



CARLOS JULIANO DA SILVA

**COMPARAÇÃO ENTRE REFLECTÂNCIA DIFUSA CONVENCIONAL E IMAGEM
HIPERESPECTRAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA
DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE MOONEY E PLASTICIDADE WALLACE EM
BORRACHA NATURAL**

CAMPINAS - SP

2014



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

CARLOS JULIANO DA SILVA

**COMPARAÇÃO ENTRE REFLECTÂNCIA DIFUSA CONVENCIONAL E IMAGEM
HIPERESPECTRAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA
DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE MOONEY E PLASTICIDADE WALLACE EM
BORRACHA NATURAL**

ORIENTADOR: PROF. DR. CELIO PASQUINI

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA
NA ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR CARLOS JULIANO DA SILVA, E ORIENTADA PELO PROF.DR. CELIO PASQUINI.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS - SP
2014**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

Si38c Silva, Carlos Juliano da, 1985-
Comparação entre reflectância difusa convencional e imagem hiperespectral na região do infravermelho próximo para determinação de viscosidade *Mooney* e plasticidade *Wallace* em borracha natural / Carlos Juliano da Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Celio Pasquini.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Espectroscopia no infravermelho próximo. 2. Borracha natural. 3. Viscosidade *Mooney*. 4. Plasticidade *Wallace*. I. Pasquini, Celio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Comparing conventional NIR diffuse reflectance with NIR hyperspectral image for determination of Mooney viscosity and Wallace plasticity in natural rubber

Palavras-chave em inglês:

Near infrared spectroscopy

Natural rubber

Mooney Viscosity

Wallace Plasticity

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora:

Celio Pasquini [Orientador]

Jarbas José Rodrigues Rohwedder

Maria Lúcia Ferreira Simeone

Data de defesa: 18-02-2014

Programa de Pós-Graduação: Química

DEDICATÓRIA

“Dedico este trabalho ao meu pai José Carlos da Silva, a minha mãe Maria das Dores Silva e à minha namorada Priscylla Rodrigues Assis”

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos vão a todos aqueles que de alguma forma estiveram presentes durante desenvolvimento deste trabalho me apoiando:

Ao professor Celio pela orientação, ensinamentos, atenção e empenho, os quais possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais José Carlos da Silva e Maria das Dores Silva que tanto me apoiaram, abdicando-se de seus próprios interesses em prol da minha formação.

À Priscylla pelo amor, companheirismo, cumplicidade e, sobretudo, pelo apoio nos momentos difíceis.

Aos professores que tive durante minha formação, em especial aos professores Efraim Lázaro Reis e César Reis que tanto me ajudaram durante minha graduação.

A todos os meus familiares que tanto me apoiaram e incentivaram.

Ao tio Dirceu e a tia Edivânia pela amizade e por manterem sempre as portas abertas para me receber.

Aos meus amigos do GIA-LQA por proporcionarem um ótimo ambiente de trabalho, o qual foi fundamental para o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos da moradia Unicamp - casa D07 pelo companheirismo e amizade.

À Braslátex por fornecer gentilmente as amostras utilizadas neste trabalho.

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial ao Diego pelo empenho incondicional em manter tudo funcionando impecavelmente no laboratório.

À Unicamp e ao Instituto de Química por disponibilizarem toda a infraestrutura necessária ao desenvolvimento do trabalho.

Ao INCTAA (Fapesp 2008-1/57808-1 CNPq 573894/2008-6).

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome: Carlos Juliano da Silva
Nacionalidade: Brasileira
Data de Nascimento: 11/03/1985
Naturalidade: Santa Rosa de Viterbo – SP
Email: julianocjs@gmail.com

Formação

- **Mestrado em Química** (03/2012 a 02/2014): Mestrado em Química Analítica na Universidade Estadual de Campinas. Título da Dissertação. Comparação entre Reflectância Difusa Convencional e Imagem Hiperespectral na Região do Infravermelho Próximo para Determinação de Viscosidade Mooney e Plasticidade Wallace em Borracha Natural. Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini.
- **Graduação em Química** (03/2007 a 01/2012): Licenciado em Química na Universidade Federal de Viçosa. Título do Trabalho de Conclusão de Curso. Montagem Integrada de Células Galvânicas Múltiplas para uma Abordagem Didática no Ensino de Potenciais de Redução. Orientador: Prof. Dr. Efraim Lázaro Reis.
- **Graduação em Química** (03/2007 a 07/2011): Bacharel em Química na Universidade Federal de Viçosa. Título do Trabalho de Conclusão de Curso. Estudo da Adsorção do Corante Têxtil Vermelho Direto 80 por Resina de Poliuretano Obtida a Partir do Óleo de *Mabea fistulifera* Mart.. Orientador: Prof. Dr. César Reis.

Experiência Profissional

- **08/2011 a 01/2012** – Colégio Anglo de Viçosa, professor de Química.

Atividades Acadêmicas

08/2009 a 04/2011 – Iniciação Científica: Projeto: Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Espuma de Poliuretano Obtidas a Partir do Óleo de *Mabea fistulifera* Mart.

Artigos Completos Publicados em Periódicos

- **NETA, J. J. S.; DSILVA, C. J. ; MOREIRA, G. C.; REIS, C.; REIS, E. L.,** Remoção dos Corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80 Utilizando Resíduos de Sementes de *Mabea fistulifera* Mart. como Biossorvente. *Revista Ambiente & Água*, v. 7, p. 104-119, 2012.
- **NETA, J. J. S.; DSILVA, C. J.; TEXEIRA, R. R.; REIS, C.; REIS, L. E.; TEXEIRA, A. M.,** Synthesis of Polyols from *Mabea fistulifera* Mart. (Euphorbiaceae) Oil. *Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso)*, v. 23, p. 1232-1238, 2012.
- **NETA, J. J. S.; MOREIRA, G. C.; DSILVA, C. J. ; REIS, C.; REIS, E. L.,** Use of Polyurethane Foams for the Removal of the Direct Red 80 and Reactive Blue 21 Dyes in Aqueous Medium. *Desalination (Amsterdam)*, v. 281, p. 55-60, 2011.

Trabalhos em Eventos Internacionais

- **DSILVA, C. J. ; PASQUINI, C.;** Comparing Conventional NIR Diffuse Reflectance with NIR Hyperspectral Image for Determination of Mooney Viscosity in Natural Rubber. 16th International Conference on Near Infrared Spectroscopy, 2013, La Grande-Motte - France.
- **NETA, J. J. S; REIS, C. ; REIS, L. E. ; DSILVA, C. J.,** Estudo da remoção do corante Reactive Blue 21 de efluentes têxteis por poliuretano rígido derivado do óleo de *Mabea fistulifera* Mart .. In: 5to. Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2012, Montevideo - Uruguai.

RESUMO

TÍTULO: Comparação entre Reflectância Difusa Convencional e Imagem Hiperespectral na Região do Infravermelho Próximo para Determinação de Viscosidade Mooney e Plasticidade Wallace em Borracha Natural

Autor: Carlos Juliano da Silva

Orientador: Prof. Dr. Celio Pasquini

No presente trabalho foi feita uma comparação entre as técnicas de reflectância difusa convencional e imagem hiperespectral na região do infravermelho próximo para determinação de viscosidade Mooney (VM), plasticidade inicial (Po), plasticidade após envelhecimento acelerado (P30) e Índice de Retenção de Plasticidade (PRI) em amostras de borracha natural pré-vulcanizadas. Os espectros foram adquiridos utilizando dois espectrofotômetros com transformada de Fourier e uma câmera hiperespectral e os valores de referência determinados de acordo com suas respectivas normas ASTM. Foram construídos modelos de regressão PLS e os seus respectivos valores de erro médio quadrático da previsão (RMSEP) avaliados. Como resultados, foi possível observar um ganho na capacidade preditiva dos modelos PLS com o aumento da área medida de cada amostra. Os modelos obtidos por ambos os pré-processamentos (MSC e derivada de segunda ordem) não apresentaram diferenças significativas quanto às suas capacidades preditivas, ao passo que a seleção de variáveis usando o método Jack-Knife possibilitou a obtenção de modelos com menor número de fatores. Os valores de RMSEP dos modelos otimizados foram de 4,6; 2,9; 3,0 e 5,3 para a determinação da VM, Po, P30 e PRI. Embora os resultados para os três instrumentos possam ser considerados equivalentes, o uso da câmera hiperespectral apresenta algumas vantagens, tais como: tempo de aquisição espectral aproximadamente seis vezes menor quando comparada aos equipamentos convencionais e maior robustez para determinação da viscosidade e plasticidade na presença de contaminantes.

ABSTRACT

TITLE: Comparing Conventional NIR Diffuse Reflectance with NIR Hyperspectral Image for Determination of Mooney Viscosity and Wallace Plasticity in Natural Rubber

Author: Carlos Juliano da Silva

Adviser: Dr. Celio Pasquini

In this work a comparison between conventional diffuse reflectance (FT-NIR) and hyperspectral image (HI-NIR) in the Near-Infrared region for determination of Mooney viscosity (VM), initial Plasticity (Po), plasticity after accelerated aging and plasticity retention index (PRI) in pre-vulcanized rubber samples was made. The spectra were acquired by using two Conventional Fourier Transform Spectrometer and one hyperspectral camera. The reference values of the rheological parameters were determined according to their respective ASTM standards. Partial least squares (PLS) regression models were constructed and their respective root mean square error of prediction (RMSEP) were evaluated. As results, it was possible to observe a gain in the prediction ability of the PLS models with increasing probed area. The models obtained for both pretreatments (MSC and second derivative) showed no significant differences. However, the variables selection using the Jack-Knife method allowed to obtain models with a low number of factors. The RMSEP values of the optimized models were 4.6, 2.9, 3.0 and 5.3 for determination of MV, Po, P30 and PRI, respectively. Though the results for the three instruments can be considered equivalent, the hyperspectral image instrument presents some relevant advantages, being about six times faster than most of conventional bulk spectrometers, and producing robust spectral data by ensuring sample representativeness, and minimizing the degrading effect of the presence of contaminants.

SUMÁRIO

Lista de Abreviaturas	xxi
Lista de Tabelas.....	xxiii
Lista de Figuras	xxv
1. CAPÍTULO 1 - Introdução Geral e Revisão Bibliográfica	1
1.1. Introdução Geral	3
1.2. Revisão Bibliográfica	7
1.2.1. Breve Histórico	7
1.2.2. Borracha Natural.....	10
1.2.3. A Borracha Natural e a Indústria Pneumática	11
1.2.4. Parâmetros Reológicos.....	13
1.2.4.1. Viscosidade Mooney	13
1.2.4.2. Plasticidade Wallace	15
1.2.5. Espectroscopia no Infravermelho Próximo	16
1.2.5.1. Aspectos Gerais.....	16
1.2.5.2. Imagem Hiperespectral no Infravermelho Próximo	18
1.2.6. Informação Espectral e os Métodos Multivariados	22
1.2.6.1. Análise por Componentes Principais - PCA.....	23
1.2.6.2. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – PLS.....	27
1.2.6.3. Otimização dos Modelos PLS.....	28
1.2.6.3.1. Determinação do Número de Fatores	28
1.2.6.3.2. Identificação de Amostra Anômalas - Outliers	28
1.2.6.3.3. Pré-Processamentos Espectrais	29

2. CAPÍTULO 2 – Estudos Preliminares.....	31
2.1. Motivação inicial.....	33
2.2. Metodologia	34
2.2.1. Preparo das Amostras	34
2.2.2. Determinação da Viscosidade Mooney	35
2.2.3. Medidas por Reflectância Difusa Convencional	36
2.2.4. Medidas por Espectroscopia de Imagem	37
2.2.5. Equivalência entre Áreas Amostradas	38
2.2.6. Relação entre Área Amostrada e o Poder Preditivo dos Modelos PLS	38
2.3. Resultados e Discussões Preliminares	40
2.3.1. Distribuição dos Valores de Viscosidade Mooney	40
2.3.2. Área Amostrada versus Poder Preditivo dos Modelos PLS	40
2.3.3. Homogeneidade em Amostras de Borracha Natural	47
2.3.4. Precisão em Nível de Repetibilidade.....	50
2.4. Avaliação Final dos Estudos Preliminares.....	52
3. CAPÍTULO 3 – ELABORAÇÃO DE MODELOS DE REGRESSÃO PARA VISCOSIDADE MOONEY E PLASTICIDADE WALLACE.....	55
3.1. Introdução	57
3.2. Objetivo.....	59
3.3. Metodologia	60
3.3.1. Preparo das Amostras	60
3.3.2. Determinação da Viscosidade Mooney e Plasticidade Wallace.....	60
3.3.3. Aquisição dos espectros NIR	62
3.3.4. Construção dos Modelos PLS.....	63

