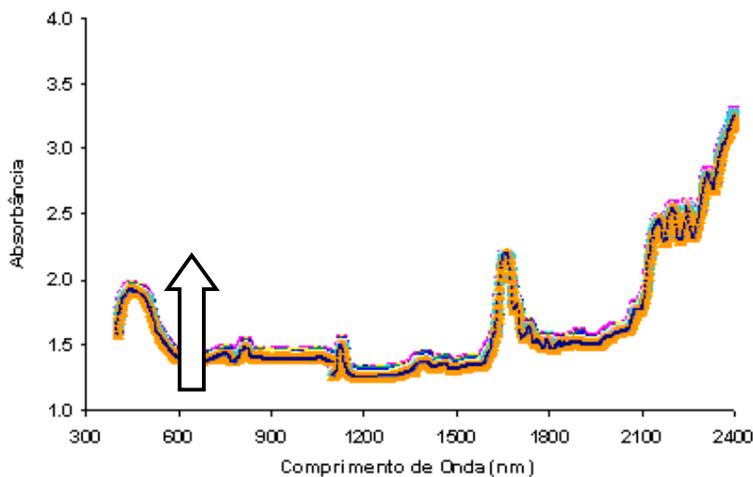


Figura 4.7 - Espectros de NIR para uma suspensão de TCB/PP (400 mL/2g) para diferentes temperaturas (30 a 90 °C) a w = 350 rpm.

Baseado nos resultados anteriores, foram construídos os espectros de variância das medidas disponíveis, mostrados nas Figuras 4.8 a 4.20. Nessas Figuras, mostra-se em cada comprimento de onda qual é a variância da medida espectral na condição particular analisada.

A Figura 4.8 mostra que as variâncias espectrais variam com a temperatura, sendo aparentemente maiores na faixa de 70 a 90°C, quando o solvente puro é avaliado. Além disso, as variâncias são bastante menores nas proximidades do pico situado ao redor de 1700 nm. Por outro lado, as variâncias aumentam muito para comprimentos de onda superiores a 2100 nm, refletindo o aumento do ruído nas regiões espectrais mais extremas. Isso parece indicar que essas regiões não são apropriadas para fins de calibração. A temperatura pode afetar as medidas espectrais porque altera a energia rotacional das moléculas e as propriedades do meio, como a densidade e a viscosidade.

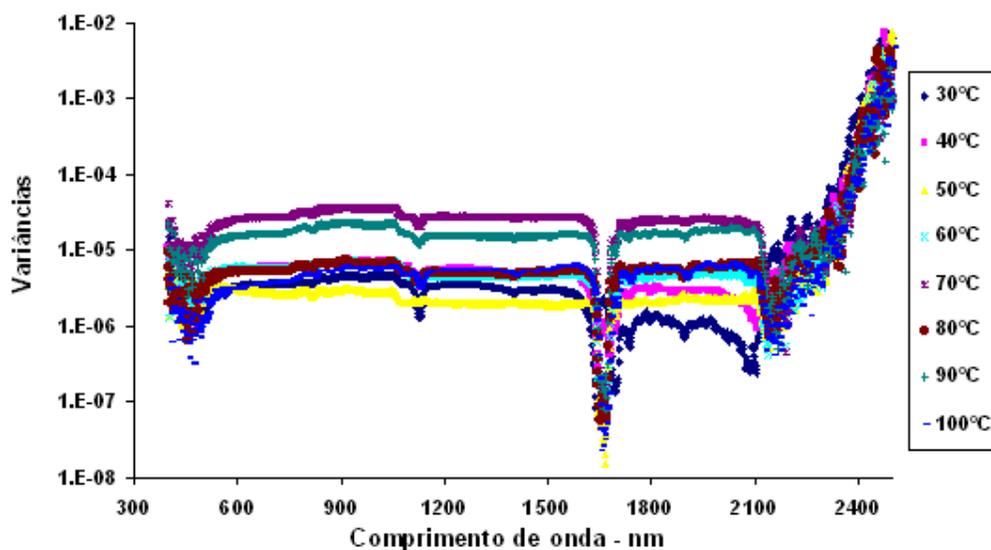


Figura 4.8 – Variâncias de absorvância do TCB puro a diferentes temperaturas

As Figuras 4.9 a 4.11 mostram o comportamento da variância com a temperatura a diferentes comprimentos de onda, 810, 1120 e 1980 nm, escolhidos aleatoriamente, para ilustrar como a variância varia com a temperatura. Pode-se observar para que as variâncias aumentam com a temperatura, mostrando que existe um comportamento sistemático da variância com a temperatura.

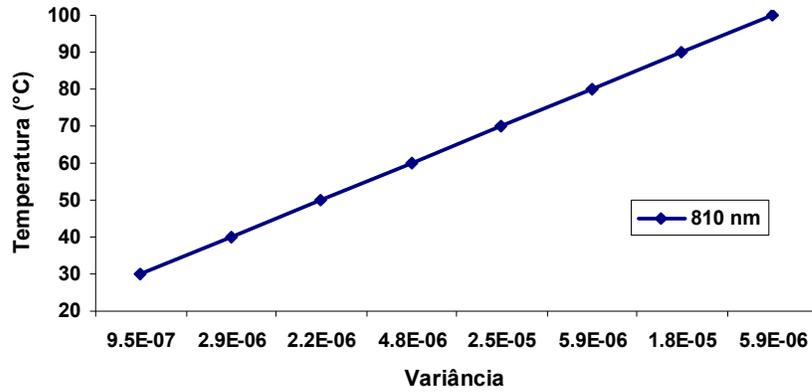


Figura 4.9 – Comportamento das variâncias do TCB puro a diferentes temperaturas no comprimento de onda de 810 nm

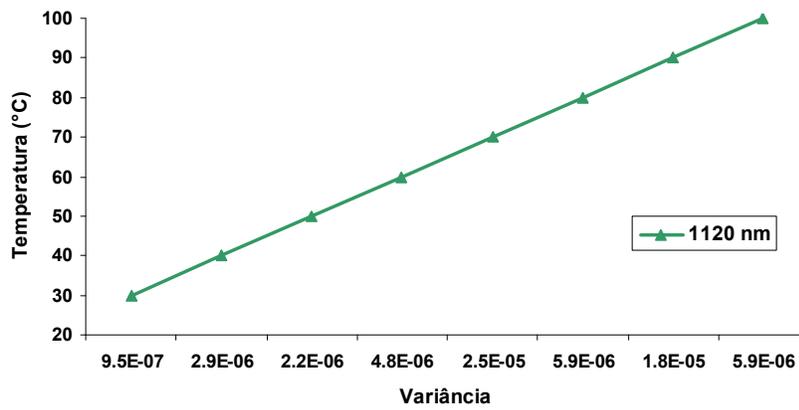


Figura 4.10 – Comportamento das variâncias do TCB puro a diferentes temperaturas no comprimento de onda de 1120 nm

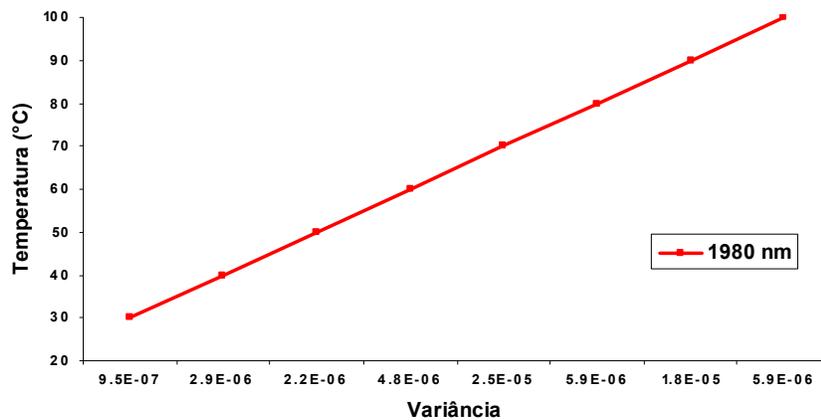


Figura 4.11 – Comportamento das variâncias do TCB puro a diferentes temperaturas no comprimento de onda de 1980 nm

As Figuras 4.12 a 4.14 mostram o efeito da velocidade de agitação sobre a variabilidade das medidas espectrais a diferentes temperaturas. Parece claro que o aumento da velocidade de agitação prejudica a reprodutibilidade das medidas espectrais, possivelmente por causa da inevitável trepidação do sistema e possível formação de bolhas de ar. O aumento da temperatura reduz as diferenças observadas, porque também aumenta a variabilidade das medidas, como mostrado na Figura 4.8.

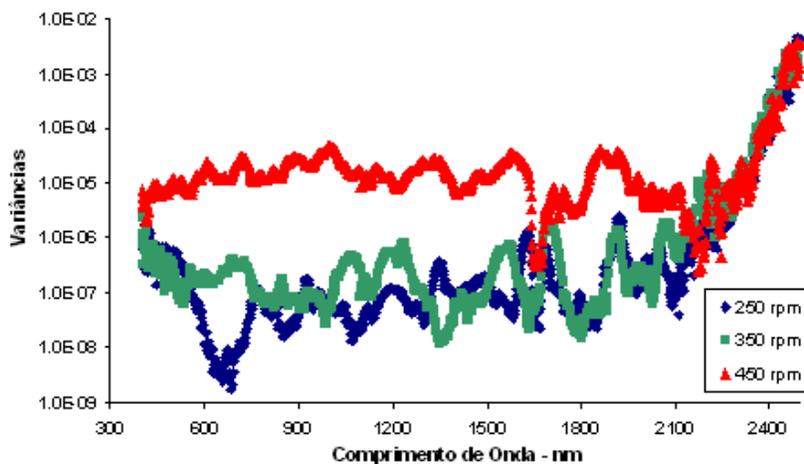


Figura 4.12 – Variâncias de absorvância do TCB puro a T = 30°C e diferentes velocidades de agitação

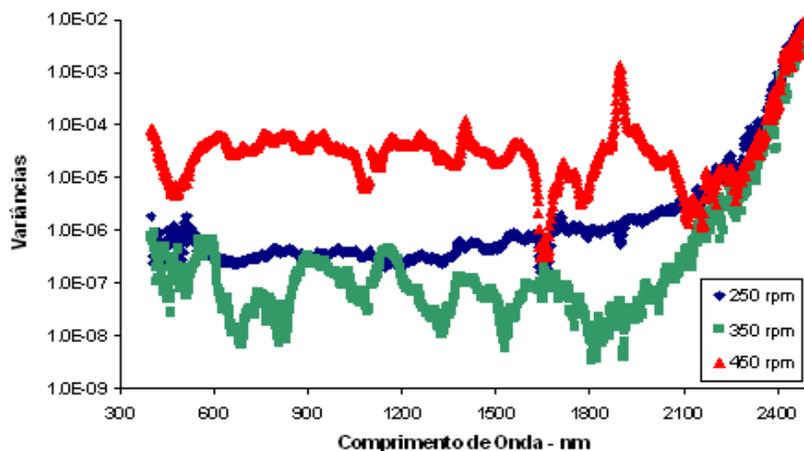


Figura 4.13 – Variâncias de absorvância do TCB puro a T = 60°C e diferentes velocidades de agitação

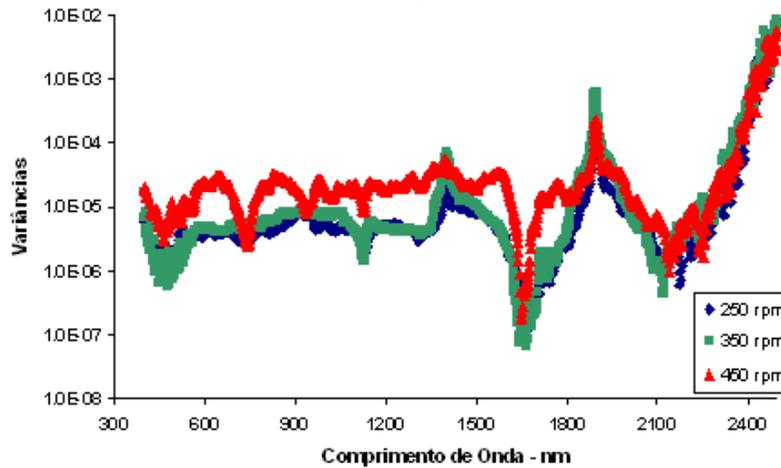


Figura 4.14 – Variâncias de absorvância do TCB puro a T = 90°C e diferentes velocidades de agitação

As Figuras 4.15 a 4.17 ilustram o efeito da temperatura sobre as medidas espectrais, ficando claro que o ruído aumenta com o aumento da temperatura, possivelmente por causa de menor viscosidade do meio e formação de bolhas. Além disso, o aumento da temperatura torna o controle de temperatura do meio mais difícil. Essas figuras mostram ainda que os erros variam muito com a região espectral, particularmente nas extremidades da janela de operação. O aumento da velocidade de agitação torna os espectros de variância mais similares, por causa do aumento dos erros de medição.

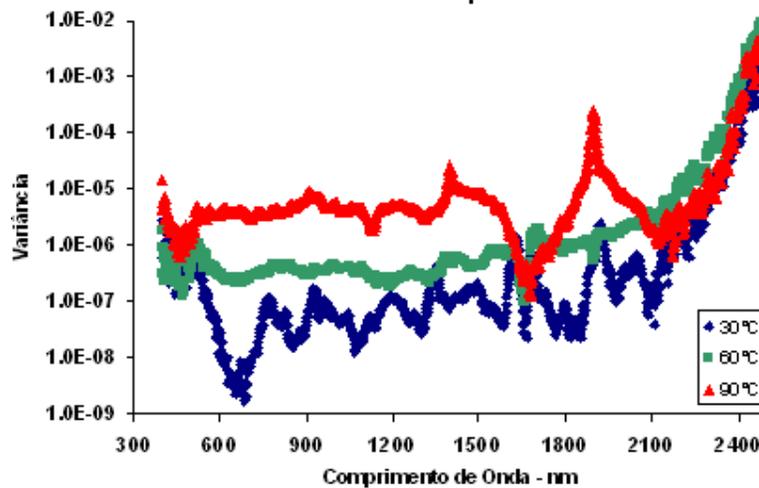


Figura 4.15 – Variâncias de absorvância do TCB puro a 250 rpm e diferentes temperaturas.

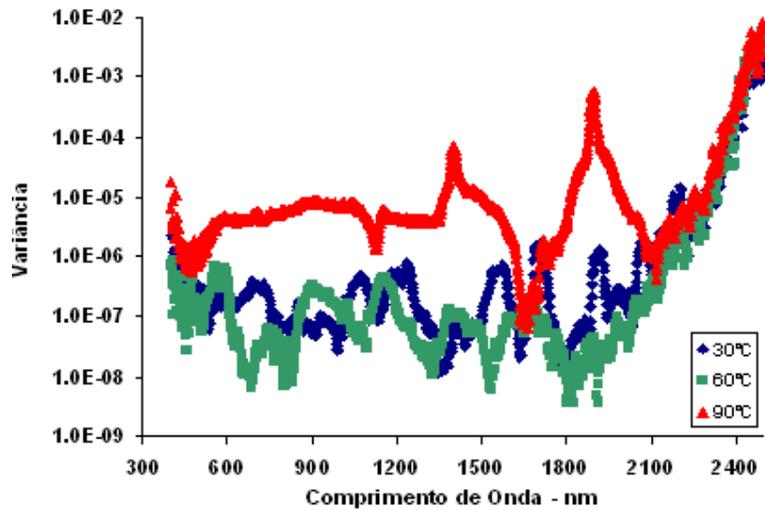


Figura 4.16 – Variâncias de absorvância do TCB puro a 350 rpm e diferentes temperaturas.

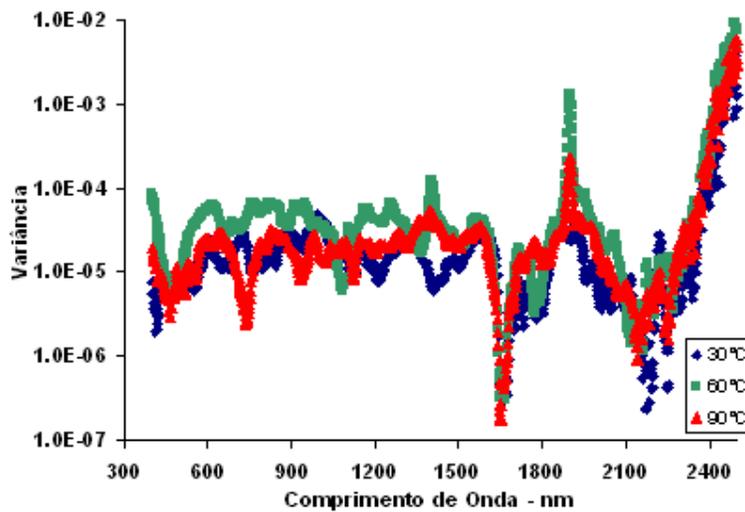


Figura 4.17 – Variâncias de absorvância do TCB puro a 450 rpm e diferentes temperaturas.

As Figuras 4.18 a 4.23 mostram os efeitos da velocidade de agitação e das temperaturas sobre as variâncias das medidas espectrais nas suspensões de TCB/PP. Observa-se que, apesar das variâncias aumentarem bastante na presença do sólido, efeitos similares aos já observados anteriormente podem ser uma vez mais identificados, como o aumento pronunciado de variabilidade a altas velocidades de agitação e temperatura e para maiores comprimentos de onda.

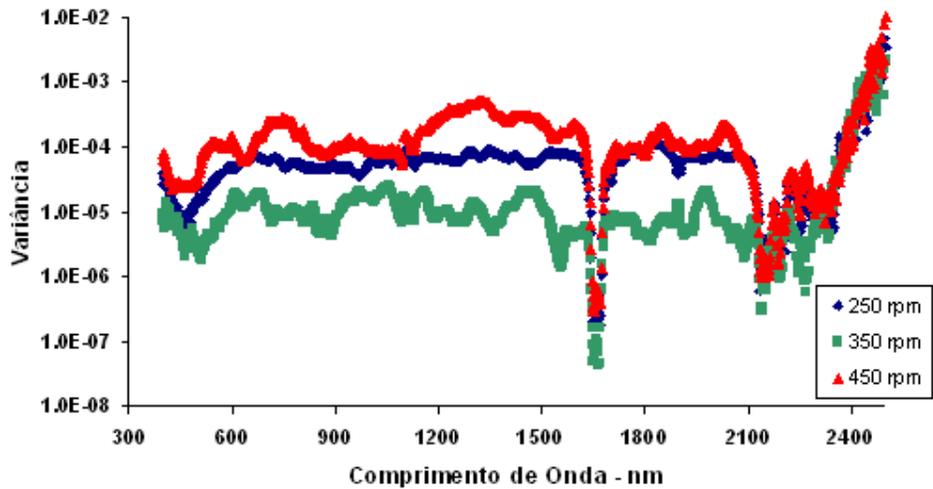


Figura 4.18 – Variâncias de absorvância da suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a T=30°C e diferentes velocidades de agitação

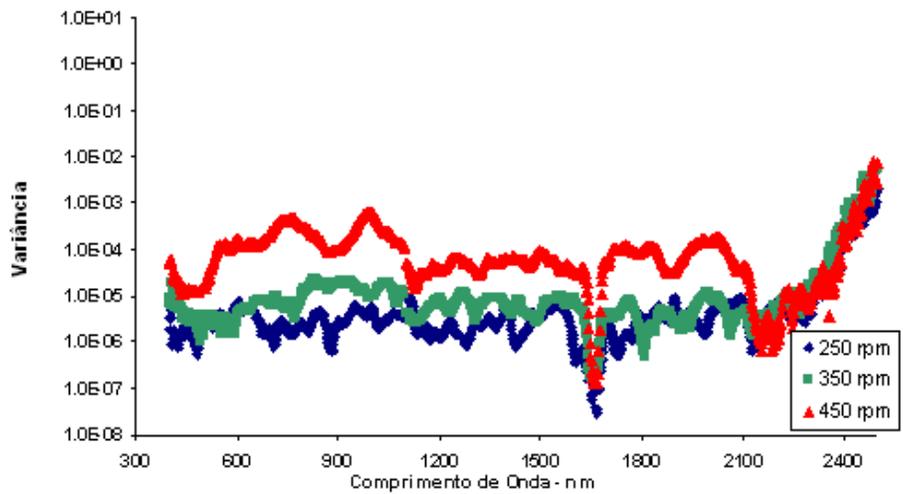


Figura 4.19 – Variâncias de absorvância da suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a T=60°C e diferentes velocidades de agitação

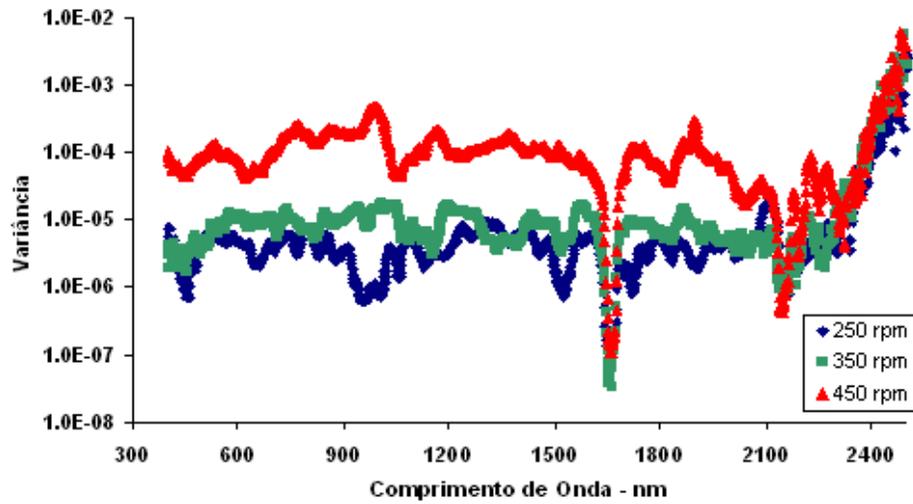


Figura 4.20 – Variâncias de absorbância da suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a T=90°C e diferentes velocidades de agitação

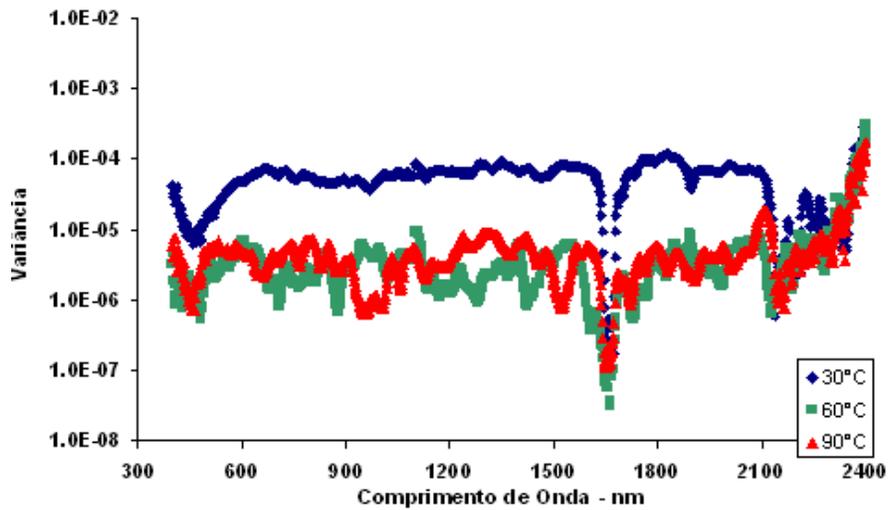


Figura 4.21 – Variâncias de absorbância da suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a w=250 rpm e diferentes temperaturas

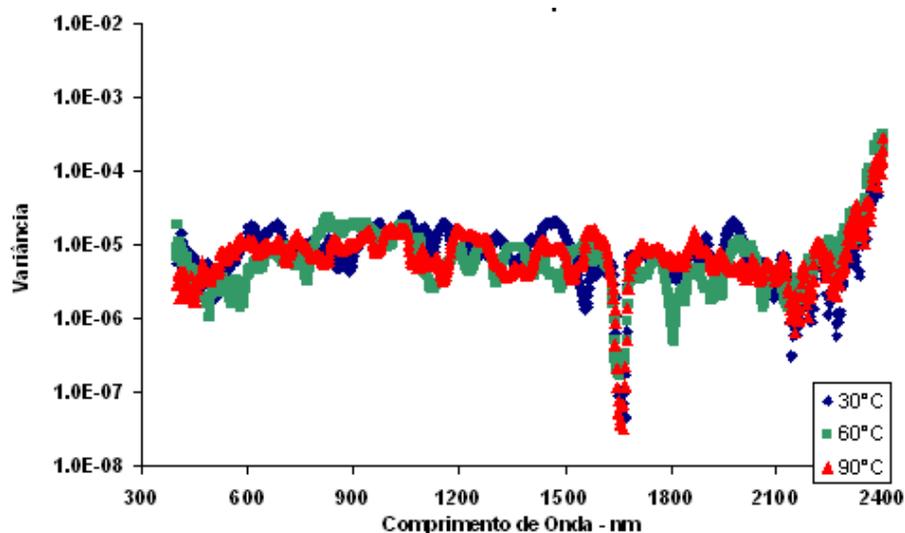


Figura 4.22 – Variâncias de absorvância da suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a w=350 rpm e diferentes temperaturas

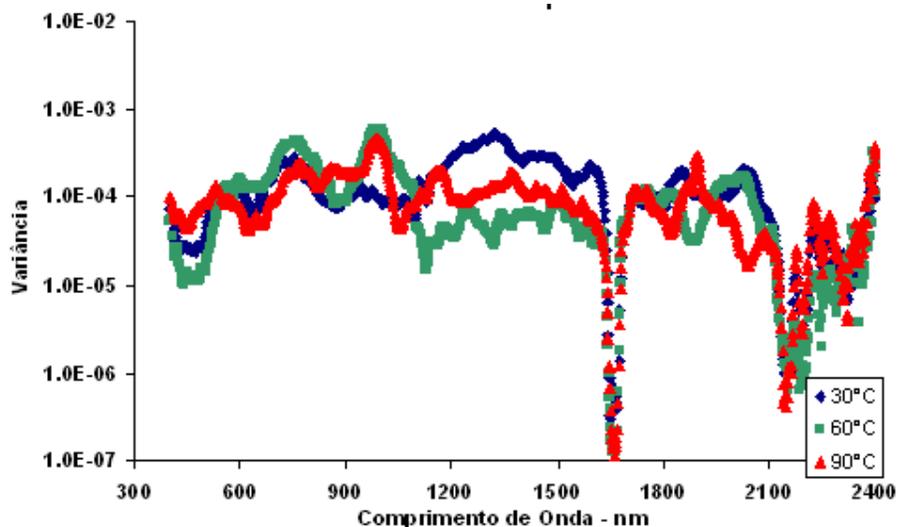


Figura 4.23 – Variâncias de absorvância da suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a w=450 rpm e diferentes temperaturas

As Figuras de 4.1 a 4.23 não deixam dúvidas de que as medidas espectrais na região de NIR estão sujeitas a incertezas e erros de medição que não são uniformes e dependem das condições de medição. Pelo menos a princípio, esses efeitos deveriam ser considerados na análise quantitativa dos dados. No entanto, esses efeitos têm sido sistematicamente ignorados na literatura de NIR.

4.2 – Análise de correlações para o sistema TCB puro e TCB/PP

Uma análise de grande interesse para o presente estudo é observar se existe correlação entre as medidas espectrais obtidas em diferentes comprimentos de onda. Para isso, foram construídas matrizes de correlação para todas as medidas. O comportamento de algumas dessas correlações estão mostradas nas Figuras 4.24 a 4.28. Os comprimentos de onda foram escolhidos para ilustrar o comportamento em toda a região espectral, mas o comportamento é similar para todo o espectro.

As Figuras 4.24 a 4.28 mostram que a correlação entre as medidas espectrais pode ser muito elevada, mesmo quando os sinais estão muito separados na escala de comprimento de onda. Isso mostra que a hipótese de erros espectrais independentes pode ser muito ruim, já que as flutuações parecem responder a poucas fontes comuns de erro, como a mudanças de linha base, a trepidação da sonda ou a oscilação de potência elétrica de linha. O aumento de nível de ruído causado pelo aumento da temperatura, aumento da velocidade de agitação e/ou presença de sólido causam redução relativa das correlações, mas que ainda assim se mantêm sempre muito altas em várias regiões espectrais, (Figura 4.25). Além disso, a existência de ruído nos comprimentos de onda mais altos pode ser comprovada pela redução dos coeficientes de correlação nesses casos.

As Figuras 4.24 a 4.28 não deixam dúvidas de que as medidas espectrais na região de NIR estão sujeitas a flutuações correlacionadas, de maneira que os erros de medição não são independentes. Pelo menos a princípio, esses efeitos deveriam ser considerados na análise quantitativa dos dados. Apesar disso, esses efeitos têm sido sistematicamente ignorados na literatura.

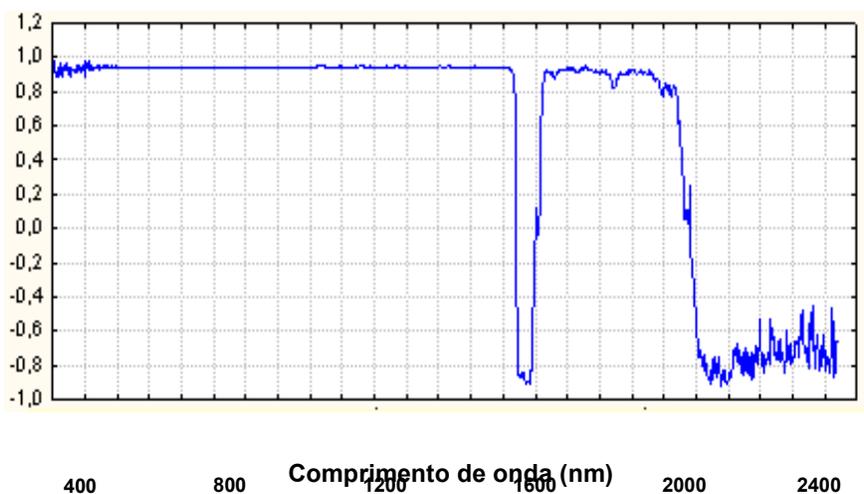


Figura 4.24 - Correlação entre a absorção em 400 nm e as demais medidas espectrais para a condição de $T=30^{\circ}\text{C}$ com TCB puro sem variação de velocidade de agitação

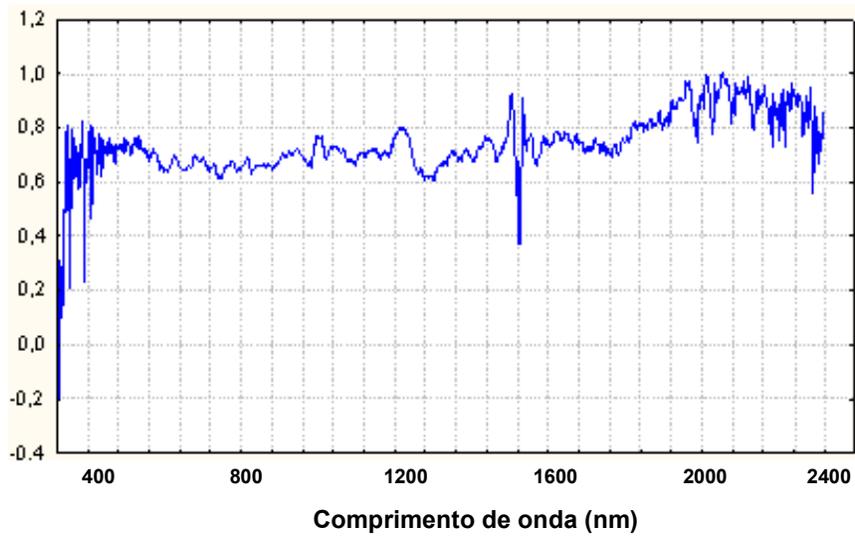


Figura 4.25 - Correlação entre a absorção 2220 nm e as demais medidas espectrais para a condição de $T=60^{\circ}\text{C}$ e $w=250$ rpm com TCB puro

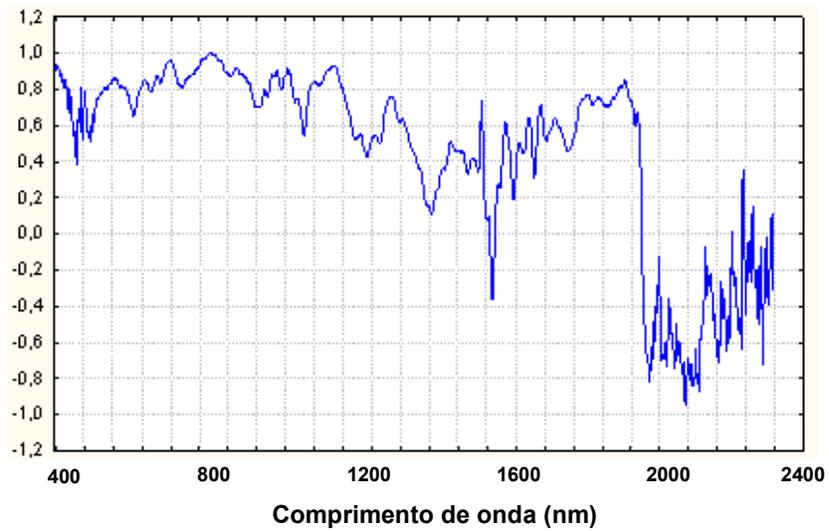


Figure 4.26 - Correlação entre a absorção 854 nm e as demais medidas espectrais para a condição de $T=60^{\circ}\text{C}$ e $w=450$ rpm para TCB puro

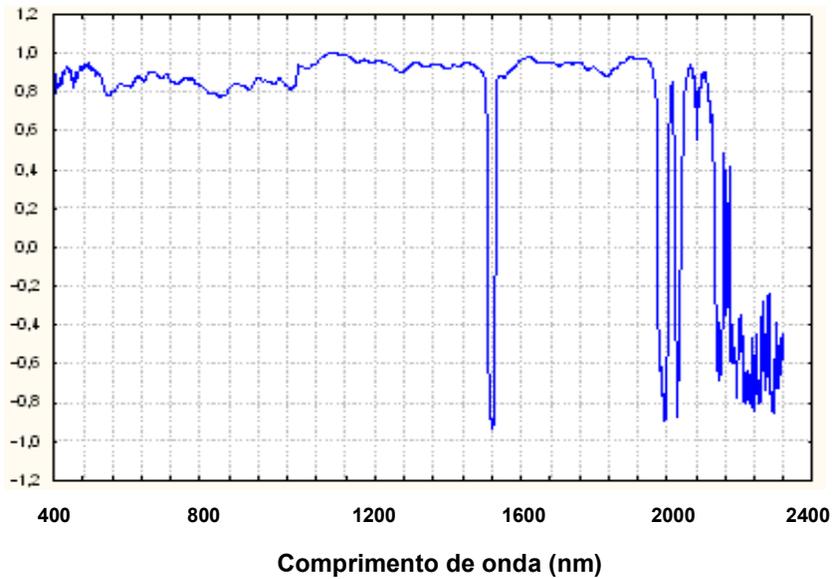


Figura 4.27 - Correlação entre a absorção 1200 nm e as demais medidas espectrais para a suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a $T=30^{\circ}\text{C}$ e $w=250$ rpm.

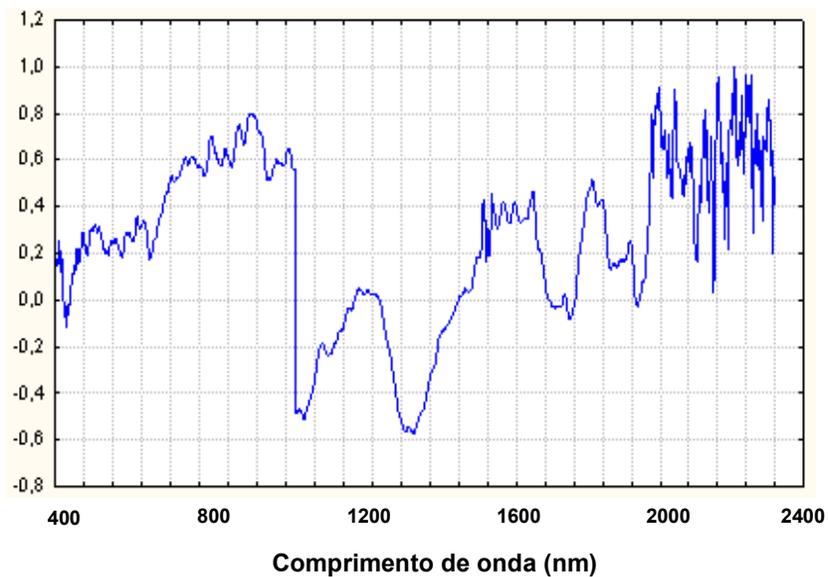


Figura 4.28 - Correlação entre a absorção 2384 nm e as demais medidas espectrais para a suspensão TCB/PP (400 mL/2g) a $T=30^{\circ}\text{C}$ e $w=450$ rpm

Os dados obtidos mostram que a precisão da medida do NIRS varia com a temperatura, com a velocidade de agitação, com o teor de sólido e com o comprimento de onda. Além disso, os dados mostram que as medidas espectrais estão correlacionadas e, portanto, que os erros não são independentes. O aumento do ruído com o aumento da velocidade de agitação e com a presença de pó no meio aumentam

o grau de aleatoriedade do sinal. Apesar disso, as correlações se mantêm altas em muitas condições. É interessante observar que algumas correlações são negativas, o que pode resultar de variações associadas a grupos funcionais de moléculas, já que o aumento de umas moléculas resulta da diminuição da outra.

Conclui-se então que a variabilidade da medida de NIR é influenciada por variações no meio analisado. Pôde-se observar também que os erros não são independentes e que eles variam de maneira complexa, de forma que esses efeitos precisam ser considerados na análise quantitativa.

4.3 – Análise dos Erros para o sistema xileno / tolueno

As Figuras 4.29 e 4.30 mostram, respectivamente, os espectros de NIR do xileno puro e do tolueno puro nas condições de medição analisadas. Pode-se observar que os espectros apresentam boa reprodutibilidade e apresentam as principais absorções na região do NIR em aproximadamente 870 nm, 1130 nm, 1370 nm, 1680 nm e 1767 nm relativos, respectivamente, ao terceiro e segundo sobretom do estiramento C-H aromático, combinação de estiramentos C-H, primeiro sobretom do estiramento C-H aromático e primeiro sobretom do estiramento C-H do grupamento CH_3 no benzeno. A região entre 2100 nm e 2300 nm é uma região de muito ruído em que se observa a absorção de combinações de estiramento C-H e estiramento do anel benzênico (Weyer, 2002 and AIST:RIO-DB, SDBS). As Figuras 4.26 e 4.27 são muito parecidas e ilustram a dificuldade de calibração e identificação das misturas por NIR.

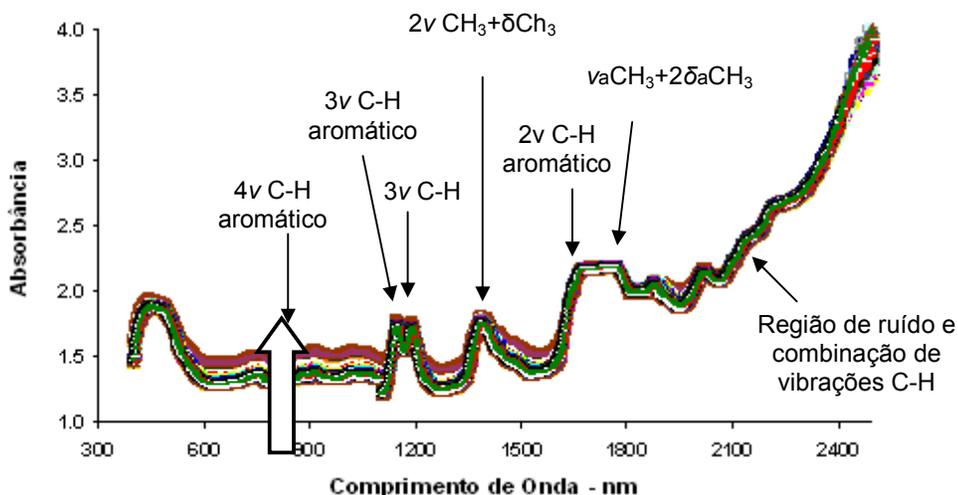


Figura 4.29 - Espectro de NIR de xileno puro nas condições de medição analisadas (temperatura na faixa de 30 a 90 °C e velocidades de agitação na faixa de 250 a 450 rpm)

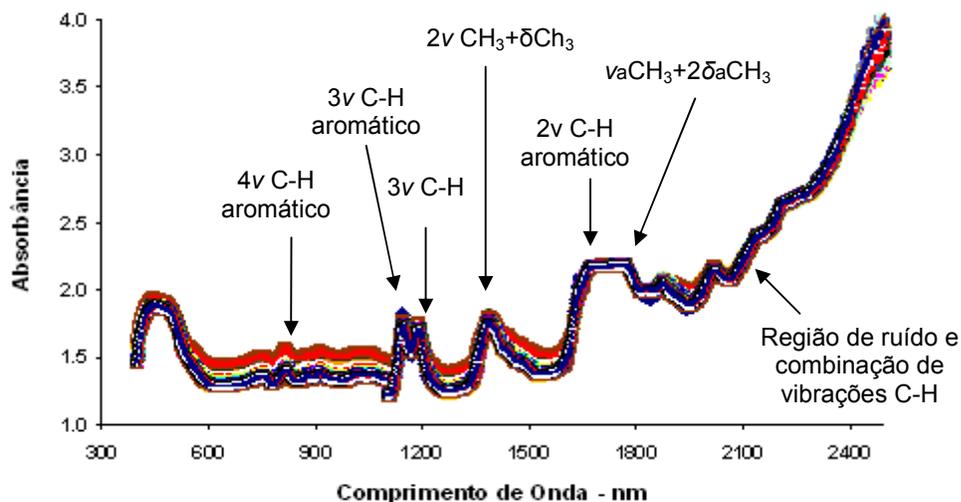


Figura 4.30 - Espectro de NIR de tolueno puro nas condições de medição analisadas (temperatura na faixa de 30 a 90 °C e velocidades de agitação na faixa de 250 a 450 rpm)

Foram realizadas análises de NIR para todas as misturas de xileno e tolueno preparadas. Os espectros obtidos estão dispostos no Apêndice I, sendo que as Figuras A1.1 a A1.11 mostram os espectros de NIR para cada uma das misturas quando a temperatura e a velocidade de agitação variam. Observa-se, em todos os casos que a reprodutibilidade é boa, embora a variabilidade de medição varie com as condições de medição.