3.3.5.	Presença de Impurezas nas Amostras de Borracha	63
3.4.	Resultados e Discussões	65
3.4.1.	Distribuição dos Valores de Viscosidade e Plasticidade	65
3.4.2.	Espectros NIR da Borracha Natural Pré-Vulcanizada	66
3.4.3.	Otimização dos Modelos PLS	68
3.4.2.1.	Identificação de Amostras Anômalas (Outliers)	68
3.4.2.2.	Pré-Processamentos Espectrais e Seleção de Variáveis	73
3.4.2.2.1.	Modelos PLS para Viscosidade Mooney (VM).....	74
3.4.2.2.2.	Modelos PLS para Plasticidade Inicial (Po)	80
3.4.2.2.3.	Modelos PLS para Plasticidade P30	85
3.4.2.2.4.	Modelos PLS para Índice de Retenção de Plasticidade (PRI)	90
3.4.3.	Precisão em Nível de Repetibilidade	96
3.4.4.	Efeito da Presença de Impurezas	98
3.4.4.1.	Espectroscopia de Imagem (IH-NIR)	98
3.4.4.2.	Reflectância Difusa Convencional (FT-NIR-AIT)	103
3.4.4.3.	Reflectância Difusa Convencional (FT-NIR-Bomem)	104
3.4.5.	Coeficientes de Regressão e as Informações Químicas	105
3.4.7.	Influência do Tempo de Estocagem	111
4.	CAPÍTULO 4 – CONCLUSÃO	115
5.	CAPÍTULO 5 – BIBLIOGRAFIA	119

Lista de Abreviaturas

APS - Algoritmo das Projeções Sucessivas

ASTM - American Society for Testing and Materials

BR - Borracha de Polibutadieno

FT-NIR - Espectroscopia no Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier

FT-NIR-AIT - Espectrofotômetro por Reflectância Difusa Convencional (Marca AIT)

FT-NIR-Bomem - Espectrofotômetro por Reflectância Difusa Convencional (Marca Bomem)

HI-NIR - Câmera Hiperespectral

IIR - Borracha de Isobutileno Isopropeno

IR - Borracha de Poliisopreno

ISO - International Organization for Standardization

MLR - Regressão Linear Múltipla

MSC - Correção de Sinal Multiplicativo

NIR - Infravermelho Próximo

NR - Borracha Natural

OPS - Seleção de Variáveis Ordenadas

Po - Plasticidade Inicial

P30 - Plasticidade Após Envelhecimento Forçado em Estufa

PC - Componente Principal

PCA - Análise por Componentes Principais

PCR - Regressão por Componentes Principais

PLS - Mínimos Quadrados Parciais

PRI - Índice de Retenção de Plasticidade

r - Coeficiente de Correlação

R² - Coeficiente de Determinação

RGB - Padrão de Cores (do inglês, Red; Green; Blue)

RMSECV - Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático da Calibração estimado por Validação Cruzada

RMSEP - Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático da Predição

SBR - Borracha de poli-(estireno-butadieno)

Sel. Var. - Seleção de Variáveis

SG2 - Derivada de Segunda Ordem com Polinômio de Savitzky-Golay

SIMCA - Soft Independent Modelling of Class Analogies

SNV - Standard Normal Variate

VM - Viscosidade Mooney

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Produção, consumo e estoque de borracha natural em milhares de toneladas	9
Tabela 1.2. Composição característica do látex recém coletado	11
Tabela 2.1. Valores de RMSEP para VM, R^2 , número de fatores e tempo de medida (TM) em função do número de medidas tomadas para a média para FT-NIR-Bomem	41
Tabela 2.2. Valores de RMSEP para VM, R^2 , número de fatores e tempo de medida (TM) em função do número pixels (espectros) tomados para a média para HI-NIR ..	41
Tabela 2.3. Valores médios previstos da viscosidade Mooney e suas respectivas estimativas dos desvios padrão (n = 5)	50
Tabela 3.1. Resumo da etapa de identificação de amostras anômalas	72
Tabela 3.2. Parâmetros estatísticos dos modelos para VM obtidos com FT-NIR-Bomem.....	75
Tabela 3.3. Parâmetros estatísticos dos modelos para VM obtidos com FT-NIR-AIT	75
Tabela 3.4. Parâmetros estatísticos dos modelos para VM obtidos com HI-NIR.....	75
Tabela 3.5. Parâmetros estatísticos dos modelos para Po obtidos por FT-NIR-Bomem.....	81
Tabela 3.6. Parâmetros estatísticos dos modelos para Po obtidos por FT-NIR-AIT ..	81
Tabela 3.7. Parâmetros estatísticos dos modelos para Po obtidos por HI-NIR	81
Tabela 3.8. Parâmetros estatísticos dos modelos para P30 obtidos por FT-NIR-Bomem	86

Tabela 3.9. Parâmetros estatísticos dos modelos para P30 obtidos por FT-NIR-AIT	86
Tabela 3.10. Parâmetros estatísticos dos modelos para P30 obtidos por HI-NIR	86
Tabela 3.11. Parâmetros estatísticos dos modelos para PRI obtidos por FT-NIR-Bomem	91
Tabela 3.12. Parâmetros estatísticos dos modelos para PRI obtidos por FT-NIR-AIT	91
Tabela 3.13. Parâmetros estatísticos dos modelos para PRI obtidos por HI-NIR	91
Tabela 3.14. Valores médios previstos para VM, Po, P30 e PRI e suas respectivas estimativas do desvio padrão (n = 6) para a técnica de imagem (HI-NIR) e reflectância difusa convencional (FT-NIR-Bomem)	97
Tabela 3.15. Valores de VM, Po, P30 e PRI para amostras de borracha com e sem a presença de impureza. Resultados HI-NIR	98
Tabela 3.16. Valores de VM, Po, P30 e PRI para amostras de borracha sem a presença de impureza e após a eliminação matemática da porção referente à impureza. Resultados HI-NIR	100
Tabela 3.17. Valores de VM, Po, P30 e PRI para amostras de borracha com e sem a presença de impureza. Resultados FT-NIR-AIT	103
Tabela 3.18. Valores de VM, Po, P30 e PRI para amostras de borracha com e sem a presença de impureza. Resultados FT-NIR-Bomem	104

Lista de Figuras

Figura 1.1. Extração de látex em seringal cultivado [15].....	10
Figura 1.2. Estrutura polimérica do poli-cis-1,4-isopreno.....	11
Figura 1.3. Corte mostrando as diferentes partes do pneu [17]	12
Figura 1.4. Representação esquemática de um viscosímetro Mooney	14
Figura 1.5. Representação esquemática de um plastímetro Wallace	15
Figura 1.6. Principais formas de medidas empregadas na Espectroscopia NIR. Transmitância (A). Transflectância (B). Reflectância difusa (C). Interatância (D). Transmitância difusa (E)	18
Figura 1.7. Representação esquemática do sistema RGB. Somatório das cores (A). Representação da variação de intensidade de cada cor em um sistema de coordenadas tridimensional (B).....	19
Figura 1.8. Representação das três principais configurações encontradas para câmeras hiperespectrais. Adaptado da referência [51].....	22
Figura 1.9. Representação geométrica de uma Análise por Componentes Principais em um sistema com três variáveis	25
Figura 1.10. Representação das etapas envolvidas na obtenção de uma imagem hiperespectral. Aquisição de uma imagem e armazenamento dos dados na forma de um hipercubo (A). Desdobramento do hipercubo (Unfolding) dando origem a uma matriz de espectros (B). Análise por Componentes Principais e construção da imagem a partir dos valores de scores para cada pixel (C).....	26
Figura 1.11. Representação esquemática da decomposição matricial durante a construção de um modelo PLS	27

Figura 2.1. Imagem de três amostras de borracha natural pré-vulcanizada após o processo de homogeneização..... 35

Figura 2.2. Viscosímetro Mooney computadorizado MV 2000 - ALPHA TECHNOLOGIES - utilizado para determinação da viscosidade Mooney 35

Figura 2.3. Espectrofotômetro FT-NIR-Bomem equipado com acessório Powder *Samplir* para medidas por reflectância difusa 36

Figura 2.4. Câmera hiperespectral SisuCHEMA SWIR (Specim Spectral Image Ltd., Oulu, Finland) utilizada para aquisição das imagens..... 37

Figura 2.5. Distribuição dos valores de Viscosidade Mooney obtidos de acordo com o método de referência para as amostras empregadas nos estudos preliminares ... 40

Figura 2.6. Dispersão dos valores de RMSEP em função do número de medidas por amostra utilizadas para obtenção do espectro médio para o instrumento FT-NIR-Bomem e para as respectivas áreas utilizando o instrumento HI-NIR (uma medida no equipamento FT-NIR-Bomem equivale a uma área de 4.000 pixels com dimensões de 150 x 150 µm) 43

Figura 2.7. Valores previstos *versus* valores de referência para o espectrofotômetro FT-NIR-Bomem. Validação cruzada (A) e Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-9** indica o número de ótimo de fatores do modelo 46

Figura 2.8. Valores previstos *versus* valores de referência para a câmera HI-NIR. Validação cruzada (A) e Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-9** indica o número de ótimo de fatores do modelo..... 47

Figura 2.9. Valores médios de scores em função da área amostrada para uma amostra de borracha natural. PC1 (A) e PC2 (B) 49

Figura 2.10. Comparação dos valores previstos com os valores obtidos pelo método de referência. Equipamento HI-NIR (A). Equipamento FT-NIR-Bomem (B). Ambas envelhecidas por 40 dias após a construção dos modelos validados e medidas em quintuplicata. A reta indica o valor de correlação igual a 1	52
Figura 3.1. Etapas envolvidas na determinação da plasticidade Wallace. Homogeneização em cilindro aquecido (A). Manta obtida após homogeneização (B). Corpo de prova obtido a partir da manta (C). Envelhecimento acelerado em estufa (D e E). Plastímetro Wallace de pratos paralelos (F).....	61
Figura 3.2. Espectrofotômetro AIT Diamond 20 (FT-NIR-AIT) acoplado com acessório de reflectância difusa	62
Figura 3.3. Distribuição dos valores de viscosidade e plasticidade (obtidos pelo método padrão) das amostras utilizadas nas etapas de calibração e validação dos modelos PLS. Viscosidade Mooney (A), Plasticidade Po (B), Plasticidade P30 (C) e PRI (D).....	66
Figura 3.4. A) Espectros do conjunto de amostras de calibração obtidos por espectroscopia NIR de imagem: Dados brutos (A1) e após correção por MSC (A2). B) Espectros do conjunto de amostras de calibração obtidos por espectroscopia de reflectância difusa convencional (FT-NIR-Bomem): dados brutos (B1) e após correção por MSC (B2). C) Espectros do conjunto de amostras de calibração obtidos por espectroscopia de reflectância difusa convencional (FT-NIR-AIT): dados brutos (C1) e após correção por MSC (C2).....	67
Figura 3.5. Identificação de amostras anômalas para técnica de imagem. Resultados obtidos a partir dos seus respectivos valores de Leverage e resíduo de Student. Viscosidade Mooney (A), plasticidade Po (B), plasticidade P30 (C) e PRI (D)	69

Figura 3.6. Identificação de amostras anômalas para técnica de reflectância difusa convencional (equipamento FT-NIR-Bomem). Resultados obtidos a partir dos seus respectivos valores de Leverage e resíduo de Student. Viscosidade Mooney (A), plasticidade Po (B), plasticidade P30 (C) e PRI (D)..... 70

Figura 3.7. Identificação de amostras anômalas para técnica de reflectância difusa convencional (equipamento FT-NIR-AIT). Resultados obtidos a partir dos seus respectivos valores de Leverage e resíduo de Student. Viscosidade Mooney (A), plasticidade Po (B), plasticidade P30 (C) e PRI (D)..... 71

Figura 3.8. Comparação dos valores previstos para a VM obtidos para o equipamento FT-NIR-Bomem (modelo SG2 / sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-7** indica o número de ótimo de fatores do modelo 78

Figura 3.9. Comparação dos valores previstos para a VM obtidos para o equipamento FT-NIR-AIT (modelo MSC / sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-8** indica o número de ótimo de fatores do modelo 79

Figura 3.10. Comparação dos valores previstos para a VM obtidos para o equipamento HI-NIR (modelo SG2 / sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-7** indica o número de ótimo de fatores do modelo80

Figura 3.11. Comparação dos valores previstos para a Po obtidos para o equipamento FT-NIR-Bomem (modelo SG2 / sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-6** indica o número de ótimo de fatores do modelo 83

Figura 3.12. Comparação dos valores previstos para a Po obtidos para o equipamento FT-NIR-AIT (modelo MSC / sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-8** indica o número de ótimo de fatores do modelo84

Figura 3.13. Comparação dos valores previstos para a Po obtidos para o equipamento HI-NIR (modelo SG2 / sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-6** indica o número de ótimo de fatores do modelo85

Figura 3.14. Comparação dos valores previstos para a P30 obtidos para o equipamento FT-NIR-Bomem (modelo SG2 / sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-6** indica o número de ótimo de fatores do modelo88

Figura 3.15. Comparação dos valores previstos para a P30 obtidos para o equipamento FT-NIR-AIT (modelo SG2 / sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-6** indica o número de ótimo de fatores do modelo89

Figura 3.16. Comparação dos valores previstos para a P30 obtidos para o equipamento HI-NIR (modelo SG2 / sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-6** indica o número de ótimo de fatores do modelo90

Figura 3.17. Comparação dos valores previstos para a PRI obtidos para o equipamento FT-NIR-Bomem (modelo MSC + sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação Cruzada (A). Validação Externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-8** indica o número de ótimo de fatores do modelo93

Figura 3.18. Comparação dos valores previstos para a PRI obtidos para o equipamento FT-NIR-AIT (modelo MSC) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação Cruzada (A). Validação Externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-6** indica o número de ótimo de fatores do modelo94

Figura 3.19. Comparação dos valores previstos para a PRI obtidos para o equipamento HI-NIR (modelo MSC + sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação Cruzada (A). Validação Externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-7** indica o número de ótimo de fatores do modelo95

Figura 3.20. Mapas de distribuição dos valores de scores e seus respectivos histogramas. Na presença da impureza (A) e (B). Após eliminação da região correspondente à impureza (C) e (D) 101

Figura 3.21. Mapa de scores para as duas primeiras componentes da PCA de uma amostra na presença do contaminante e após eliminação matemática do mesmo. 102

Figura 3.22. Espectros das amostras do conjunto de calibração obtidos após o pré-processamento por MSC (A). Coeficientes de regressão do modelo PLS (9 fatores) obtidos por HI-NIR para VM (B). Os coeficientes significativos estão marcados em preto 107

Figura 3.23. Espectros das amostras do conjunto de calibração obtidos após o pré-processamento por MSC (A). Coeficientes de regressão do modelo PLS (10 fatores) obtidos por HI-NIR para Po (B). Os coeficientes significativos estão marcados em preto 107

Figura 3.24. Espectros das amostras do conjunto de calibração obtidos após o pré-processamento por MSC (A). Coeficientes de regressão do modelo PLS (10 fatores) obtidos por HI-NIR para P30 (B). Os coeficientes significativos estão marcados em preto 108

Figura 3.25. Espectros das amostras do conjunto de calibração obtidos após o pré-processamento por MSC (A). Coeficientes de regressão do modelo PLS (8 fatores) obtidos por HI-NIR para PRI (B). Os coeficientes significativos estão marcados em preto108

Figura 3.26. Comparação entre os valores previstos e os valores de referência para VM em função do tempo de estocagem. Após 4 dias (A). Após 180 dias (B)112

Figura 3.27. Comparação entre os valores previstos e os valores de referência para Plasticidade Po em função do tempo de estocagem. Após 4 dias (A). Após 180 dias (B).....112

CAPÍTULO 1 - Introdução Geral e Revisão Bibliográfica

1.1. Introdução Geral

A borracha natural (NR) é um importante material polimérico de origem vegetal obtido a partir da coagulação e secagem do látex da seringueira (*Hevea brasiliensis*). A borracha natural é matéria prima para a produção de uma grande variedade de produtos em diversos setores, tais como, calçados, brinquedos, construção civil, hospitalar e pneumático [1,2]. Dentre estes, merece destaque o setor pneumático que consome aproximadamente 75% da produção mundial de borracha natural [3].

O pneu é uma blenda polimérica complexa na qual a qualidade da mistura e consequentemente a do produto final estão relacionadas não só ao conforto do condutor (dirigibilidade, nível de ruído e trepidação), mas, principalmente à segurança do veículo à qual ele será destinado, uma vez que este componente mantém o contato do veículo com o solo [4]. Portanto, torna-se de fundamental importância a utilização de materiais com qualidade assegurada. Para tanto, diversos parâmetros são monitorados constantemente para garantir que os componentes utilizados na fabricação de pneus estejam dentro das especificações estabelecidas. Estes parâmetros podem ser divididos em duas classes: os relacionados à pureza (umidade, cinzas, nitrogênio, sujidade e extrato acetônico) e os relacionados ao comportamento tecnológico no processamento (viscosidade e plasticidade). Esses dois últimos são os principais parâmetros responsáveis pelo comportamento da borracha durante as etapas de processamento. Borrachas excessivamente duras, com altos valores de viscosidade e plasticidade, não são adequadas para fabricação de pneus, já que elas demandam excesso de mão-de-obra, tempo e energia durante o processamento. Em contrapartida, borrachas com baixos valores de viscosidade e plasticidade também são rejeitadas pela indústria pneumática, pois dão origem a um produto final com baixa qualidade. Portanto, o monitoramento desses parâmetros é essencial para indústrias do setor pneumático [5].

Os equipamentos frequentemente utilizados para determinação da viscosidade e da plasticidade são, respectivamente, o viscosímetro Mooney e plastímetro Wallace (plastímetro de pratos paralelos). A determinação da Viscosidade Mooney (VM) é feita colocando-se um corpo de prova (pedaço de

borracha) com aproximadamente 50 mm de diâmetro e 6 mm de espessura dentro de uma câmara rígida aquecida a 100 °C. No seu interior encontra-se um cilindro com disco metálico dentado na extremidade que é envolto pela amostra borracha. Então, mede-se o torque necessário para girar o disco metálico a uma frequência de 2 revoluções por minuto e o resultado é expresso em unidades de Viscosidade Money, na qual cada unidade equivale a 0,083 Nm [4]. O tempo total consumido para cada medida é de cerca de 30 minutos [6].

A plasticidade Wallace é determinada em função da resposta a uma compressão constante de um corpo de prova em condições padrão de: temperatura, tempo no qual o corpo de prova está sob ação da força de compressão e forma do corpo de prova. O resultado é expresso em unidades de plasticidade Wallace. Para um mesmo lote de borracha são determinados dois valores de plasticidade Wallace: antes e após o envelhecimento acelerado em estufa por 30 minutos a 140 °C. O primeiro valor é conhecido como plasticidade inicial (P_0) e está relacionado ao tamanho médio da cadeia polimérica. O segundo valor, obtido após a etapa de envelhecimento, é conhecido como plasticidade após envelhecimento acelerado (P_{30}). A partir da razão entre P_{30} e P_0 multiplicada por cem, obtêm-se o Índice de Retenção de Plasticidade (PRI), que é um dos principais parâmetros relacionados à qualidade da borracha e é uma medida da resistência da borracha à degradação termo-oxidativa [7].

Entretanto, o tempo despendido e o consumo de energia durante as determinações da viscosidade Mooney e plasticidade Wallace, juntamente com a constante necessidade de manutenção dos viscosímetros gera uma forte demanda pelo desenvolvimento de métodos rápidos e não destrutivos para determinação de tais propriedades.

Dentro deste contexto surge a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) (750 a 2500 nm), que é uma técnica analítica simples, rápida e não destrutiva que pode extrair informações relacionadas ao teor de umidade, teor de proteínas, teor de açúcares, teor de gorduras, densidade, viscosidade, temperatura, propriedades mecânicas, entre outras. A borracha natural por sua vez, é uma mistura de cis-1,4-poli-isopreno (composto majoritário), proteínas, gorduras e carboidratos,

portanto, rica principalmente nos grupamentos: -CH, -NH e -OH, que juntamente com os grupos -SH, são os grupamentos responsáveis pela maioria das bandas de absorção contidas em um espectro NIR [8]. Na borracha natural, a viscosidade Mooney e a plasticidade inicial estão relacionadas ao tamanho médio da cadeia polimérica, enquanto que a plasticidade após envelhecimento acelerado e o índice de retenção de plasticidade estão relacionados ao teor de substâncias antioxidantes (proteínas e resíduos de aminoácidos) [5]. Portanto, viscosidade e plasticidade estão diretamente relacionadas à composição química do elastômero. Desta forma, a espectroscopia no Infravermelho Próximo apresenta potencial para acessar informações químicas que estariam relacionadas a estes parâmetros reológicos.

Trabalhos encontrados na literatura dão suporte a esta hipótese. Como exemplos têm-se: o uso da espectroscopia no infravermelho próximo por reflectância difusa, associada à regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), para determinação da viscosidade aparente em látex de *Hevea brasiliensis* e na quantificação da concentração do teor de borracha em amostras de látex de *P. argentatum* [9,10]. Em outro estudo, verificou-se a possibilidade do uso da espectroscopia no infravermelho próximo para determinação de Viscosidade Mooney em borracha natural pré-vulcanizada [11]. Devido à heterogeneidade característica da borracha natural, neste último trabalho foram feitas 8 medidas por amostra, para que se pudesse ter uma melhor representatividade do material. Esse é um ponto negativo, pois a tomada de um número grande de medidas por amostra vem acompanhado de um maior tempo despendido para a aquisição dos espectros. Uma possível alternativa para contornar simultaneamente os problemas da demanda de tempo e da representatividade do material heterogêneo surge com o uso da técnica de Imagem Hiperespectral no infravermelho próximo (HI-NIR). Esta técnica possibilita em um curto intervalo de tempo a leitura completa da amostra, permitindo, assim, a obtenção de um espectro médio representativo de todo o material.

Portanto, a junção entre: necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias para avaliação da borracha natural, potencialidades da espectroscopia no infravermelho próximo e as vantagens da técnica HI-NIR, conduziram à proposta do presente estudo, o qual visa comparar as técnicas de Imagem Hiperespectral e

Reflectância Difusa Convencional, associadas à regressão por mínimos quadrados parciais, para determinação da Viscosidade Mooney e da Plasticidade Wallace em amostras de borracha natural pré-vulcanizadas. Para tanto, serão avaliados os parâmetros estatísticos dos modelos PLS obtidos por ambas as técnicas e a concordância entre o método proposto e os métodos de referência. Finalmente, será concluído a respeito da viabilidade de aplicação de uma ou de ambas as técnicas no monitoramento em linha da qualidade da borracha em indústrias do setor pneumático.

1.2. Revisão Bibliográfica

1.2.1. Breve Histórico

A borracha já era conhecida pelos índios antes mesmo da chegada dos primeiros navegantes no continente americano. Em 1525, P. d'Anghieria relatou ter visto índios mexicanos brincando com bolas brancas elásticas. Desde então, surgiu o interesse, por parte dos europeus pelo material. Durante os séculos XVI e XVII foram descobertas diversas aplicações para a borracha, sendo que a partir do século XVIII começou a surgir um interesse científico pelo produto obtido a partir do látex da seringueira. Os primeiros resultados de um estudo científico sobre a borracha foram apresentados por Charles de la Condamine, em 1745. O primeiro uso da borracha era como apagador, sendo Priestley o grande responsável por difundir este uso no Velho Mundo. Devido a esta aplicação, a borracha ficou conhecida como “Índia Rubber”, que significa “raspador da Índia”. O termo “borracha” surge quando os portugueses passaram a usar o novo material no lugar das chamadas borrachas de couro para a fabricação de botijas. Estas eram utilizadas para o transporte de vinho [3].