As Figuras 4.31 a 4.34 mostram os espectros de NIR para a mistura com concentração de xileno de 40% e de tolueno de 60% em volume com variações de temperatura e de velocidade de agitação. Os resultados obtidos para as outras concentrações foram similares e a concentração de xileno 40% e tolueno 60% foi escolhida para representar e ilustrar os dados obtidos.

As Figuras 4.31 a 4.34 ilustram o efeito da variação da velocidade de agitação sobre as medidas espectrais a diferentes temperaturas, ficando claro que o ruído aumenta com o aumento da temperatura, possivelmente por causa da menor viscosidade do meio e formação mais fácil de bolhas. O aumento da temperatura também aumenta as dificuldades de controle da temperatura do sistema experimentalmente analisado.

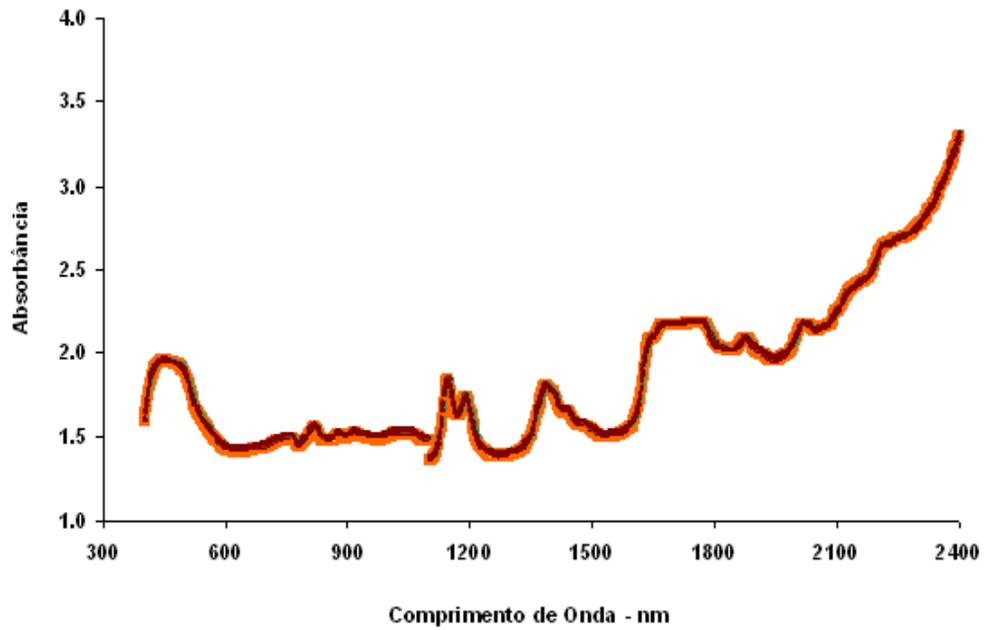


Figura 4.31 - Espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de velocidade de agitação (250 a 450 rpm) a $T = 30^{\circ}\text{C}$

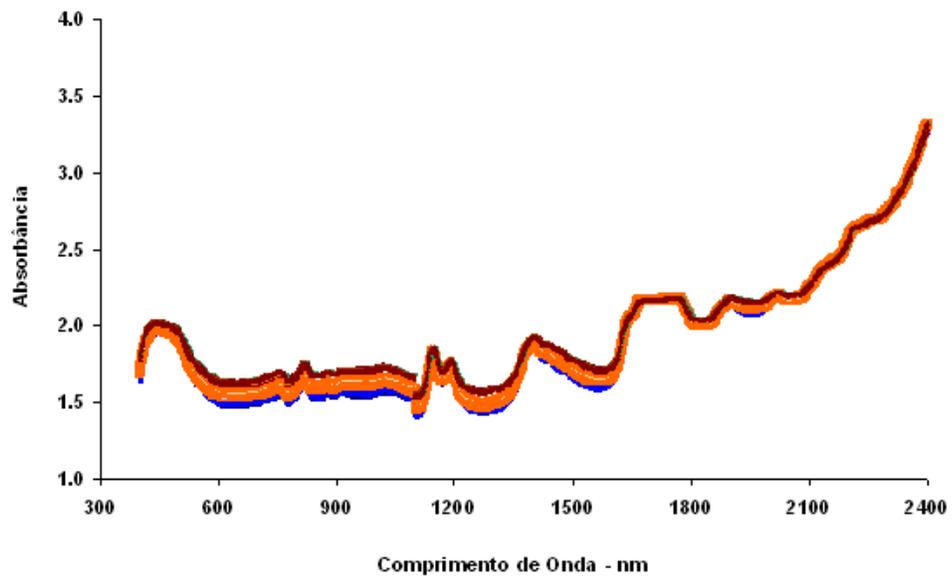


Figura 4.32 - Espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de velocidade de agitação (250 a 450 rpm) a $T = 60^{\circ}\text{C}$

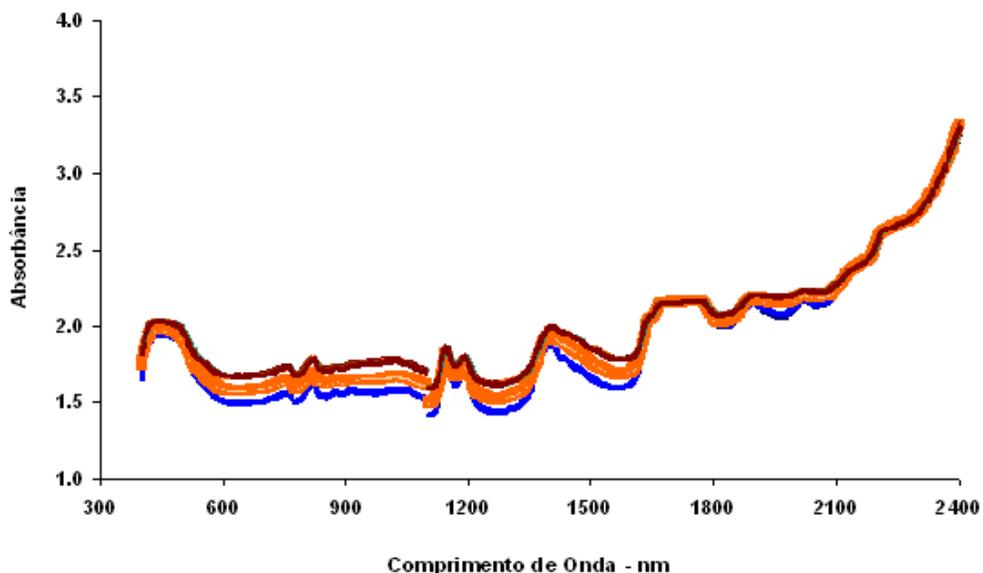


Figura 4.33 - Espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de velocidade de agitação (250 a 450 rpm) a $T = 90^{\circ}\text{C}$

Apresenta-se uma ampliação na Figura 4.33 na faixa de absorção que vai de 1.4 a 2.1, tornando possível observar o efeito da velocidade de agitação sobre os espectros de NIR. Fica claro que o aumento da velocidade de agitação aumenta a quantidade de energia absorvida pelo meio. É possível que esse efeito seja devido ao espalhamento de luz causado pela inevitável formação de bolhas durante a agitação.

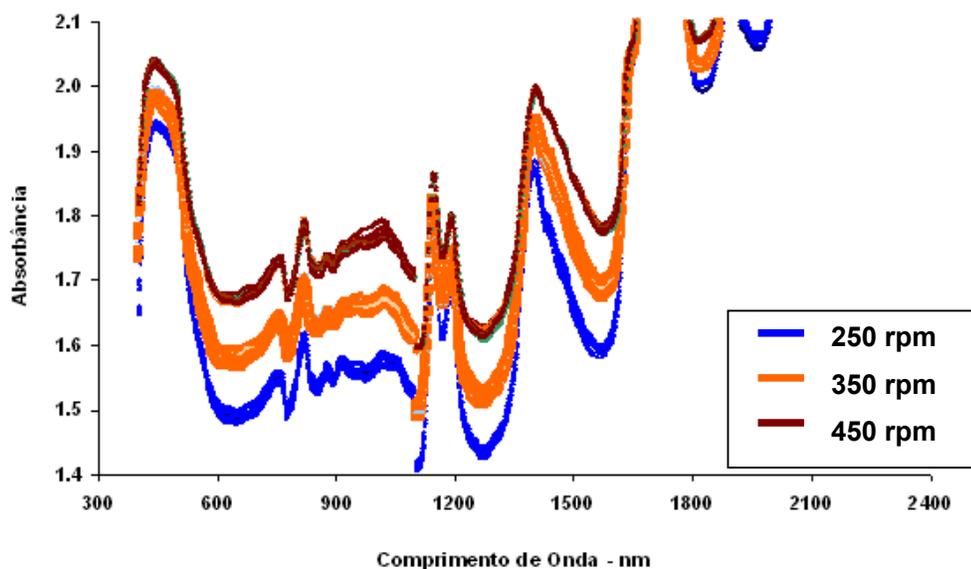


Figura 4.34 - Efeito da velocidade de agitação sobre os espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de velocidade de agitação a $T = 90^{\circ}\text{C}$

As Figuras 4.35 a 4.38 ilustram o efeito da variação da temperatura sobre os espectros de NIR. Observa-se claramente que o aumento da velocidade de agitação magnifica o efeito da temperatura possivelmente por causa da inevitável trepidação do sistema, formação de bolhas de ar e aumento das trocas de calor, tornando o controle da temperatura mais difícil no sistema experimental analisado.

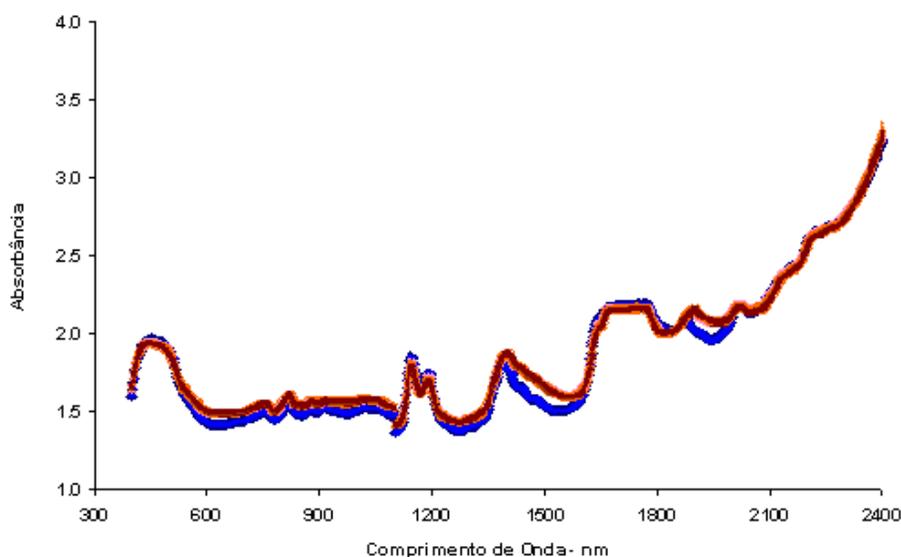


Figura 4.35 - Espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) a $w = 250$ rpm

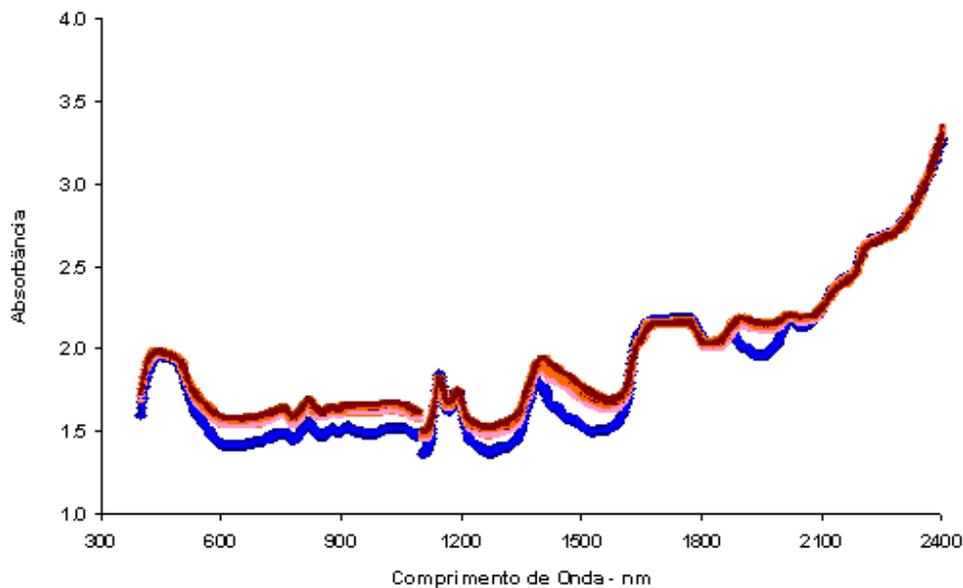


Figura 4.36 - Espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) a $w = 350$ rpm

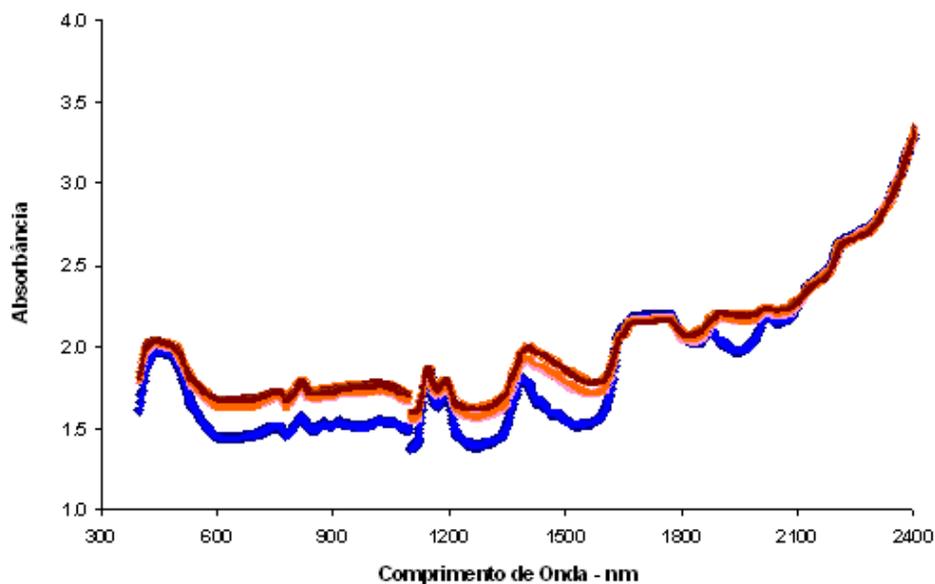


Figura 4.37 - Espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) a $w = 450$ rpm

Apresenta-se uma ampliação na Figura 4.37 na faixa de absorção que vai de 1.4 a 2.1, tornando possível observar o efeito da temperatura sobre os espectros de NIR. Fica claro que o aumento da temperatura aumenta a quantidade de energia absorvida pelo meio. Como no caso anterior, é possível que esse efeito esteja relacionado ao espalhamento induzido, pelo aumento da formação de bolhas nas temperaturas mais altas.

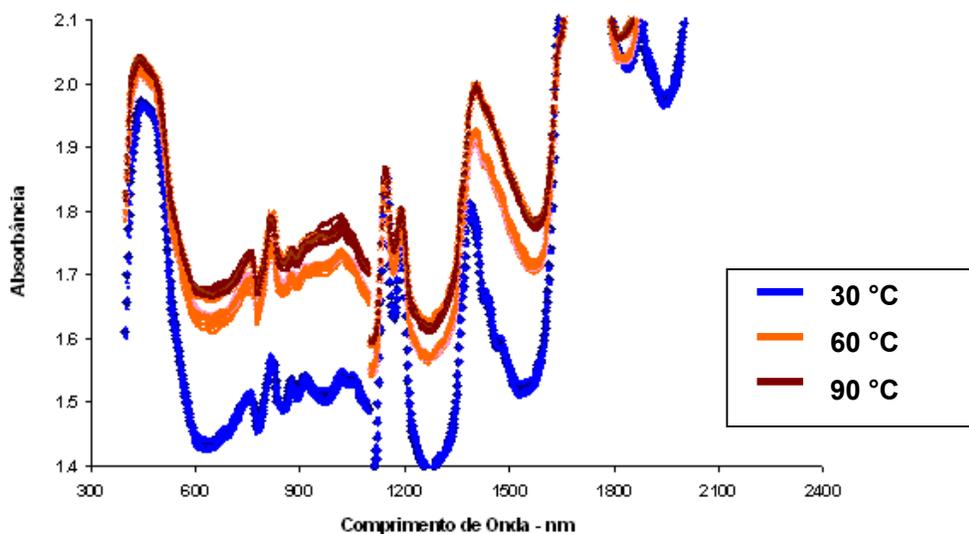


Figura 4.38 - Efeito da temperatura sobre os espectros de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de temperatura a $w = 450$ rpm

Baseado nos resultados anteriores, foram construídos os espectros de variância das medidas para a mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume, mostrados nas Figuras 4.39 a 4.44. Nessas figuras mostra-se em cada comprimento de onda qual é a variância da medida espectral na condição analisada. Os espectros de variância para as demais concentrações de misturas levaram a resultados similares ao da mistura xileno 40% e tolueno 60%.

As Figuras 4.39 a 4.41 mostram o efeito da velocidade de agitação sobre a variabilidade das medidas espectrais a diferentes temperaturas. Observa-se claramente que o aumento da velocidade de agitação prejudica a reprodutibilidade das medidas espectrais, possivelmente por causa da inevitável trepidação do sistema e da formação de bolhas de ar que ocorre com o aumento da agitação do meio. Pode-se observar também que o aumento da temperatura diminui as diferenças, porque, como já foi visto, esse aumento de temperatura aumenta a variabilidade das medidas. Essas figuras mostram ainda que os erros variam muito com a região espectral, particularmente nas extremidades da janela de operação.

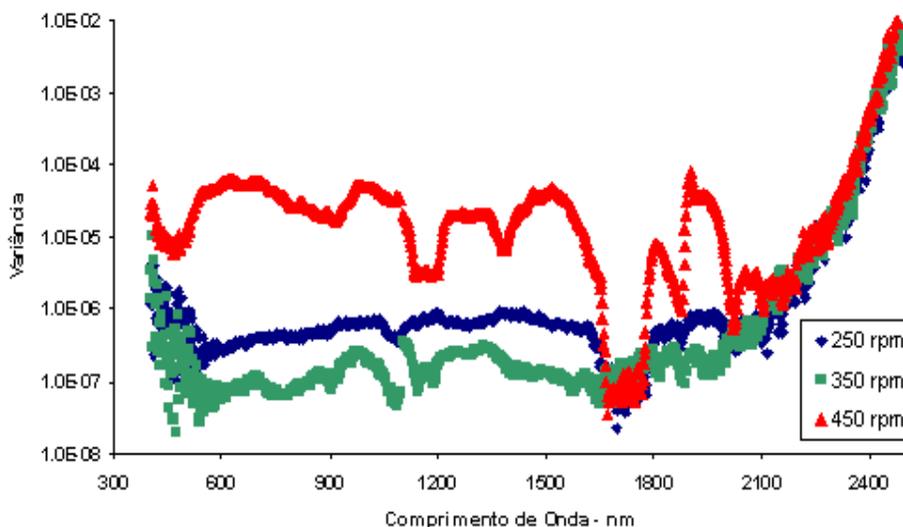


Figura 4.39 – Variâncias de absorvância da mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume a 30°C e diferentes velocidades de agitação

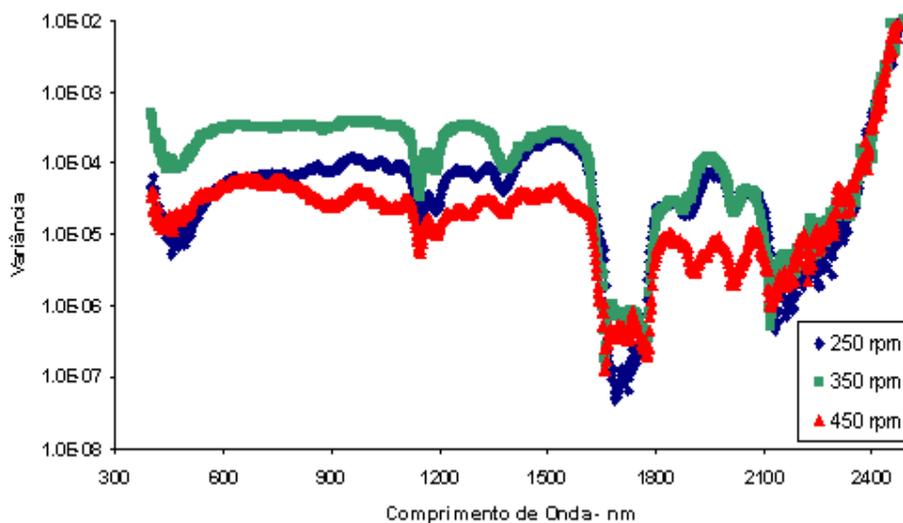


Figura 4.40 – Variâncias de absorvância da mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume a 60°C e diferentes velocidades de agitação

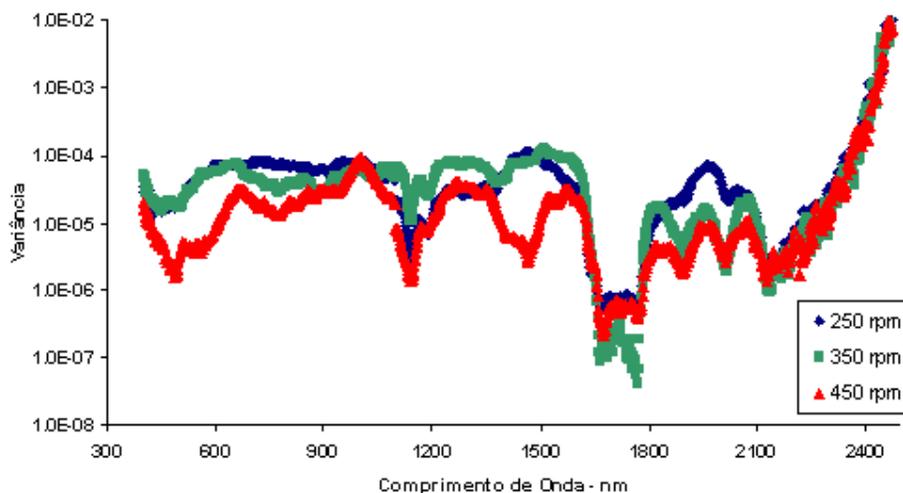


Figura 4.41 – Variâncias de absorvância da mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume a 90°C e diferentes velocidades de agitação

As Figuras 4.42 a 4.45 ilustram o efeito da temperatura sobre a variabilidade das medidas espectrais, ficando claro que o ruído aumenta com o aumento da temperatura. Tal fato deve-se possivelmente à menor viscosidade do meio e formação mais fácil de bolhas. Além disso, o controle de temperatura do meio é mais difícil nas temperaturas mais altas no sistema experimental analisado. Essa figuras mostram ainda que os erros variam muito com a região espectral, particularmente nas

extremidades da janela de operação. O aumento da velocidade de agitação torna os espectros de variância mais similares, devido ao aumento dos erros de medição.

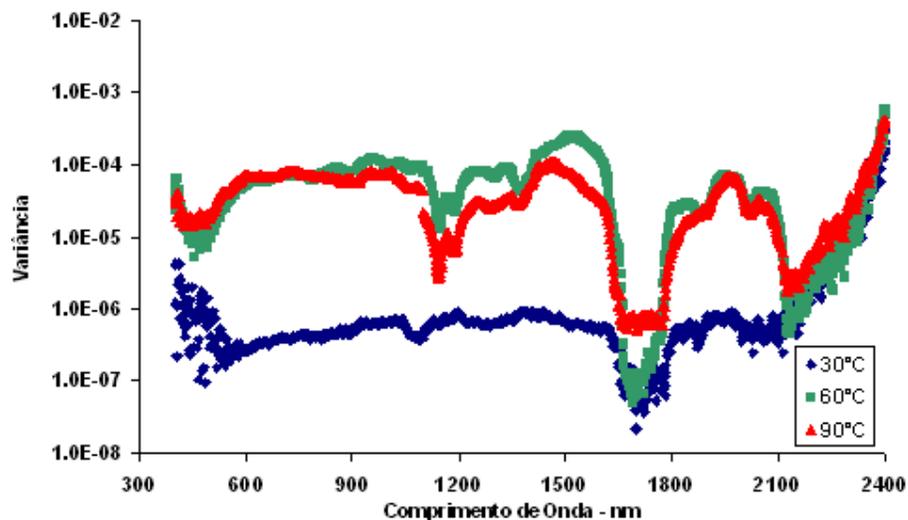


Figura 4.42 – Variâncias de absorvância da mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume a 250 rpm e diferentes temperaturas

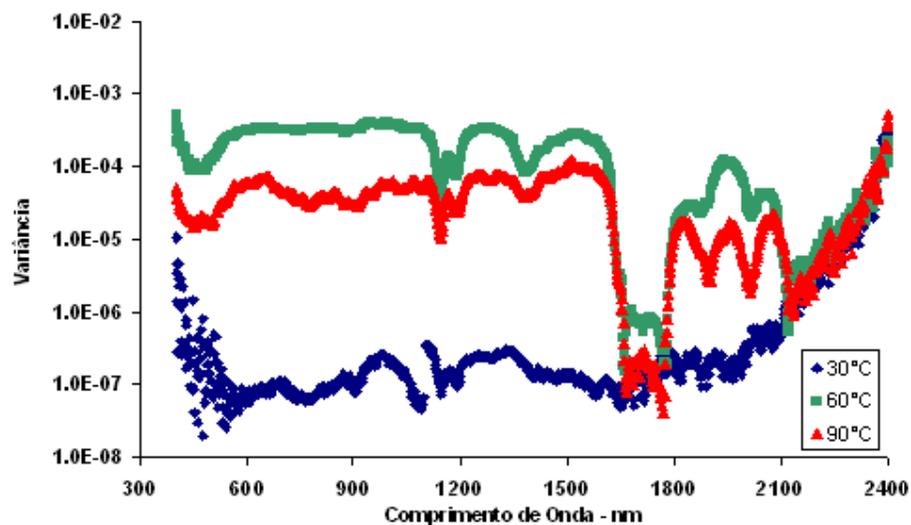


Figura 4.43 – Variâncias de absorvância da mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume a 350 rpm e diferentes temperaturas

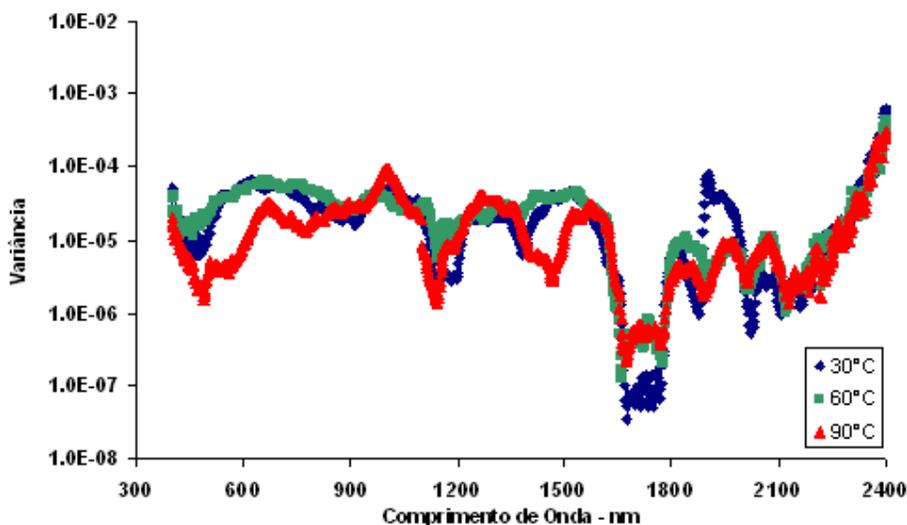


Figura 4.44 – Variâncias de absorvância da mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume a 450 rpm e diferentes temperaturas

As Figuras 4.29 a 4.44 não deixam dúvidas de que as medidas espectrais na região do NIR estão sujeitas a incertezas e erros de medição que não são uniformes e dependem das condições de medição. Pelo menos a princípio, esses efeitos deveriam ser considerados na análise quantitativa dos dados. No entanto, como já descrito anteriormente, no caso do TCB, esses efeitos têm sido sistematicamente negligenciados na literatura do NIR.

4.4 – Análise de Correlações para o sistema xileno / tolueno

Da mesma forma que foi realizada para os sistemas TCB puro e TCB/PP, também foi feita a análise das correlações entre as medidas espectrais obtidas em diferentes comprimentos de onda para o sistema xileno / tolueno. Portanto, foram construídas matrizes de correlações para todas as medidas e o comportamento de algumas dessas correlações para a mistura xileno 40% e tolueno 60% em volume estão mostrados nas Figuras 4.45 a 4.50. Os comprimentos de onda escolhidos para ilustrar os efeitos de correlação procuram varrer todo o espectro, mas comportamentos similares podem ser observados em toda a região espectral.

As Figuras 4.45 a 4.50 mostram que a correlação entre as medidas espectrais pode ser muito elevada, mesmo quando os sinais estão muito separados na escala de comprimentos de onda. Isso mostra que a hipótese de erros espectrais independentes pode ser muito ruim, já que as flutuações parecem responder a poucas fontes comuns de erros. O aumento do nível de ruído causado pelo aumento da temperatura e/ou da

velocidade de agitação causa redução relativa das correlações, mas que ainda assim se mantêm sempre muito altas em várias regiões espectrais. Como no caso anterior, o aumento de ruído faz com que as correlações sejam menores quando se analisam os maiores comprimentos de onda, acima de 2000 nm. Além disso, em todas as figuras observa-se correlação negativa o que parece indicar a banda de absorção de um grupamento em detrimento ao comprimento de onda analisado.

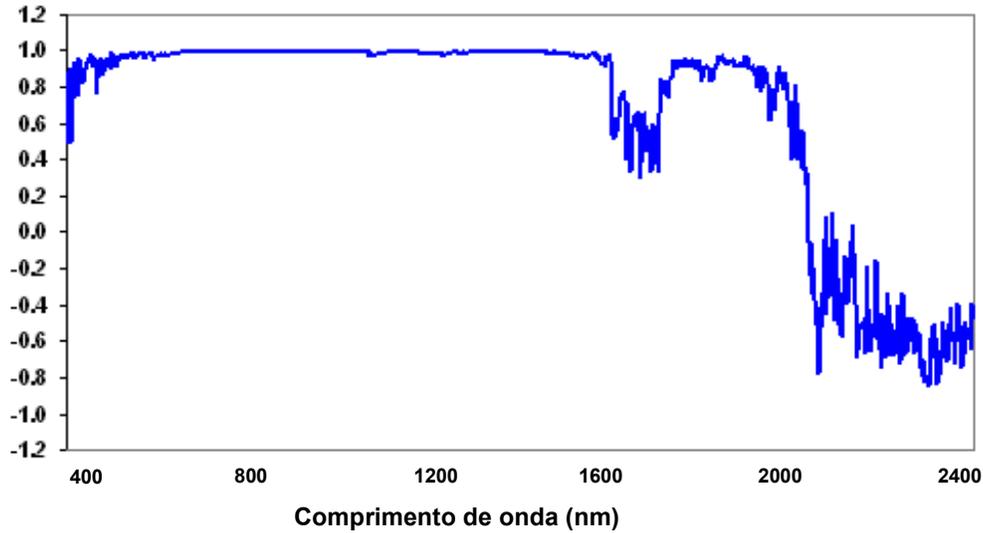


Figura 4.45 – Correlação entre a absorção a 828 nm e a demais medidas espectrais para a condição de 30°C e 250 rpm para a mistura xileno 40% e tolueno 60% em volume.

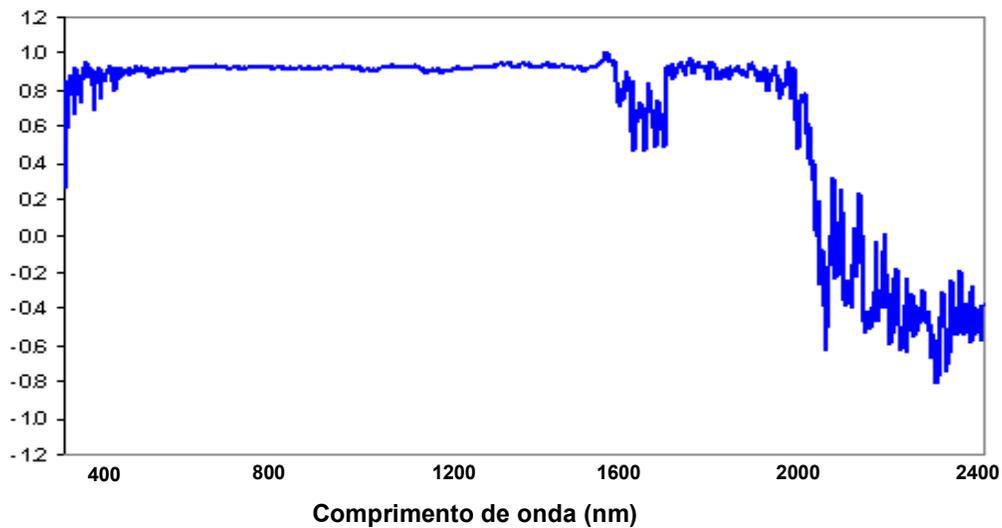


Figura 4.46 – Correlação entre a absorção 1640 nm e as demais medidas espectrais para a condição de 30°C e 250 rpm para a mistura xileno 40% e tolueno 60% em volume

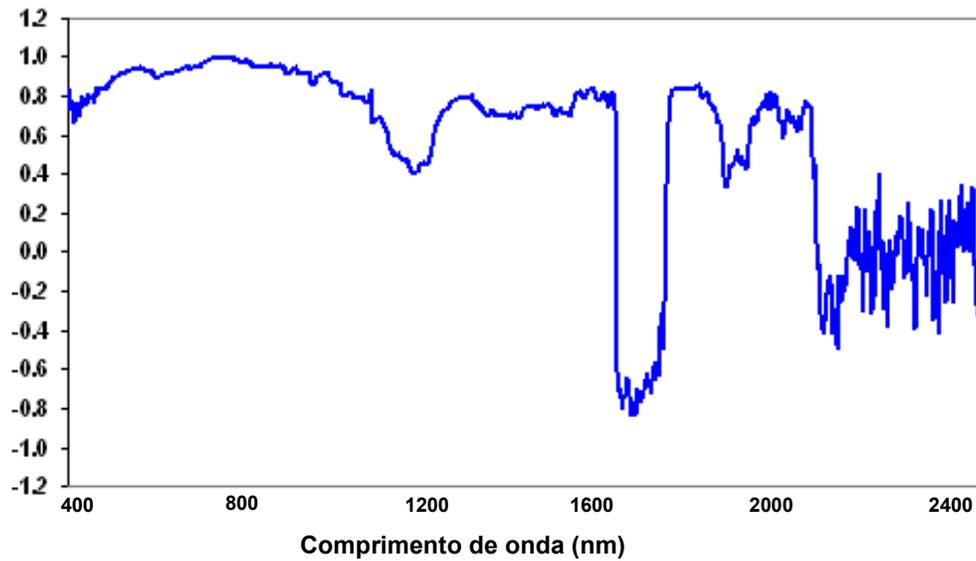


Figura 4.47 – Correlação entre a absorção 760 nm e as demais medidas espectrais para a condição de 60°C e 450 rpm para a mistura xileno 40% e tolueno 60% em volume

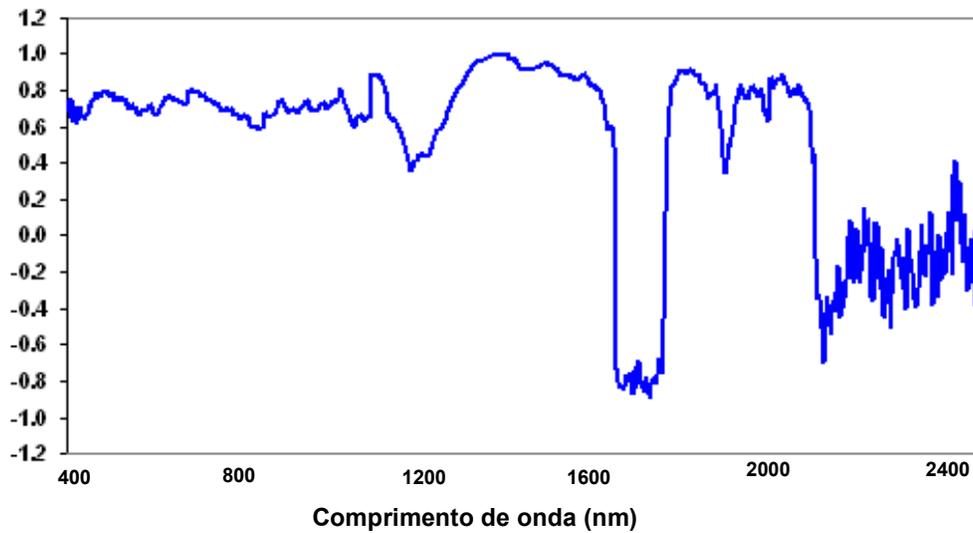


Figura 4.48 – Correlação entre a absorção 1400 nm e as demais medidas espectrais para a condição de 60°C e 450 rpm para a mistura xileno 40% e tolueno 60% em volume

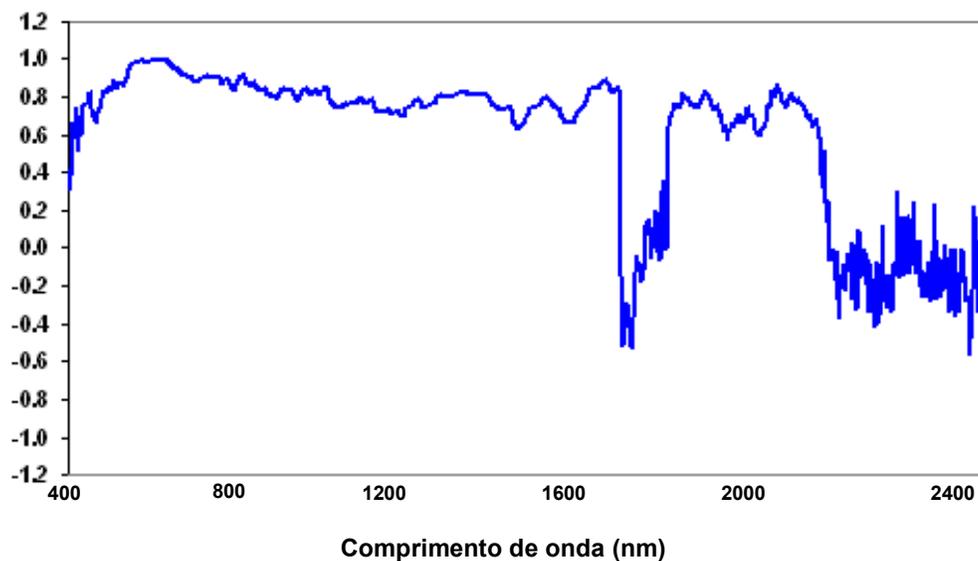


Figura 4.49 – Correlação entre a absorção 612 nm e as demais medidas espectrais para a condição de 90°C e 350 rpm para a mistura xileno 40% e tolueno 60% em volume

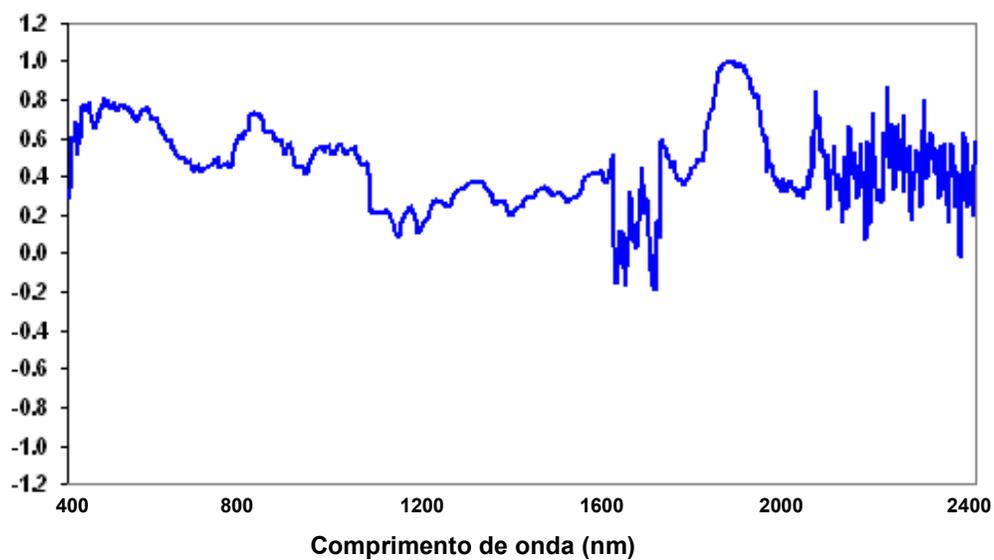


Figura 4.50 – Correlação entre a absorção 1928 nm e as demais medidas espectrais para a condição de 90°C e 350 rpm para a mistura xileno 40% e tolueno 60% em volume

4.5 – Comentários finais

Foi mostrado em dois exemplos (suspensões de TCB e PP e misturas de xileno e tolueno, analisadas a diferentes temperaturas e velocidades de agitação) que as medidas espectrais na região do NIR estão sujeitas a incertezas e erros de medição que não são uniformes e dependem das condições de medição. Além disso, observa-se o aumento da variabilidade de medição quando o sólido está disperso no meio contínuo e que a variabilidade parece depender da região espectral considerada, deixando claro que a variabilidade da medida depende das condições de medição e da faixa espectral considerada. Pôde-se observar também que os erros variam muito com a região espectral, particularmente nas extremidades da janela de operação. Pelo menos a princípio, esses efeitos deveriam ser considerados na análise quantitativa dos dados. No entanto, como já descrito anteriormente, no caso do TCB, esses efeitos têm sido sistematicamente negligenciados na literatura do NIR

Além disso, foi mostrado que a hipótese de erros espectrais independentes pode ser muito ruim, já que as flutuações parecem responder a poucas fontes comuns de erros. A correlação entre as medidas espectrais pode ser muito elevada, mesmo quando os sinais estão muito separados na escala de comprimentos de onda.

Por isso, nos próximos capítulos, esses efeitos são avaliados em estudos de calibração conduzidos para as misturas de xileno e tolueno, com o objetivo de caracterizar o teor de xileno a partir do espectro de NIR.

CAPÍTULO V

- Calibração linear simples -

5.1 - Calibração CLS para xileno/tolueno

Como mostrado nas Seções 4.3 e 4.4, as medidas espectrais variam muito pouco com a concentração da solução de tolueno e xileno; por isso, pode ser difícil desenvolver um modelo de calibração. Para magnificar essas diferenças e facilitar o trabalho de calibração, foram calculados os espectros de primeira derivada dos espectros de absorção. Esse procedimento muito utilizado e, portanto, bastante recomendado para remover variações de linha base, acentuar pequenas diferenças espectrais, remover ruídos em uma mesma região espectral e/ou definir bandas que se encontram sobrepostas (Andrade, 2009). A Figura 5.1 mostra o gráfico da primeira derivada utilizado para identificação e seleção dos pontos para calibração. As Figuras 5.2 a 5.4 mostram ampliações dos dados espectrais em três comprimentos de onda selecionados ($\lambda_1 = 2052$ nm, $\lambda_2 = 1820$ nm e $\lambda_3 = 1430$ nm). As regiões foram selecionadas por inspeção visual, para maximizar a variação espectral. Observa-se nos comprimentos de onda maiores a amplificação do ruído, o que é uma característica dos processos de diferenciação numérica. Apesar disso, e como mostrado a seguir, a diferenciação numérica de curva de absorbância permite o desenvolvimento de bons modelos de calibração.

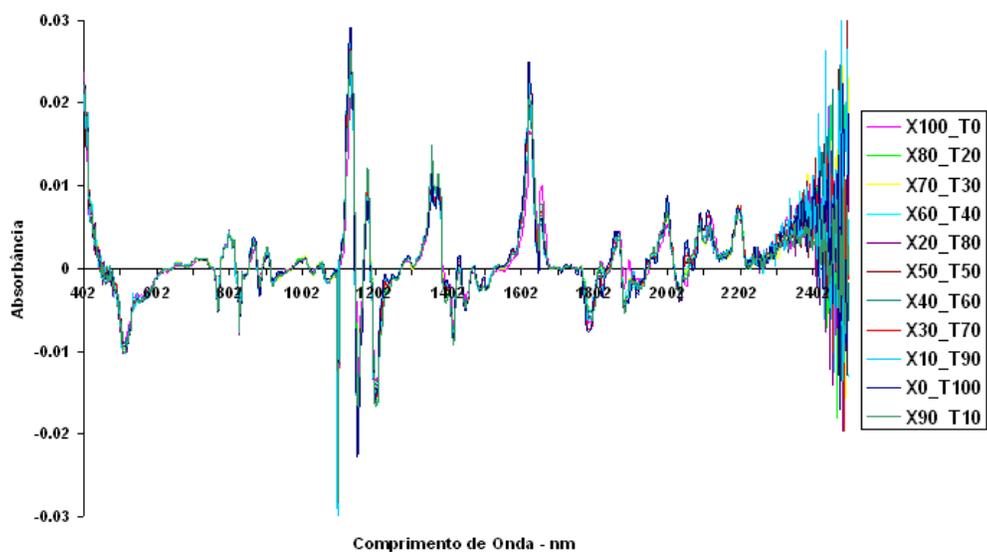


Figura 5.1 – Primeira derivada dos espectros para a mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume (30 a 90 °C e 250 a 450 rpm)

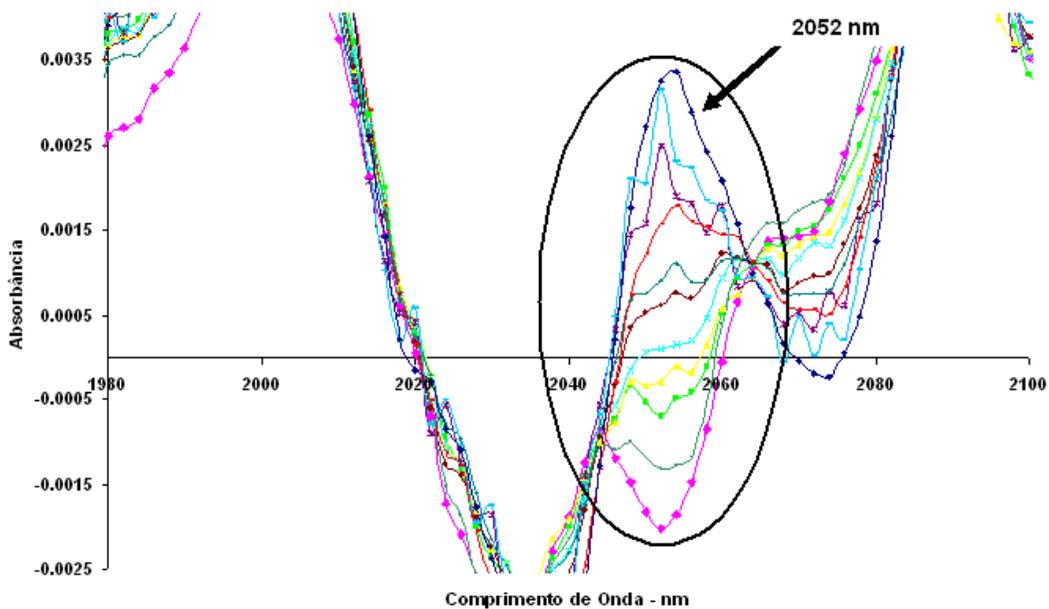


Figura 5.2 – Primeira derivada dos espectros para a mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume. Ampliação 1 (30 a 90 °C e 250 a 450 rpm)

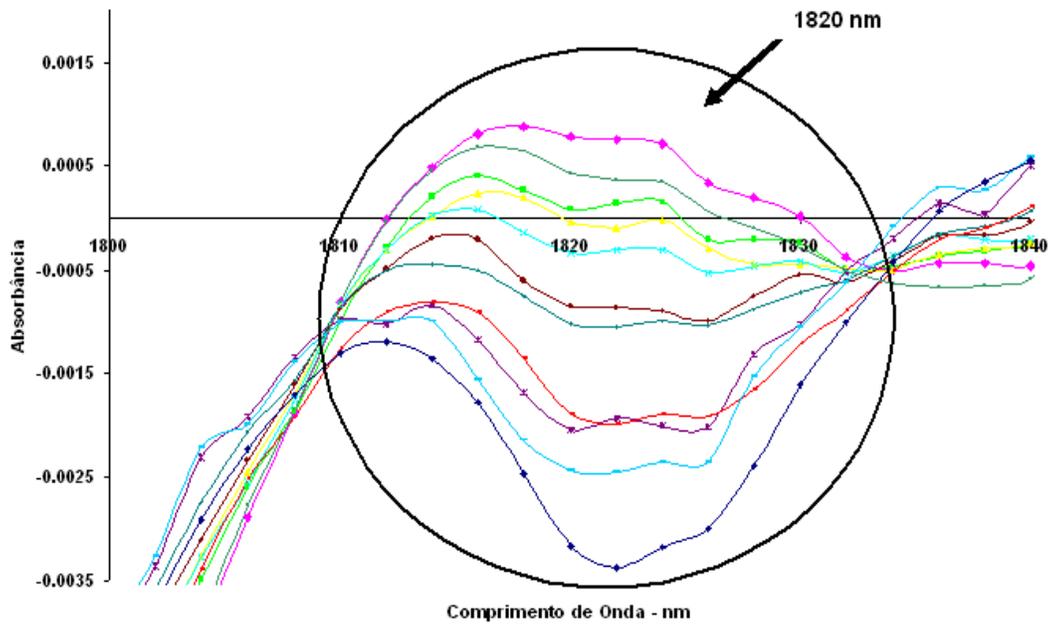


Figura 5.3 – Primeira derivada dos espectros para a mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume. Ampliação 2 (30 a 90 °C e 250 a 450 rpm).

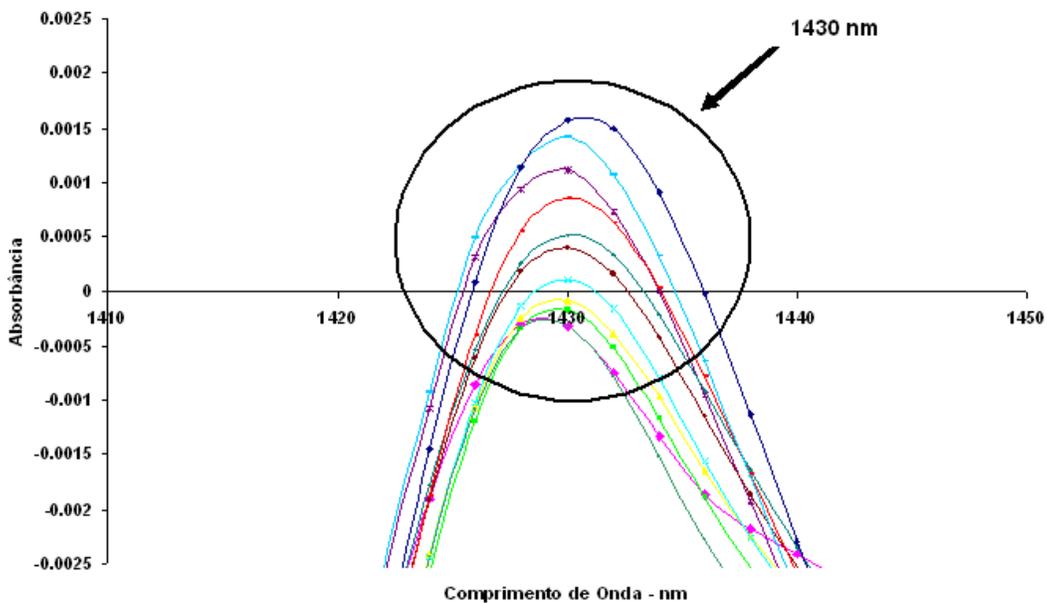


Figura 5.4 - Primeira derivada dos espectros para a mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume. Ampliação 3 (30 a 90 °C e 250 a 450 rpm).

Foi realizada a calibração linear simples para os dados selecionados com auxílio do software Statística 6.0. O modelo utilizado foi definido na forma

$$C_x = d(\text{Abs})/d\lambda \cdot P1 + P2 \quad (5.1)$$

onde C_x é a concentração de xileno, $d(\text{Abs})/d\lambda$ é a derivada da absorção medida com NIR e P1 e P2 são os parâmetros da calibração

O modelo foi construído inicialmente para a condição global, em que todos os dados são modelados juntos, sem discriminação de temperatura e de velocidade de agitação. Posteriormente, os modelos foram construídos para cada condição de temperatura e velocidade de agitação separadamente e também para cada par de condições de operação (T,w). As Tabelas 5.1 a 5.3 mostram os resultados da modelagem obtidos para os três comprimentos de onda selecionados. Os modelos foram construídos e comparados utilizando o método dos Mínimos Quadrados (MQ); cuja função objetivo é dada por

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} (Y_{ij}^e - Y_{ij}^c)^2 \quad (5.2)$$

e utilizando o Método da Máxima Verossimilhança (MV), cuja equação da função objetivo leva em consideração a variância da medida, quando os erros experimentais são independentes e normalmente distribuídos, e pode ser dada por

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(Y_{ij}^e - Y_{ij}^c)^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (5.3)$$

Nas equações (5.2) e (5.3) a função objetivo é calculada para $NY=1$ porque somente a medida de concentração de xileno foi calibrada, NE depende do problema particular que está sendo tratado, Y é a concentração de xileno e σ_{ij} é o erro da concentração de xileno. Ressalto aqui que neste trabalho não foi realizada uma medida de concentração de xileno de erros independentes por uma técnica cromatográfica qualquer e foi admitida a validade da lei de LAMBERT-BEER de maneira que o erro foi admitido como sendo proporcional à variabilidade da absorvância. A Tabela 5.1 abaixo mostra os valores de variância das absorvâncias para cada concentração de xileno nas condições experimentais medidas e nos comprimentos de onda selecionados.

Tabela 5.1 – Variâncias das absorbâncias para cada concentração de xileno nos comprimentos de onda selecionados nas condições experimentais medidas (T = 30 a 90 °C e w = 250 a 450 rpm).

Fração Molar (%)	Variância		
	2052 nm	1820 nm	1430 nm
0	9.06E-04	1.20E-04	1.26E-02
10	2.08E-03	1.88E-03	2.09E-02
20	1.86E-04	1.67E-04	9.00E-04
30	2.30E-04	3.51E-04	4.97E-03
40	9.22E-04	4.26E-04	1.16E-02
50	8.94E-05	8.56E-05	7.08E-05
60	9.20E-05	3.95E-05	6.94E-05
70	2.02E-04	1.76E-04	1.61E-03
80	1.09E-03	8.49E-04	9.63E-04
90	8.98E-04	1.68E-04	1.29E-02
100	2.43E-04	4.86E-05	2.46E-03

Portanto, enquanto a técnica de calibração pelo Método dos Mínimos Quadrados leva em consideração apenas a diferença entre o valor medido e o valor calculado pelo modelo, o Método da Máxima Verossimilhança possui um fator de ponderação que é o inverso da variância do erro da medida, que serve como fator de normalização e adimensionalização. Todos os resultados obtidos estão mostrados nas Tabelas 5.2 a 5.4, que apresentam para cada modelo de calibração os parâmetros do modelo P1 e P2, os desvios padrões S1 e S2 de cada parâmetro, os níveis de confiança p1 e p2 de cada parâmetro, o coeficiente de correlação c entre os parâmetros e a correlação R entre os dados medidos e os dados calculados com o modelo.

A Tabela 5.2 apresenta os valores obtidos para as calibrações realizadas com o método dos Mínimos Quadrados e com o método da Máxima Verossimilhança no comprimento de onda $\lambda_1 = 2052$ nm. Observa-se claramente que os parâmetros do modelo variam significativamente com a condição de medição, reforçando o fato de que a medida do NIRS varia com a temperatura e com a velocidade de agitação e, portanto, esses efeitos precisam ser considerados na análise quantitativa. Além disso, as Tabelas 5.2 a 5.4 mostram claramente que o modelo depende da região espectral, uma vez que os dados obtidos em cada comprimento de onda apresentam diferenças significativas, demonstrando que modelos muito diferentes podem ser obtidos para diferentes regiões do espectro.

Tabela 5.2 – Modelos de Calibração no Comprimento de Onda $\lambda_1 = 2052$ nm.

	Problema	P1	P2	S1	S2	p1	p2	R	c
MINIMOS QUADRADOS	Global*	-21875	59,6	727	1,05	100	100	0,95	-0,30
	T = 30 °C	-19744	61,8	374	0,63	100	100	0,99	-0,35
	T = 60 °C	-21844	59,0	1198	1,73	100	100	0,95	-0,28
	T = 90 °C	-27381	58,4	1871	2,09	100	100	0,93	-0,27
	w = 250 rpm	-21633	60,7	1027	1,54	100	100	0,96	-0,33
	w = 350 rpm	-21852	59,4	1311	1,88	100	100	0,95	-0,30
	w = 450 rpm	-22248	58,6	1485	2,06	100	100	0,94	0,28
	T = 30 °C, w = 250 rpm	-19428	61,8	574	0,99	100	100	0,99	-0,35
	T = 30 °C, w = 350 rpm	-19903	62,5	622	1,05	100	100	0,99	-0,37
	T = 30 °C, w = 450 rpm	-19939	61,1	825	1,37	100	100	0,99	-0,33
	T = 60 °C, w = 250 rpm	-21618	60,5	1799	2,69	100	100	0,97	-0,32
	T = 60 °C, w = 350 rpm	-21697	58,8	2164	3,15	100	100	0,96	-0,28
	T = 60 °C, w = 450 rpm	-22384	57,7	2617	3,60	100	100	0,94	-0,25
	T = 90 °C, w = 250 rpm	-26382	60,5	2532	3,08	100	100	0,96	-0,32
	T = 90 °C, w = 350 rpm	-27728	57,2	3563	3,90	100	100	0,93	-0,24
T = 90 °C, w = 450 rpm	-28635	57,4	4175	4,35	100	100	0,91	-0,24	
MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA	Global*	-20827	61,0	509	0,79	100	100	0,95	-0,32
	T = 30 °C	-19949	62,5	324	0,59	100	100	0,99	-0,47
	T = 60 °C	-20751	59,3	822	1,29	100	100	0,95	-0,31
	T = 90 °C	-26430	59,3	1662	1,67	100	100	0,93	0,05
	w = 250 rpm	-20259	61,1	639	1,08	100	100	0,96	-0,40
	w = 350 rpm	-21197	61,5	942	1,40	100	100	0,94	-0,26
	w = 450 rpm	-21681	59,6	1262	1,75	100	100	0,93	-0,24
	T = 30 °C, w = 250 rpm	-19559	61,8	429	0,93	100	100	0,99	-0,62
	T = 30 °C, w = 350 rpm	-20576	63,4	690	1,06	100	100	0,99	-0,32
	T = 30 °C, w = 450 rpm	-19202	61,0	732	1,08	100	100	0,99	-0,41
	T = 60 °C, w = 250 rpm	-20879	59,6	1379	2,03	100	100	0,97	-0,24
	T = 60 °C, w = 350 rpm	-20395	59,7	1181	2,05	100	100	0,95	-0,34
	T = 60 °C, w = 450 rpm	-21287	58,2	2196	3,27	100	100	0,94	-0,35
	T = 90 °C, w = 250 rpm	-24616	60,9	2052	2,00	100	100	0,96	-0,05
	T = 90 °C, w = 350 rpm	-29320	58,3	3743	3,40	100	100	0,93	0,11
T = 90 °C, w = 450 rpm	-26436	57,6	3192	3,71	100	100	0,91	0,12	

*considerando todos os dados

A Tabela 5.3 apresenta os valores obtidos para as calibrações realizadas com o método dos Mínimos Quadrados e com o método da Máxima Verossimilhança no comprimento de onda $\lambda_2 = 1820$ nm. Pode ser claramente observado uma vez mais que os parâmetros do modelo variam significativamente com a condição de medição, reforçando o fato de que a medida do NIRS varia com a temperatura e com a velocidade de agitação e que, portanto, esses efeitos precisam ser considerados na análise quantitativa.

Tabela 5.3 – Modelos de Calibração no Comprimento de Onda $\lambda_2 = 1820$ nm.

	Problema	P1	P2	S1	S2	p1	p2	R	c
MINIMOS QUADRADOS	Global*	26558	66,6	1599	1,92	100	100	0,86	0,52
	T = 30 °C	26442	74,4	740	1,11	100	100	0,98	0,61
	T = 60 °C	27621	69,3	2061	2,60	100	100	0,92	0,55
	T = 90 °C	39144	60,0	5533	3,78	100	100	0,78	0,37
	w = 250 rpm	26886	68,6	2366	2,99	100	100	0,89	0,55
	w = 350 rpm	26524	66,4	2812	3,37	100	100	0,86	0,52
	w = 450 rpm	26438	64,9	3277	3,73	100	100	0,82	0,50
	T = 30 °C, w = 250 rpm	26378	74,8	1278	1,93	100	100	0,99	0,62
	T = 30 °C, w = 350 rpm	26131	74,3	1316	1,99	100	100	0,98	0,61
	T = 30 °C, w = 450 rpm	26863	74,0	1488	2,18	100	100	0,98	0,61
	T = 60 °C, w = 250 rpm	27048	71,5	2699	3,70	100	100	0,95	0,58
	T = 60 °C, w = 350 rpm	28269	69,7	3600	4,52	100	100	0,93	0,55
	T = 60 °C, w = 450 rpm	28122	67,0	4944	5,76	100	100	0,88	0,52
	T = 90 °C, w = 250 rpm	38667	63,2	7805	6,08	100	100	0,85	0,44
	T = 90 °C, w = 350 rpm	40578	59,4	10305	6,82	100	100	0,79	0,35
T = 90 °C, w = 450 rpm	39557	57,8	13006	7,83	100	100	0,71	0,32	
MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA	Global*	25167	68,7	1354	1,69	100	100	0,85	0,56
	T = 30 °C	25811	73,3	795	1,19	100	100	0,98	0,70
	T = 60 °C	26470	69,9	1933	2,49	100	100	0,92	0,53
	T = 90 °C	31083	63,6	6491	3,94	100	100	0,74	0,33
	w = 250 rpm	25847	71,1	2035	2,58	100	100	0,89	0,57
	w = 350 rpm	24065	68,1	2184	2,99	100	100	0,85	0,59
	w = 450 rpm	27072	66,2	3275	3,33	100	100	0,82	0,49
	T = 30 °C, w = 250 rpm	25832	73,4	1531	2,24	100	100	0,98	0,68
	T = 30 °C, w = 350 rpm	25118	72,8	1347	2,18	100	100	0,98	0,74
	T = 30 °C, w = 450 rpm	27366	73,7	1489	2,02	100	100	0,98	0,64
	T = 60 °C, w = 250 rpm	25927	72,6	2310	3,25	100	100	0,95	0,54
	T = 60 °C, w = 350 rpm	25881	70,8	3209	4,64	100	100	0,92	0,57
	T = 60 °C, w = 450 rpm	31862	67,3	5506	5,04	100	100	0,87	0,48
	T = 90 °C, w = 250 rpm	34709	69,0	10476	6,75	100	100	0,82	0,46
	T = 90 °C, w = 350 rpm	29553	61,6	11564	6,99	100	100	0,75	0,25
T = 90 °C, w = 450 rpm	31023	58,4	15194	8,10	100	100	0,69	0,18	

*considerando todos os dados

A Tabela 5.4 apresenta os valores obtidos para as calibrações realizadas com o método dos Mínimos Quadrados e com o método da Máxima Verossimilhança no comprimento de onda $\lambda_3 = 1430$ nm. Os dados obtidos mostram novamente que os parâmetros do modelo variam significativamente com a condição de medição, reforçando o fato de que a medida do NIRS varia com a temperatura e com a velocidade de agitação e que, portanto, esses efeitos precisam ser considerados na análise quantitativa.

Tabela 5.4 – Modelos de Calibração no Comprimento de Onda $\lambda_3 = 1430$ nm.

	Problema	P1	P2	S1	S2	p1	p2	R	c
MÍNIMOS QUADRADOS	Global*	-28985	48,4	3396	2,4	100	100	0,65	0,08
	T = 30 °C	-48580	71,4	1599	1,2	100	100	0,98	-0,56
	T = 60 °C	-43403	50,0	4199	2,7	100	100	0,88	-0,00
	T = 90 °C	-42379	24,2	12203	8,8	100	100	0,53	0,83
	w = 250 rpm	-31065	49,8	5444	3,9	100	100	0,71	0,01
	w = 350 rpm	-27744	47,7	5990	4,4	100	100	0,63	0,11
	w = 450 rpm	-28246	47,8	6599	4,5	100	100	0,61	0,11
	T = 30 °C, w = 250 rpm	-45910	69,9	1501	1,2	100	100	0,99	-0,53
	T = 30 °C, w = 350 rpm	-48378	71,5	2059	1,6	100	100	0,99	-0,56
	T = 30 °C, w = 450 rpm	-52539	73,3	4542	3,3	100	100	0,96	-0,60
	T = 60 °C, w = 250 rpm	-42150	53,4	6207	4,3	100	100	0,91	-0,11
	T = 60 °C, w = 350 rpm	-43543	48,6	8007	5,1	100	100	0,87	0,05
	T = 60 °C, w = 450 rpm	-46129	47,8	9031	5,3	100	100	0,86	0,08
	T = 90 °C, w = 250 rpm	-47223	24,7	20110	13,6	100	100	0,61	0,79
	T = 90 °C, w = 350 rpm	-40718	23,1	23161	17,8	100	100	0,50	0,86
T = 90 °C, w = 450 rpm	-40772	24,5	25271	18,3	100	100	0,47	0,86	
MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA	Global*	-39981	62,1	1142	1,0	100	100	0,40	-0,50
	T = 30 °C	-45932	69,7	852	0,9	100	100	0,98	-0,79
	T = 60 °C	-42657	60,4	1963	1,6	100	100	0,81	-0,32
	T = 90 °C	-37611	56,9	4940	3,0	100	100	---	0,61
	w = 250 rpm	-41157	63,9	1799	1,5	100	100	0,50	-0,35
	w = 350 rpm	-38361	60,4	1721	1,7	100	100	0,39	-0,66
	w = 450 rpm	-30851	48,2	5690	3,8	100	100	0,60	-0,25
	T = 30 °C, w = 250 rpm	-46514	70,8	1411	1,2	100	100	0,99	-0,66
	T = 30 °C, w = 350 rpm	-43998	67,2	1614	1,8	100	100	0,98	-0,88
	T = 30 °C, w = 450 rpm	-50251	71,3	4148	3,4	100	100	0,96	-0,82
	T = 60 °C, w = 250 rpm	-43339	62,3	1698	1,4	100	100	0,87	-0,37
	T = 60 °C, w = 350 rpm	-42427	59,7	4006	2,8	100	100	0,80	-0,21
	T = 60 °C, w = 450 rpm	-54017	40,5	12725	6,1	100	100	0,82	0,10
	T = 90 °C, w = 250 rpm	-39768	57,7	9854	6,7	100	100	---	0,78
	T = 90 °C, w = 350 rpm	-35577	56,7	7724	4,1	100	100	---	0,36
T = 90 °C, w = 450 rpm	-20372	46,7	15872	9,9	100	100	0,28	0,57	

*considerando todos os dados

5.2 - Efeito do comprimento de onda

Os modelos de calibração foram construídos para os 3 comprimentos de onda selecionados: $\lambda_1 = 2052$ nm, $\lambda_2 = 1820$ nm e $\lambda_3 = 1430$ nm. Os desempenhos dos diferentes modelos são comparados para as diferentes condições de medição analisadas.

As Figuras 5.5 a 5.16 mostram a qualidade dos modelos calculados para os 3 comprimentos de onda selecionados em diferentes condições de medição, utilizando o

método dos Mínimos Quadrados. Todos os modelos foram calculados para todas as condições e os comportamentos encontrados foram sempre similares aos das figuras selecionadas para ilustrar os casos. Em todas as condições, foi possível observar que o modelo piora bastante para a absorção obtida em 1430 nm, demonstrando que o desempenho do modelo depende da região espectral.

As Figuras 5.5 a 5.7 mostram os modelos calculados para a condição global, em que todos os dados foram considerados, sem discriminação de temperatura ou velocidade de agitação, com o método de Mínimos Quadrados (MQ). Observa-se claramente que a qualidade do modelo varia com o comprimento de onda; ou seja, o modelo depende da região espectral. Para os casos selecionados, a absorção em 1430 nm resulta em um modelo de pior qualidade.

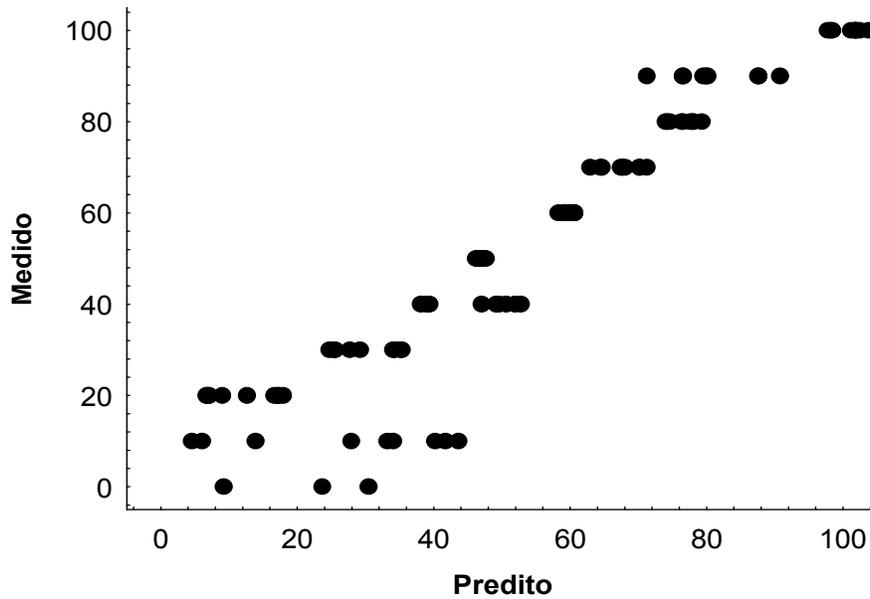


Figura 5.5 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052$ nm para a condição global utilizando o método dos Mínimos Quadrados

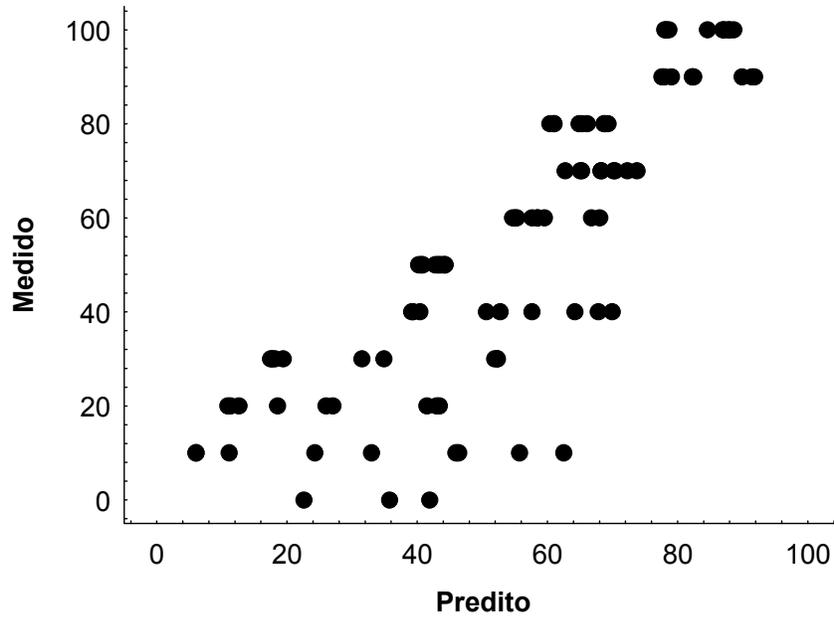


Figura 5.6 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_2 = 1820$ nm para a condição global utilizando o método dos Mínimos Quadrados

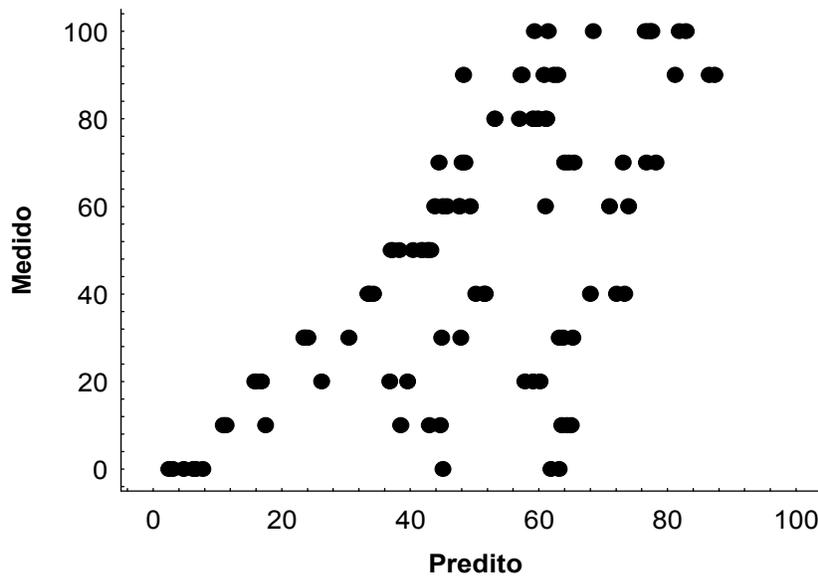


Figura 5.7 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_3 = 1430$ nm para a condição global utilizando o método dos Mínimos Quadrados

As Figuras 5.8 a 5.10 ilustram o efeito da variação da velocidade de agitação sobre os modelos para a condição de 60°C, utilizando o método de Mínimos Quadrados (MQ). Pode ser observado novamente que o modelo varia com o comprimento de onda; ou seja, o modelo depende da região espectral. O modelo apresenta pior desempenho em 1430 nm.

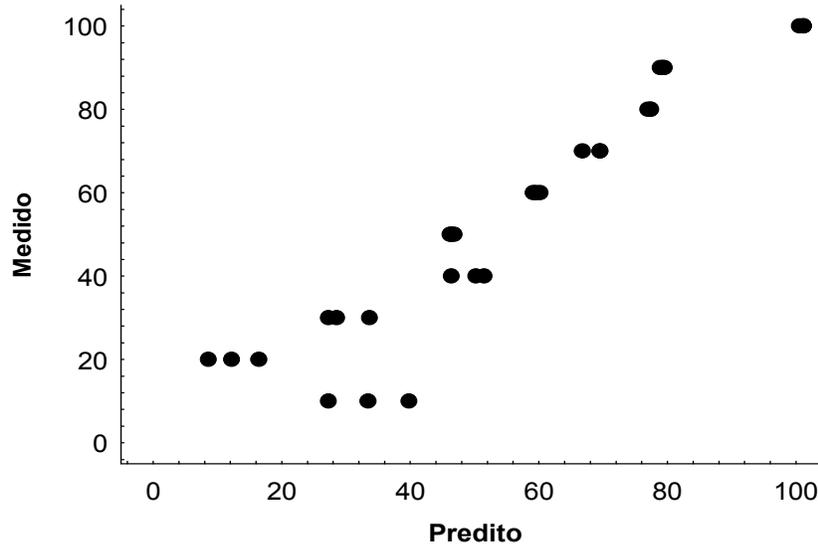


Figura 5.8 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052$ nm a 60°C e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

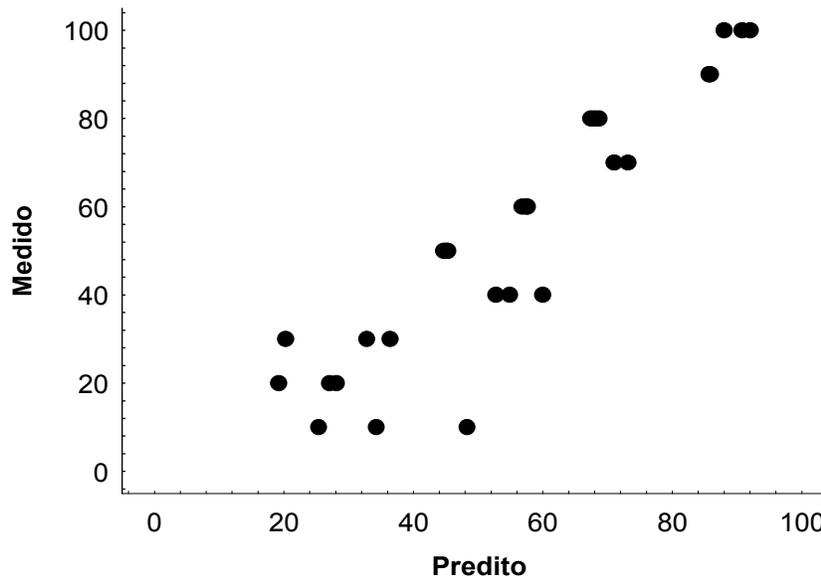


Figura 5.9 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_2 = 1820$ nm a 60°C e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

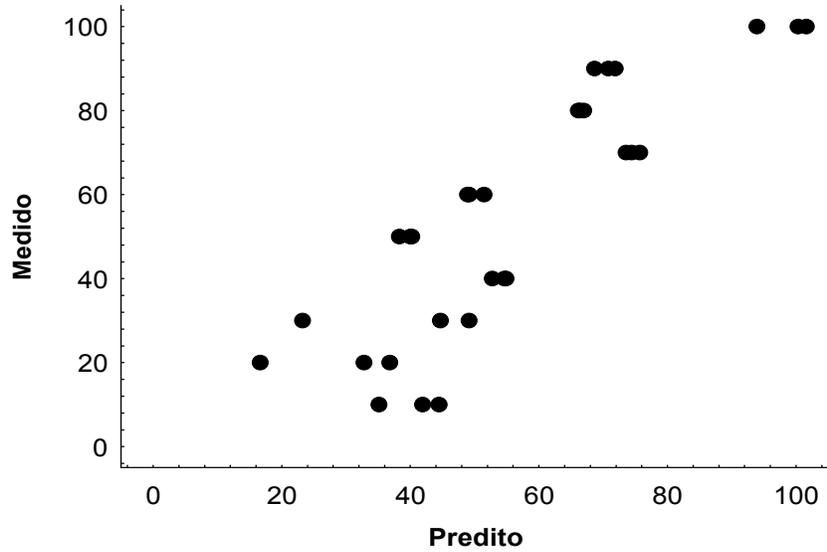


Figure 5.10 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_3 = 1430$ nm a 60°C e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

As Figuras 5.11 a 5.13 mostram os modelos calculados para a condição de 350 rpm e variação da temperatura com o método de Mínimos Quadrados. Pode ser observado novamente que o modelo varia com o comprimento de onda; ou seja, o modelo depende da região espectral. O modelo apresenta pior desempenho em 1430 nm.