Apesar de algumas aplicações, o consumo de borracha permaneceu tímido até meados do século XVIII. A principal causa para isso era a instabilidade do material frente às variações de temperatura, enquanto no inverno tornava-se dura e quebradiça, no verão apresentava-se pegajosa. Por cerca de 100 anos, vários estudos foram desenvolvidos visando melhorar as características da borracha, entretanto, sem muito sucesso. A grande guinada neste quadro surge quando, de forma acidental, Charles Goodyear (1839) observa que a mistura da borracha com enxofre em altas temperaturas, dá origem a um produto extremamente estável e elástico. Tal descoberta, aliada à expansão da indústria automobilística, a qual se desenvolvia a todo vapor com a Revolução Industrial, proporcionou um grande aumento na demanda por borracha [3].

A primeira exportação de borracha oriunda da região amazônica foi feita em 1827, cerca de 50 toneladas. Entretanto, o aumento do consumo conduziu à

valorização do produto em nível mundial, o que colocou o Brasil em uma situação privilegiada, uma vez que na Amazônia brasileira as seringueiras são encontradas em abundância. A partir de então, a produção brasileira de borracha natural cresceu ano após ano, sustentando um dos períodos de maior desenvolvimento da história do país, sobretudo da região norte. Em meados do século XIX, bancos internacionais e grandes empresas, orientados pelo interesse na exploração do látex, se instalaram nas cidades de Belém e Manaus, levando a capital amazonense a se tornar o pólo econômico do país [3,12].

Entre a segunda metade do século XIX e o início do século XX o Brasil dominou o mercado mundial da borracha, sendo que em 1911 o Brasil atinge sua maior marca, exportando 31,1 mil toneladas de borracha. Entretanto, a hegemonia do país no setor estava perto do fim. Em 1876 os ingleses contrabandearam sementes de seringueira e as disseminaram em suas colônias na Ásia. No ano de 1910 esses países iniciaram suas exportações atingindo a marca de 10 mil toneladas. Já em 1912 o Brasil perde a supremacia no mercado internacional, o que gerou desconfiança por parte dos produtores e comerciantes. A partir de então a produção nacional de borracha natural entrou em declínio, sendo que no ano de 1947 o país fez sua última exportação expressiva, cerca de 7 mil toneladas e o ápice deste declínio é atingido no ano de 1951 quando o Brasil faz sua primeira importação de borracha vegetal. O ano de 1990 é marcado pelo fim da supremacia da produção nacional de borracha natural por seringais nativos, com predominância crescente de seringais cultivados [12]. Atualmente, o Brasil continua importando cerca de 61% da borracha necessária à sua demanda interna [13].

De acordo com dados divulgados pela International Rubber Study Group (IRSG) sobre a produção, consumo e estoque de borracha natural entre os anos de 2006 e 2010, o continente asiático continua sendo o maior produtor mundial de borracha natural, contribuindo com uma parcela de 93% de toda a produção mundial. Segundo estimativa do IRSG, em 2012, o consumo interno de borracha no Brasil foi de 350 mil toneladas, sendo que deste total o país importou 215 mil toneladas. Atualmente, a produção brasileira de borracha natural corresponde à aproximadamente 1,1% da produção mundial. Entretanto, além da crescente

produção, deve-se ressaltar que, em nível continental, o país se destaca como um dos maiores produtores de borracha, contribuindo com cerca 50% da produção latino-americana [14].

A Tabela 1.1 contém um resumo dos resultados obtidos para o levantamento feito pelo IRSG entre os anos de 2006 e 2010 [14].

Tabela 1.1. Produção, consumo e estoque de borracha natural em milhares de toneladas

	2006	2007	2008	2009	2010
Produção					
América Latina	202	228	247	251	263
África	426	454	447	425	459
Ásia	9377	9396	9399	9055	9637
Consumo					
América do Norte	1148	1157	1179	790	1071
América Latina	528	565	585	483	613
União Europeia	1302	1377	1256	824	1132
Outros Países da Europa	252	273	228	176	228
África	120	117	126	92	101
Ásia/Oceania	5961	6391	6855	6977	7632
Estoque					
-	2334	1565	1490	1915	1504

1.2.2. Borracha Natural

A borracha natural é um produto de origem vegetal obtida a partir da coagulação do látex da seringueira, planta que pertence ao gênero *Hevea*, da família Euphorbiaceae e tem como principal espécie a *Hevea brasiliensis* (Willd. ex ADR. de Juss.) Muell. –Arg., que é a maior fonte de borracha natural do mundo [5]. O látex é um produto metabolizado pela planta e é extraído através de sangrias no caule da seringueira, como pode ser visto na Figura 1.1.



Figura 1.1. Extração de látex em seringal cultivado [15]

O látex pode ser definido como uma dispersão coloidal estável, na qual partículas coloidais encontram-se suspensas em meio aquoso [16]. A Tabela 1.2 contém os valores médios para a composição típica do látex recém coletado.

Tabela 1.2. Composição característica do látex recém coletado

Constituinte	Teor / %
Compostos Nitrogenados	1,6
Lipídeos	1,6
Cinzas	0,6
Carboidratos	1,6
Borracha	35,0
Água	64,6

Os valores apresentados referem-se às médias, uma vez que, os percentuais de cada constituinte, podem variar em função do clima, época de coleta e composição do solo. Como exemplo, tem-se que o teor de matéria seca no látex varia de 20 a 50 % (m/m), dos quais aproximadamente 94% correspondem ao poli-(cis-1,4-isopreno) [5], cuja estrutura polimérica é apresentada na Figura 1.2. Após a coagulação e secagem do látex, tem-se o produto conhecido como borracha natural que apresenta em torno de 95% de matéria seca.

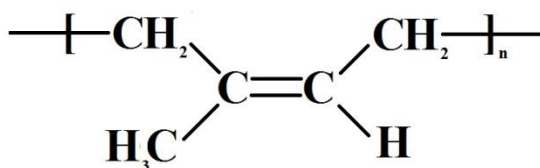


Figura 1.2. Estrutura polimérica do poli-cis-1,4-isopreno

1.2.3. A Borracha Natural e a Indústria Pneumática

A borracha natural geralmente é obtida a partir de látex oriundo de diferentes plantações, somando a isso um processamento não padronizado, muitas vezes é gerado um produto final com qualidade abaixo das exigências para a aceitabilidade

do produto pela indústria pneumática, que é a principal consumidora de borracha natural [7].

O pneu é um dos principais componentes presente em um veículo, uma vez que é ele quem faz o contato do veículo com solo. Portanto, produzir um pneu com qualidade assegurada implica além de conforto, segurança para o condutor e passageiro. O pneu é uma blenda polimérica complexa, composta por diversos tipos de borracha e aditivos, sendo que os principais são: borracha natural (NR), poliisopreno (IR), polibutadieno (BR), poli-(estireno-butadieno) (SBR), borracha de isobutileno isopreno (IIR), negro de fumo e enxofre [4]. Cada um destes componentes apresenta uma função específica e, portanto, influi diretamente no produto final. Desta forma, monitorar a qualidade de cada componente é de extrema importância para que o produto final atinja o padrão de qualidade exigido. Na Figura 1.3 é apresentada a ilustração de uma seção de corte de um pneu na qual pode visto as diferentes partes componentes da estrutura.

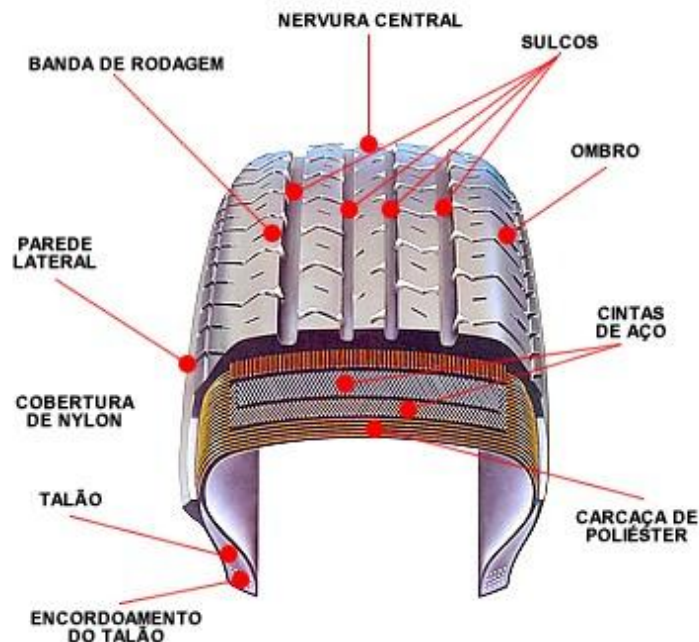


Figura 1.3. Corte mostrando as diferentes partes do pneu [17]

Para a borracha natural são avaliados diversos parâmetros relacionados à pureza (umidade, cinzas, nitrogênio, sujidade e extrato acetônico) e ao comportamento tecnológico durante processamento (Viscosidade e Elasticidade). Sendo que estes dois últimos estão intimamente correlacionados a facilidade e qualidade do processamento [5].

1.2.4. Parâmetros Reológicos

1.2.4.1. Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney é uma medida do torque necessário para girar um disco metálico embebido em uma pequena quantidade de borracha [4,11]. A medida da viscosidade Mooney é feita colocando-se um corpo de prova (pedaço de borracha) com aproximadamente 50 mm de diâmetro e 6 mm de espessura dentro de uma câmara rígida. Dentro da câmara encontra-se um cilindro metálico (rotor) que tem na extremidade um disco dentado que fica envolto pela amostra de borracha. Os rotores dos viscosímetros Mooney se dividem em dois tipos [18].

1º) O rotor grande (L), que apresenta $1,500 \pm 0,001$ polegadas de diâmetro (utilizado para elastômeros de baixa viscosidade);

2º) O rotor pequeno (S) que apresenta $1,200 \pm 0,001$ polegadas de diâmetro (utilizado para elastômeros de alta viscosidade).

Na Figura 1.4 é apresentado um esquema de um viscosímetro Mooney [19].

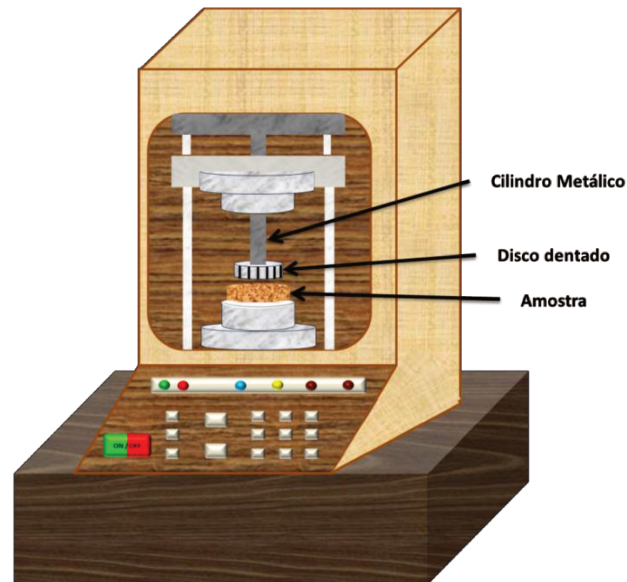


Figura 1.4. Representação esquemática de um viscosímetro Mooney

Inicialmente, o sistema passa pelo processo de pré-aquecimento até estabilização da temperatura ($100,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$), em seguida inicia-se a rotação do cilindro a uma frequência de 2 revoluções por minuto, e após um intervalo de tempo efetua-se a leitura da viscosidade. Um valor de viscosidade expresso na escala Mooney é apresentado no seguinte formato [18]:

70-ML 1 + 4 (100 °C)

Na expressão acima 70 é valor da viscosidade expressa na escala Mooney (M) (onde cada unidade equivale a 0,083 Nm) usando um viscosímetro equipado com rotor grande (L, do inglês large), com tempo de pré-aquecimento para estabilização da temperatura de 1 minuto, tempo após o estágio de pré-aquecimento no qual é tomada a medida de viscosidade de 4 minutos e temperatura após estabilização de 100 °C [4].