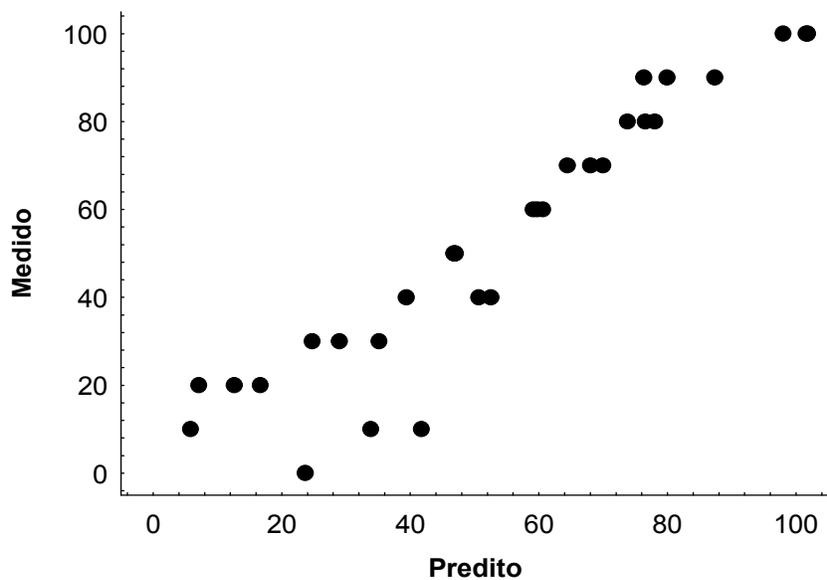


Figure 5.11 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052$ nm a 350 rpm e diferentes temperaturas (30 a 90°C) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

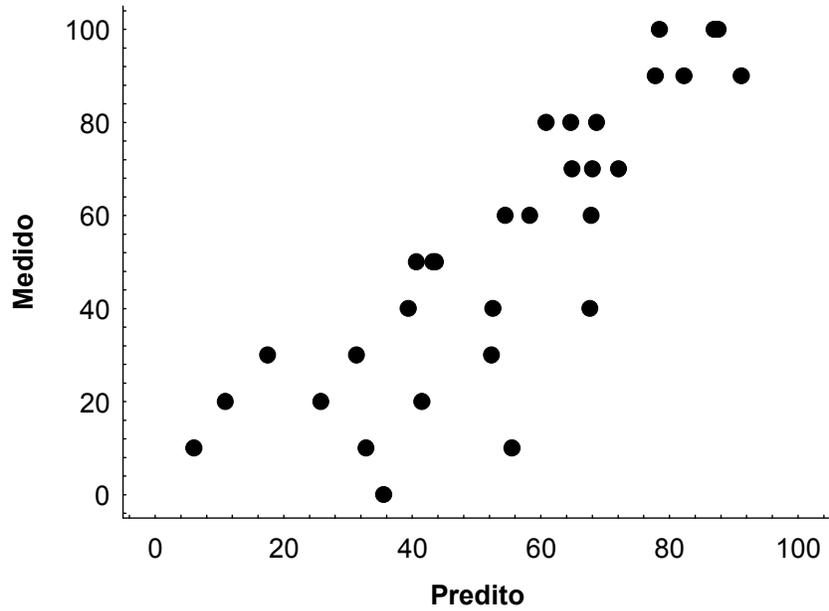


Figura 5.12 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_2 = 1820$ nm a 350 rpm e diferentes temperaturas (30 a 90 °C) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

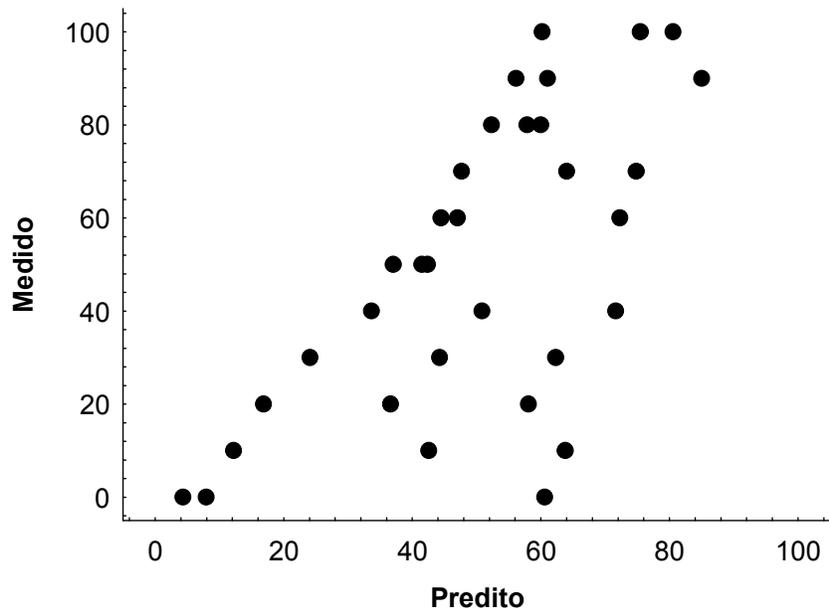


Figura 5.13 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_3 = 1430$ nm a 350 rpm e diferentes temperaturas (30 a 90 °C) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

As Figuras 5.14 a 5.16 mostram os modelos calculados para a condição de 90°C e 450 rpm utilizando o método de Mínimos Quadrados. Pode ser observado novamente que o modelo varia com o comprimento de onda; ou seja, o modelo

depende da região espectral. Uma vez mais, o modelo apresenta pior desempenho em 1430nm.

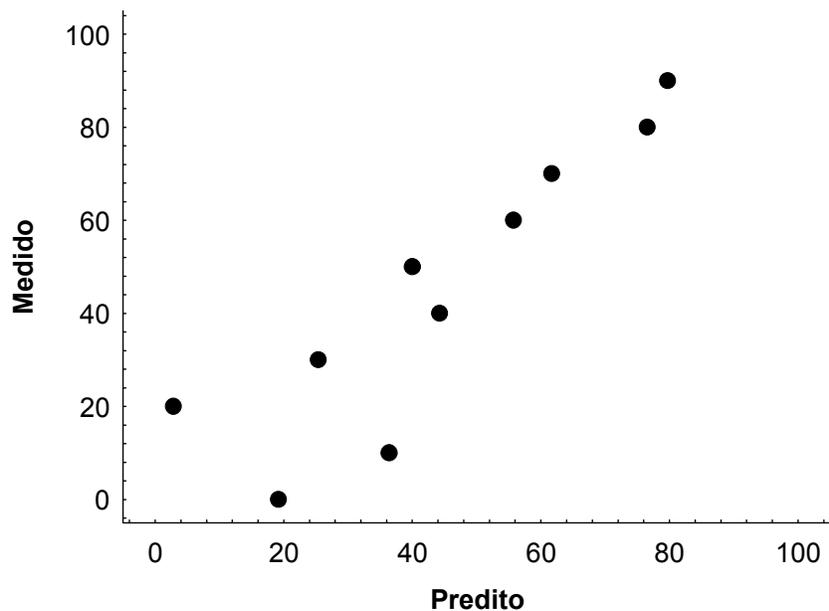


Figura 5.14 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052$ nm a 90°C e 450 rpm utilizando o método dos Mínimos Quadrados

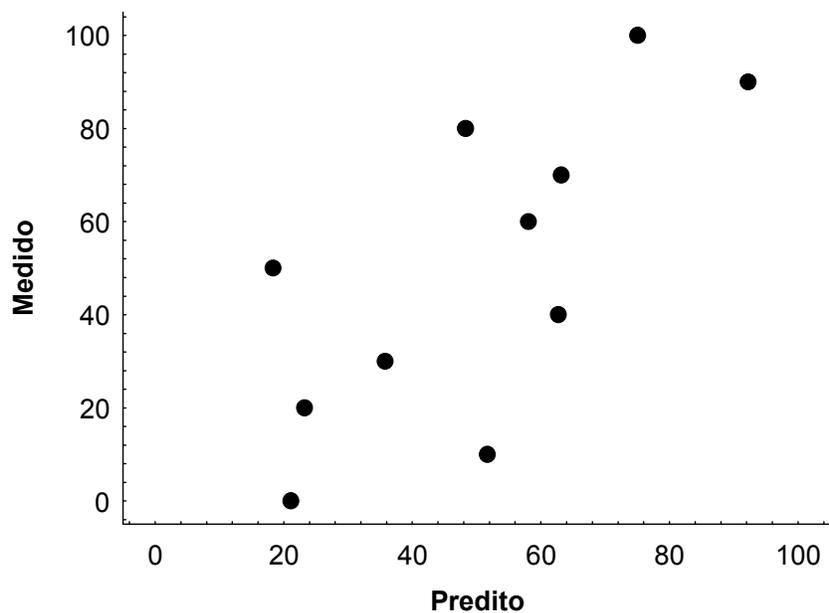


Figura 5.15 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_2 = 1820$ nm a 90°C e 450 rpm utilizando o método dos Mínimos Quadrados

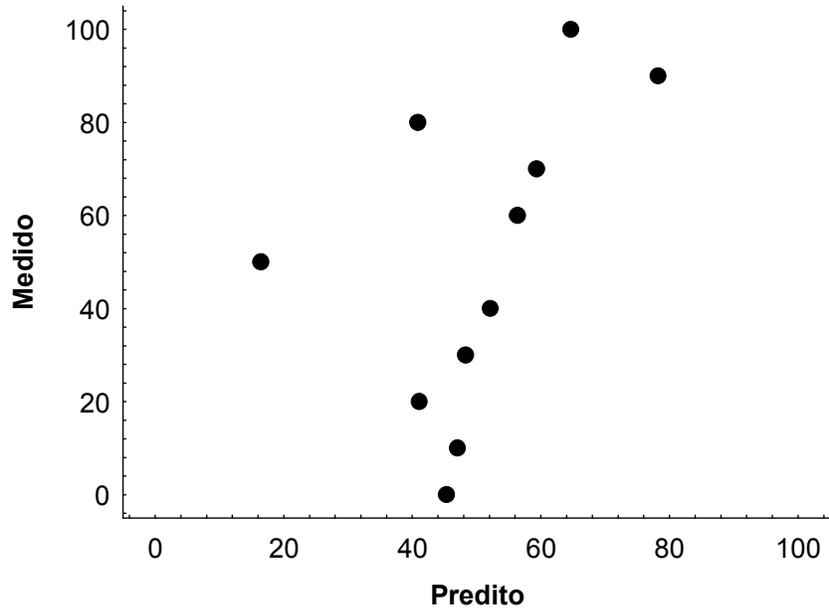


Figura 5.16 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_3 = 1430$ nm a 60°C e 450 rpm utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Observa-se claramente, para todos os casos expostos, que o modelo de calibração muda para cada comprimento de onda. Além disso, nota-se claramente que o modelo de calibração para o comprimento de onda $\lambda_1 = 2052$ nm é, em todos os casos, melhor do que para os outros comprimentos de onda. Esse efeito pode ser explicado em termos da melhor relação sinal / ruído nessas condição espectral. As Figuras 5.2 a 5.4 mostram que a variação espectral é maior no comprimento de onda de 2052 nm e menor em 1430 nm, o que ajuda a explicar os resultados obtidos.

5.3– Efeitos das condições de medição

Os efeitos das variações de temperatura e de velocidade de agitação sobre os modelos de calibração foram analisados para os três comprimentos de onda. As Figuras 5.17 a 5.19 mostram o efeito da variação da temperatura para o sistema por meio da análise do modelo no comprimento de onda $\lambda_1 = 2052$ nm (os resultados obtidos para os outros comprimentos de onda foram similares). Pode ser observado claramente que o aumento da temperatura gera aumento de ruído, piorando o desempenho do modelo de calibração, o que pode ser explicado possivelmente pela menor viscosidade do meio e formação mais fácil de bolhas de ar, além do controle mais difícil das condições de operação.

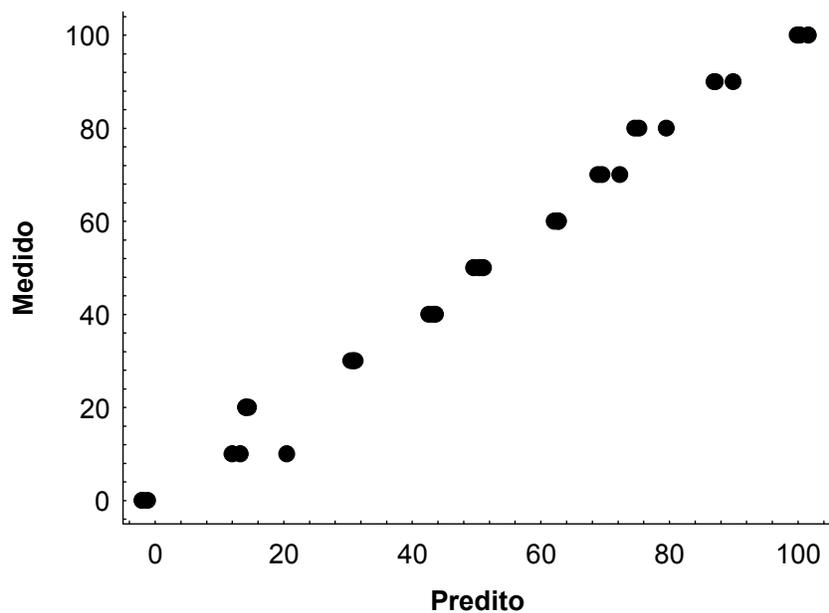


Figura 5.17 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052 \text{ nm}$ a 30°C e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

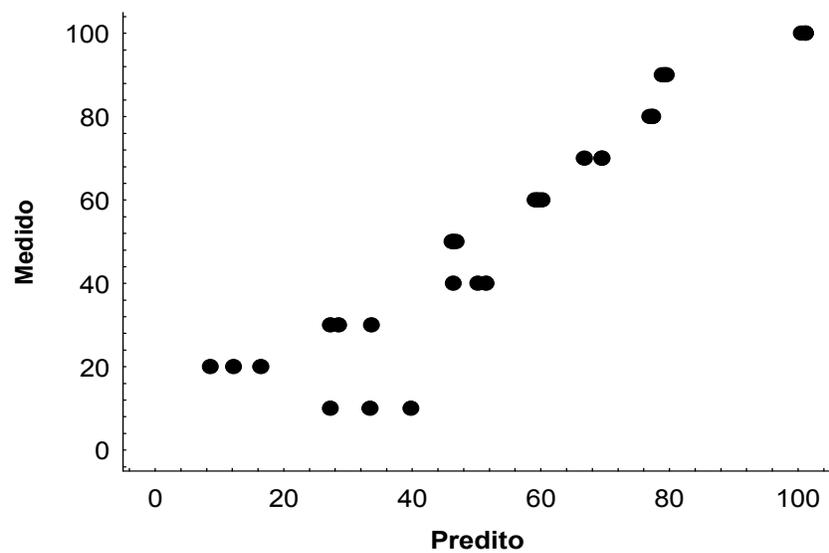


Figura 5.18 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052 \text{ nm}$ a 60°C e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método dos Mínimos Quadrados (igual a Figura 5.8)

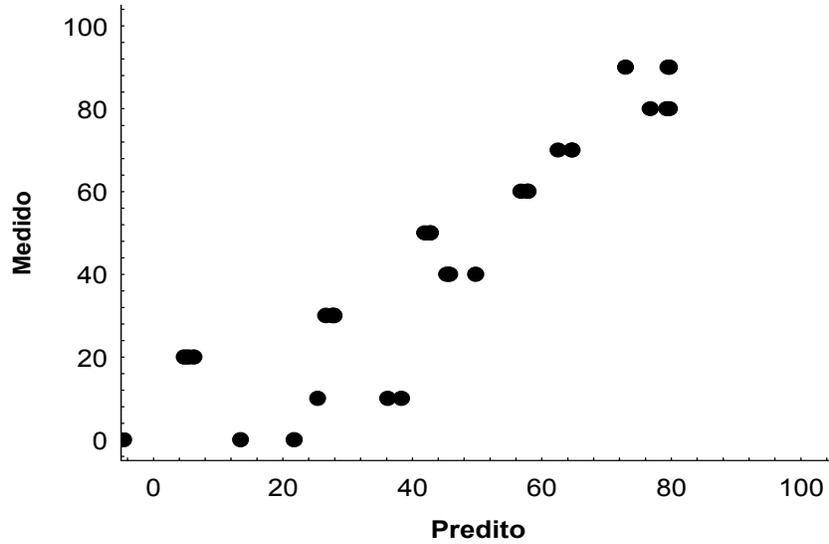


Figura 5.19 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052 \text{ nm}$ a 90°C e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

As Figuras 5.20 a 5.22 mostram o efeito da variação da velocidade de agitação sobre o sistema por meio da análise do modelo de calibração no comprimento de onda $\lambda_1 = 2052 \text{ nm}$ (os resultados obtidos para os outros comprimentos de onda foram similares). Pode ser observado claramente que o aumento da temperatura gera aumento de ruído, piorando o desempenho do modelo de calibração, o que pode ser explicado possivelmente pela inevitável trepidação do sistema e pela formação de bolhas de ar.

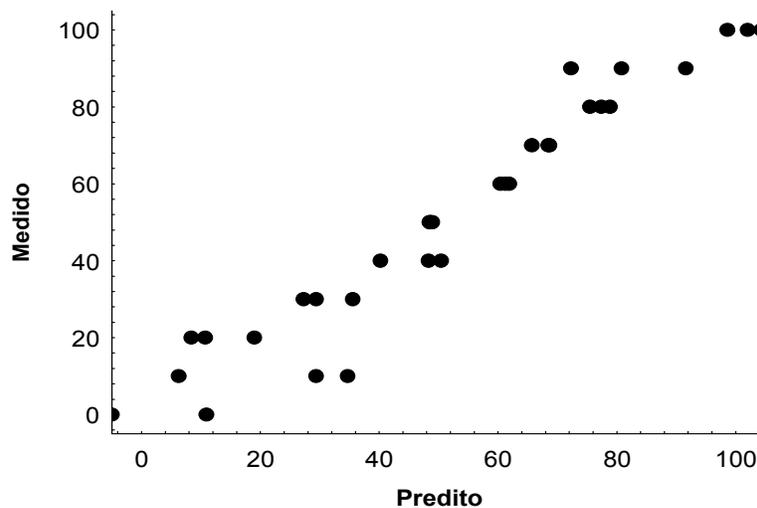


Figura 5.20 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052 \text{ nm}$ a 250 rpm e diferentes temperaturas (30 a 90°C) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

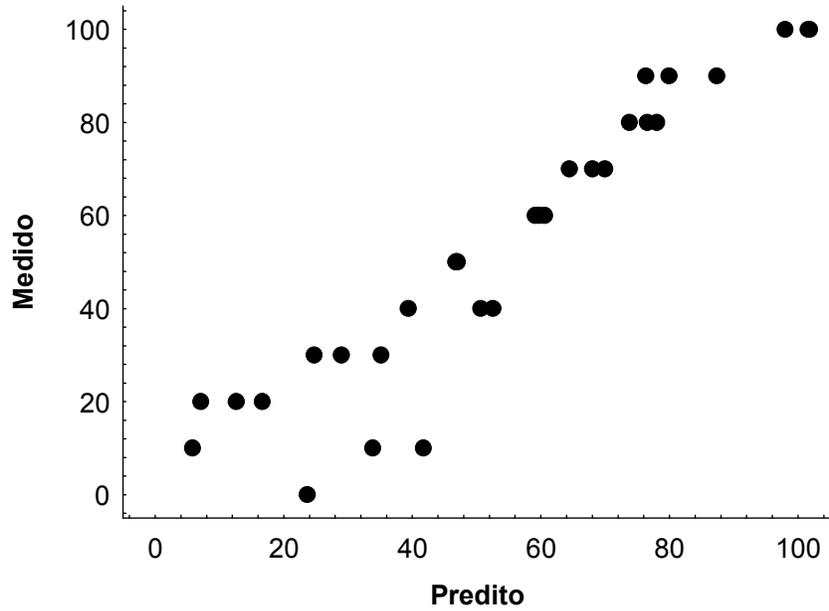


Figura 5.21 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052$ nm a 350 rpm e diferentes temperaturas (30 a 90 °C) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

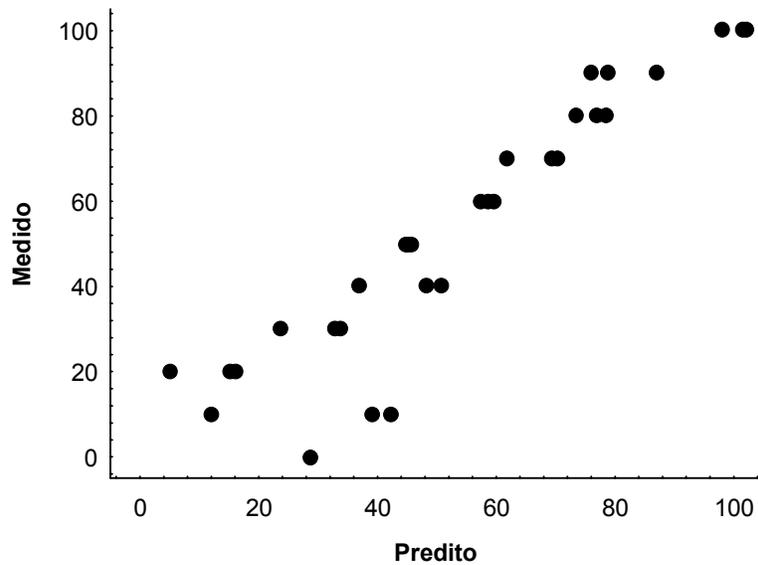


Figura 5.22 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052$ nm a 450 rpm e diferentes temperaturas (30 a 90 °C) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

Portanto, os resultados obtidos mostram que as variações da temperatura e da velocidade de agitação influenciam significativamente o desempenho do modelo de

calibração. Em particular, o aumento de temperatura e o aumento de velocidade de agitação pioram sensivelmente o desempenho dos modelos, por causa do aumento do ruído de medição.

5.4 – Efeito da função objetivo

Os modelos de calibração linear foram construídos utilizando o método dos Mínimos Quadrados (MQ) e o método da Máxima Verossimilhança (MV). Os métodos foram comparados para todas as condições de medição para os três comprimentos de onda considerados e alguns desses casos estão mostrados nas Figuras 5.23 a 5.34. Observa-se, como já reportado, que a informação do erro em cada medida não acarretou em nenhuma modificação significativa do modelo de calibração. Isso decorre do fato de que as variâncias são controladas pela condição de medição e não pela condição de preparação das amostras padrões.

As Figuras 5.23 a 5.28 apresentam os modelos de calibração nos comprimentos de onda de 2052 nm, 1820 nm e 1430 nm para a condição global, em que foi feita a discriminação de temperatura ou velocidade de agitação e todos os dados foram considerados na calibração. Não houve diferença significativa no modelo quando comparados os dois métodos; ou seja, a informação do erro em cada medida não acarretou nenhuma variação apreciável de desempenho do modelo de calibração.

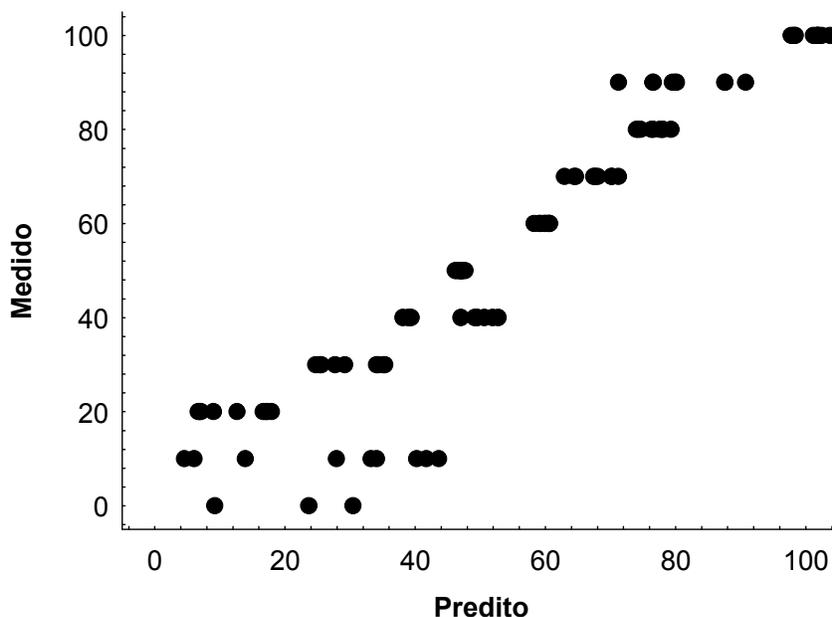


Figura 5.23 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052$ nm para a condição de global utilizando o método dos Mínimos Quadrados

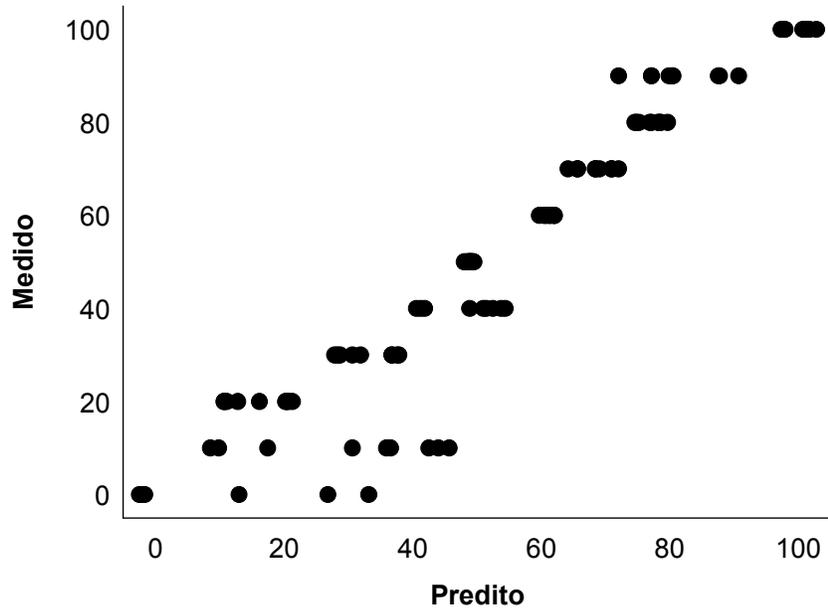


Figura 5.24 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052$ nm para a condição de global utilizando o método da Máxima Verossimilhança

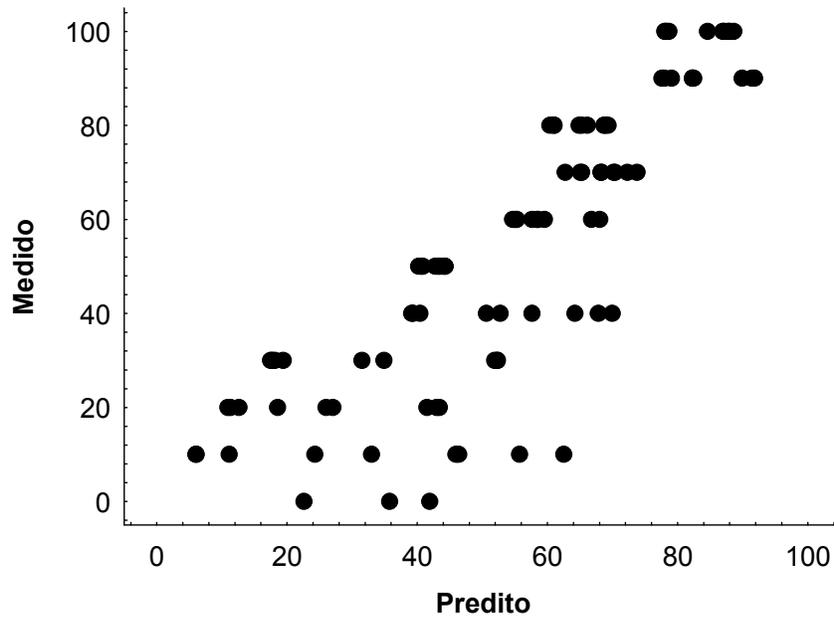


Figura 5.25 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_2 = 1820$ nm para a condição de global utilizando o método dos Mínimos Quadrados

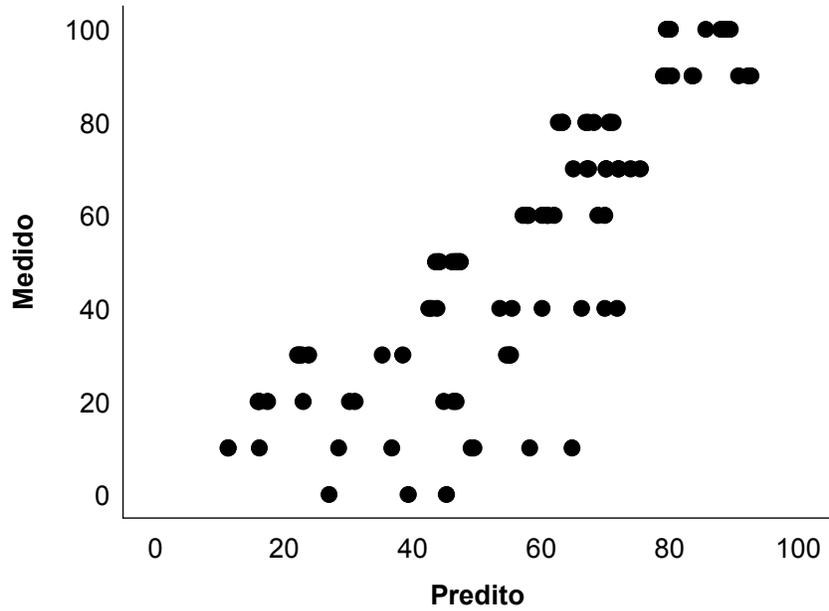


Figura 5.26 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_2 = 1820$ nm para a condição de global utilizando o método da Máxima Verossimilhança

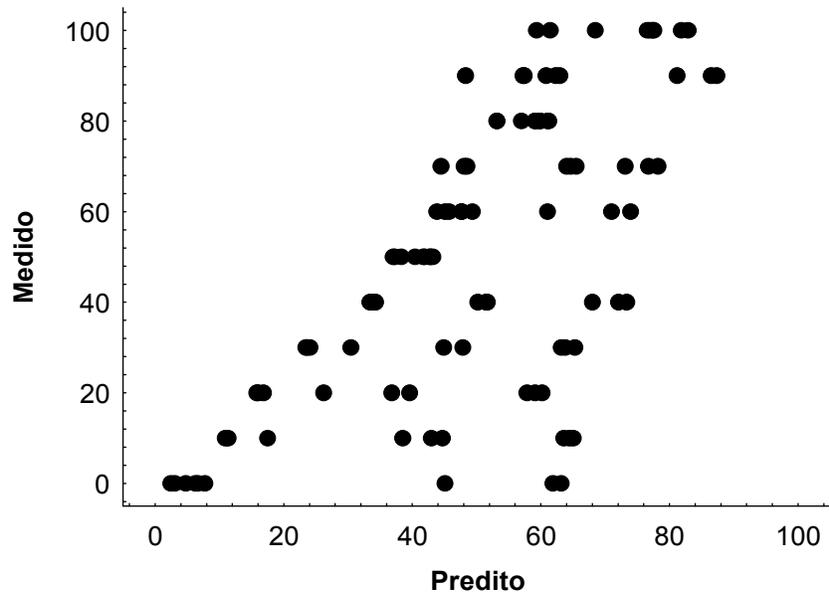


Figura 5.27 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_3 = 1430$ nm para a condição de global utilizando o método dos Mínimos Quadrados

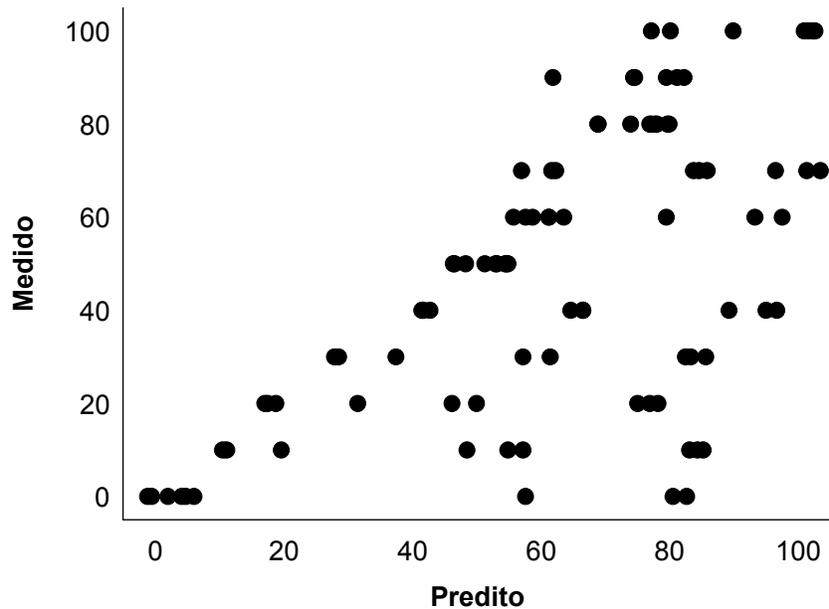


Figura 5.28 – Desempenho do modelo para calibração de $\lambda_3 = 1430 \text{ nm}$ para a condição de global utilizando o método da Máxima Verossimilhança

As Figuras 5.29 e 5.30 apresentam o desempenho dos modelos no comprimento de onda 2052 nm para a temperatura de 60°C utilizando, respectivamente, o método dos Mínimos Quadrados e o método da Máxima Verossimilhança. Observa-se novamente que não há diferença significativa no desempenho dos modelos quando comparados os dois métodos; ou seja, a informação do erro em cada medida não levou a qualquer variação expressiva do desempenho do modelo de calibração. As análises também foram realizadas para os demais comprimentos de onda e os resultados obtidos foram similares.

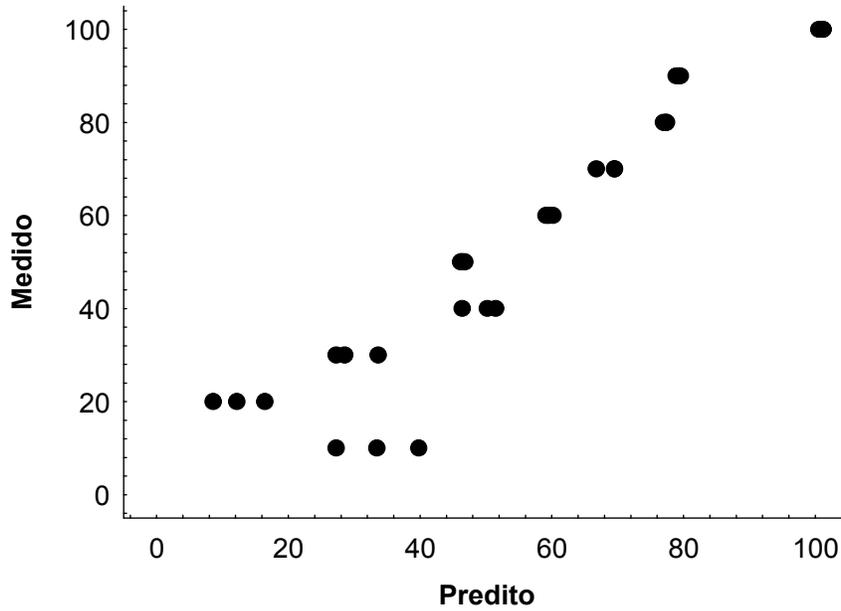


Figura 5.29 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052 \text{ nm}$ a $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$ e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método dos Mínimos Quadrados

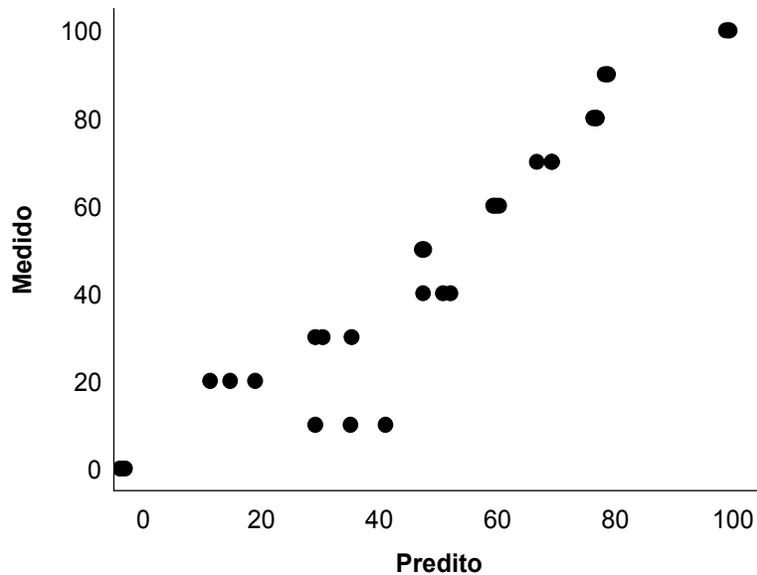


Figure 5.30 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052 \text{ nm}$ a $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$ e diferentes velocidades de agitação (250 a 450 rpm) utilizando o método da Máxima Verossimilhança.

As Figuras 5.31 e 5.32 apresentam o desempenho dos modelos de calibração no comprimento de onda 2052 nm para a velocidade de agitação de 450 rpm utilizando respectivamente o método dos Mínimos Quadrados e o método da Máxima

Verossimilhança. Observa-se novamente que não há diferença significativa nos desempenhos dos modelos quando são comparados os dois métodos; ou seja, a informação do erro em cada medida não levou a qualquer variação apreciável do modelo de calibração. As análises também foram realizadas para os demais comprimentos de onda e os resultados obtidos foram similares.

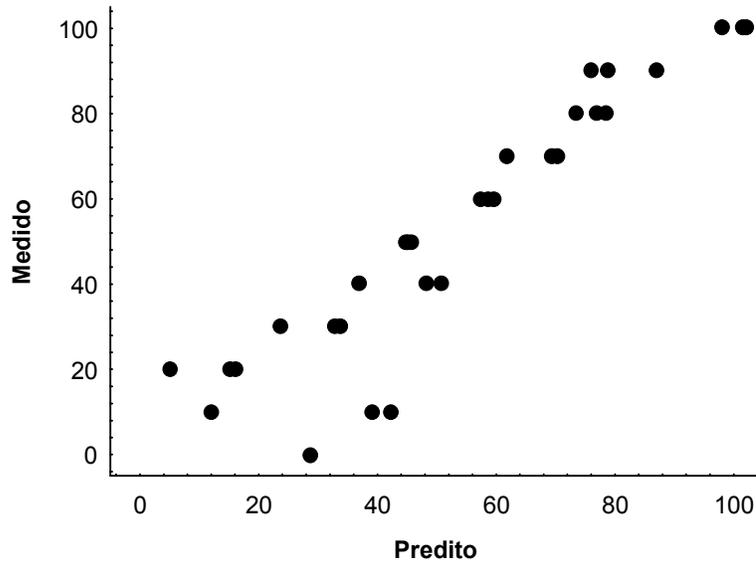


Figura 5.31 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052 \text{ nm}$ a $w = 450 \text{ rpm}$ e diferentes temperaturas (30 a 90 °C) utilizando o método dos Mínimos Quadrados.

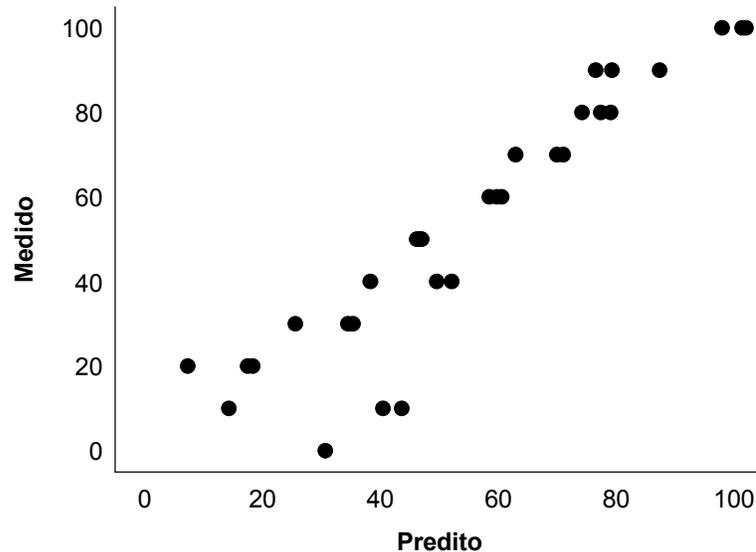


Figura 5.32 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052 \text{ nm}$ a $w = 450 \text{ rpm}$ e diferentes temperaturas (30 a 90 °C) utilizando o método da Máxima Verossimilhança.

As Figuras 5.33 e 5.34 apresentam o desempenho dos modelos no comprimento de onda de 2052 nm para a temperatura de 30°C e velocidade de agitação de 450 rpm, utilizando respectivamente o método dos Mínimos Quadrados e o método da Máxima Verossimilhança. Observa-se novamente que não há diferença significativa nos desempenhos dos modelos quando são comparados os dois métodos; ou seja, a informação do erro em cada medida não levou a nenhuma variação apreciável para o desempenho do modelo de calibração. As análises também foram realizadas para os demais comprimentos de onda e os resultados obtidos foram similares.