1.2.4.2. Plasticidade Wallace

A plasticidade Wallace (P_0) é determinada com o auxílio de um equipamento conhecido como plastímetro Wallace de pratos paralelos. Para tanto, um corpo de prova é colocado entre os pratos paralelos e sofre ação de uma força de compressão. A deformação na superfície do corpo de prova é então medida e tem-se a plasticidade Wallace como resposta do corpo a uma pressão constante em condições padrão de temperatura, forma e peso do corpo. Para tanto, a espessura final do corpo de prova (h_1) é determinada de forma automática pelo plastímetro, sendo esta proporcional ao valor da plasticidade. O resultado é expresso em unidades da escala Wallace [5]. Na Figura 1.5 é mostrada uma representação esquemática de um plastímetro Wallace de pratos paralelos [20].

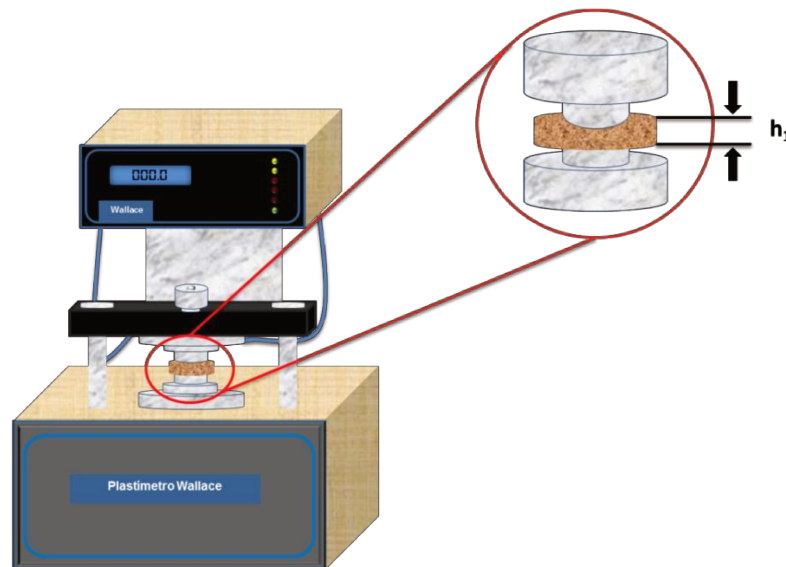


Figura 1.5. Representação esquemática de um plastímetro Wallace

Outro importante parâmetro avaliado pela indústria pneumática é o índice de retenção de plasticidade (PRI). Ele é obtido a partir dos valores de plasticidade Wallace (P_0) e da plasticidade após degradação térmica (P_{30}). Para determinar o valor de P_{30} , o corpo de prova passa por um processo de envelhecimento acelerado durante 30 minutos a 140 °C em estufa. Em seguida, sua elasticidade é determinada

como descrito anteriormente. O valor de PRI é então calculado usando a Equação 1.1.

$$\text{PRI} = \left(\frac{P_{30}}{P_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação 1.1}$$

1.2.5. Espectroscopia no Infravermelho Próximo

1.2.5.1. Aspectos Gerais

A Espectroscopia no Infravermelho próximo é um tipo de espectroscopia vibracional que utiliza radiação eletromagnética com comprimento de onda de 750 a 2500 nm (4000 a 13300 cm^{-1}). Esta faixa do espectro eletromagnético situa-se entre as regiões do visível (350 a 750 nm) e do infravermelho médio (2500 a 25000 nm). Os fótons no infravermelho próximo (NIR) não têm energia suficiente para promover transições eletrônicas em moléculas (exceto para alguns elementos terras raras) e apresentam energia mais alta que a necessária para promover transições vibracionais fundamentais [8].

As informações espectrais extraídas através da Espectroscopia no Infravermelho Próximo têm origem na interação da radiação eletromagnética com grupos funcionais tais como: -CH, -NH, -OH e -SH, o que mostra que a técnica pode ser aplicada a um grande número de tipos de amostras. Os fenômenos físicos que regem a interação da radiação com os grupos funcionais supracitados são [8,21,22]:

- A anarmonicidade das ligações químicas que dá origem às transições de um nível vibracional fundamental, diretamente para o segundo ou terceiro nível vibracional excitado, que são conhecidos com primeiro e segundo sobretom, respectivamente;
- A combinação de modos vibracionais com energia próxima que dão origem às bandas de combinação;

- Ressonâncias ou acoplamentos de diferentes modos vibracionais de um mesmo grupo funcional. Como exemplo tem-se a ressonância de Fermi que envolve o acoplamento entre uma transição fundamental e um sobretom e a ressonância de Darling-Dennison, que envolve um sobretom e um banda de combinação.

Devido à complexidade, o espectro de absorção no NIR é constituído por bandas largas dificultando a interpretação do espectro, portanto não sendo adequado para elucidação estrutural, como é feito no infravermelho médio [8,22]. Entretanto, a Espectroscopia NIR quando associada a métodos quimiométricos torna-se uma ferramenta poderosa. A técnica é caracterizada por ser rápida, não destrutiva, não gerar resíduos e apresentar potencial para determinação do teor de diferentes constituintes, tais como: gordura [23–25], proteína [23–26], amilose [27] e água [28,29].

As medidas no infravermelho próximo podem ser feitas por diferentes formas: transmitância, transflectância, interatância, transmitância difusa e reflectância difusa. Sendo a última utilizada no presente estudo, todos os conceitos e discussões a serem apresentados serão referentes a este modo de medida. A título de ilustração, na Figura 1.6 são apresentadas as principais formas de medida em espectroscopia NIR.

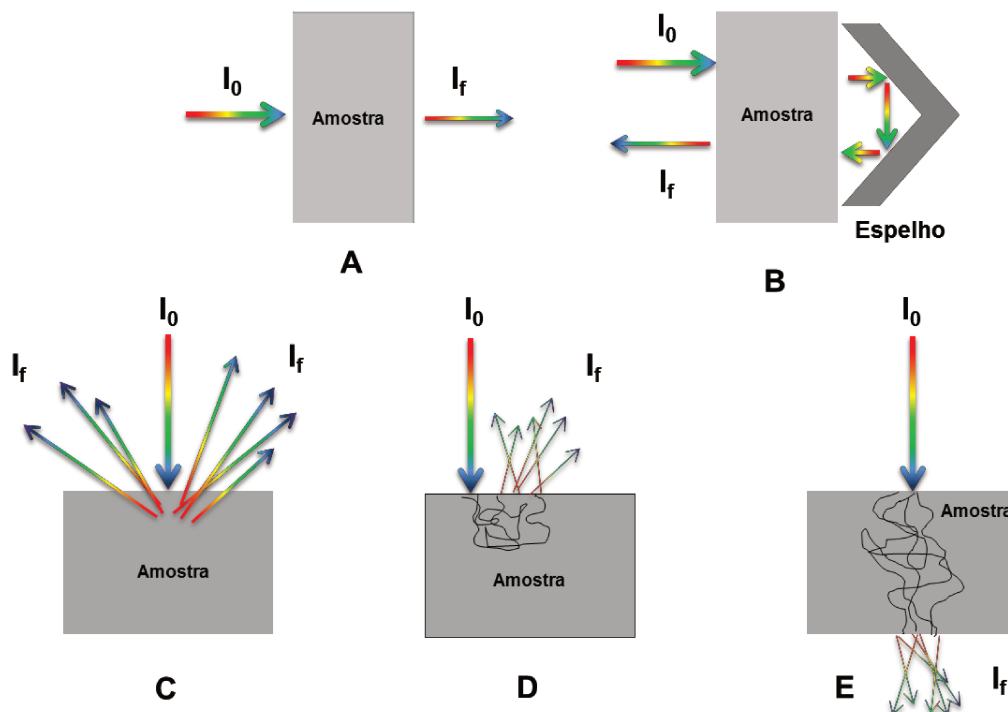


Figura 1.6. Principais formas de medidas empregadas na Espectroscopia NIR. Transmittância (A). Transflectância (B). Reflectância difusa (C). Interatância (D). Transmittância difusa (E)

1.2.5.2. Imagem Hiperespectral no Infravermelho Próximo

Imagem hiperespectral, também conhecida como imagem multiespectral, imagem química ou espectroscopia de imagem é uma técnica relativamente nova que integra espectroscopia e imagem para obter tanto informação espectral quanto espacial da amostra [30,31]. A técnica surgiu originalmente para análises de sensoriamento remoto [32], mas atualmente tem sido aplicada na resolução de problemas em diversas áreas, tais como: farmacêutica [33–37], agricultura [38–40], alimentos [41–43], materiais e objetos de interesse histórico [44] e na área forense [45–47].

Em análises químicas tradicionais, a amostra é uma solução homogênea, um gás ou um sólido homogeneizado e a análise fornece informações sobre a composição global da propriedade de interesse. No caso de sólidos o interesse pode

ir além da informação global, exigindo um mapeamento completo da superfície para determinar, a distribuição de um dado analito na superfície (mapa de concentração) ou a homogeneidade da amostra [48]. Nestas situações é necessário uma análise local, discreta, onde a superfície da amostra é varrida ponto a ponto. A técnica de imagem hiperespectral possibilita a análise discreta da superfície da amostra com a obtenção de um espectro completo por unidade da superfície da amostra, conhecida como pixel [49].

Em sistemas de imagens digitais convencionais, as cores resultantes são combinações de três imagens univariadas, sendo uma imagem na cor vermelha, uma imagem na cor verde e outra na cor azul, conhecido como RGB (do inglês Red, Green, Blue). Em um arquivo digital usam-se números inteiros de 0 a 255 para especificar a intensidade de cada cor. O número 0 indica ausência de intensidade da cor e o número 255 indica intensidade máxima da cor. Desta forma, o conjunto destas três cores primárias com 256 valores de intensidade cada, gera aproximadamente $1,68 \times 10^7$ cores diferentes ($256 \times 256 \times 256$). O sistema padrão RGB é mostrado esquematicamente na Figura 1.7 [49].

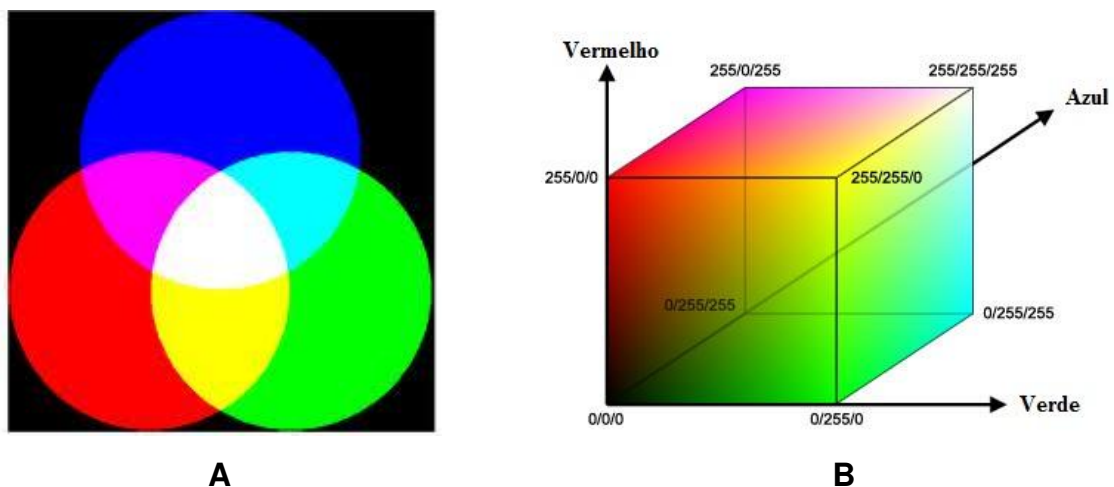


Figura 1.7. Representação esquemática do sistema RGB. Somatório das cores (A). Representação da variação de intensidade de cada cor em um sistema de coordenadas tridimensional (B)

A imagem em escala de cinza é outro tipo de imagem digital, mas que neste caso utiliza apenas uma imagem univariada com intensidades de cinza variando de 0 a 255, onde 0 corresponde a cor preta e 255 corresponde a cor branca.

A junção dos princípios de obtenção de imagens com a espectroscopia clássica dá origem à espectroscopia de imagem. Neste tipo de espectroscopia a imagem é gerada a partir de matrizes referentes aos comprimentos de onda amostrados, que podem variar dependendo do equipamento. Quando a imagem é formada a partir de quatro ou mais comprimentos de onda, a imagem é dita multiespectral. Apesar de não haver um consenso a respeito do número de comprimentos de onda amostrados que diferencie uma imagem multiespectral de uma hiperespectral, geralmente considera-se uma imagem hiperespectral quando o número de comprimentos de onda situa-se em torno de cem ou mais [50].

Os espectrômetros para a região do infravermelho próximo são compostos basicamente por uma fonte de radiação, um monocromador ou sistema de dispersão de radiação e um sistema de detecção. Além destes componentes supracitados, o equipamento destinado a adquirir imagens hiperespectrais, conhecido com câmera hiperespectral, apresenta um componente adicional necessário para se obter a resolução espacial¹. Existem três configurações básicas de câmeras, sendo o nome de cada configuração associado à forma de se adquirir a imagem [50,51]. Uma breve descrição destas configurações é apresentada a seguir.

Varredura ponto a ponto (Point Scan): neste tipo de configuração um espectro completo de reflectância ou transmitância é obtido de um único ponto da amostra. A amostra é então reposicionada e um novo espectro é obtido. Após varredura de toda amostra obtêm-se a imagem hiperespectral. A calibração do instrumento é geralmente feita apenas uma vez antes do início da varredura, mas em contrapartida, um drift no instrumento dificilmente é percebido o que pode acarretar problemas na interpretação da imagem. Com este tipo de configuração é possível obter espectros com alta resolução espacial, entretanto o reposicionamento da

¹ O componente necessário à obtenção da resolução espacial não é necessário para sistema de medida varredura por plano (Plane Scan), uma vez que, para esta configuração, uma imagem de toda a amostra é obtida para cada comprimento de onda selecionado.

amostra consome muito tempo e a varredura de uma pequena área pode levar horas ou até mesmo dias.

Varredura por faixa linear (Line Scan): nesta configuração são obtidos espectros de uma linha de pontos. Considerando um sistema com n pixels por linha, são obtidos n espectros simultaneamente dando origem a uma matriz de dimensões $n \times p$, onde p é número de canais espectrais amostrados (amostragem espectral). Em seguida a plataforma contendo a amostra é movimentada e uma nova matriz de espectros é obtida. Nesta configuração as imagens hiperespectrais são criadas enquanto a plataforma se desloca perpendicularmente à linha de escaneamento. Como a movimentação da plataforma é contínua a varredura de uma amostra de 30 cm² pode ser feita em poucos segundos. Este sistema usa um detector bidimensional perpendicular à superfície da amostra.

Varredura por plano (Plane Scan): nesta configuração o sistema de detecção se encontra paralelo à amostra e não há movimentação da amostra ou do detector. A amostra é iluminada por completo e ocorre posicionamento de um filtro de interferência selecionando um comprimento de onda. Obtêm-se então uma matriz com os valores de intensidade da radiação para cada pixel, no comprimento de onda selecionado. Um novo filtro é então posicionado e uma nova matriz é obtida para o novo comprimento de onda. Após a medida de todos os comprimentos de onda tem-se a imagem hiperespectral. Para este tipo de arranjo um pequeno movimento na amostra pode causar problemas na construção da imagem, uma vez que, ao se combinar as matrizes, ocorre a junção de uma porção do espectro de um ponto da amostra com a de outro ponto, os quais podem ter composições muito diferentes. O tempo de movimentação dos filtros aliado ao fato da amostra estar o tempo todo recebendo radiação da fonte, pode ser um problema para análises de amostras biológicas ou termo-sensíveis, uma vez que as lâmpadas usadas para espectroscopia NIR geralmente são de alta potência.

Os sistemas lineares e de plano apresentam a desvantagem de não poderem ajustar o foco de cada pixel a ser amostrado, podendo causar perda de resolução espacial quando a amostra apresenta uma superfície muito irregular.

A Figura 1.8 traz uma representação esquemática das três configurações de câmeras hiperespectrais descritas acima.

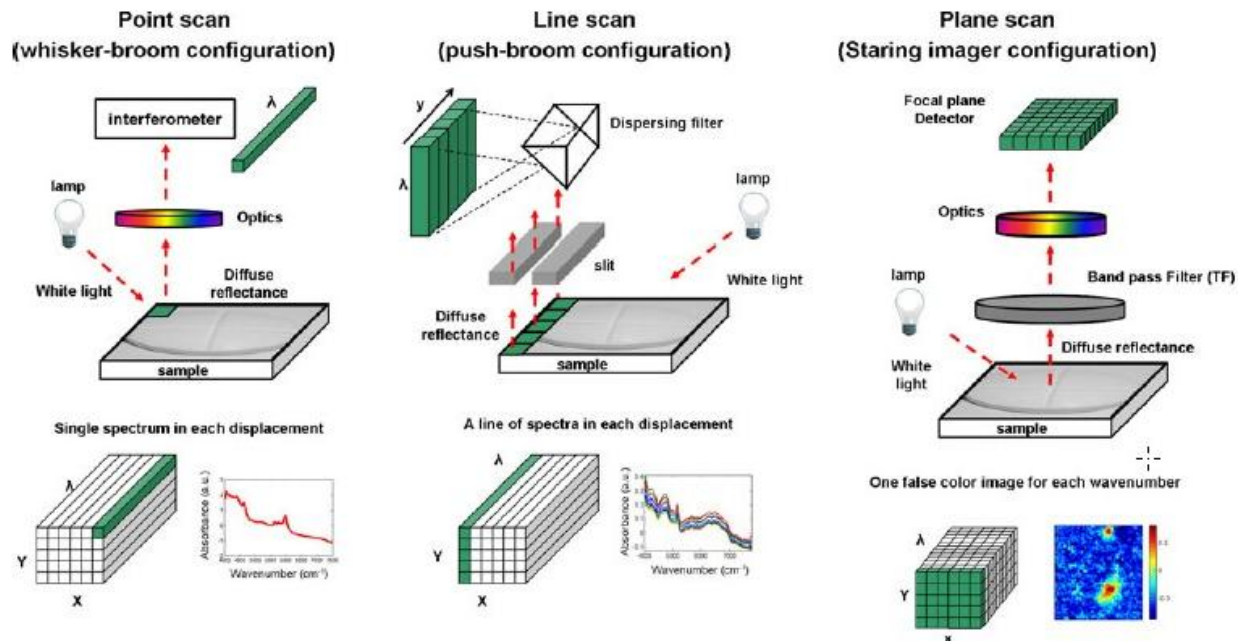


Figura 1.8. Representação das três principais configurações encontradas para câmeras hiperespectrais. Adaptado da referência [51]

1.2.6. Informação Espectral e os Métodos Multivariados

Devido à alta complexidade das informações contidas em um espectro NIR, a utilização direta das bandas em métodos analíticos quantitativos e qualitativos é tarefa quase impossível. Portanto, o uso de métodos de calibração multivariada torna-se indispensável para extrair as informações contidas no conjunto de dados [8]. Com auxílio das ferramentas quimiométricas é possível obter desde aspectos qualitativos sobre a amostra, até a quantificação da concentração de componentes e determinação de propriedades relacionadas à natureza química da amostra.

A quimiometria é a ciência que faz uso de ferramentas matemáticas e estatísticas para extrair e interpretar informações químicas relevantes, sendo frequentemente associada à espectroscopia NIR através de métodos de classificação não supervisionados tais como PCA (Principal Component Analysis) e

métodos supervisionados como o SIMCA (Soft Independent Modelling of Class Analogies). Do ponto de vista quantitativo, os principais métodos de regressão utilizados são MLR (Multiple Linear Regression), PCR (Principal Component Regression) e PLS (Partial Least Square Regression), sendo o último um dos mais comuns [8,22]. Nos tópicos seguintes serão apresentadas breves descrições das técnicas PCA e PLS, uma vez que, os demais métodos supracitados não serão empregados neste trabalho.

1.2.6.1. Análise por Componentes Principais - PCA

A Análise por Componentes Principais é uma técnica multivariada que utiliza princípios matemáticos para redução de dimensionalidade de um conjunto de dados. Desta forma, é possível representar a maior fração da variabilidade presente em muitas variáveis em apenas algumas componentes principais (PCs). Para tanto, é gerado um novo sistema de coordenadas, no qual os vetores correspondem às PCs. Estes vetores são traçados de forma que a primeira PC (PC1) capture maior parte possível da variabilidade presente no conjunto de dados originais. A segunda componente (PC2) é então obtida, sendo perpendicular à PC1 e capturando a maior fração da variabilidade não considerada pela PC1. Este procedimento é feito até que toda variabilidade informativa seja computada em um número pequeno de componentes. Cada vetor componente principal é uma combinação linear das variáveis originais.

Do ponto de vista químico, os principais conjuntos de dados que podem ser submetidos à Análise por Componentes Principais são: cromatogramas, espectros de RMN, espectros de massas e espectros obtidos por técnicas espectrofotométricas. Esses conjuntos de dados são organizados na forma de matrizes, nas quais cada coluna está relacionada às variáveis e as linhas relacionadas às amostras. Para dados obtidos por reflectância difusa no infravermelho próximo, cada coluna contém os valores de reflectância para todas as amostras em um dado comprimento de onda, enquanto cada linha contém os valores de reflectância para uma única amostra em todos os comprimentos de onda.

Do ponto de vista matricial, a matriz de dados originais \mathbf{X} é decomposta em três novas matrizes:

1ª) A matriz de scores \mathbf{T} , onde cada amostra produz um valor de score em cada componente, por meio da sua projeção nestes mesmos vetores. Portanto, os scores fornecem informações sobre as amostras, ou seja, amostras com valores de scores semelhantes para uma dada componente apresentam similaridade.

2ª) A matriz de loadings (pesos) \mathbf{P} , onde cada variável tem um valor de loading para cada componente. Desta forma, os loadings são os coeficientes da combinação linear entre as variáveis originais e trazem informações sobre as mesmas, indicando quais tem maior peso na orientação de uma dada PC.

3ª) A matriz de resíduos \mathbf{E} que contém a fração da variabilidade não modelada.

Com intuito de facilitar o entendimento geométrico de uma PCA, na **Figura 1.9** é apresentado um gráfico tridimensional de um conjunto de 42 amostras (pontos em azul) com absorções em 3 diferentes comprimentos de onda (λ_1 , λ_2 e λ_3). Pode-se observar que a PC1 é orientada na direção de maior variabilidade do conjunto de dados, enquanto que a PC2 é ortogonal à primeira e orientada de forma a capturar a maior fração da variabilidade deixada pela PC1. O cosseno do ângulo Θ_n formado entre a variável original e a componente principal é definido como o valor de loading. Os scores são as novas coordenadas das amostras nas componentes principais. Para tanto, as amostras são projetadas ortogonalmente nas PCs (seta verde na Figura 1.9) e a distância da projeção ortogonal até o centroide da componente é definida como o seu valor de score [52].

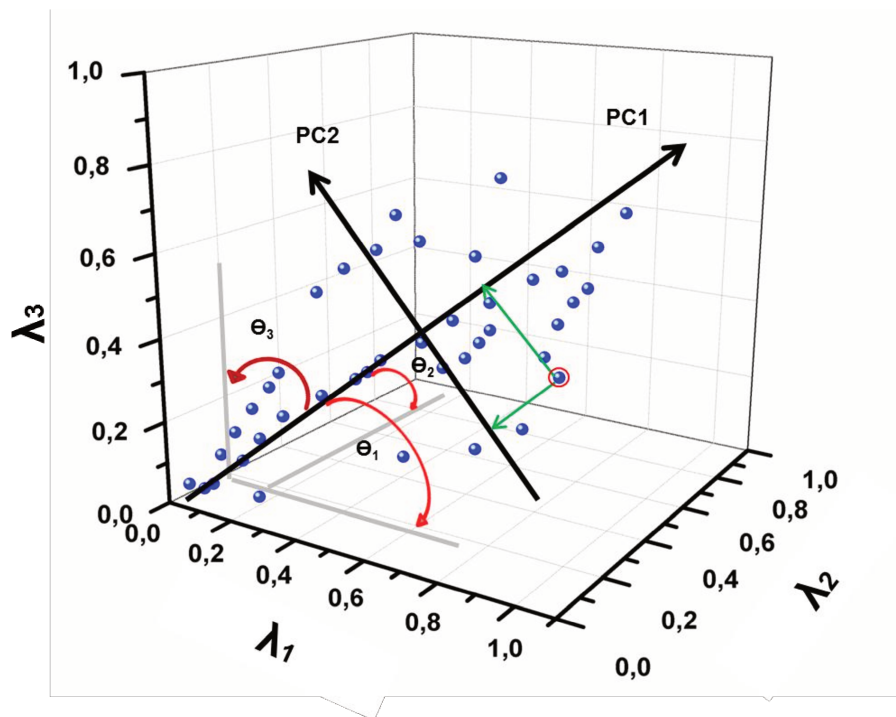


Figura 1.9. Representação geométrica de uma Análise por Componentes Principais em um sistema com três variáveis

Em espectroscopia de imagem, a PCA é particularmente importante, uma vez que, permite fazer uma análise preliminar indicando as fontes de variabilidade presentes na amostra. Além disso, possibilita checar o grau de homogeneidade de uma amostra, sendo este um aspecto relevante, principalmente para análise de fármacos [51].