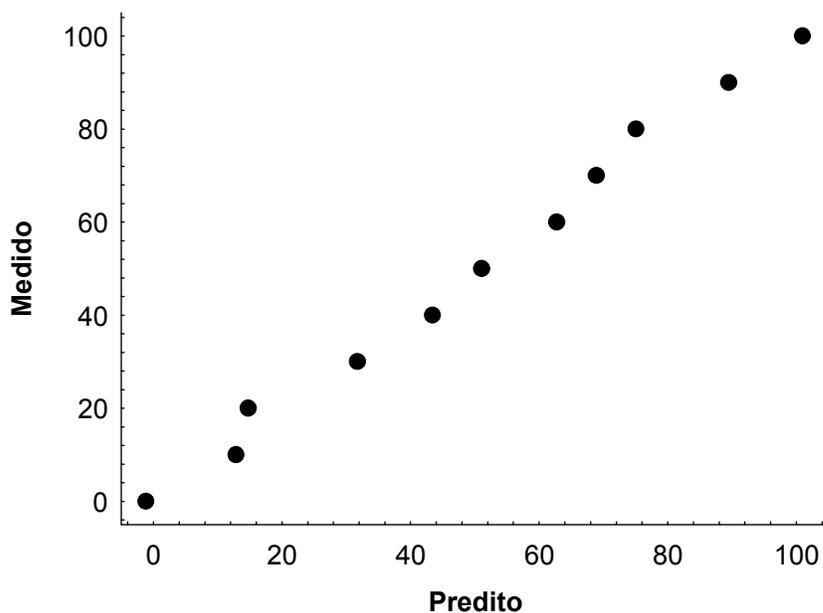


Figura 5.33 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052$ nm a $T = 30^\circ\text{C}$ e $w = 250$ rpm utilizando o método dos Mínimos Quadrados

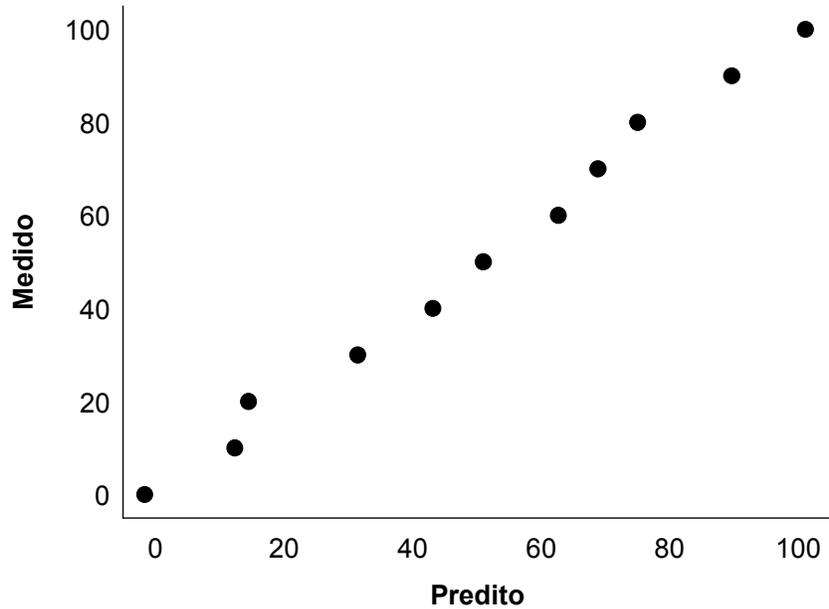


Figura 5.34 – Desempenho do modelo para calibração em $\lambda_1 = 2052 \text{ nm}$ a $T = 30^\circ\text{C}$ e $w = 250 \text{ rpm}$ utilizando o método da Máxima Verossimilhança.

5.5 – Comentários finais

A calibração linear simples para o experimento com misturas de xileno e tolueno com variação da velocidade de agitação e da temperatura mostrou que os parâmetros do modelo mudam significativamente com a condição de medição, evidenciando o fato de que a medida do NIRS varia com a temperatura e com a velocidade de agitação e, portanto, esses efeitos precisam ser considerados na análise quantitativa. Observou-se também que o modelo varia com região espectral, com a temperatura e com a velocidade de agitação. Além disso, mostrou-se também não houve diferença significativa nos desempenhos dos modelos quando são comparados os métodos de Mínimos Quadrados e de Máxima Verossimilhança; ou seja, a informação do erro em cada medida não levou a qualquer variação apreciável do modelo de calibração.

CAPÍTULO VI

- PCR e PLS Heterocedásticos -

Os capítulos anteriores mostraram que as medidas espectrais estão sujeitas a perturbações não uniformes, variantes com o comprimento de onda e com as condições de medição. Os dados experimentais obtidos para dois sistemas distintos mostraram ainda que as medidas espectrais nos diferentes comprimentos de onda são fortemente correlacionadas, sugerindo a existência de poucas fontes comuns de erro. Por conta dessas características, no Capítulo 5 foi mostrado que os modelos de calibração têm desempenho que depende das condições experimentais usadas para gerar os dados. Particularmente, o comprimento de onda selecionado para a calibração altera profundamente o desempenho do modelo de calibração selecionado.

Para escolher automaticamente as direções mais adequadas para a calibração quando o número de variáveis independentes é muito grande, como no caso de calibração por NIR, as técnicas de PCR e PLS têm sido usualmente recomendadas (ver Capítulo 2). No entanto, como mostrado no parágrafo anterior, o problema de calibração proposto constitui o caso típico em que não é possível desprezar os erros das variáveis independentes (Schwaab e Pinto, 2007). Esse problema, contudo, tem sido normalmente negligenciado na literatura. Por isso, propõe-se a seguir um estudo de calibração por PCR e PLS, usando ferramentas de máxima verossimilhança e uma base estatística heterocedástica. É importante salientar que todos os resultados apresentados nesta seção são referentes ao sistema xileno / tolueno,

6.1 – Análise preliminar da matriz V_x

Para analisar a estrutura da matriz V_x de covariâncias dos erros de medição espectral, 80 medidas foram efetuadas para uma solução contendo 20% de xileno e 80% de tolueno em volume, na temperatura de 30°C e velocidade de agitação de 250 rpm. As medidas são mostradas na Figura 6.1.

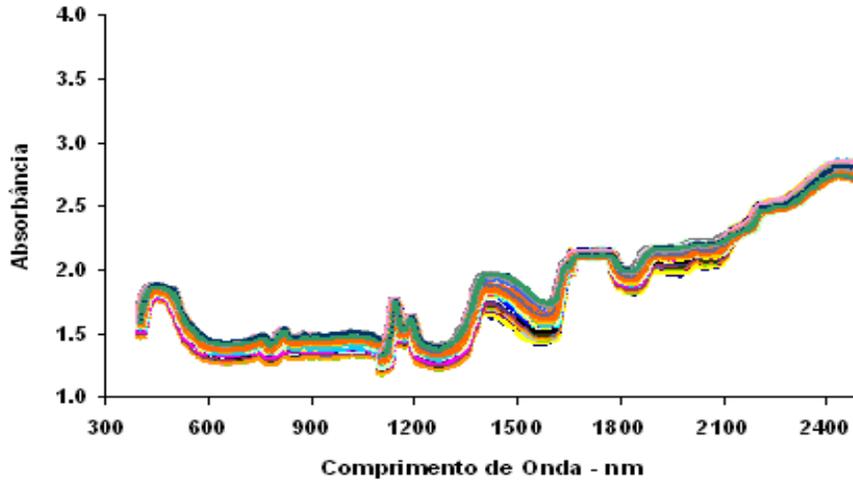


Figura 6.1 – Espectros de NIR para mistura de xileno 20% e tolueno 80% na temperatura de 30 °C e na velocidade de agitação de 250 rpm: estudo de 80 réplicas

Os vetores e valores característicos da matriz V_X foram então calculados. A Figura 6.2 mostra a variabilidade acumulada, à medida que são adicionadas direções principais ao problema. De acordo com a ampliação mostrada na Figura 6.3, não mais do que 4 valores característicos são necessários para explicar 99% da variabilidade do problema. A Figura 6.4 mostra os quatro primeiros vetores característicos, cujas direções concentram 99% da variabilidade. Vê-se que o número de fontes de variabilidade do sistema é bem menor com relação à quantidade total de fontes existentes e que, portanto, a medida espectral não possui 1050 fontes de erro, que é o número de pontos em um espectro, mas apenas 4.

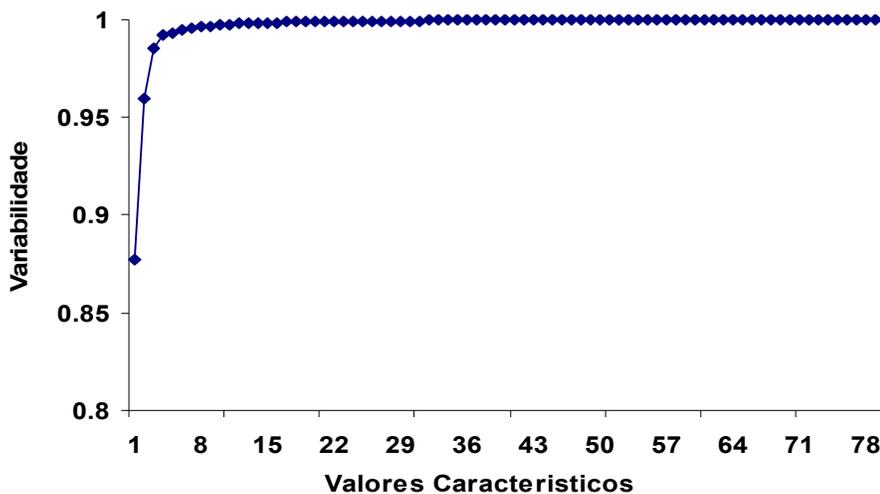


Figura 6.2 – Variabilidade acumulada no estudo de 80 réplicas

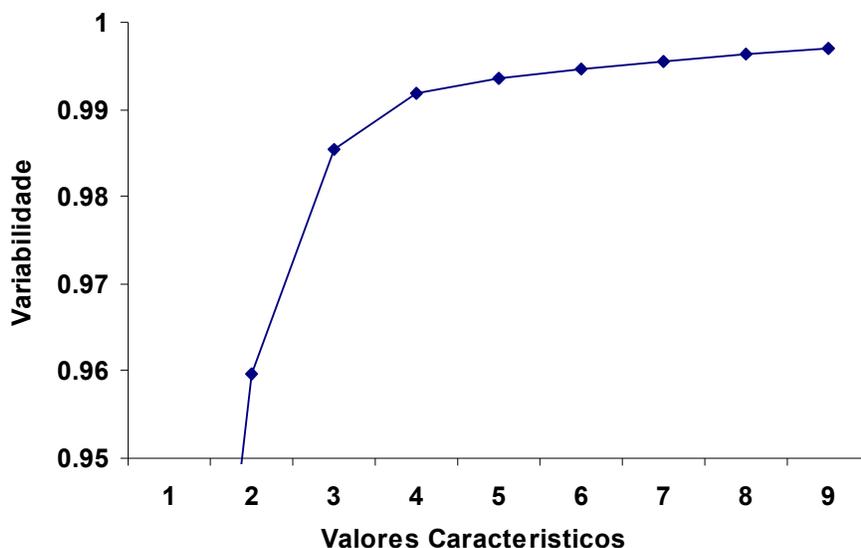


Figura 6.3 – Variabilidade acumulada no estudo de 80 réplicas: Ampliação nos primeiros 10 valores característicos calculados

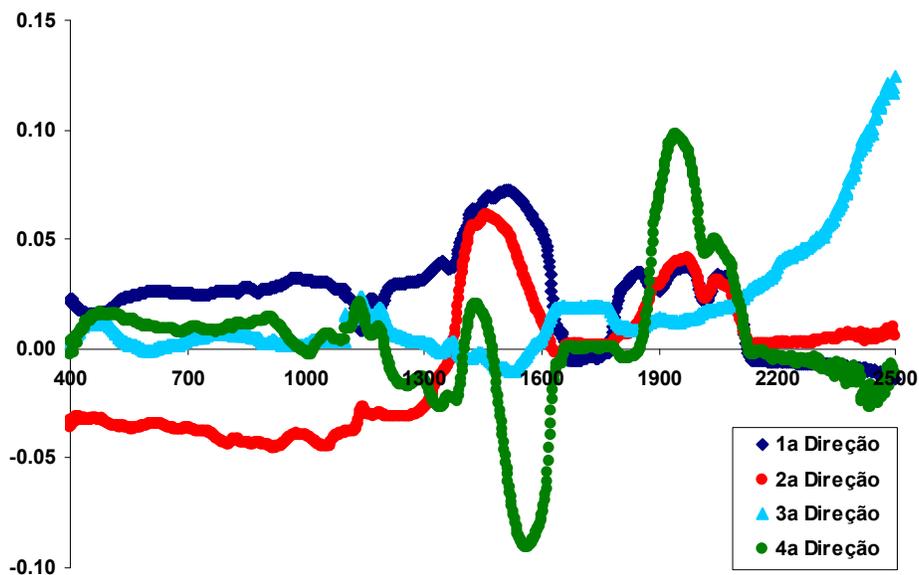


Figura 6.4 – 4 primeiros vetores característicos calculados no estudo de 80 réplicas

Os resultados obtidos confirmam que são poucas as fontes de variabilidade do sistema de medição espectral. É certamente possível imaginar variabilidades decorrentes de variações de linha base (potência da lâmpada e oscilações da rede elétrica), de trepidação do amostrador, de formação de bolhas, de flutuações de

temperatura e não muito mais que isso. Portanto, V_x pode ser decomposta em um número muito inferior de efeitos na forma:

$$V_x = D.\Lambda.D^T \quad (6.1)$$

onde D contém os vetores característicos selecionados em cada uma de suas colunas e Λ é uma matriz diagonal que contém na diagonal principal os valores característicos determinados como mais importantes. É importante perceber que V_x não pode ser invertida, porque é singular. No entanto, uma aproximação pode ser proposta na forma

$$V_x^{-1} = D.\Lambda^{-1}.D^T \quad (6.2)$$

que está imersa no espaço não nulo de V_x^{-1} e é chamada de pseudo-inversa (Lima, 1999). Essa aproximação será muito útil na próxima seção.

Visto que com um número pequeno de direções é possível concentrar 99% da variabilidade do problema, foram calculados os postos das matrizes de covariâncias em cada condição do plano experimental proposto, utilizando apenas 10 réplicas. A Figura 6.5 mostra os gráficos dos postos das matrizes, que representam o número de valores característicos que concentram 99% de variabilidade, podendo-se observar que o número de valores característicos necessários para representar 99% da variabilidade do problema, apesar de oscilar bastante por causa do pequeno número de graus de liberdade, é freqüentemente menor do que o número máximo de valores característicos diferentes de zero do problema ($v = NE - 1 = 9$). Além disso, os quatro primeiros vetores característicos concentram sempre pelo menos 80% da variabilidade total do problema. Por essa razão, não parece haver necessidade de executar mais do que 10 réplicas em cada condição experimental.

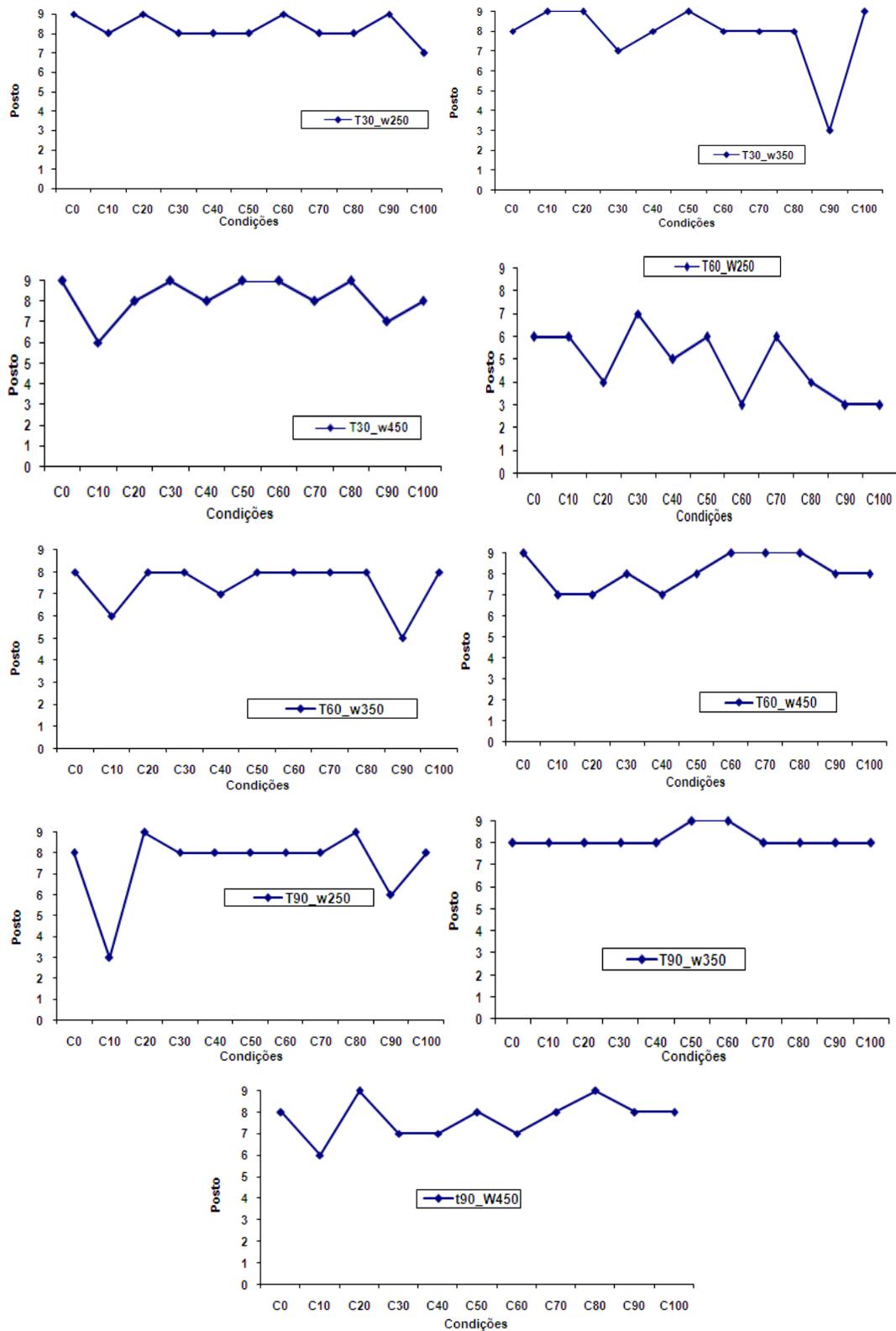


Figura 6.5 – Posto das Matrizes para capturar 99% de variação espectral em cada condição medida com a técnica de PCR heterocedástico, em que a temperatura varia de 30 a 90 °C e a velocidade de agitação varia de 250 a 450 rpm

6.2 – A técnica de PCR Heterocedástico

A calibração com uma técnica de PCR Heterocedástico consiste em inserir no procedimento de calibração do modelo a medida do erro avaliada em cada condição; ou seja, a variância da medida em cada ponto. Foi desenvolvido um algoritmo estocástico para o cálculo do PCR Heterocedástico porque não é possível gerar uma solução analítica fechada para esse problema. Um algoritmo estocástico é aquele que associa a cada condição experimental um conjunto de possíveis resultados, cada qual com certa probabilidade de ocorrer (Schwaab e Pinto, 2007). De forma mais específica, os candidatos a solução do problema são gerados com auxílio de procedimentos aleatórios. No algoritmo aqui proposto, as direções principais para calibração são estimadas utilizando uma função dada por

$$P(j,i) = P(j,1) + a_i * \text{sen} \left[2\pi \left(\frac{f_i * j}{N_{ondas}} + b_i \right) \right] \quad (6.3)$$

onde $P(j,i)$ é o j -ésimo componente do candidato a direção principal P_i , $P(j,1)$ é uma referência, j é um contador que vai de 1 até o número de variáveis do problema (corresponde ao número de comprimentos de onda avaliados N_{ondas}) e a , f e b são números aleatórios gerados em intervalos especificados, respectivamente amplitude de uma oscilação, freqüência da oscilação e um ângulo de defasagem. A Equação (6.3) supõe que a direção principal pode ser representada como uma soma de sinais aleatórios com amplitudes e freqüências distintas. Nesse sentido, a Equação (6.3) propõe uma decomposição numérica em série de Fourier (Figueredo, 2007). É importante enfatizar que os vetores característicos são funções relativamente bem comportadas, de maneira que uma representação funcional é fundamental para o sucesso da implementação numérica. A simples soma de um sinal aleatório ao elemento de referência $P(j,1)$ não resulta em representação satisfatória dos candidatos a direção principal. Por isso, propõe-se nesse trabalho uma representação funcional baseada na série de Fourier.

A função objetivo de máxima verossimilhança pode ser calculada para cada direção principal como

$$F_j = \sum_{k=1}^N \left[X_k - (X_k \cdot P_j) \cdot P_j \right]^T \cdot V_{x_k}^{-1} \cdot \left[X_k - (X_k \cdot P_j) \cdot P_k \right] \quad (6.4)$$

em que X_k corresponde ao k-ésimo dado experimental medido, P_j são os candidatos a direção principal e \mathbf{V}_x^{-1} é a inversa da matriz de variâncias de X . No entanto, no problema analisado \mathbf{V}_x^{-1} não existe. Por isso, \mathbf{V}_x^{-1} é chamada de matriz “pseudo-inversa” e pode ser calculada considerando a decomposição em valores e vetores característicos, proposta na Equação (6.2). Portanto, o cálculo da direção principal P_j para o problema de calibração também requer o cálculo dos valores e vetores característicos das matrizes de covariâncias das medidas espectrais.

A Equação (6.4) pode então ser escrita na forma

$$F_j = \sum_{k=1}^N \left[X_k - (X_k \cdot P_j) \cdot P_j \right]^T \cdot D_k \cdot \Lambda_k^{-1} \cdot D_k^T \cdot \left[X_k - (X_k \cdot P_j) \cdot P_j \right] \quad (6.5)$$

O algoritmo proposto para o cálculo das direções principais é mostrado na Figura 6.6. O algoritmo proposto pode ser executado seguidas vezes, para extrair as N_p direções principais, com auxílio do resíduo das medidas de X . No algoritmo da Figura 6.6, σ é uma restrição ($\sigma < 1$) usada para reduzir o intervalo de busca em cada iteração. De forma similar, tol é uma tolerância especificada para a precisão do ponto mínimo da função objetivo.

Dados $x_k, V_k, k = 1 \dots NE$

$Np, p_1, a_{\min}, a_{\max}, b_{\min}, b_{\max}, f_{\min}, f_{\max}, tol, \sigma_r$

Calcular $D_k, \Lambda_k, k = 1 \dots NE$

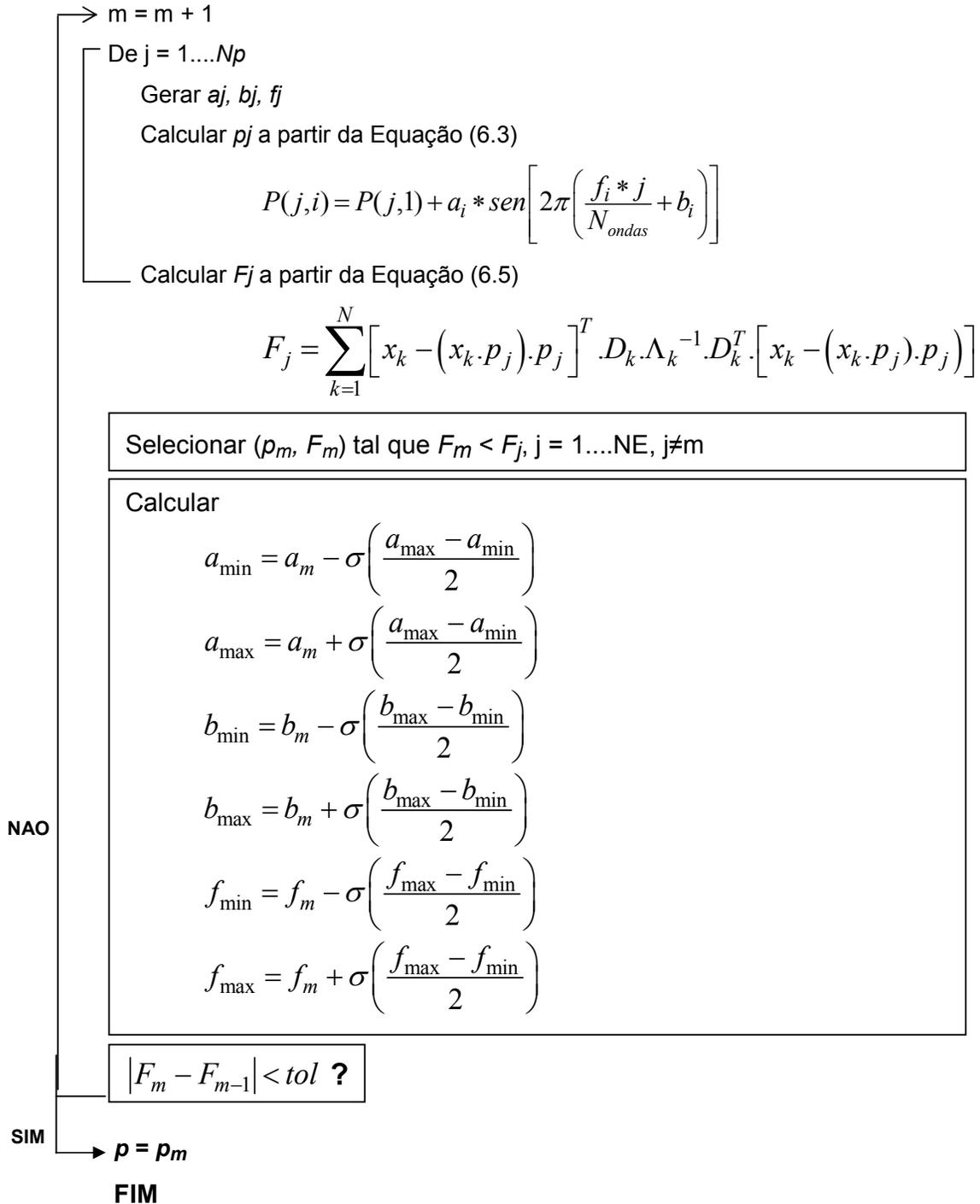


Figura 6.6 – Algoritmo proposto para cálculo da direção principal

Caso seja necessário calcular mais de uma direção característica, os resíduos de X devem ser calculados na forma

$$X^{(k+1)} = [X^{(k)} - (X^{(k)} \cdot P_k) \cdot P_k] \quad (6.6)$$

e o procedimento pode ser repetido para o cálculo da próxima direção.

O problema de calibração para o PCR Heterocedástico utiliza a direção principal calculada pela função objetivo para projetar os dados medidos sobre as direções principais. A matriz X é então projetada sobre o subespaço P de forma que a equação de Y^c possa ser construída na forma:

$$Y_i^c = (X \cdot P) \cdot \alpha \quad (6.7)$$



Projeção de X em P

onde X tem dimensão $N_E \times N_X$, P tem dimensão $N_X \times N_P$ e α tem dimensão $N_P \times 1$, onde $p < x_i$, ou seja, o subespaço P possui apenas os componentes de maior variação, conferindo à matriz Y uma dimensão reduzida ($N_E \times N_P$). O parâmetro α é o vetor que faz a transformação da matriz de dados X na variável a ser analisada Y. Ele pode ser determinado na forma:

$$\alpha = (p^T \cdot X^T \cdot V_y^{-1} \cdot X \cdot p) \cdot (p^T \cdot X^T \cdot V_y^{-1} \cdot Y^e) \quad (6.8)$$

em que V_y contém os erros experimentais das medidas de concentração. No caso do método dos mínimos quadrados, V_y é a matriz identidade. A técnica usual de PCR admite implicitamente que V_x e V_y são iguais às respectivas matrizes identidades. Portanto, a técnica tradicional não respeita a estatística natural do problema.

6.3 – As Direções Principais Homocedásticas e Heterocedásticas com e sem erro

As direções principais foram calculadas para o PCR Homocedástico (convencional) e para o PCR Heterocedástico (por máxima verossimilhança) e

comparadas entre si. No problema proposto, $N_p = 200$, $a_{\min} = 0$, $a_{\max} = 1$, $b_{\min} = 0$, $b_{\max} = 1$, $\text{tol} = 10^{-4}$, $\sigma = 0,9$ e p_1 é o vetor característico homocedástico.

A faixa inicial de a foi escolhida no intervalo $[0, 1]$ porque as direções principais são calculadas com tamanhos normalizados unitários, de maneira que nenhum dos componentes do vetor pode ter valor maior do que 1 em módulo. A faixa inicial de b foi escolhida no intervalo $[0, 1]$ porque as defasagens estão calculadas de forma normalizada no intervalo $[0, 2\pi]$. A tolerância de 10^{-4} e o número de candidatos $N_p = 200$ foram definidos por tentativa e erro, até a obtenção de respostas suficientemente próxima, nos limites de tolerância estabelecidos. O fator de redução $\sigma = 0,9$ foi definido de forma similar. Finalmente, a faixa de frequência foi definida no intervalo $[0.05, 20]$, de maneira que até 20 oscilações da direção característica eram consideradas na faixa espectral analisada. Obviamente, em outros problemas pode ser necessário definir os parâmetros numéricos de outra forma e em outras faixas.

As Figuras 6.7 a 6.15 mostram as cinco primeiras direções calculadas para todas as condições de temperatura e velocidade de agitação. Em todos os casos pode-se observar claramente que as direções mudam; ou seja, a informação sobre o erro espectral influencia o modelo. Portanto, as direções de PCR por máxima verossimilhança podem ser muito diferentes das usuais. Nas Figuras 6.7 a 6.15, (a), (b), (c), (d) e (e) representam respectivamente, a primeira, segunda, terceira, quarta e quinta direções principais.

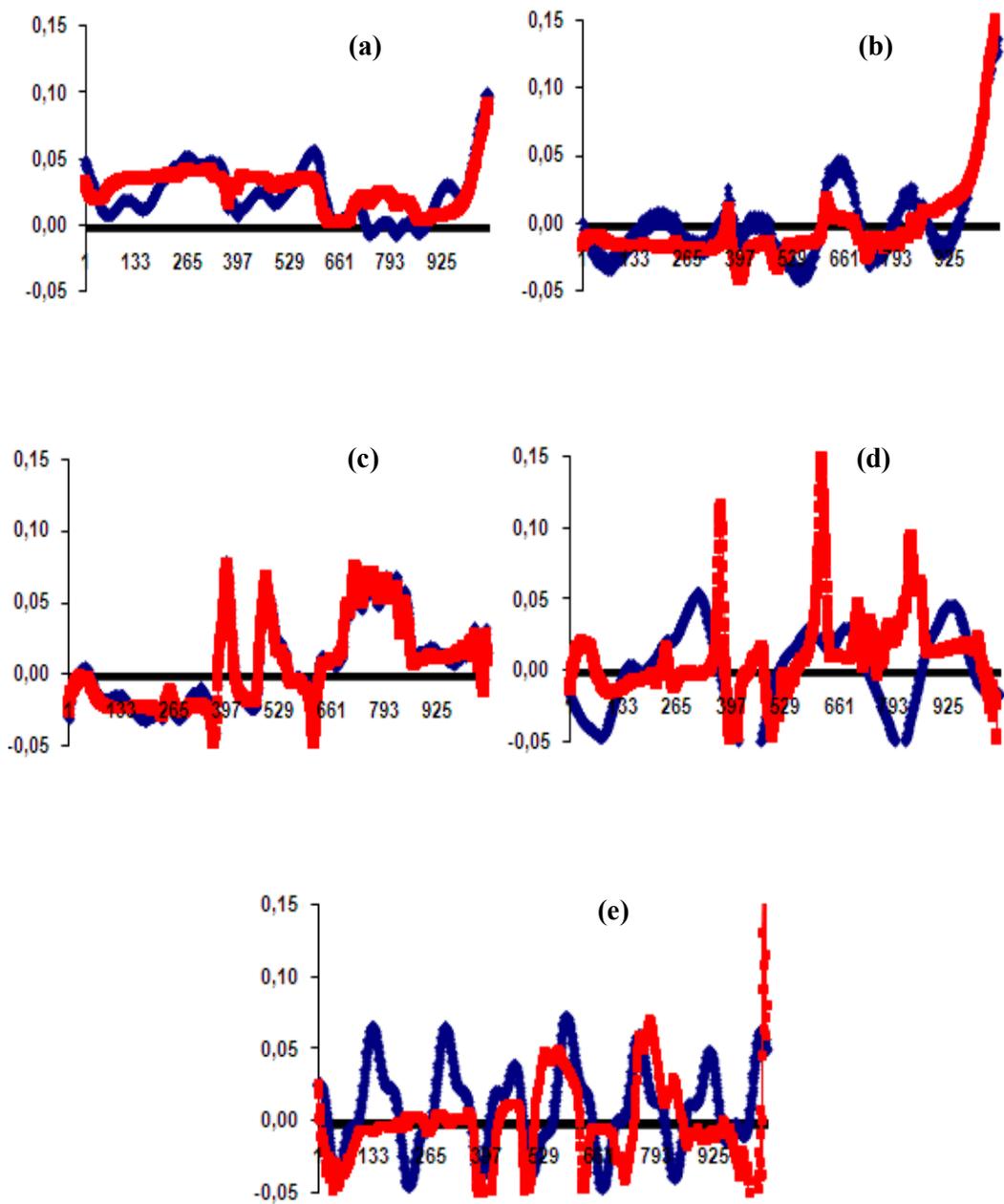


Figura 6.7 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR

Heterocedástico a $T=30^{\circ}\text{C}$ e $w=250\text{ rpm}$ —◆— MV —■— MQ

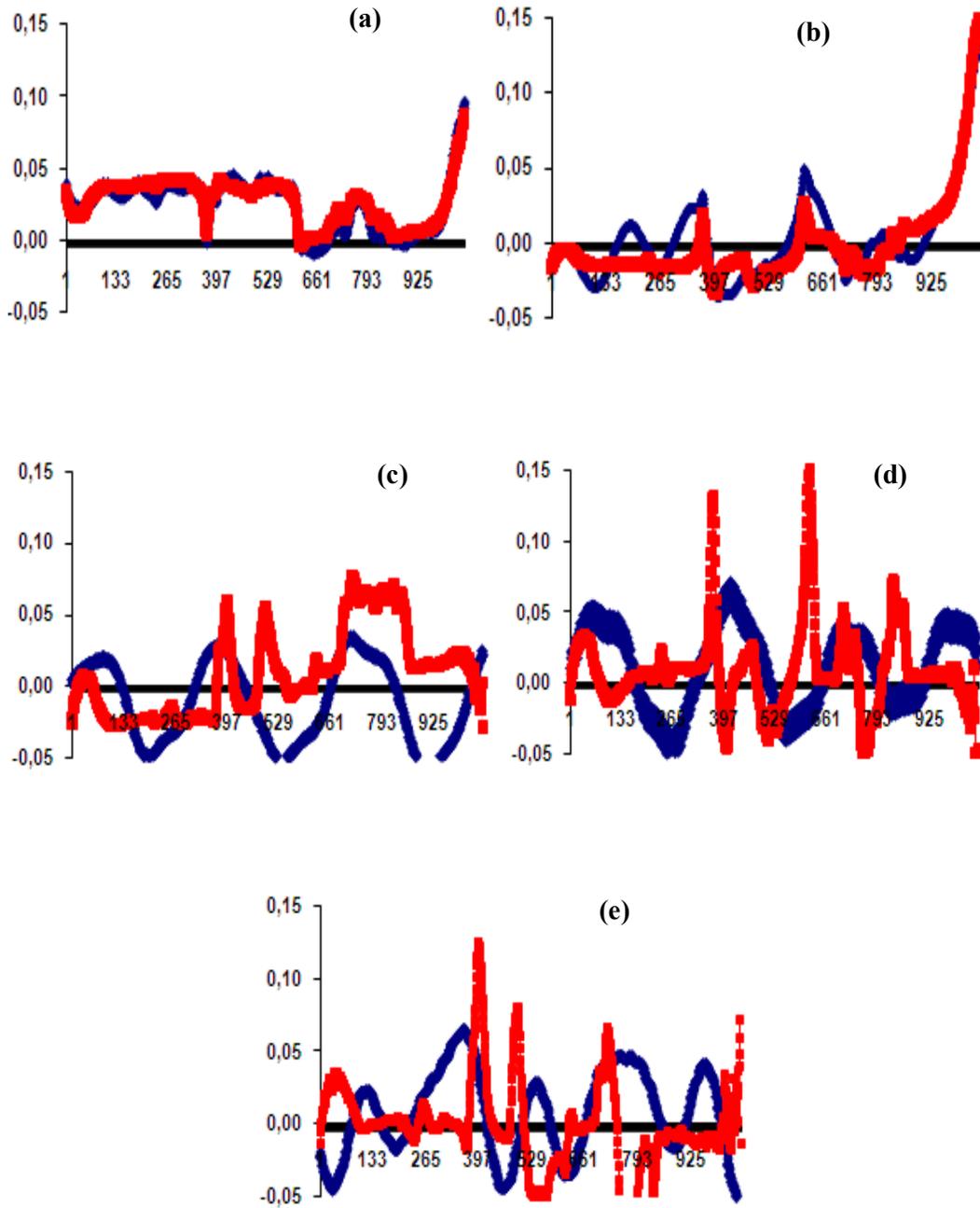


Figura 6.8 – Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR

Heterocedástico a $T=30^{\circ}\text{C}$ e $w=350$ rpm \bullet — MV \blacksquare — MQ