Entretanto, os dados de saída obtidos por técnicas de imagem são armazenados na forma de hipercubos com dimensões de $n \times m \times p$ representando respectivamente, número pixels no eixo y (depende do comprimento da amostra), o número de pixels por linha e o número de canais de comprimento de onda amostrados, ou seja, os dados são tridimensionais. Entretanto, para a construção de um modelo PCA, os dados necessitam estar arranjados na forma de matrizes (dados bidimensionais). Portanto, é necessário fazer uma pré-transformação no conjunto de dados originais (hipercubo) que dê como resultado uma matriz de espectros. O procedimento utilizado para tal transformação é conhecido como **unfolding**

(desdobramento do hiper-cubo). A Figura 1.10 mostra de forma representativa o armazenamento dos dados na forma de um hiper-cubo, o desdobramento do hiper-cubo e o mapa de scores gerado após a Análise por Componentes Principais, para uma amostra de borracha natural pré-vulcanizada.

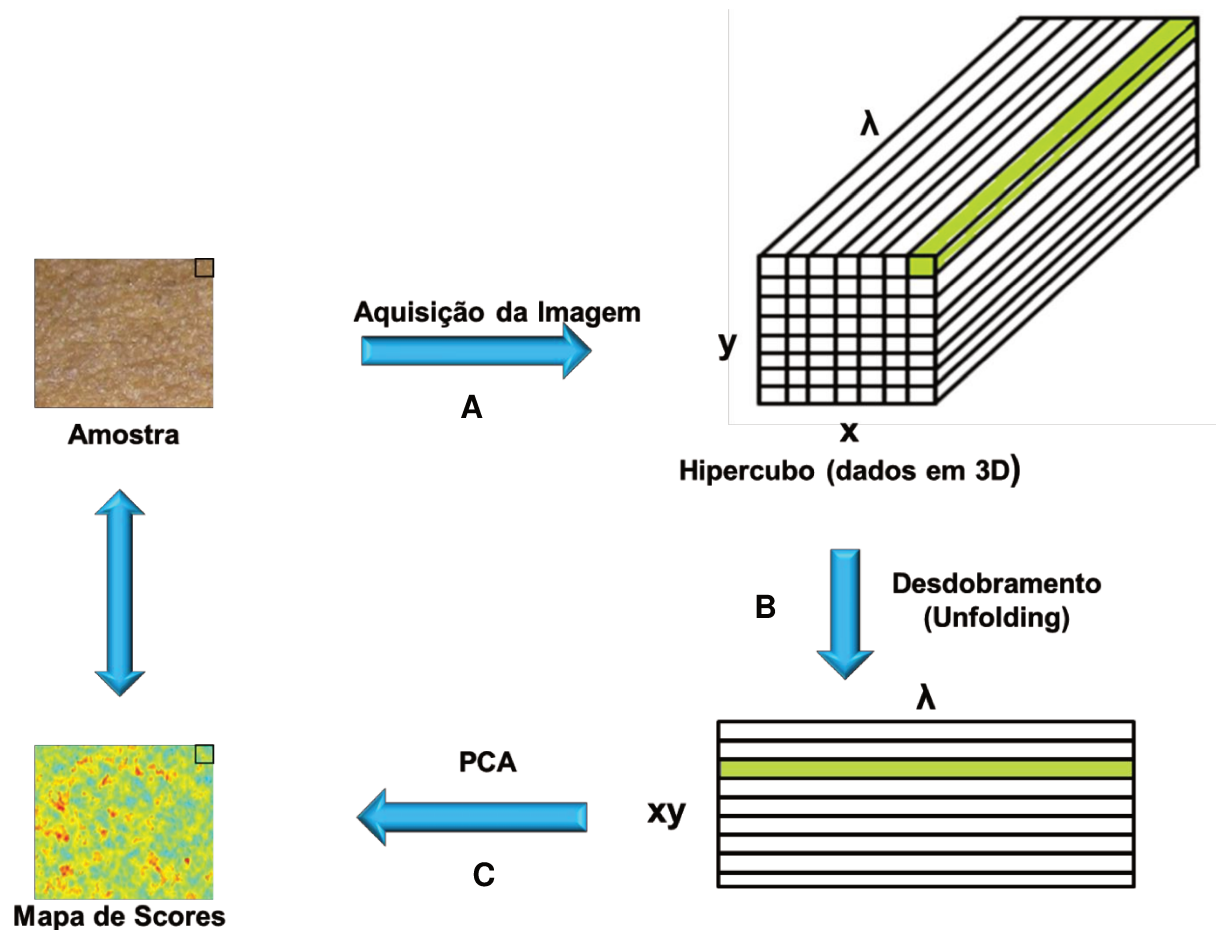


Figura 1.10. Representação das etapas envolvidas na obtenção de uma imagem hiperespectral. Aquisição de uma imagem e armazenamento dos dados na forma de um hiper-cubo (A). Desdobramento do hiper-cubo (Unfolding) dando origem a uma matriz de espectros (B). Análise por Componentes Principais e construção da imagem a partir dos valores de scores para cada pixel (C).

Após desdobramento do hiper-cubo é possível obter um modelo PCA, sendo que, seus respectivos valores de scores são utilizados para reconstrução da imagem, dando origem aos conhecidos mapas de scores ou de contorno 2D. A partir destes

mapas é possível fazer uma análise prévia a respeito de aspectos relacionados à composição e homogeneidade da amostra em estudo.

1.2.6.2. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – PLS

A construção de um modelo PLS é feita através da decomposição da matriz de espectros \mathbf{X} e da matriz de respostas da propriedade de interesse (\mathbf{y}) em várias componentes constituídas de dois vetores denominados scores e loadings. Diferentemente da decomposição de matriz na Análise por Componentes Principais, na qual as componentes são orientadas apenas em função da variabilidade presente na matriz \mathbf{X} . Na construção de um modelo PLS, os loading são definidos de forma a maximizar a correlação entre os scores de \mathbf{X} (\mathbf{T}) e os scores de \mathbf{y} (\mathbf{U}), o que do ponto de vista químico é a busca pela máxima correlação entre a informação contida na matriz \mathbf{X} e a(s) propriedade(s) contida(s) na matriz \mathbf{Y} (PLS2) ou vetor \mathbf{y} (PLS1) [22,53,54].

Na Figura 1.11 é apresentada de forma esquemática a decomposição matricial durante a construção de um modelo PLS.

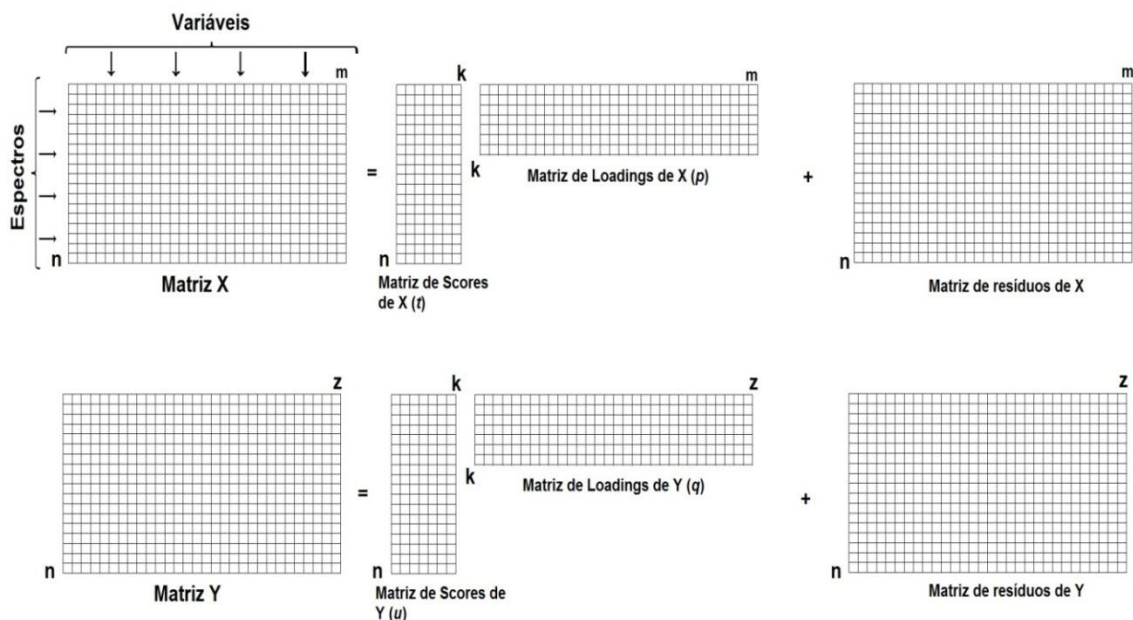


Figura 1.11. Representação esquemática da decomposição matricial durante a construção de um modelo PLS

1.2.6.3. Otimização dos Modelos PLS

Dentre as etapas fundamentais de otimização do modelo de calibração a ser utilizado, destacam-se: a determinação do número ótimo de fatores do modelo (variáveis latentes), a identificação de amostras anômalas (outliers) e o pré-processamento mais adequado [55].

1.2.6.3.1. Determinação do Número de Fatores

A determinação do número ótimo de fatores é importante, uma vez que, modelos com número de fatores menores que o necessário apresentam baixo poder preditivo, pois não conseguem representar toda a variabilidade dos dados. Entretanto, modelos com número de variáveis latentes maior que o necessário englobam fontes de variabilidade oriundas do ruído presente nos dados, sendo que estes não estão correlacionados com a propriedade de interesse. A determinação do número de variáveis latentes de um modelo PLS pode ser feita através dos valores de RMSECV e/ou dos resíduos da validação cruzada. Para tanto, busca-se a minimização destes parâmetros com o menor número de fatores possível.

1.2.6.3.2. Identificação de Amostra Anômalas - Outliers

A identificação de amostras anômalas (outliers) é tão importante quanto à determinação do número de fatores que serão empregados no modelo. Durante a avaliação dos modelos é necessário assegurar que o conjunto de amostras é representativo da população. A determinação de outliers é feita utilizando-se duas grandezas complementares: a Leverage e o Resíduo de Student. A Leverage fornece informação sobre a distância da amostra ao centroide do modelo. O Resíduo de Student é definido em unidades de desvio padrão e é uma medida da diferença entre valor de referência e o valor previsto durante a etapa de validação cruzada, corrigido pela Leverage. Do ponto de vista estatístico, valores de Resíduo de Student superiores a $\pm 2,5$ são consideradas altos. Desta forma, amostras com valor de

Leverage baixo e Resíduo de Student maior que $\pm 2,5$, possivelmente apresentam erro no valor de referência e devem ser medidas novamente ou retiradas do modelo. Já amostras com alto valor de Leverage devem ser sempre excluídas dos modelos, uma vez que se encontram distantes das demais amostras. Os valores de leverage crítico e resíduo de Student podem ser calculados a partir das Equações 1.2 e 1.3, respectivamente [52].

$$h_{\text{crit}} = \frac{3k}{n} \quad \text{Equação 1.2}$$

Onde, h_{crit} é o leverage crítico, k é o número de fatores do modelo e n é o número de amostras do conjunto de calibração.

$$RS = \frac{(Y_{i \text{ pred}} - Y_{i \text{ ref}})}{L_{i \text{ res}} \sqrt{1 - h_i}} \quad \text{Equação 1.3}$$

Na qual, RS é o resíduo de Student, $(Y_{i \text{ pred}} - Y_{i \text{ ref}})$ e a diferença entre o valor previsto pelo modelo e o valor de referência, $L_{i \text{ res}}$ é o resíduo da amostra i corrigido pela leverage e h_i e o valor da leverage para a amostra i .