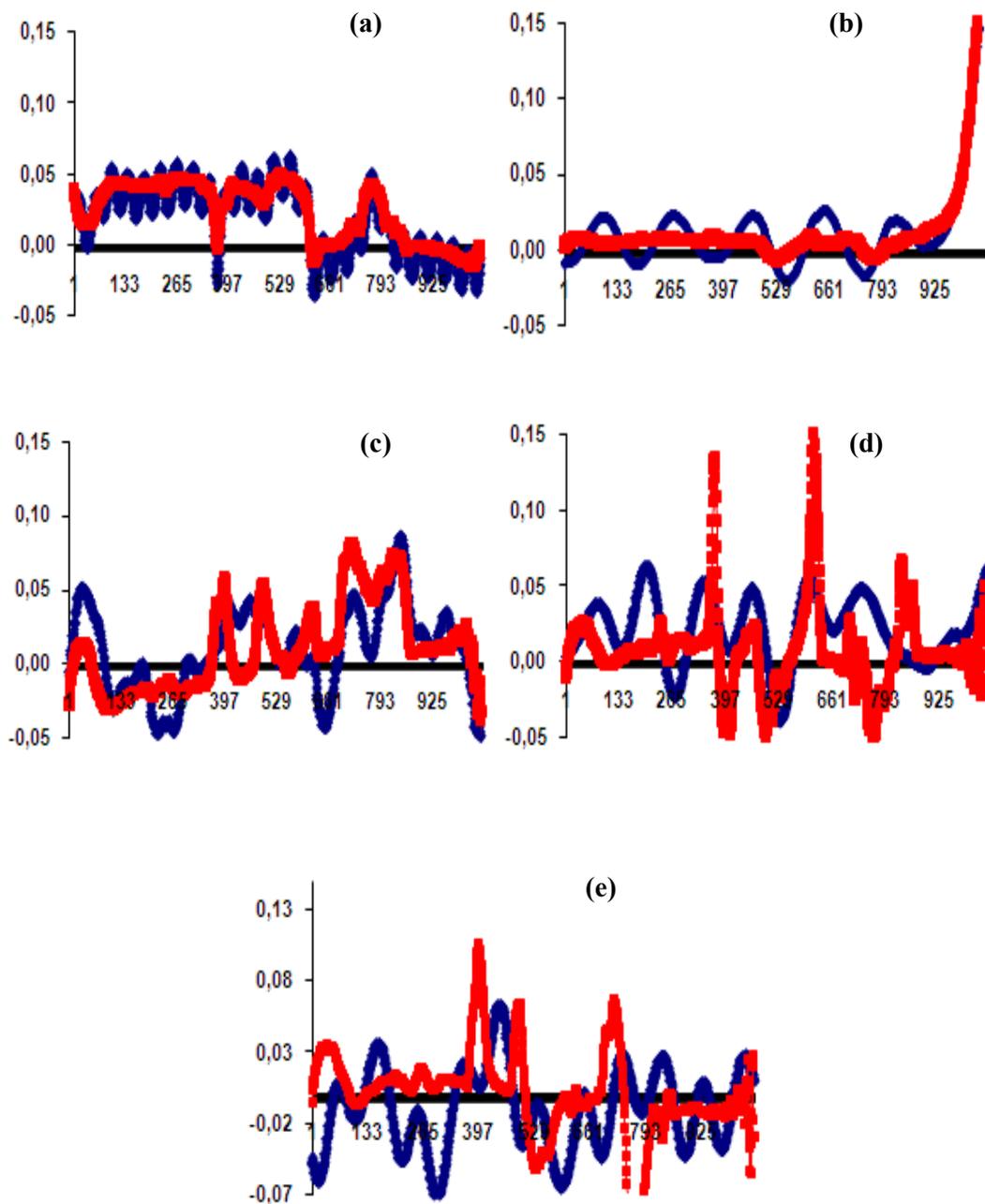


Figura 6.9 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR

Heterocedástico a $T=30^{\circ}\text{C}$ e $w=450$ rpm —●— MV —■— MQ

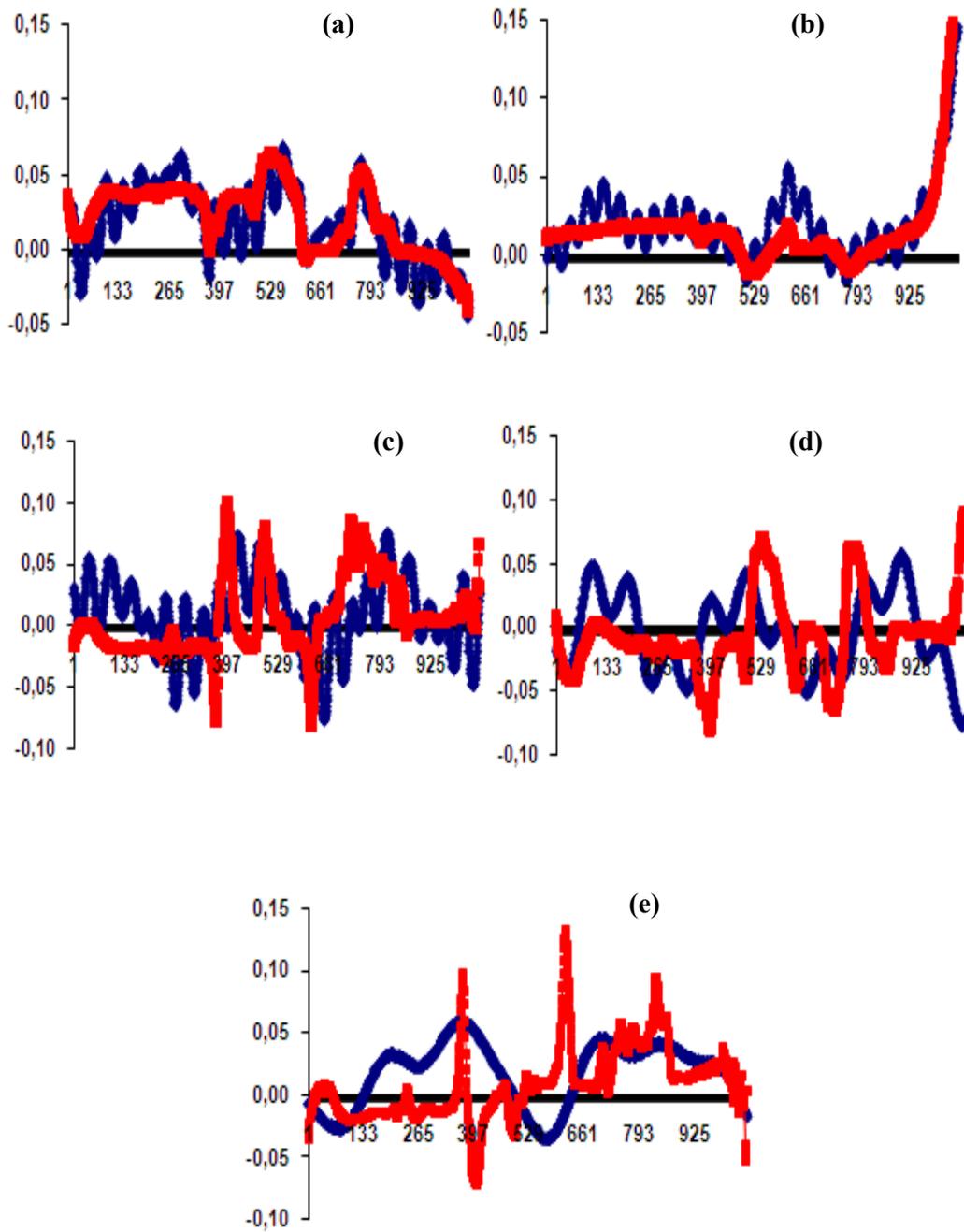


Figura 6.10 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR

Heterocedástico a $T=60^{\circ}\text{C}$ e $w=250$ rpm —●— MV —■— MQ

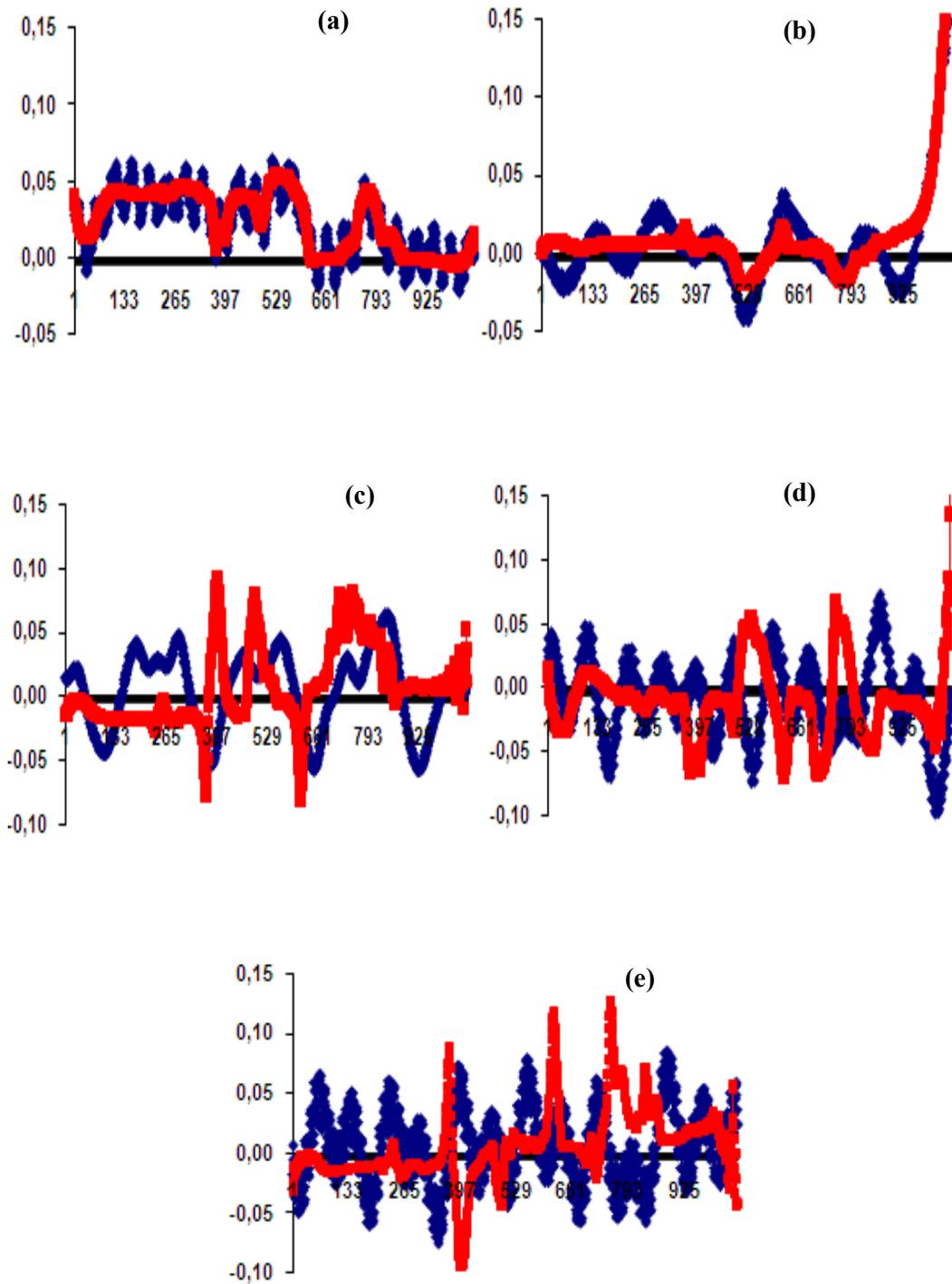


Figura 6.11 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR

Heterocedástico a $T=60^{\circ}\text{C}$ e $w=350$ rpm —●— MV —■— MQ

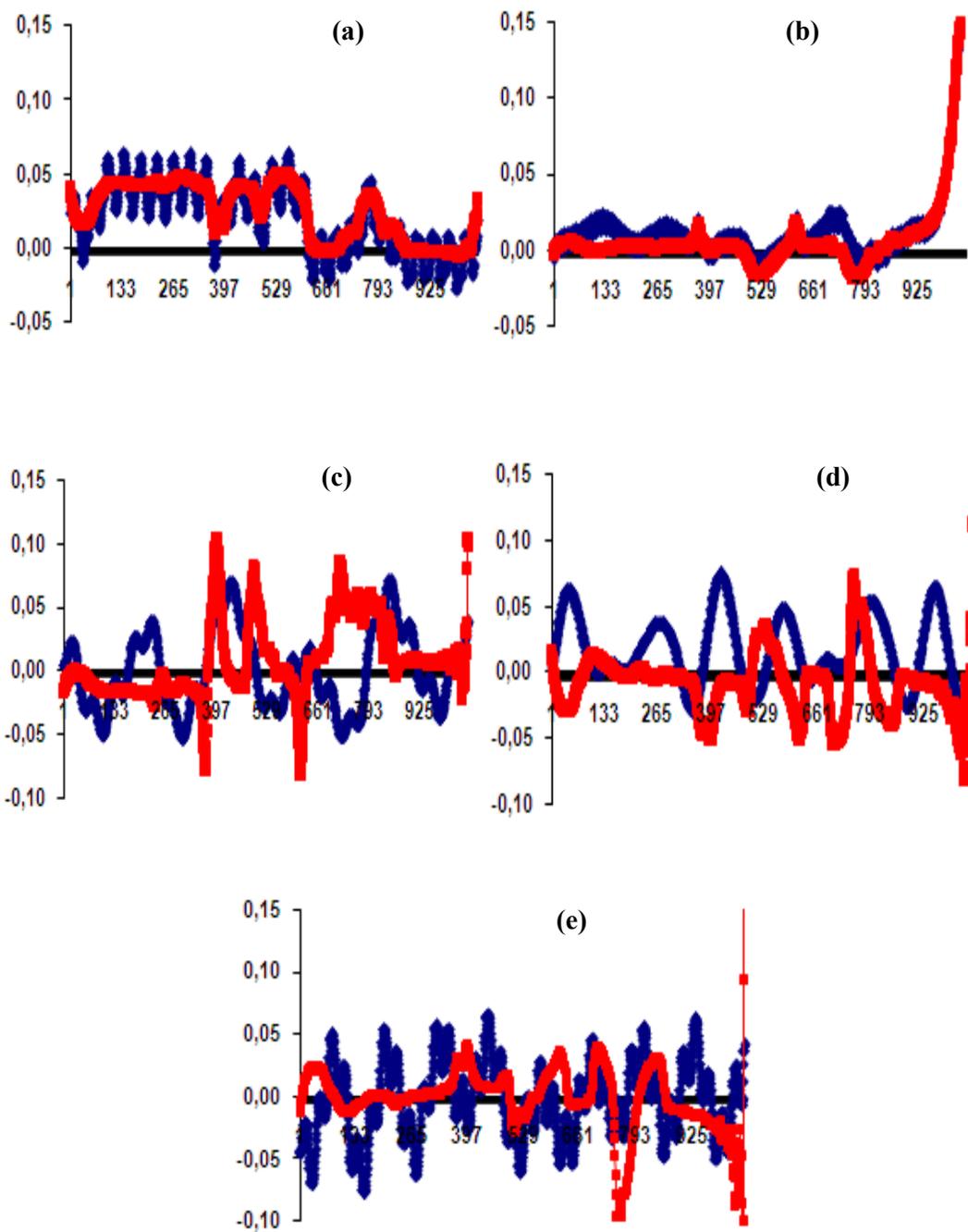


Figura 6.12 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR

Heterocedástico a $T=60^{\circ}\text{C}$ e $w=450\text{ rpm}$ — MV — MQ

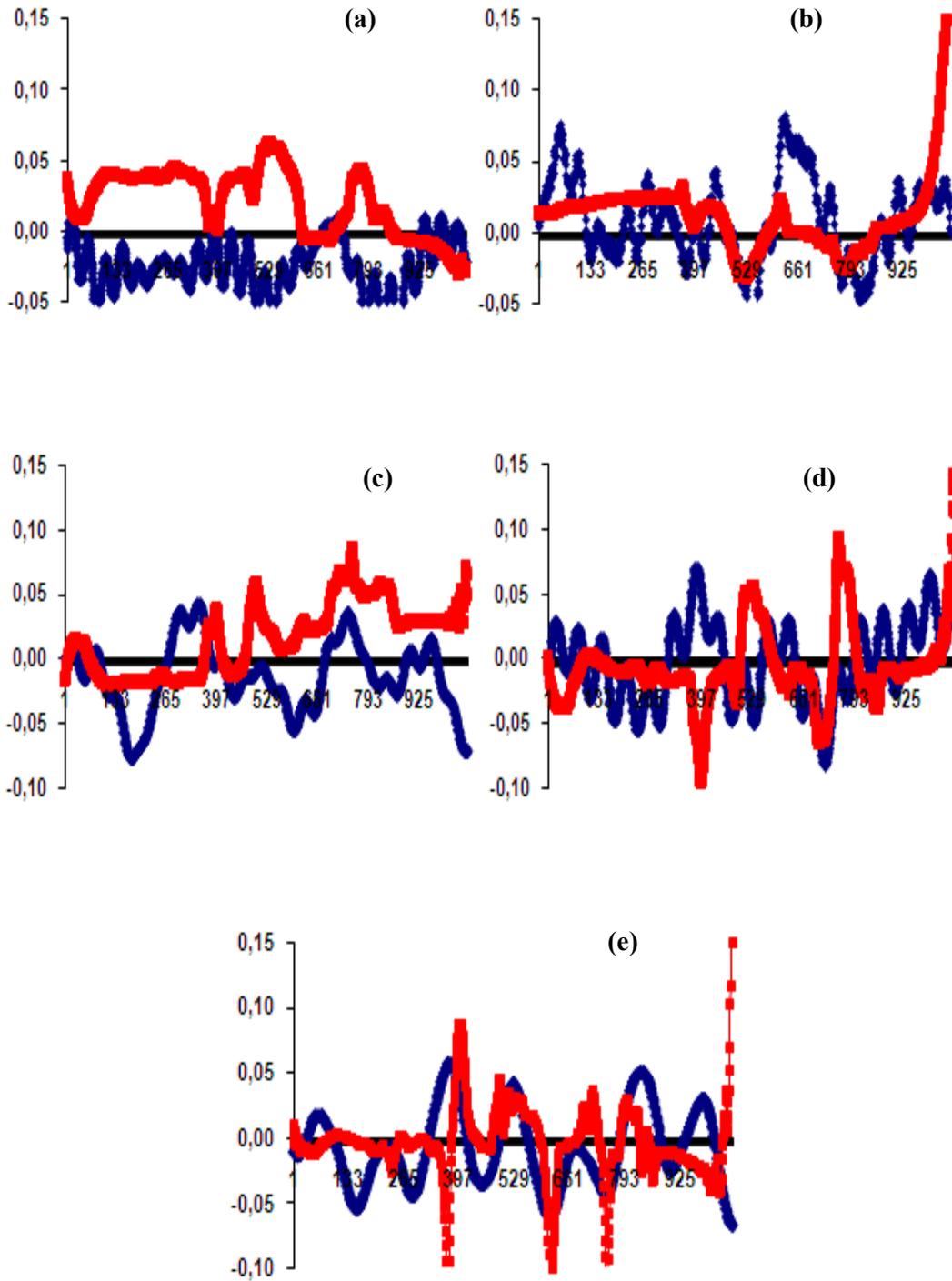


Figura 6.13 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR

Heterocedástico a $T=90^{\circ}\text{C}$ e $w=250$ rpm ◆ MV ■ MQ

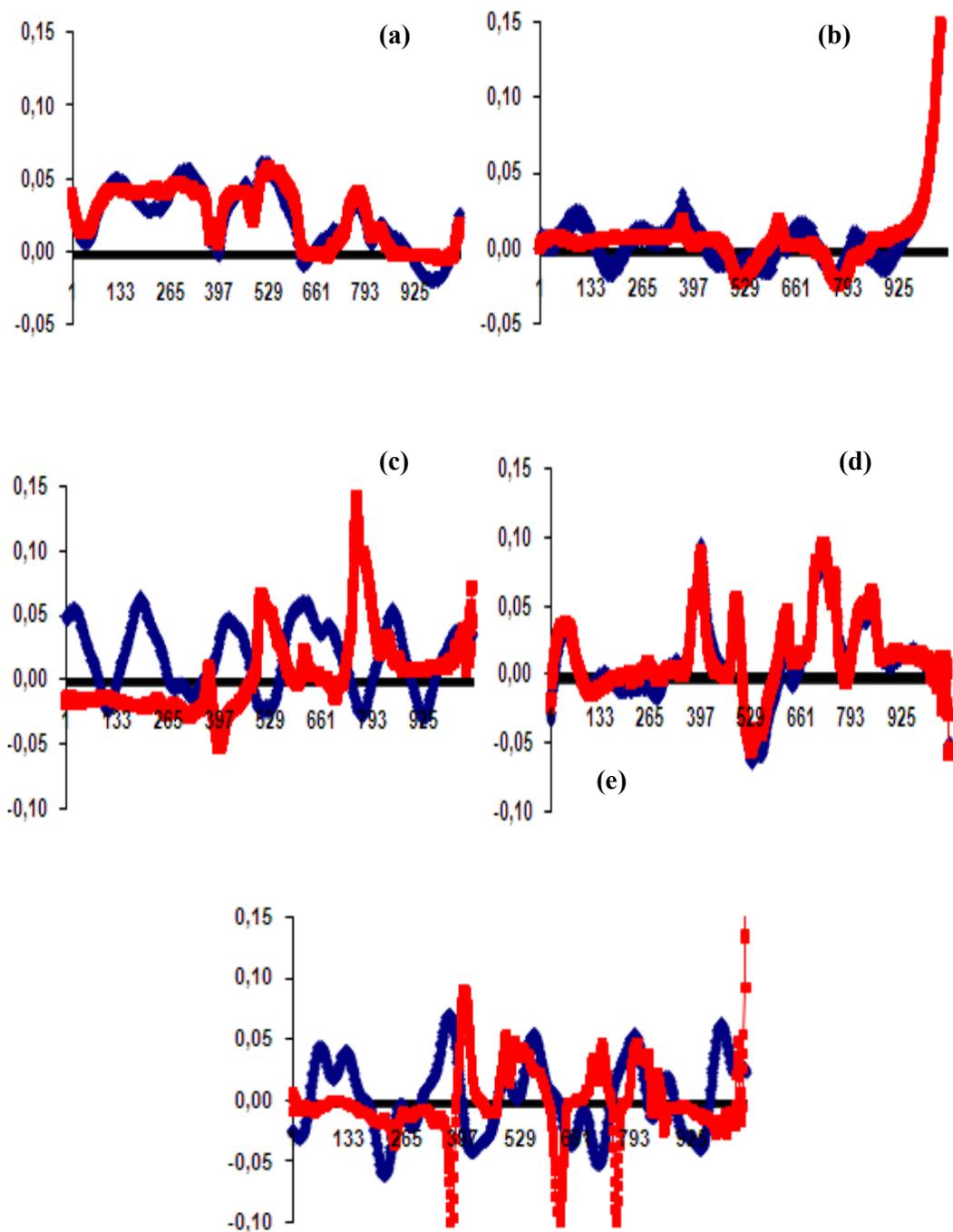


Figura 6.14 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR Heterocedástico a $T=90^{\circ}\text{C}$ e $w=350\text{ rpm}$

—◆— MV —■— MQ

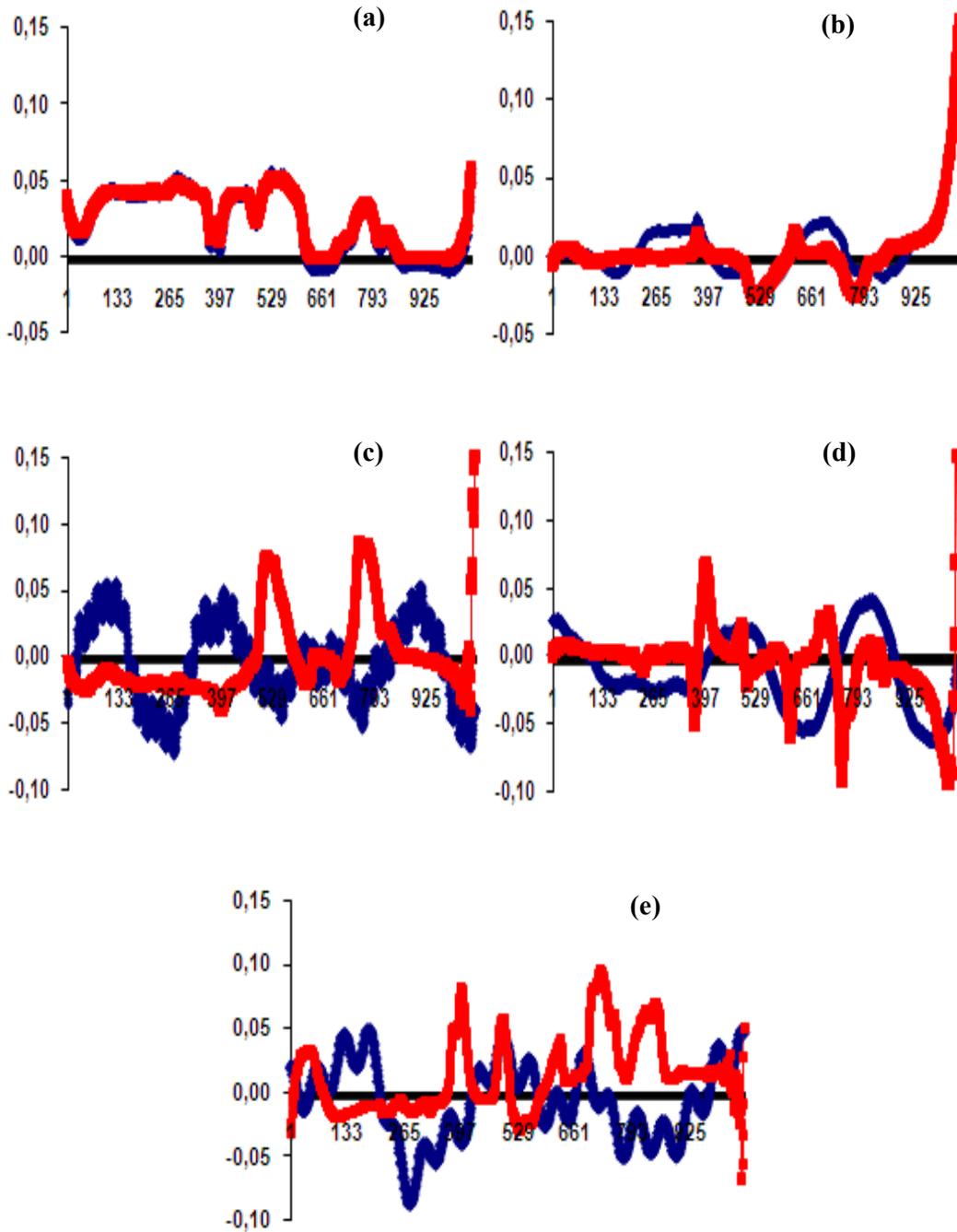


Figura 6.15 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PCR

Heterocedástico a $T=90^{\circ}\text{C}$ e $w=450$ rpm ◆ MV ■ MQ

Pode-se concluir, portanto, que as direções com e sem a consideração do erro experimental mudam e que as direções variam com as condições experimentais. A informação do erro no modelo gera direções principais diferentes, reforçando que não

é possível desprezar os erros das variáveis independentes. Esse problema, contudo, tem sido normalmente negligenciado na literatura.

De forma geral, observa-se que as direções principais se tornam mais diferentes, à medida que se extraem informações do problema; ou seja, as diferenças são maiores para a quinta direção principal do que para a primeira. Observam-se também em vários exemplos algumas oscilações de alta frequência. Essas oscilações podem ser removidas de forma eficiente com a definição do intervalo inicial de busca de f . No entanto, os resultados foram mantidos aqui por duas razões: i) para ilustrar essa característica particular do algoritmo proposto; ii) para mostrar que uma direção principal bastante distinta de direção homocedástica pode resultar na redução da função objetivo da Equação (6.5).

6.4 – A técnica de PLS

A técnica de PLS foi implementada de maneira muito similar à do algoritmo apresentado na Figura 6.6, ou seja, foi utilizado o mesmo programa e o mesmo procedimento numérico. A técnica usada é a mesma: os vetores são gerados e perturbados de maneira similar, perturbação senoidal é somada da mesma forma a uma solução de referência e os Np candidatos são gerados também da mesma maneira. No entanto, o que muda para a técnica de PLS é a função objetivo, que não é mais calculada pela Equação 6.5, mas pela equação

$$F_j = \frac{\sum (Y_i^e - Y^c)^2}{\sigma_i^2} \quad (6.9)$$

onde Y_i^c é dado pelas Equações 6.7 e 6.8 que na forma matricial é dada na forma

$$F_j = \sum (Y^e - Y^c)^T \cdot V_y^{-1} \cdot (Y^e - Y^c) \quad (6.10)$$

Para fins de estimação, V_y foi considerado igual à matriz identidade, uma vez que não são conhecidas informações independentes sobre os erros de concentração.

Portanto, com a técnica de PLS o foco é posto sobre a predição do modelo e não sobre a qualidade da decomposição dos dados experimentais. Não se define a direção p que minimiza a função objetivo da Equação (6.5), mas a que minimiza a função objetivo da Equação (6.10). Portanto, não surpreendentemente, o resultado da

calibração é melhor porque se aumenta a correlação entre os dados experimentais e os dados calculados.

As direções principais calculadas utilizando a técnica de PLS estão apresentadas nas Figuras 6.16 a 6.24, nas quais (a), (b), (c), (d) e (e) representam, respectivamente, primeira, segunda, terceira, quarta e quinta direções principais, como no caso anterior.

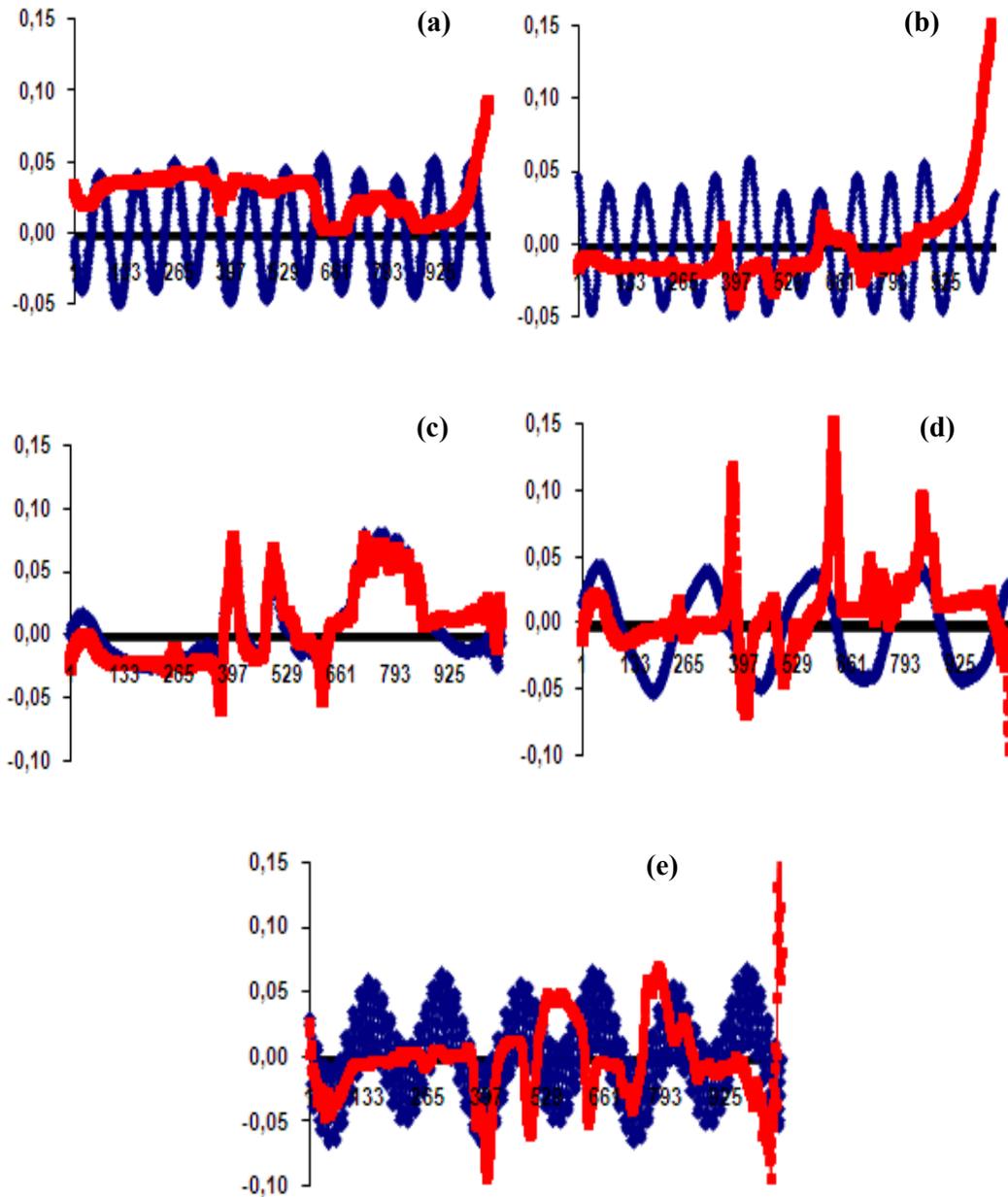


Figura 6.16 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a

T=30°C e w=250 rpm — PLS — PCR

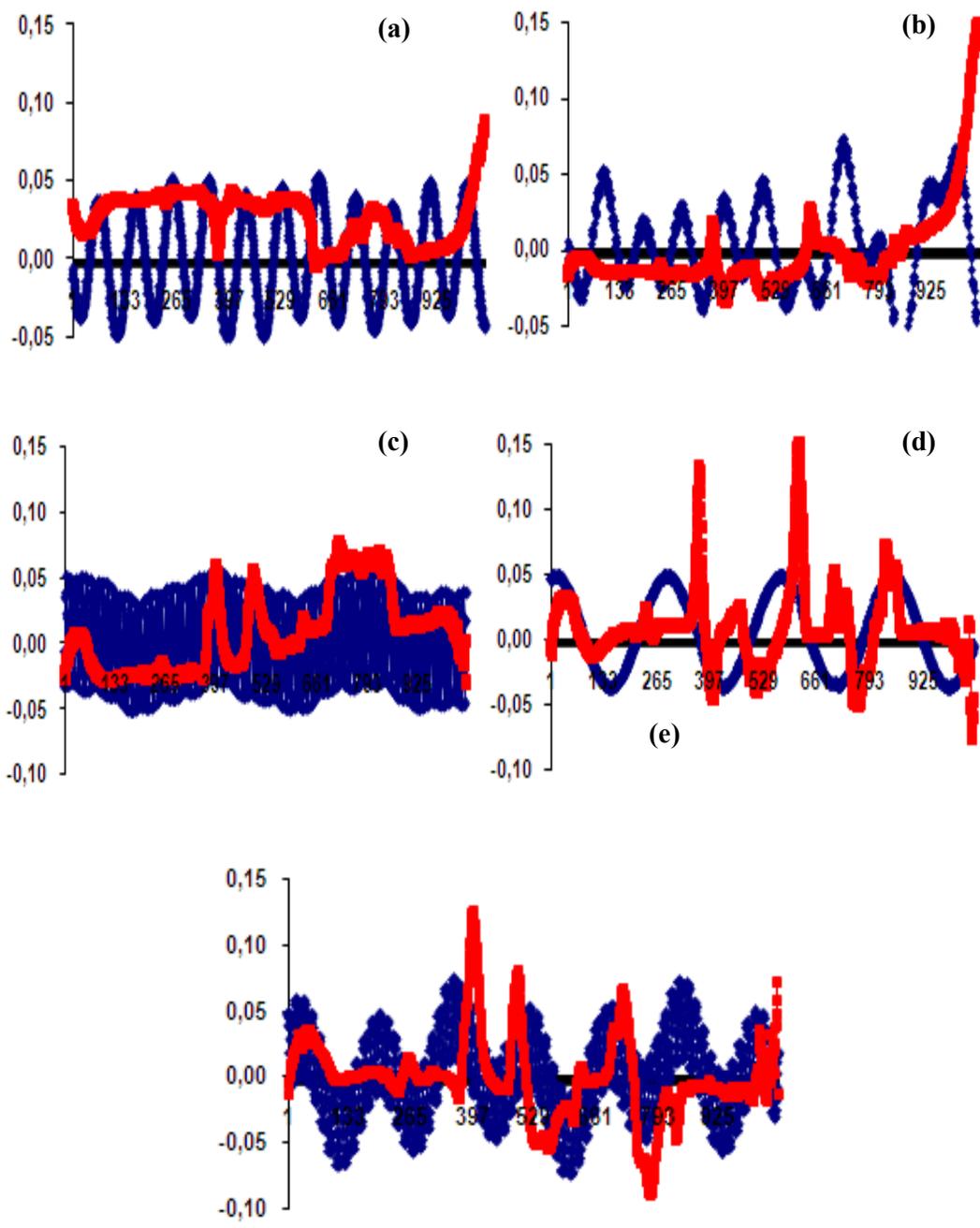


Figura 6.17 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a $T=30^{\circ}\text{C}$ e $w=350$ rpm

—●— PLS —■— PCR

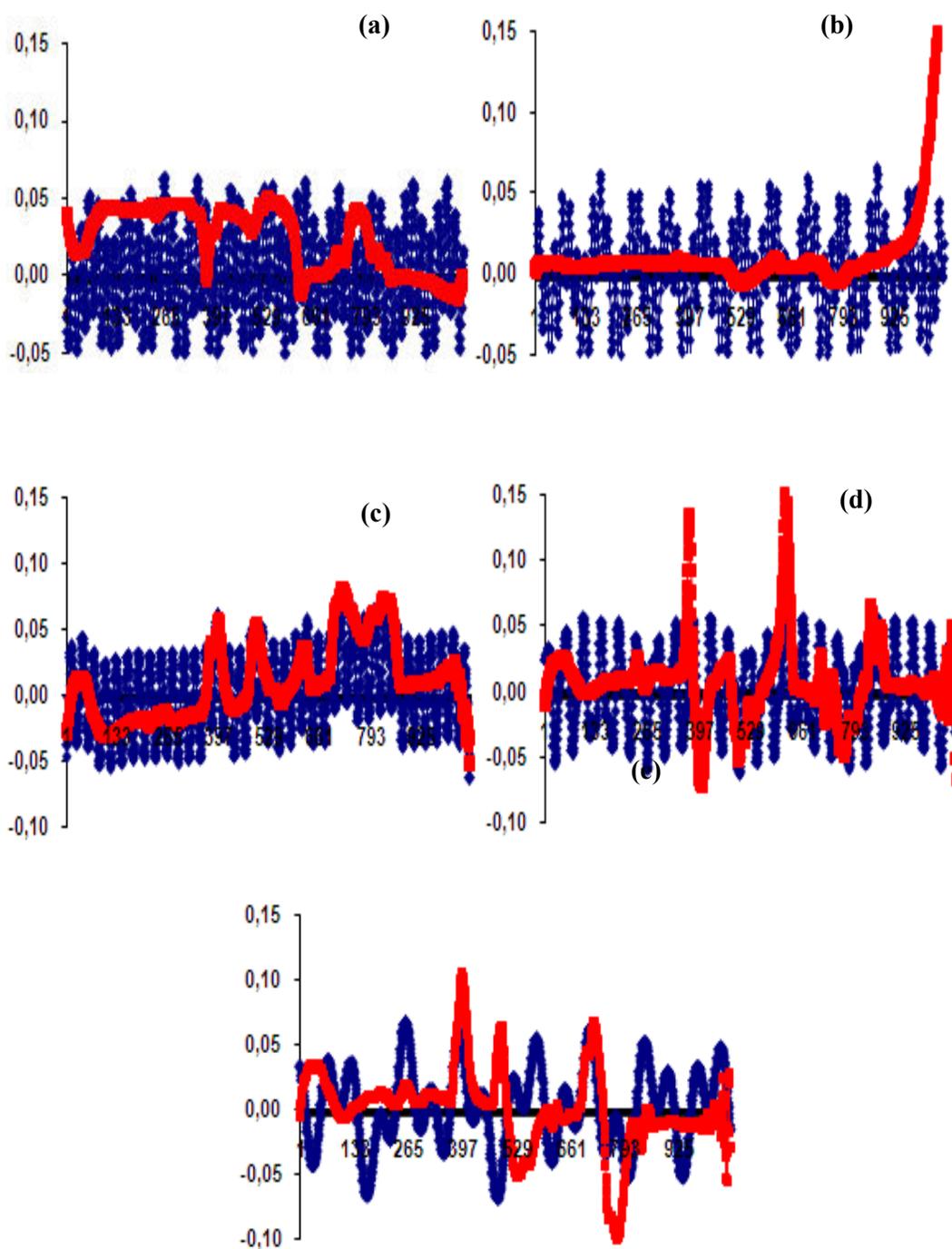


Figura 6.18 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a
 T=30°C e w=450 rpm —●— PLS —■— PCR

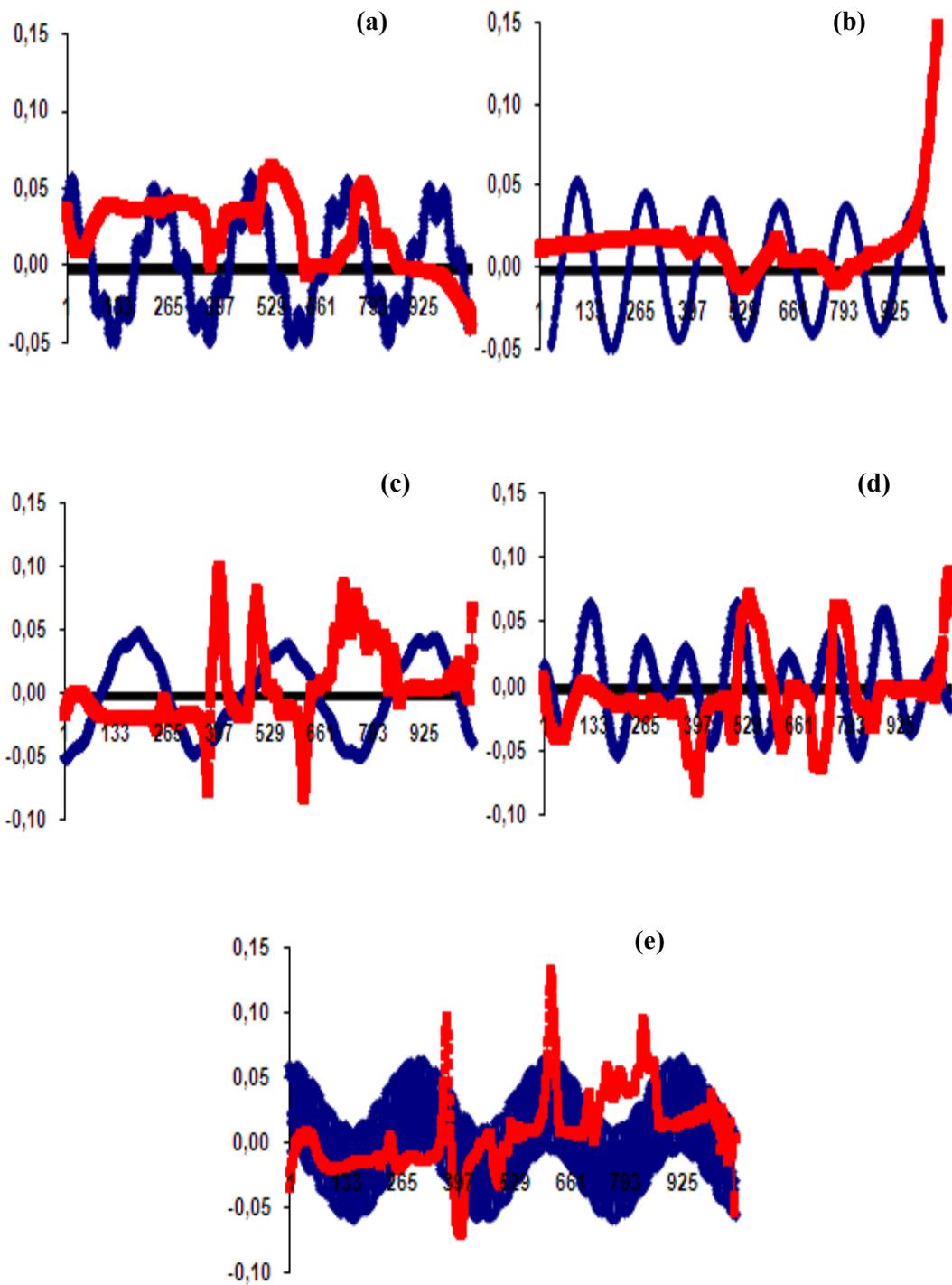


Figura 6.19 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a $T=60^{\circ}\text{C}$ e $w=250$ rpm

(a)

(b)

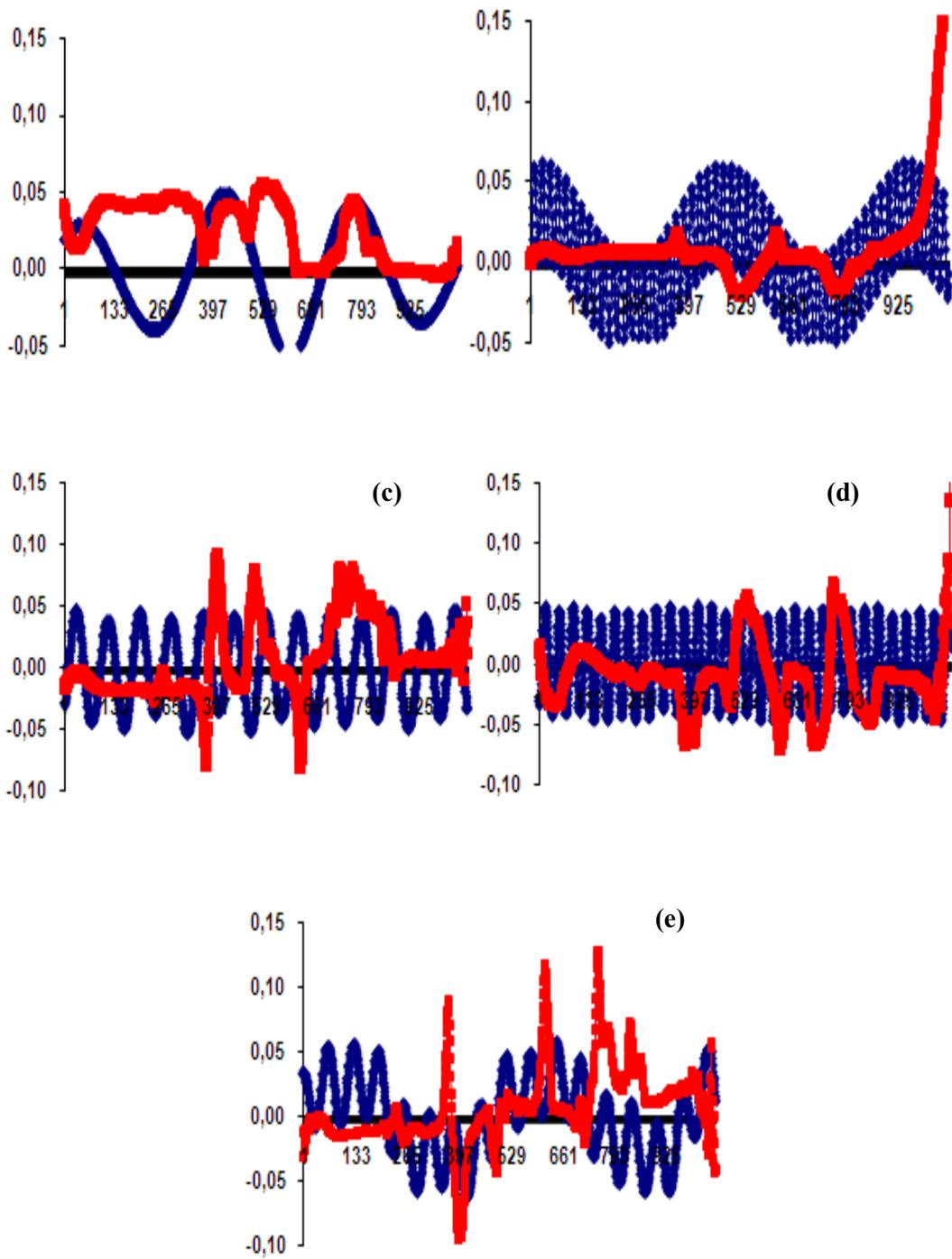


Figura 6.20 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a $T=60^{\circ}\text{C}$ e $w=350$ rpm — PLS — PCR

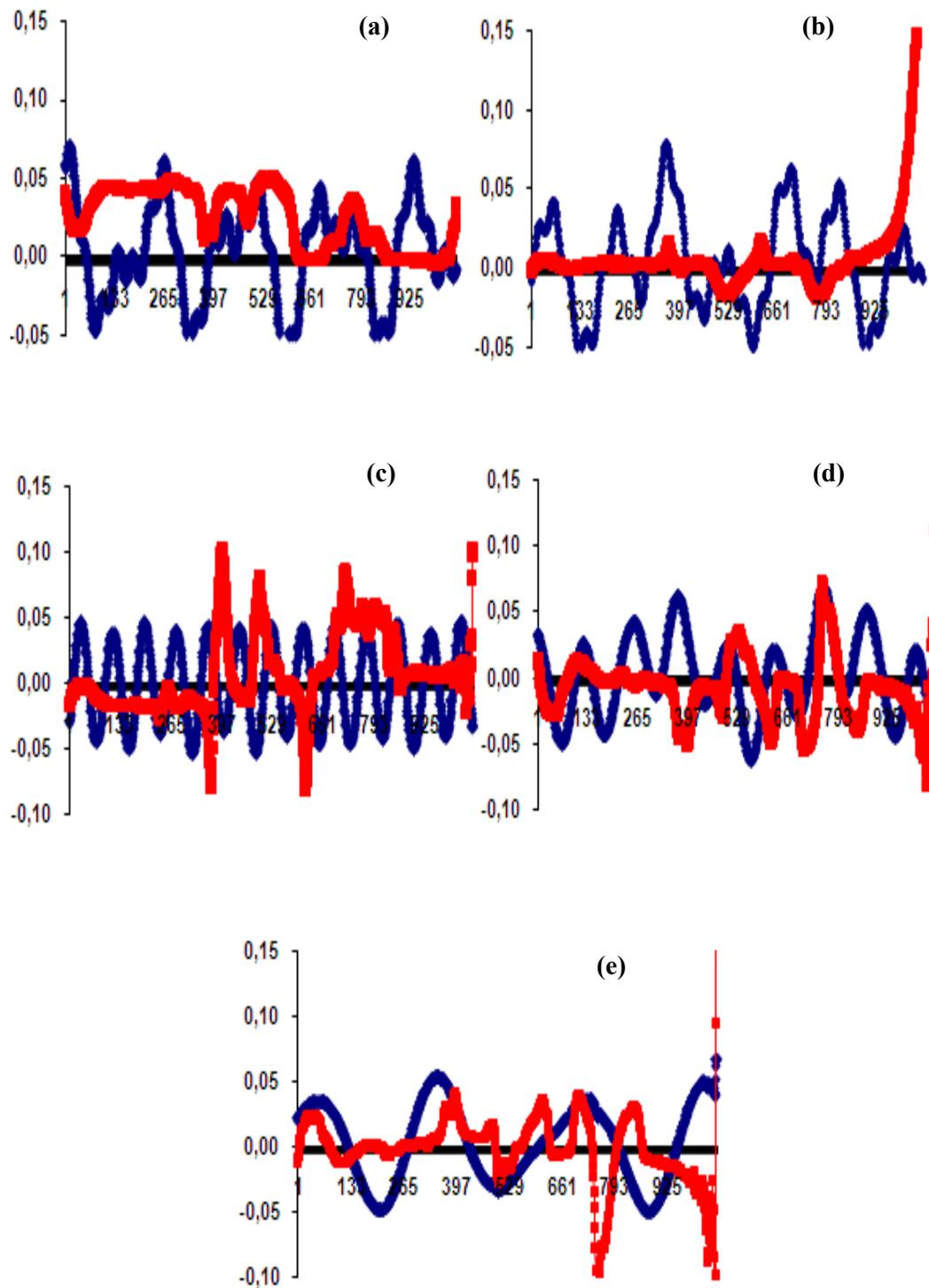


Figura 6.21 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a $T=60^{\circ}\text{C}$ e $w=450$ rpm — \bullet — PLS — \blacksquare — PCR

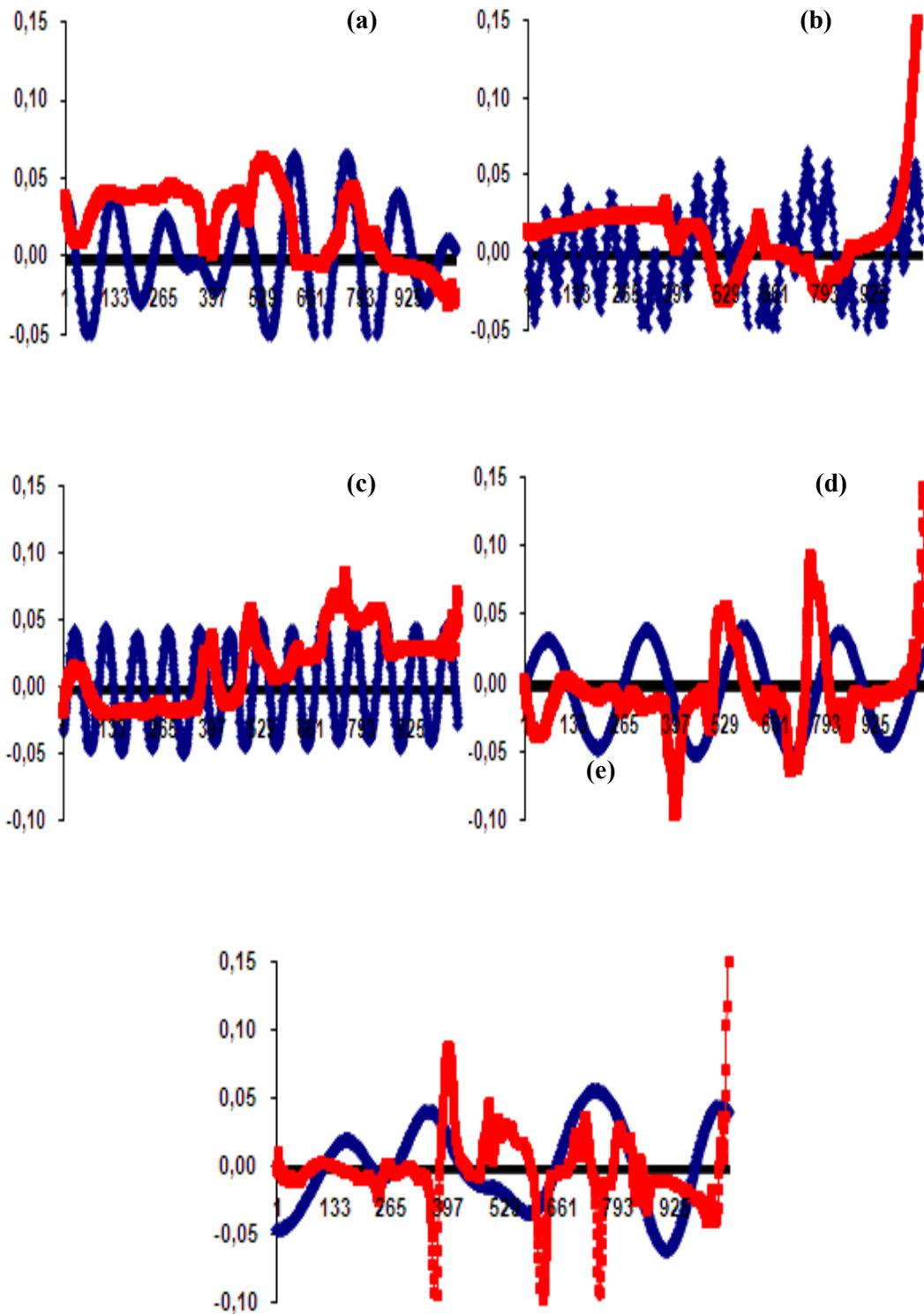


Figura 6.22 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a $T=90^{\circ}\text{C}$ e $w=250$ rpm — PLS — PCR

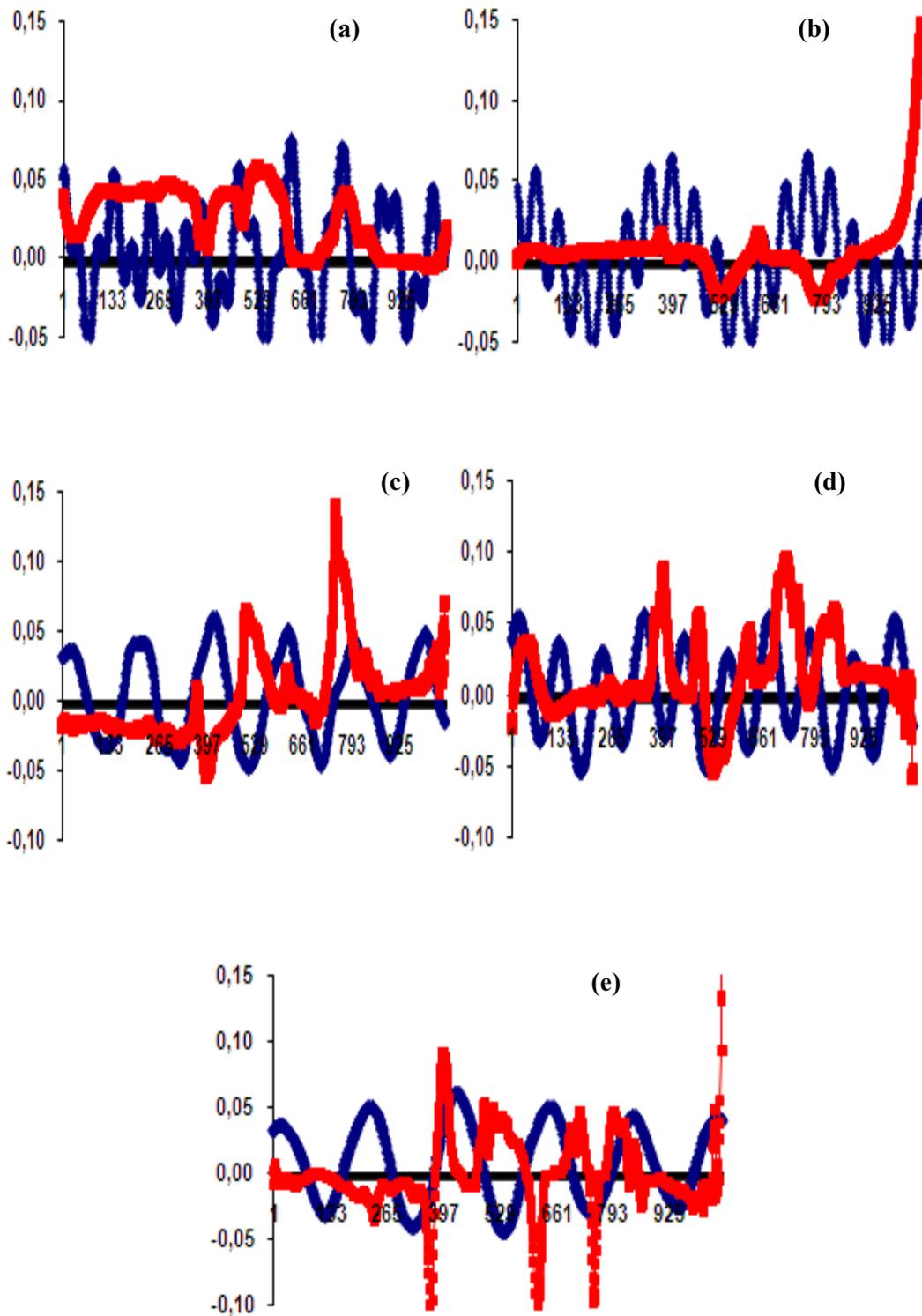


Figura 6.23 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a $T=90^{\circ}\text{C}$ e $w=350$ rpm

—●— PLS —■— PCR

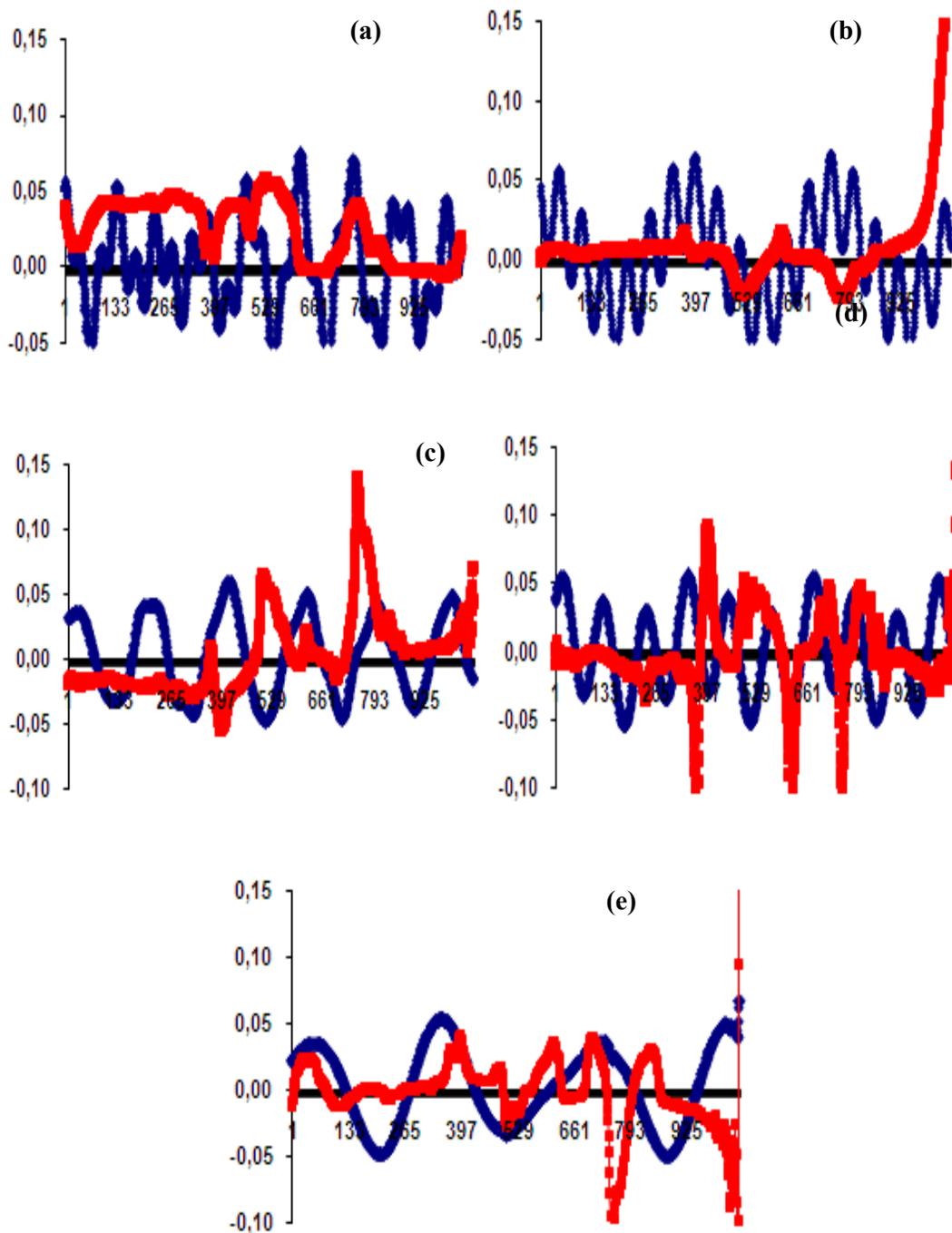


Figura 6.24 - Primeiras cinco direções principais – PCR Homocedástico e PLS a
 $T=90^{\circ}\text{C}$ e $w=450$ rpm — PLS — PCR

Como no caso anterior, observa-se claramente que as direções principais calculadas com o PCR e o PLS podem ser muito distintas. Também como no caso anterior, observam-se claramente as oscilações geradas pelo procedimento numérico proposto. Essas oscilações podem ser facilmente filtradas com a definição apropriada

das condições iniciais. No entanto, esses resultados foram mantidos aqui por duas razões: i) eles permitem de fato a minimização da função objetivo proposta; ii) eles ilustram um aspecto do algoritmo proposto.

6.5 – A Calibração

Os modelos de calibração para medida das concentrações de xileno (e tolueno) foram construídos com as técnicas de PCR Convencional, PCR Heterocedástico e PLS com todas as condições estudadas. As próximas seções mostram os resultados obtidos com as técnicas de PCR Convencional, Heterocedástico e PLS, respectivamente. Observa-se que o modelo de PCR Heterocedástico parece levar a modelos de calibração piores que aqueles obtidos com a técnica PCR Homocedástico. No entanto, é importante enfatizar que a idéia de que a direção principal é boa para a calibração é empírica, constituindo apenas uma heurística. A calibração com a técnica de PLS, por outro lado, parece sempre levar a melhores resultados, mostrando que as direções calculadas com a técnica de PCR convencional também não são necessariamente as melhores para calibração. O fato de a calibração melhorar quando se usa o PLS, na verdade apenas confirma a maximização da correlação de y com a direção principal e reforça que nenhuma das duas direções principais obtidas com as técnicas de PCR Homocedástico e PCR Heterocedástico pode ser considerada como a melhor. Isso é particularmente interessante quando se considera que as direções calculadas com PLS são muito distintas daquelas calculadas com PCR e apresentam comportamento muito oscilatório.

6.5.1 – PCR Convencional

O modelo de PCR convencional foi calibrado na temperatura de 90°C e na velocidade de agitação de 250 rpm considerando todas as direções principais, a fim de avaliar o número de direções necessárias para obter um bom modelo. A Figura 6.25 mostra a evolução do coeficiente de correlação à medida que direções principais são consideradas na calibração do modelo. A Figura 6.26 ilustra a variação da função objetivo com o número de direções consideradas na calibração do modelo. Observa-se que 6 direções principais são necessárias para construir um bom modelo de calibração. Portanto, foram consideradas 6 direções principais na calibração do modelo para todas as condições experimentais medidas. A Figura 6.27 mostra o

modelo calibrado utilizando a técnica de PCR Homocedástico em cada condição experimental analisada.

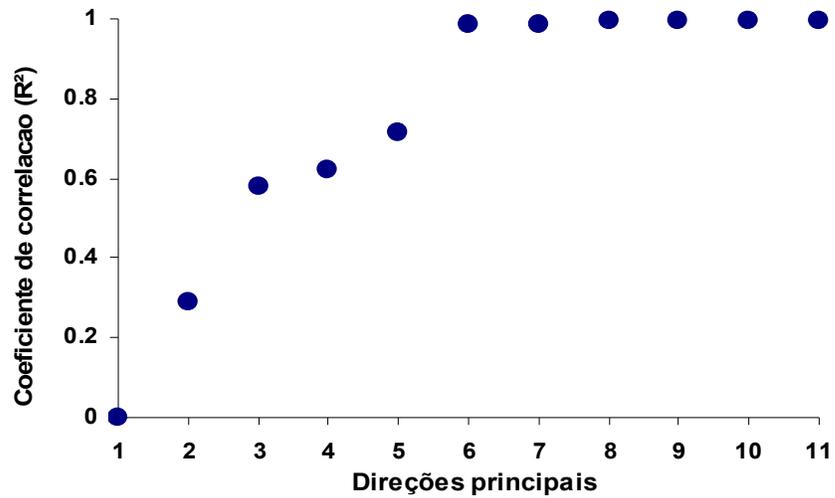


Figura 6.25 – Evolução do coeficiente de correlação com o número de direções principais consideradas na calibração do modelo PCR Homocedástico na temperatura de 90°C e velocidade de agitação de 250 rpm

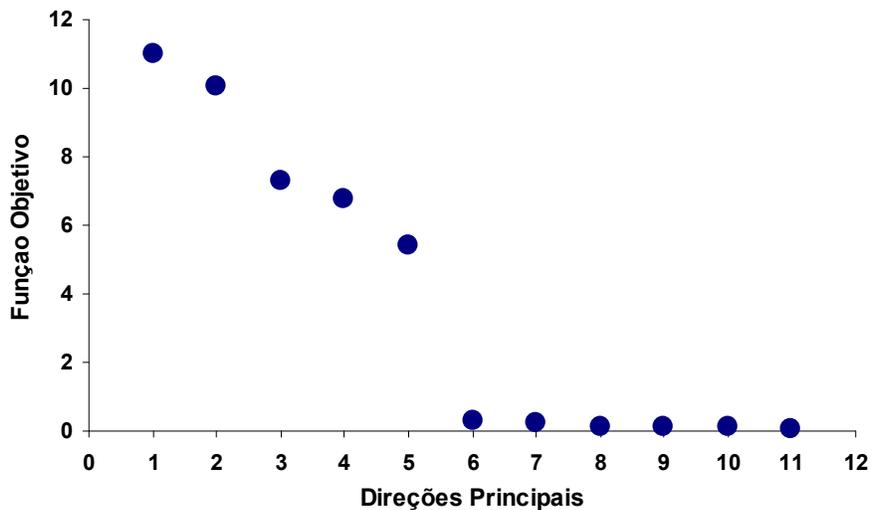


Figura 6.26 – Variação da função objetivo com o número de direções principais consideradas na calibração do modelo PCR Homocedástico na temperatura de 90°C e velocidade de agitação de 250 rpm

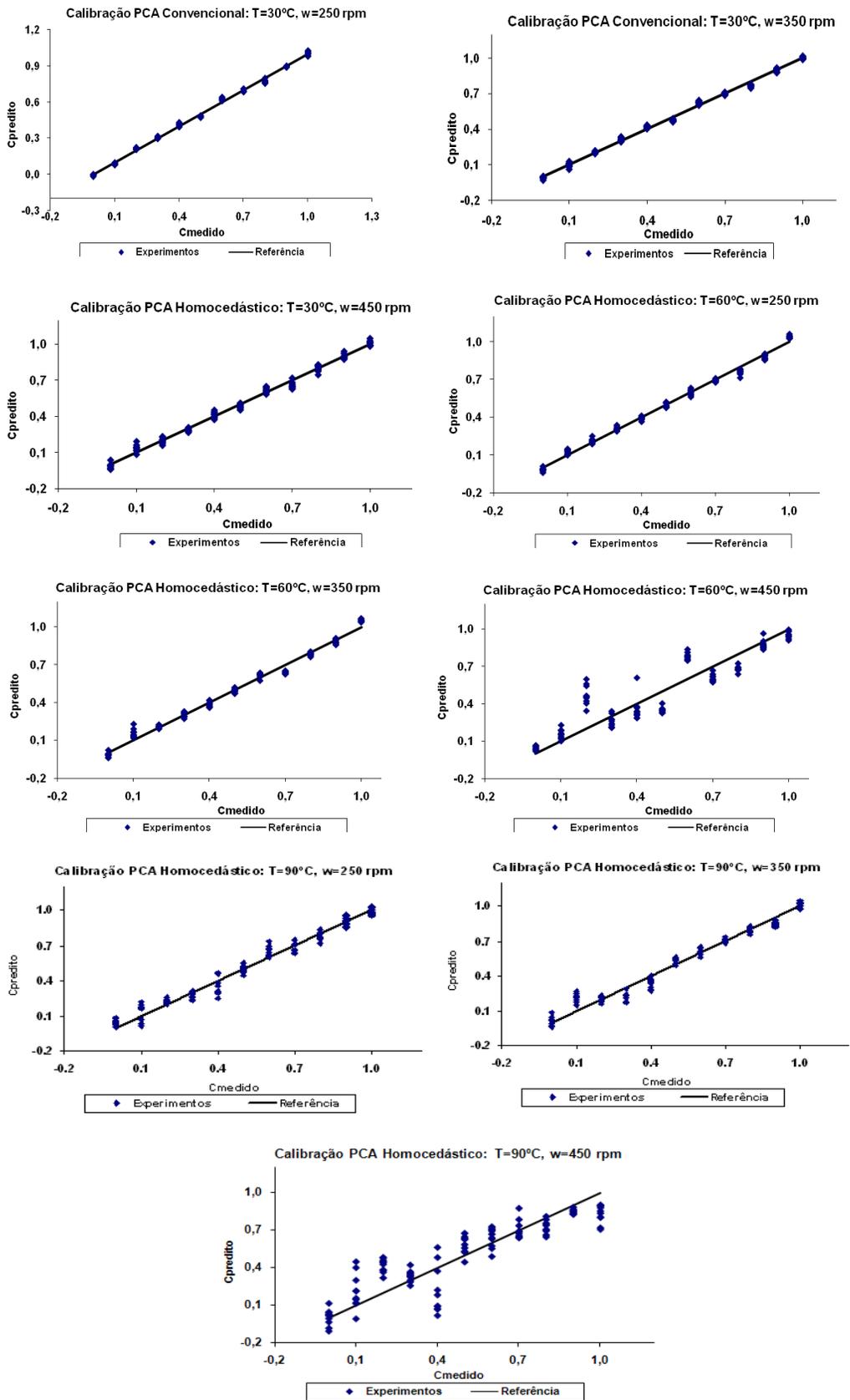


Figura 6.27 – Calibração utilizando a técnica de PCA Convencional

Observa-se que os desempenhos dos modelos de calibração são em geral bastante bons. Contudo, o espalhamento das medidas experimentais observado nas temperaturas e velocidades de agitação mais altas, reflete o aumento do erro experimental, como amplamente discutido nos capítulos anteriores. Nesse caso, o aumento do número de direções principais para o modelo de calibração é questionável, dado que constituiria uma tentativa de ajustar o erro experimental.

6.5.2 – PCR Heterocedástico

A mesma análise realizada na Seção 6.5.1 foi realizada utilizando a técnica de PCR Heterocedástico. O modelo foi calibrado na temperatura de 90 °C e na velocidade de agitação de 250 rpm considerando todas as direções principais, a fim de avaliar o número de direções são necessárias para ajustar um bom modelo. A Figura 6.28 mostra a evolução do coeficiente de correlação à medida o número de direções principais consideradas na calibração do modelo aumenta. A Figura 6.29 ilustra a variação da função objetivo com o número de direções consideradas na calibração do modelo. Observa-se que a calibração com a técnica de PCR Heterocedástica apresenta resultados inferiores, quando comparada à técnica de PCR Homocedástica uma vez que mais direções principais são necessárias para que o modelo apresente melhor desempenho. Com 6 direções principais, número de direções usadas com a técnica de PCR Homocedástico, o modelo construído com a técnica de PCA heterocedástico não consegue apresentar resultados eficientes, como ilustrado na Figura 6.30.

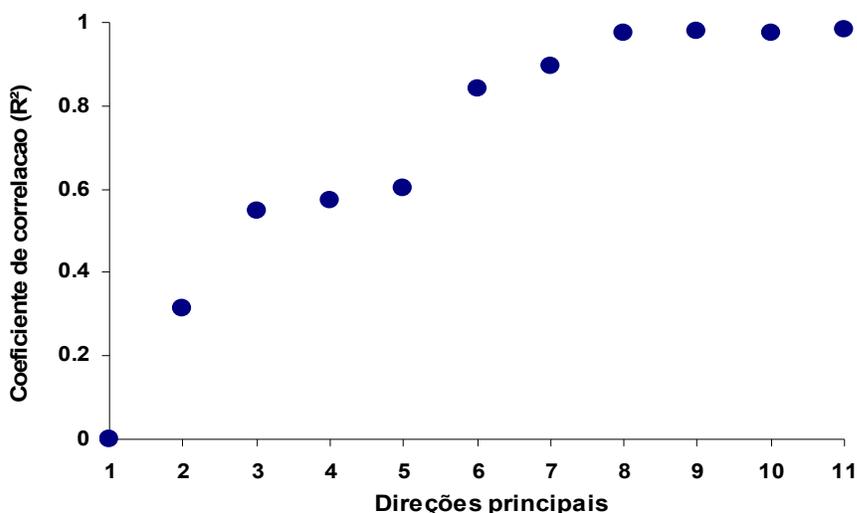


Figura 6.28 – Evolução do coeficiente de correlação com o número de direções principais consideradas na calibração do modelo PCR Heterocedástico na temperatura de 90°C e velocidade de agitação de 250 rpm

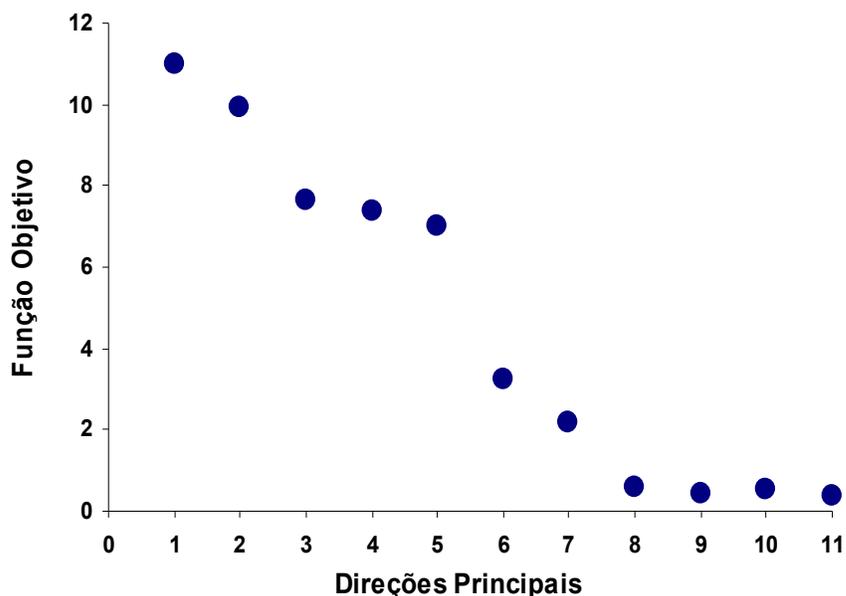


Figura 6.29 – Variação da função objetivo com o número de direções principais consideradas na calibração do modelo PCR Heterocedástico na temperatura de 90°C e velocidade de agitação de 250 rpm

Apesar de o modelo calibrado com a técnica de PCR Heterocedástico não apresentar resultados satisfatórios com 6 direções principais, os modelos foram calibrados com 6 direções principais para todas as condições experimentais analisadas, para fins de comparação com os modelos calibrados com as técnicas de PCR Homocedástico e PLS.

Observa-se de maneira geral o espalhamento maior dos dados nas temperaturas e velocidades de agitação mais altas, em função dos maiores erros experimentais, como discutido nas seções anteriores. No entanto, surpreende como o erro experimental é refletido na Figura 6.30, em comparação com a Figura 6.27. Aparentemente, a escolha de direções que concentram maior conteúdo de informação para construção do modelo tornou o modelo mais sensível às flutuações experimentais. Não está claro se esse efeito é eventual ou se ele deveria de fato consistentemente esperado em outros exemplos. Análises teóricas e numéricas mais profundas deverão ser realizadas para caracterizar melhor a razão dos resultados obtidos.

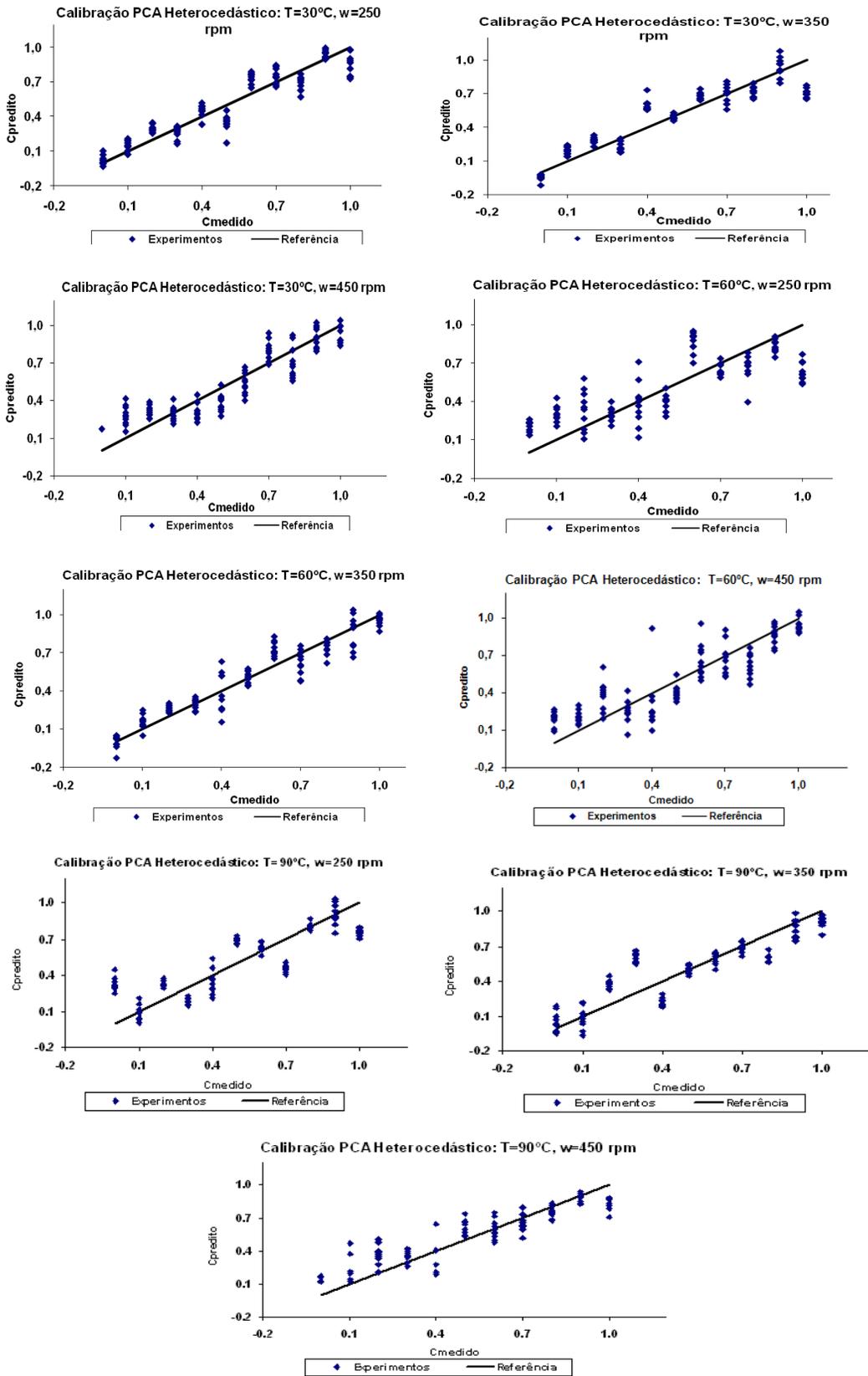


Figura 6.30 – Calibração utilizando a técnica de PCR Heterocedástico

6.5.3 – PLS

A análise do efeito do número de direções principais no problema de calibração também foi realizada utilizando a técnica de PLS. O modelo foi calibrado na temperatura de 90 °C e na velocidade de agitação de 250 rpm, considerando número crescente de direções principais. A Figura 6.31 mostra a evolução do coeficiente de correlação, à medida que o número de direções principais considerado na calibração do modelo aumenta. A Figura 6.32 ilustra a variação da função objetivo com o número de direções consideradas na calibração do modelo. Observa-se que o modelo obtido já é muito bom na 4ª direção principal, melhorando bastante a partir 5ª direção. Pode-se observar claramente que o modelo utilizando a técnica de PLS apresenta melhor desempenho com um menor número de direções principais consideradas; ou seja, consegue-se reter maior parte da informação dos dados com um número menor de variáveis retidas.

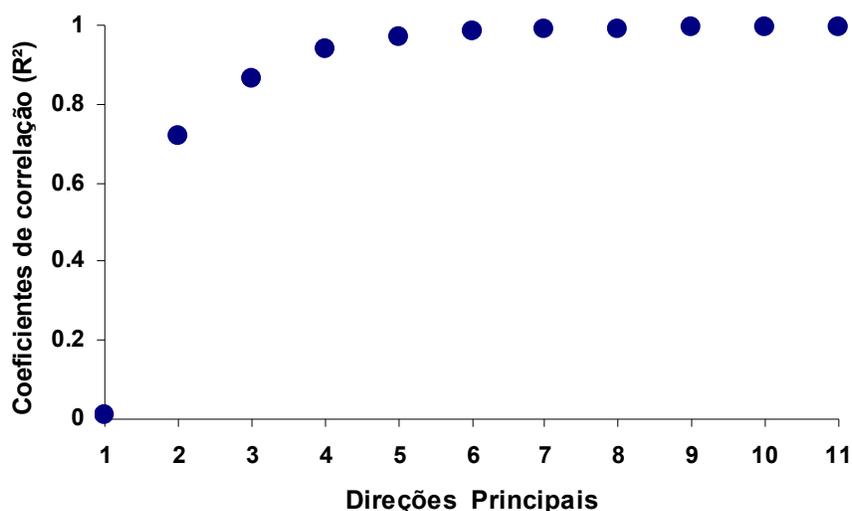


Figura 6.31 – Evolução do coeficiente de correlação com o número de direções principais consideradas na calibração do modelo PLS na temperatura de 90°C e velocidade de agitação de 250 rpm

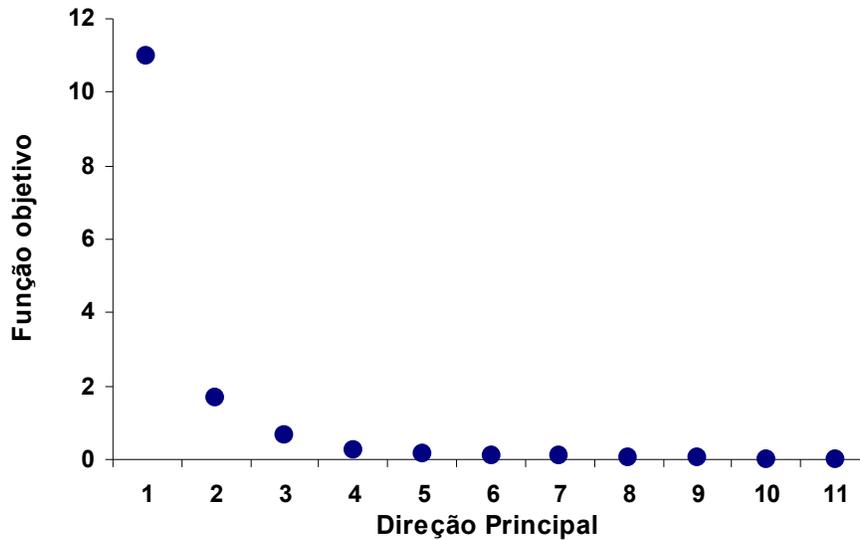


Figura 6.32 – Variação da função objetivo com o número de direções principais consideradas na calibração do modelo PLS na temperatura de 90°C e velocidade de agitação de 250 rpm

Apesar de o modelo calibrado com a técnica de PLS apresentar resultados satisfatórios com 4 ou 5 direções principais, os modelos foram calibrados com 6 direções principais para todas as condições experimentais analisadas, para fins de comparação com os modelos calibrados com as técnicas de PCR Homocedástico e Heterocedástico. A Figura 6.33 mostra os modelos calibrados com a técnica de PLS para cada condição experimental analisada, utilizando as 6 primeiras direções principais calculadas.

Como nos casos anteriores, observa-se que o espalhamento dos dados é maior nas temperaturas e velocidades de agitação mais altas, em função dos maiores erros experimentais, como já comentado nas seções anteriores. Os bons desempenhos obtidos com esses modelos demonstram de forma geral que as direções principais para o problema de calibração podem se guardar qualquer relação com as direções principais resultantes do problema de decomposição dos dados experimentais. Na seção 6.4 foi mostrado que as direções calculadas com a técnica de PLS eram muito diferentes daquelas calculadas com a técnica de PCR e apresentavam comportamento, algumas vezes, bastante oscilatório. A despeito disso, os resultados de calibração foram muito melhores com o PLS, reforçando a idéia de que a definição dessas direções não diz respeito necessariamente à natureza dos dados experimentais disponíveis, mas à estrutura do problema de calibração que se estabelece.

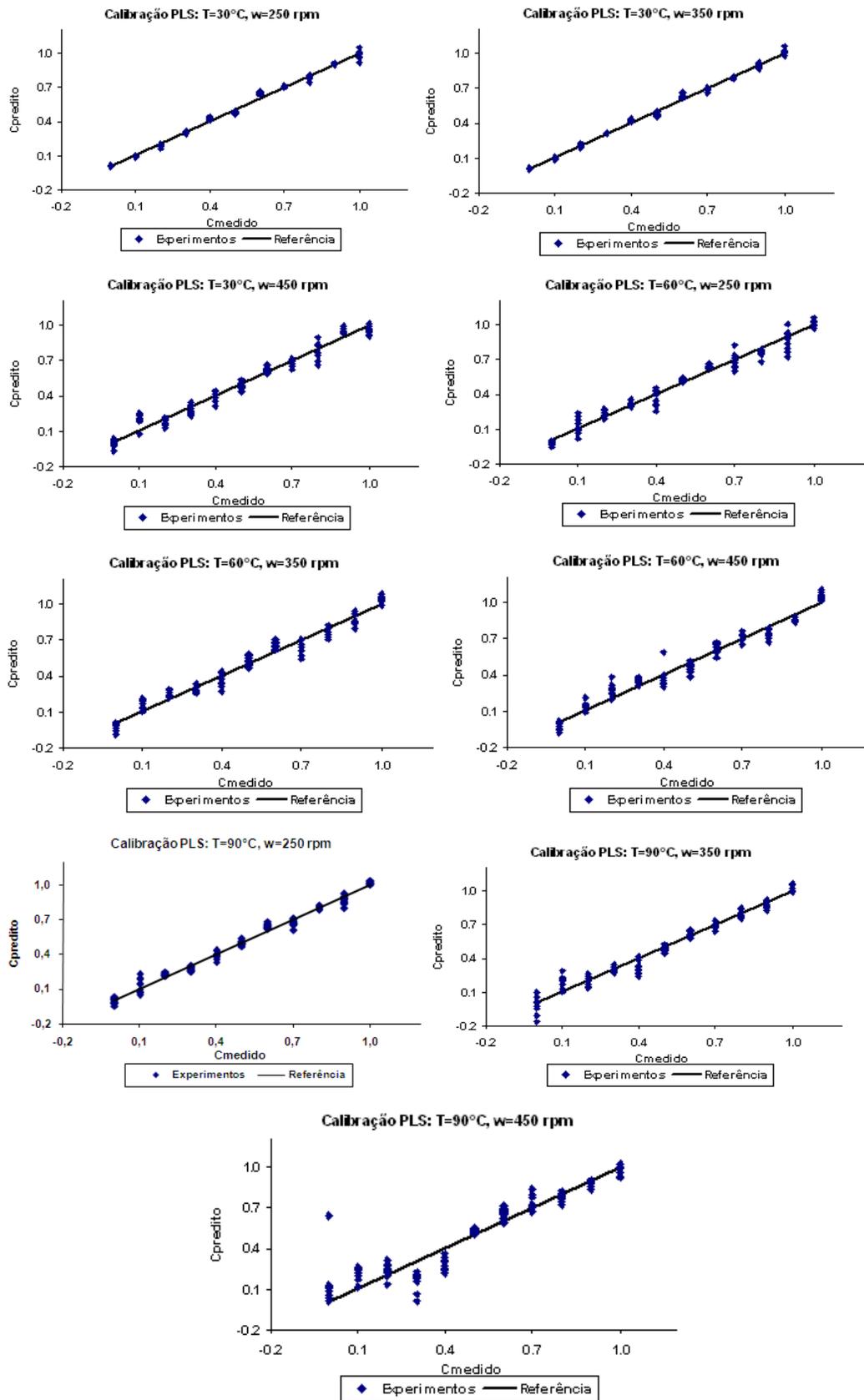


Figura 6.33 – Calibração utilizando a técnica de PLS

CAPITULO VII

- Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros -

O estudo aprofundado da estatística da Espectroscopia do Infravermelho Próximo nunca fora antes realizado ou, ao menos, documentado. Em concordância com este fato, não foram identificados trabalhos que utilizem PCR ou PLS Heterocedásticos. Isso é particularmente verdadeiro para a técnica de NIR, de maneira que não se sabe o efeito que as condições operacionais podem causar sobre esta técnica. No presente trabalho, vários aspectos estatísticos associados à espectroscopia do NIR foram analisados para variações das condições do meio reacional.

Da análise de erros, observou-se que a velocidade de agitação e a temperatura provocam o aumento da variabilidade da medição e que a variabilidade parece depender da região espectral considerada. Ficou claro, portanto, que a variabilidade da medida depende das condições de medição e da faixa espectral considerada. Verificou-se também que o aumento da velocidade de agitação prejudica a reprodutibilidade das medidas espectrais possivelmente por causa da inevitável trepidação do sistema e da possível formação de bolhas de ar. Observou-se ainda que o aumento da temperatura, da mesma maneira, aumenta o ruído, possivelmente por causa da menor viscosidade do meio e também pela formação de bolhas de ar. Portanto, desta etapa, concluiu-se que as medidas espectrais na região de NIR estão sujeitas a incertezas e erros de medição que não são uniformes e dependem das condições de medição. Portanto, esses erros deveriam ser levados em consideração na análise quantitativa dos dados.

Do estudo das correlações, foi possível mostrar que a correlação entre as medidas espectrais pode ser muito elevada, mesmo quando os sinais estão muito separados na escala de comprimento de onda, mostrando que a hipótese de erros espectrais independentes pode ser muito ruim, já que as flutuações parecem responder a poucas fontes comuns de erro. O aumento do nível de ruído causado pelo aumento da temperatura, pelo aumento da velocidade de agitação e/ou pela presença de sólido causam redução relativa das correlações, mas que ainda se mantêm sempre

muito altas em várias regiões espectrais. Além disso, observou-se que o aumento da velocidade de agitação e da temperatura torna os espectros de variância mais similares, por causa do aumento dos erros de medição, e que os erros variam muito com a região espectral. Portanto, não existem dúvidas de que as medidas espectrais na região de NIR estão sujeitas a flutuações correlacionadas, de maneira que os erros de medição não são independentes e, pelo mesmo princípio, deveriam ser levados em consideração na análise quantitativa dos dados.

Modelos de calibração foram construídos para um experimento simples, a fim de comparar as técnicas de CLS, PCR Homocedástico (convencional, variâncias constantes), PCR Heterocedástico (variâncias diferentes) e PLS. A calibração por regressão linear simples foi feita para todos os dados em três diferentes comprimentos de onda. Os resultados foram comparados sob três aspectos: efeito do comprimento de onda, efeito das condições de medição e efeito da função objetivo. Na análise do efeito do comprimento de onda, foram comparadas as calibrações para três comprimentos de onda nas condições estudadas. Observou-se, para todas as condições de medição, que o modelo de calibração muda em cada comprimento de onda; ou seja, o modelo depende da região espectral analisada. Além disso, notou-se claramente que o desempenho do modelo de calibração construído para o comprimento de onda $\lambda_1 = 2052$ nm foi, em todos os casos, melhor do que os desempenhos observados para os outros comprimentos de onda.

Do estudo do efeito das condições de medição, pôde-se concluir que as variações da temperatura e da velocidade de agitação influenciam o modelo de calibração. O aumento da temperatura e o aumento da velocidade de agitação pioram a qualidade do modelo, o que pode ser explicado pela inevitável trepidação do sistema, aumento da formação de bolhas de ar e/ou redução da viscosidade do meio.

O estudo do efeito da função objetivo foi realizado comparando-se os modelos de calibração construídos com o método de Mínimos Quadrados e o método da Máxima Verossimilhança; ou seja, sem e com a informação do erro, respectivamente. Para todos os casos estudados não foi observada, nenhuma variação significativa na calibração do modelo com os dois métodos, em função dos erros relativamente uniformes das medidas de concentração.

Foi feito um estudo sobre a calibração utilizando a técnica de PCR Homocedástico (convencional) e a técnica de PCR Heterocedástico (por Máxima Verossimilhança) para todas as condições de medição analisadas. Observou-se claramente que as direções principais mudam; ou seja, a informação do erro no modelo gera direções principais diferentes. No entanto, as novas direções não são necessariamente melhores, pois como foi observado na análise de calibração

proposta, o desempenho do modelo de calibração piora quando as direções heterocedásticas são consideradas. A idéia de que a direção principal é boa para a calibração é empírica e constitui apenas uma heurística. A calibração com a técnica de PLS sempre apresentou o melhor resultado de calibração, reforçando que as direções calculadas com PCA convencional também não são necessariamente as melhores para a construção do modelo.

Um resultado muito importante obtido, consequência da aplicação da técnica de PCR, foi a redução do número de variáveis do problema. Para capturar 99% da variação espectral, numa condição de 80 réplicas, mostrou-se que são necessárias apenas 4 direções principais; ou seja, a medida espectral não tem 1050 fontes de erro, mas apenas 4. Algumas fontes possíveis de variabilidade são o desempenho do detector, a trepidação resultante da agitação do meio, a variabilidade da fonte de luz e flutuações das condições de análise.

7.1 – Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuros temos a implementação da modelagem da técnica do TRENS. O TRENS consiste em um método de caracterização de poliolefinas utilizando a Espectroscopia no Infravermelho Próximo com temperatura programada para acompanhar a solubilização e precipitação de soluções poliméricas. O método se caracteriza pela geração de espectros de infravermelho próximo ao longo do tempo. A variação espectral pode ser monitorada em tempo real, em linha e *in situ*, utilizando-se um medidor de fibra ótica acoplado a um equipamento NIR. Através de calibração apropriada, as variações espectrais podem ser relacionadas a outras variáveis do processo, como massa precipitada, embora isso não seja fundamental para a análise. Desta forma o sistema descrito pode ser usado para estudar a precipitação e com isso caracterizar a heterogeneidade de composições das cadeias poliméricas de poliolefinas, constituindo-se em ferramenta de grande utilidade para o ambiente laboratorial e até industrial. A técnica de TRENS foi desenvolvida por Carretoni *et al.* (2011). No entanto, não foi realizada, até o momento, a etapa de calibração desta técnica, reforçando o nosso interesse na aplicação da técnica visto que, além disso, o método de TRENS trabalha com variação das condições de medição, o que está relacionado com este presente trabalho.

Outra sugestão para futuros trabalhos é o desenvolvimento do PCA não normal. No presente trabalho, baseia-se na hipótese de normalidade, ou seja, que os dados seguem uma distribuição gaussiana. Porém, sabemos que isso nem sempre é verdade. A hipótese Gaussiana foi adotada como modelo adequado de distribuição de

variáveis aleatórias em um infindável número de aplicações. Isso, no entanto, é particularmente verdadeiro em problemas que lidam com flutuações aleatórias causadas por imprecisões e erros de medida. No entanto, deve-se evitar a falsa impressão de que toda distribuição de erros ou de que toda distribuição de probabilidades contínua é normal. A curva normal não é uma panacéia para todos os problemas e aplicações. Por isso, o modelo de distribuição normal de probabilidades deve ser encarado como um modelo conveniente para uso, dada a inúmera quantidade de vantagens que apresenta; porém, isso não significa que a distribuição real de probabilidades de qualquer problema físico possa ou deva ser necessariamente descrita pela curva normal. No presente trabalho, é de grande interesse implementar no procedimento numérico uma rotina que nos dê a liberdade de escolher a distribuição de probabilidade de interesse e nos livrar da necessidade de usar a hipótese da normalidade.

Além disso, existe um grande interesse em questionar se os dados com maior variância são realmente os que mais importam; ou seja, verificar a consideração tomada pela técnica de PCR em reter as direções de maior variação dos dados medidos. Essa é uma pergunta pertinente, visto que a análise de massas molares de polímeros, por exemplo, nos revela o contrário.

- Referências Bibliográficas -

ABDI H., 2003, "Partial Least Squares (PLS) Regression", In M. Lewis-Beck, A. Bryman, T. Futing (Eds): Encyclopedia for research methods for the social sciences. Thousand Oaks (CA): Sage. pp. 792-795.

AIST:RIO-DB Spectral Database for Organic Compounds SDBS, http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct/cre_index.cgi

ANDRADE, G. H., 2009, *Estudo da Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e Próximo para Previsão das Propriedades do Petróleo e Emulsão de Petróleo do Tipo Água em Óleo*, Dissertação de M.Sc, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

ARAÚJO, A. M., 2007, *Monitoramento de Processos em Tempo Real via Espectrofotometria no Infravermelho Próximo*, Dissertação de M.Sc, Universidade Tiradentes, Sergipe, Brasil.

BRO R., 2003, "Multivariate calibration – What is in chemometrics for the analytical chemist?", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 500, 185 – 194

BUENO, A. F., 2004, *Caracterização de Petróleo por Espectroscopia no infravermelho Próximo*, Dissertação de M.Sc, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil.

CARRETONI C., PINTO J. C. C. S AND SOUZA M. N., 2011, "Caracterização de poliolefinas por Espectroscopia no Infravermelho Próximo com temperatura programada", patente depositada em 2011

CHIANG L. H. AND COLEGROVE L. F., 2007, "Industrial Implementation of on-line multivariate quality control", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 88, 143 – 153

DADHE K., 2004, "Non-linear Calibration for Near Infrared Spectroscopy", Chemical Engineering Technology, Vol. 27, No. 9, 946 – 950

DONALD A. BURNS E EMIL W. CIURCZAK, 2007, "Handbook of Near- Infrared Analysis", 3a ed. Marcel Dekker, Inc., New York

FARIA JUNIOR, J. M., 2008, "Monitoramento *in situ* e em tempo real de variáveis morfológicas do PVC com o uso de uma sonda de NIR", Tese de Doutorado, D. Sc, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

FEITAL, T., 2011, *Monitoramento da Condição de Processos Industriais*, Tese de D.Sc, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

FERREIRA M. M. C., ANTUNES A. M., MELGO M. S. E VOLPE P. L. O., 1999, "Quimiometria I: Calibração Multivariada, um tutorial", Quim. Nova, Vol. 22, No. 5, 724 – 731.

FIGUEREDO D. G., 2007, *Análise de Fourier e EDP*, 4ª Edição, Coleção Projeto Euclides, 274 p., Rio de Janeiro.

GABRYS B., KADLEC P. E STRANDT S., 2009, "Data-Driven Soft Sensors in the process industry", Computers and Chemical Engineering, Vol. 33, 795 – 814

GE Z. E SONG Z., 2007, "Process Monitoring based on Independent Component Analysis – Principal Component Analysis (ICA – PCA) and Similarity Factors", Industrial Engineer Chem. Res., Vol. 46, 2054 – 2063

HATCHER, L., 1994, " A Step-by-Step Approach to Using SAS for Factor Analysis and Structural Equation Modeling", "Principal Component Analysis", chapter 1, Cary, NC, USA, SAS Institute Inc..

JOLLIFFE, I. T., 2002, *Principal Component Analysis*, 2ª Ed., Springer Series in Statistics

KOHONEN J., REINIKAINEN S., AALJOKI K. E HÖSKULDSSON A., 2009, "Non-linear PLS approach in score surface", Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Vol. 97, 159 – 163.

LARENTIS A. L., BENTES A. M. P., RESENDE N. S., MARTINS V. M. E PINTO J. C., 2003, "Analysis of experimental errors in catalytic tests for production of synthesis gas", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 242, Issue 2, pages 365 – 379.

LENZI M. K., LIMA E. L. E PINTO J. C., 2006, "Detecting core-shell structure formation using near infrared spectroscopy", *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, Vol. 14, Issue 3, 179 – 187.

LEVADA, A. L. M., 2006, *Extração de atributos em Imagens de sensoriamento remoto utilizando Independent Component Analysis e combinação de métodos lineares*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, Brasil.

LIMA, A. F., 2010 *Produção de copolímeros contendo olefinas e diolefinas com catalisadores Ziegler-Natta*, Dissertação de Mestrado, M. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

LIMA E. L., 1999, *Álgebra Linear*, Coleção Matemática Universitária, 357 p., 3ª Edição, ISBN: 85-244-0089-7, Publicação IMPA.

LIU, X., XIE, L., KRUGER, U., LITTLER, T., WANG, S.-Q., 2008, "Statistical-Based Monitoring of Multivariate Non-Gaussian Systems", *AIChE Journal*, Vol 54, No. 9, pp. 2379-2391.

LIZ, MARCUS, disponível em:

http://pessoal.utfpr.edu.br/marcusliz/arquivos/Aula%204%20quim%20anal%20apli%201_calibracao.pdf. Acesso em 07 fevereiro de 2011.

MARTINEZ W. L. E MARTINEZ A. L., 2004, "Exploratory Data Analysis with MATLAB", New York, Computer Science and Data Analysis Series, Chapman & Hall/CRC.

NUNES, P. G. A., 2008, *Uma Nova Técnica para Seleção de Variáveis em Calibração Multivariada aplicada às Espectrometrias UV-VIS e NIR*, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, Brasil

OLIVEIRA, F. C. C., 2006, *Modelos de calibração multivariada associados à espectroscopia vibracional para análise de misturas diesel- óleos vegetais*. Dissertação M.Sc., Universidade de Brasília, Brasília, Brasil

OVERALL J. E. E KLETT C. J., 1972, "Applied Multivariate Analysis", McGraw-Hill Book Company, New York, 500 pp.

PASQUINI C., 2003, "Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications", Journal of Brazilian Chemical Society, Vol 14, No. 2, 198 – 219.

PRATA, D. M., 2005, *Reconciliação de Dados em um Reator de Polimerização*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal Do Rio de Janeiro PEQ/COPPE, Brasil

RAWET R., CERQUEIRA H. S. E PINTO, J. C., 2001, "The influence of covariance during laboratory evaluation catalysts", Applied Catalysis A: General, Vol. 207, 199 – 209.

SANTOS A. F., PINTO J. C., SILVA M. F. E LENZI M. K., 2005, "Monitoring and Control of Polymerization Reactors using NIR Spectroscopy", Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vol. 44, 1 – 61.

SCHWAAB M. E PINTO J. C., 2007 *Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, 1ª Ed., Rio de Janeiro, e-papers.

SHAH S. L. E NARASIMHAN S., 2008, "Model Identification and error covariance matrix estimation from noisy data using PCA", Control Engineering Practice, Vol. 16, 146 – 155.

SHLENS J., "A Tutorial on Principal Component Analysis", Center of Neural Science, New York University, New York, USA, disponível em www.snl.salk.edu/~shlens/

SOUSA, N., 2009, "Regressão: Regressão linear simples, Regressão linear Múltipla, Teste aos parâmetros de regressão, Regressão Não linear", Escola

Superior Agrária de Coimbra (Esac), Portugal, disponível em www.esac.pt/nsousa/6_regressao.pdf acesso em 12/02/2011

TOBIAS R. D. , 1995, “An Introduction to Partial Least Squares Regression”, SUGI Proceedings, Cary, NC, USA, SAS Institute Inc..

TOLEDO G. L. E OVALLE I. Z., 2008, *Estatística Básica*, 2ª edição, Ed. Atlas S. A., São Paulo.

WENTZELL P. D., ANDREWS D. T., HAMILTON D. C., FABER K. E KOWALSKI B. R., 1997, “Maximum Likelihood Principal Component Analysis”, Journal of Chemometrics, Vol. 11, 339 – 366.

WENTZELL P. D. E LOHNES M. T.,1999, “Maximum Likelihood Principal Component Analysis with correlated measurement errors: theoretical and practical considerations”, Chemometrics and Intelligent Systems 45 65 – 85.

WEYER L. G. E LO S. –C., 2002, “Spectra-Structure Correlations in the Near Infrared”, John Wiley & Sons Ltd

WOLD S., SJÖSTRÖM M. E ERIKSSON L, 2001, “PLS-Regression: A basic tool of Chemometrics”, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Vol. 58, 109 – 130.

WORKMAN J. J., 1993, “A review of process near infrared spectroscopy: 1980 – 1994”, Near Infrared Spectroscopy 1, 221 – 245.

YENIAY Ö. E GÖKTAS A., 2002, “A Comparison of Partial Least Squares Regression with other Prediction Methods”, Journal of Mathematics and Statistics, Vol. 31, 99 – 111.

APÊNDICE 1

Espectros de NIR obtidos para misturas de xileno e tolueno contendo de 0 a 100% em volume de xileno a intervalos regulares de 10%, com variação de temperatura e de velocidade de agitação

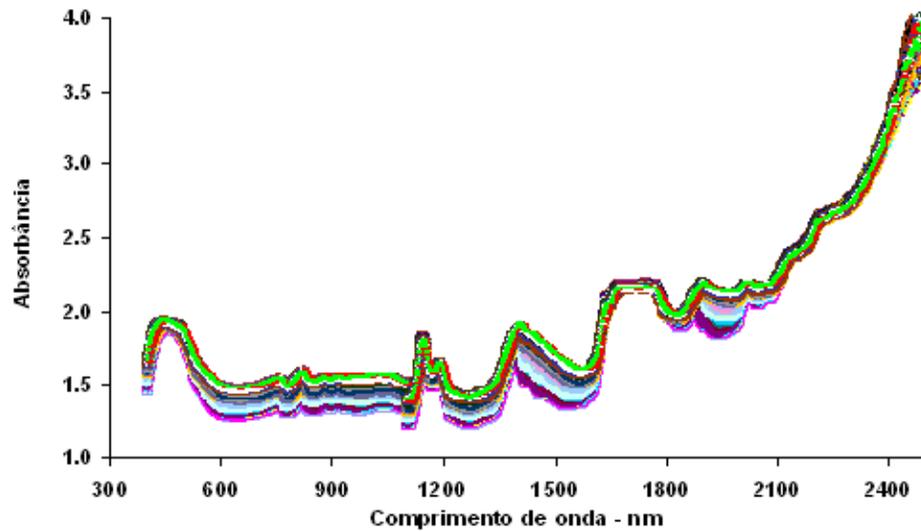


Figura A1.1: Espectro de NIR para xileno puro com variação de temperatura (30 a 90 °C) e velocidade de agitação (250 a 450 rpm)

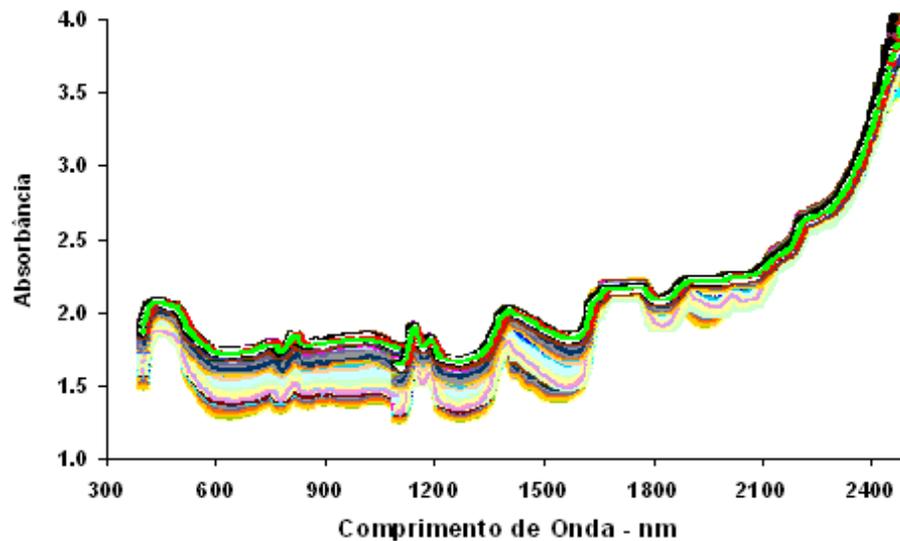


Figura A1.2: Espectro de NIR para mistura de xileno 10% e tolueno 90% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) e velocidade de agitação (250 a 450 rpm)

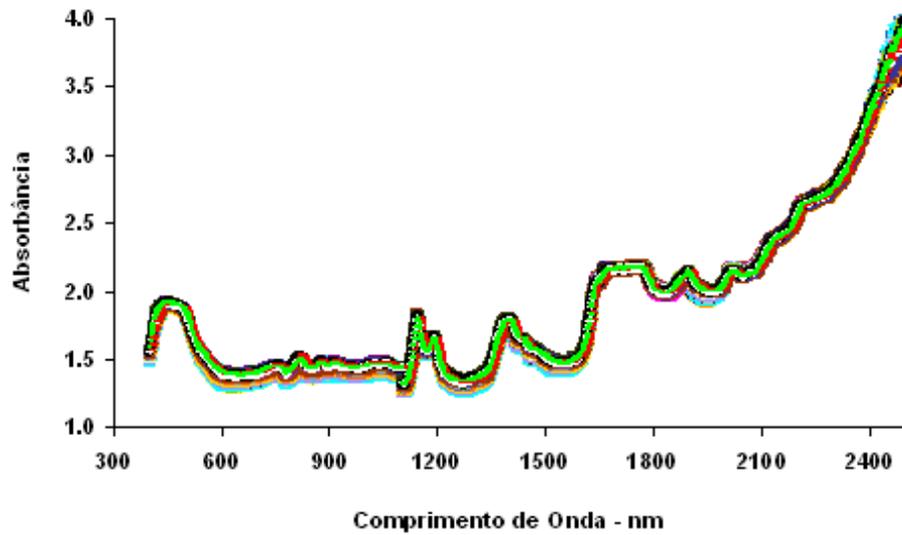


Figura A1.3: Espectro de NIR para mistura de xileno 20% e tolueno 80% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) e velocidade de agitação (250 a 450 rpm)

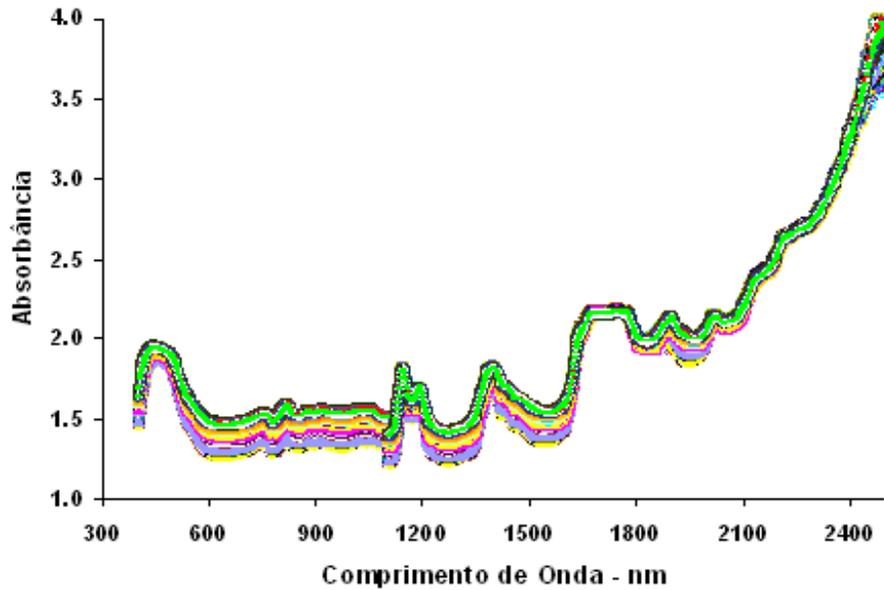


Figura A1.4: Espectro de NIR para mistura de xileno 30% e tolueno 70% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) e velocidade de agitação (250 a 450 rpm)

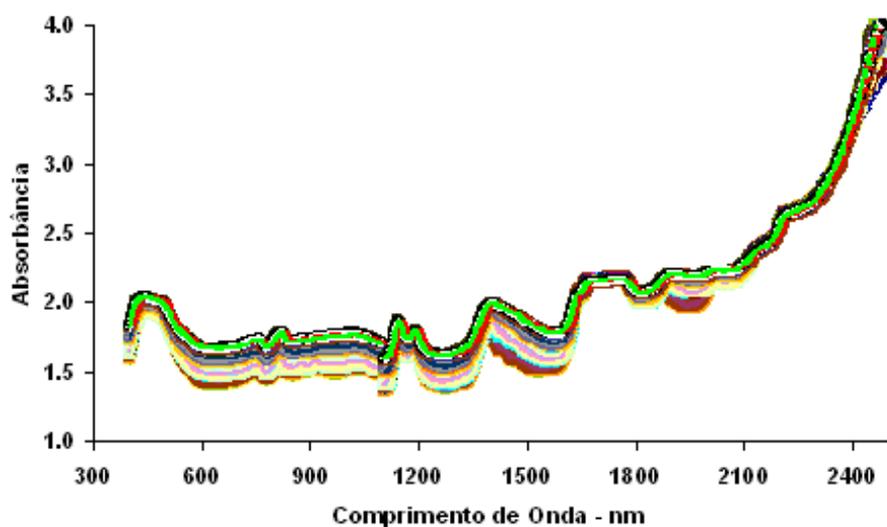


Figura A1.5: Espectro de NIR para mistura de xileno 40% e tolueno 60% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) e velocidade de agitação (250 a 450 rpm)

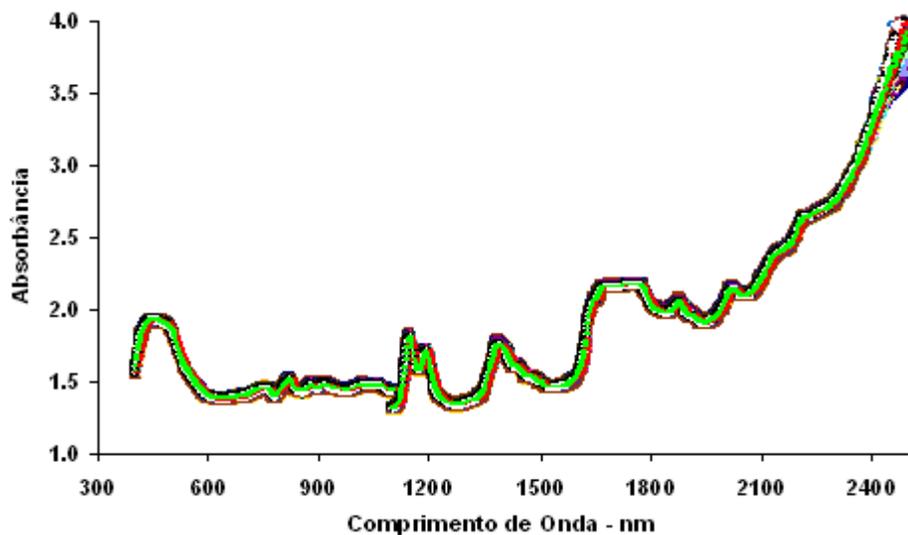


Figura A1.6: Espectro de NIR para mistura de xileno 50% e tolueno 50% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) e velocidade de agitação (250 a 450 rpm)

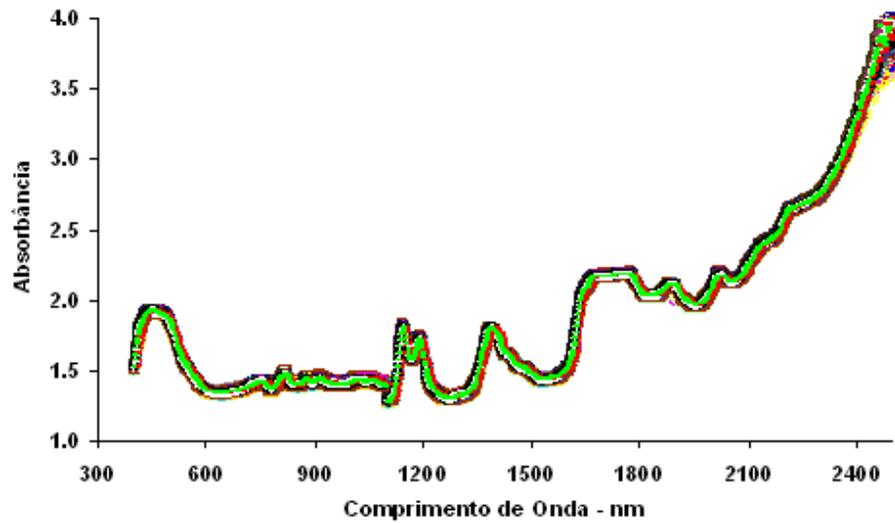


Figura A1.7: Espectro de NIR para mistura de xileno 60% e tolueno 40% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) e velocidade de agitação (250 a 450 rpm)

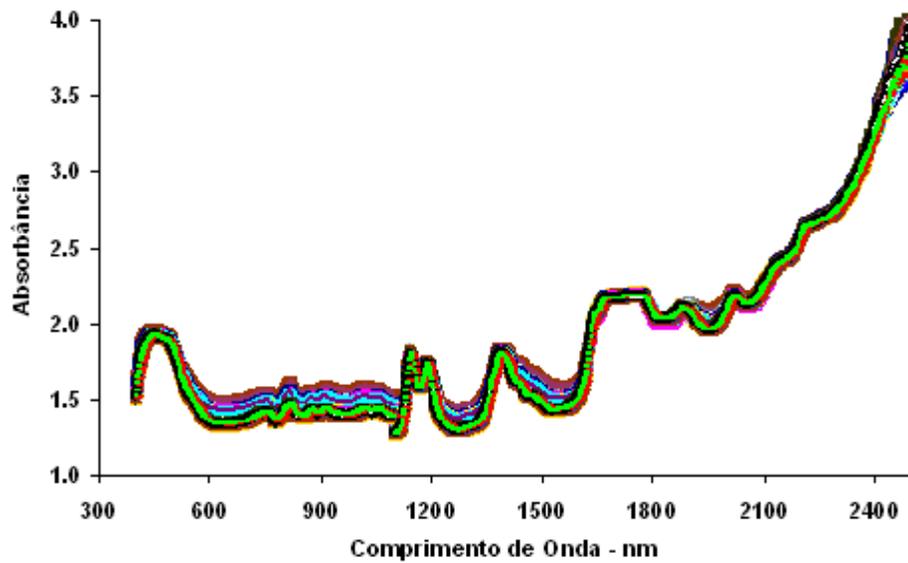


Figura A1.8: Espectro de NIR para mistura de xileno 70% e tolueno 30% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) e velocidade de agitação (250 a 450 rpm)

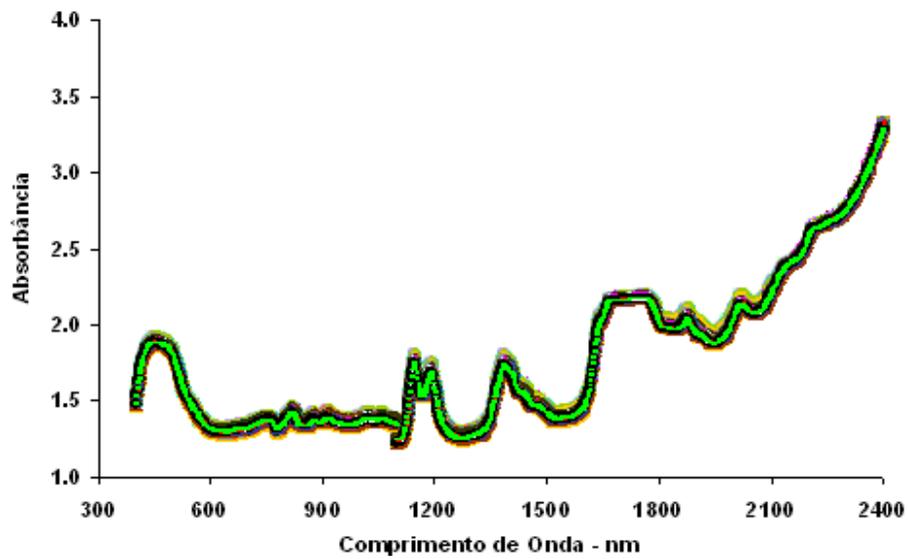


Figura A1.9: Espectro de NIR para mistura de xileno 80% e tolueno 20% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) e velocidade de agitação (250 a 450 rpm)

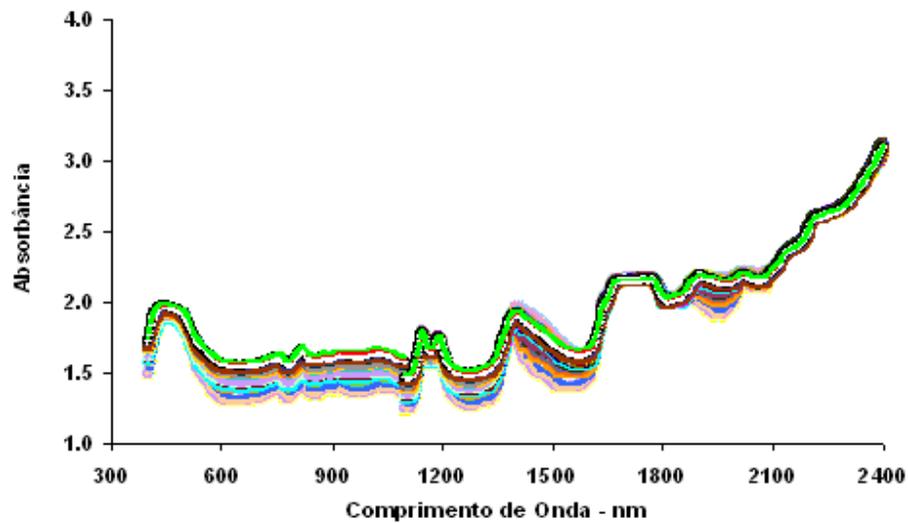


Figura A1.10: Espectro de NIR para mistura de xileno 90% e tolueno 10% em volume com variação de temperatura (30 a 90 °C) e velocidade de agitação (250 a 450 rpm)

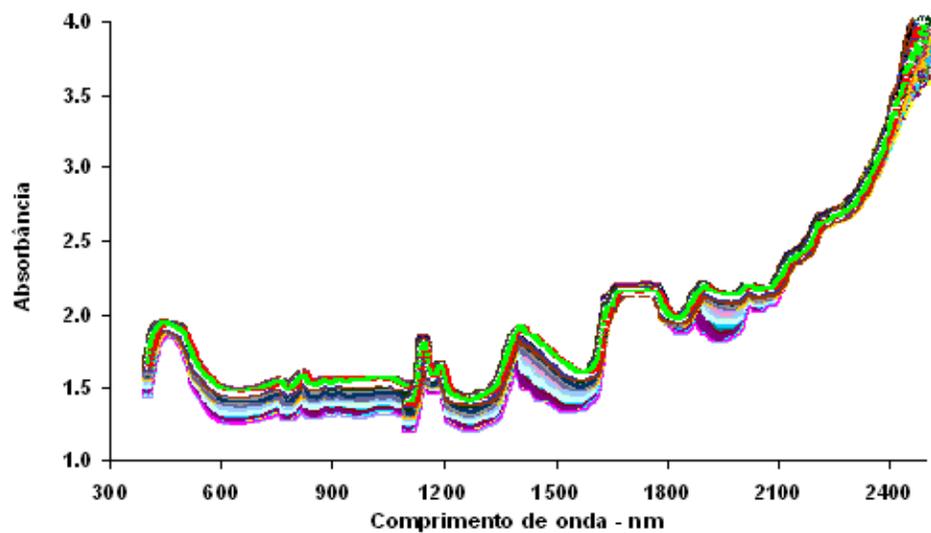


Figura A1.11: Espectro de NIR para tolueno puro com variação de temperatura (30 a 90 °C) e velocidade de agitação (250 a 450 rpm)