1.2.6.3.3. Pré-Processamentos Espectrais

Espectros obtidos por reflectância difusa no infravermelho próximo são altamente afetados por efeitos relacionados ao tamanho de partícula, como o espalhamento de radiação. A principal consequência disso é verificada no comportamento da linha base, que pode sofrer deslocamentos [56]. Estes deslocamentos da linha base, se apresentam com uma fonte de variabilidade oriunda apenas de efeitos físicos e que, portanto, não estão correlacionados com as propriedades químicas do material em estudo. Em análises por PCA ou mesmo durante uma regressão PLS, ao se fazer uma decomposição matricial na presença

do espalhamento, a primeira componente é orientada em uma direção comandada por este fenômeno que normalmente é responsável pela maior contribuição da variância dos dados. Entretanto, parte da variabilidade computada, principalmente na primeira componente, não está relacionada às diferenças químicas entre as amostras, o que pode conduzir a conclusões equivocadas a respeito do sistema em estudo.

Para contornar este problema, antes de análises qualitativas e quantitativas, os dados obtidos por reflectância difusa no infravermelho próximo são submetidos a transformações matemáticas. Dentre os principais métodos empregados para proceder tais transformações estão o SNV (Standard Normal Variate) [56], o MSC (Multiplicative Signal Correction) [57] e os métodos derivativos. Ambos, SNV e MSC atuam tanto na correção de espalhamento aditivo quanto na correção de espalhamento multiplicativo. Entretanto, quando se usa métodos derivativos, a correção apenas do espalhamento aditivo ou do aditivo e multiplicativo simultaneamente, depende da ordem da derivada. Derivadas de primeira ordem minimizam apenas efeitos de espalhamento aditivo, enquanto que, derivadas de segunda ordem minimizam ambos, o espalhamento aditivo e multiplicativo.

CAPÍTULO 2 – Estudios Preliminares

2.1. Motivação Inicial

No estudo prévio encontrado na literatura e desenvolvido no grupo de Instrumentação e Automação em Química Analítica do Instituto de Química da Unicamp, verificou-se a possibilidade de determinação da viscosidade Mooney em borracha natural pré-vulcanizada, através da espectroscopia no infravermelho próximo por reflectância difusa, associada à regressão PLS [11].

Entretanto, algumas dificuldades foram encontradas durante o desenvolvimento deste estudo. Dentre elas, podem ser citadas: o alto número de amostras apresentando-se como outliers e a não obtenção de um bom modelo para o índice de retenção de plasticidade. Uma hipótese para o comportamento observado é que, o espalhamento de radiação devido à rugosidade das amostras borracha natural, estaria comprometendo a obtenção de um espectro representativo da amostra. Outro ponto a se ressaltar é que, devido à heterogeneidade característica da borracha natural pré-vulcanizada, para que se pudesse obter um espectro representativo, foram tomadas oito medidas espectrais por amostra. Porém, este procedimento consome muito tempo (aproximadamente 8 minutos), o que resulta em uma baixa frequência analítica.

Dentro deste contexto, apresenta-se a técnica de Imagem Hiperespectral no infravermelho próximo (HI-NIR), que pode contornar, simultaneamente, os problemas da demanda de tempo e da representatividade do material heterogêneo. Esta técnica possibilita em um curto intervalo de tempo, a leitura completa da amostra, permitindo, assim, a obtenção de um espectro médio representativo de todo o material. De posse destas informações, surgiu o interesse em comparar as técnicas de reflectância difusa convencional e imagem hiperespectral, associadas à regressão PLS, para determinação de viscosidade Mooney em borracha natural pré-vulcanizada.

Tendo em vista a breve discussão apresentada acima, esta etapa do trabalho visa determinar a relação entre a área amostrada e o poder preditivo dos modelos PLS obtidos por espectroscopia de imagem hiperespectral e reflectância difusa convencional.

2.2. Metodologia

2.2.1. Preparo das Amostras

O conjunto de 103 amostras de borracha natural pré-vulcanizada utilizado nas etapas de calibração e validação dos modelos PLS, construídos nesta etapa do trabalho e os valores VM, Po e P30 determinados de acordo com os respectivos métodos padrão foram gentilmente fornecidos pela Braslátex – Bálamo/SP. As amostras foram enviadas ao laboratório de Instrumentação e Automação em Química Analítica, situado no Instituto de Química da Unicamp, onde foi feita a aquisição dos seus espectros NIR.

Para a determinação dos valores de referência de acordo com as respectivas normas ASTM, as amostras foram preparadas da seguinte forma: de cada lote de borracha natural pré-vulcanizada foi retirado um pedaço de borracha com dimensões aproximadas de 1,5 x 5 x 3 cm de espessura, comprimento e largura, respectivamente. A partir desta amostra, são obtidos os corpos de prova utilizados para a determinação da viscosidade Mooney e plasticidade Wallace, além de um pedaço utilizado para obtenção dos espectros. Devido à alta irregularidade na superfície da borracha natural pré-vulcanizada e sua heterogeneidade característica, as amostras destinadas à obtenção dos espectros NIR foram submetidas a um processo de homogeneização, no qual, as mesmas passam cinco vezes entre cilindros com espaçamento definido e aquecidos a 80 °C. No final deste processo, obtêm-se amostras mais homogêneas e com superfície mais regular, apresentando aproximadamente 0,3 x 6 x 4 cm de espessura, comprimento e largura, respectivamente. A Figura 2.1 contém a imagem de três amostras de borracha natural pré-vulcanizada após passarem pelo processo de homogeneização.



Figura 2.1. Imagem de três amostras de borracha natural pré-vulcanizada após o processo de homogeneização

2.2.2. Determinação da Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney das amostras foi determinada com o auxílio de um viscosímetro Mooney computadorizado MV 2000 - ALPHA TECHNOLOGIES (Figura 2.2) de acordo com a norma ASTM D1646 – 04 [19]. Para tanto, uma amostra de borracha com aproximadamente 50 mm de diâmetro e 6 mm de espessura foi colocada dentro da câmara cilíndrica do viscosímetro, o sistema é pré-aquecido até estabilização da temperatura ($100,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$), em seguida inicia-se a rotação do cilindro a uma frequência de 2 revoluções por minuto, e após um intervalo de tempo efetua-se a leitura da viscosidade. O resultado é expresso em unidades de viscosidade Mooney. Os valores de viscosidade obtidos para cada amostra são então organizados, dando origem ao vetor de referência (y) utilizado na construção dos modelos PLS.



Figura 2.2. Viscosímetro Mooney computadorizado MV 2000 - ALPHA TECHNOLOGIES - utilizado para determinação da viscosidade Mooney

2.2.3. Medidas por Reflectância Difusa Convencional

O registro dos espectros de reflectância difusa convencional das amostras de borracha natural pré-vulcanizadas foi realizado em um equipamento da marca Bomem, modelo MB equipado com um acessório *Powder Samplir* para medidas de reflectância. Na Figura 2.3 é apresentada uma foto do equipamento descrito acima.



Figura 2.3. Espectrofotômetro FT-NIR-Bomem equipado com acessório *Powder Samplir* para medidas por reflectância difusa

Os espectros foram adquiridos na região espectral de 1000 a 2500 nanômetros (nm), com resolução de 8 cm^{-1} e média de 50 varreduras. Inicialmente, efetuou-se a aquisição de um espectro de referência utilizando um disco de Spectralon[®] que apresenta aproximadamente 100% de reflectância na maior parte da região NIR. Em seguida, foram adquiridos os espectros das amostras, sendo tomadas seis medidas para cada uma. A área em que a radiação atinge a amostra, a cada medida, é de aproximadamente $0,9 \text{ cm}^2$. A razão entre a reflectância da amostra e da referência é feita automaticamente e os dados são salvos em unidades de absorbância ($\text{Log}(1/R)$). Com o intuito de minimizar os efeitos relacionados às irregularidades na superfície das amostras de borracha durante a obtenção dos espectros, foi colocado na parte superior das mesmas, um tarugo de Teflon[®]

apoiado por um peso de aço com massa de 820 g. Este procedimento tem como objetivo deixar a superfície da amostra sobre a qual incide a radiação (superfície inferior da amostra) mais uniforme, reduzindo assim, efeitos de espalhamento.

2.2.4. Medidas por Espectroscopia de Imagem

A aquisição das imagens hiperespectrais NIR (HI-NIR) foi feita através de uma câmera hiperespectral SisuCHEMA SWIR (Specim Spectral Image Ltd., Oulu, Finland) (Figura 2.4) na faixa espectral de 1000 a 2500 nm, resolução espectral de 10 nm e 320 pixels por linha de varredura. A câmera apresenta configuração Line Scan e é equipada com uma fonte de tungstênio-halogênio e um arranjo bidimensional de detectores com 256 canais de comprimento de onda. A apresentação da amostra é realizada colocando a mesma sobre a plataforma móvel e ajustando a altura para que a superfície superior da amostra fique na distância focal da lente.

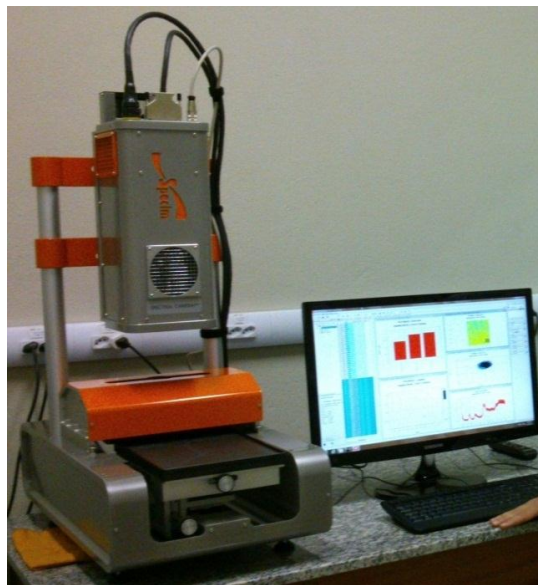


Figura 2.4. Câmera hiperespectral SisuCHEMA SWIR (Specim Spectral Image Ltd., Oulu, Finland) utilizada para aquisição das imagens

Os espectros foram adquiridos com tempo de exposição de 1,7 ms, lente de 50 mm a qual fornece um campo de visão de 50 mm de largura e dimensões de pixel de 150 x 150 μm . Os dados são salvos na forma de um hipercubo com dimensões de $n \times 320 \times 256$ representando, respectivamente, o número pixels no eixo y (depende do comprimento da amostra), o número de pixels por linha e o número de canais de comprimento de onda. Os dados são então processados por meio do programa Evince que permite, se necessário, excluir partes da imagem que não correspondem à amostra. Para as amostras utilizadas nesta etapa do trabalho, o maior número de espectros comum a todas as amostras foi de aproximadamente 100.000. O espectro médio para cada amostra foi calculado com auxílio do software Matlab 7.9.

2.2.5. Equivalência entre Áreas Amostradas

Com o intuito de se fazer uma comparação entre as duas técnicas espectroscópicas, determinou-se a equivalência em área amostrada para as duas técnicas. Para tanto, colocou-se um pedaço de papel no caminho do feixe de radiação emergente do equipamento FT-NIR-Bomem e delimitou-se a região iluminada. A área delimitada foi recortada e uma imagem hiperespectral deste pedaço de papel foi adquirida. Isto possibilitou determinar o número de pixels referentes à área amostrada para cada medida de reflectância convencional ($\sim 0,9 \text{ cm}^2$). A equivalência obtida foi de 4000 pixels (150 x 150 μm) para cada medida no espectrofotômetro FT-NIR-Bomem.

2.2.6. Relação entre Área Amostrada e o Poder Preditivo dos Modelos PLS

Nesta etapa, foi realizado um estudo visando determinar a relação entre a área amostrada e o poder preditivo dos modelos PLS expresso pelo RMSEP. Durante a aquisição dos espectros por reflectância difusa convencional foram tomadas seis medidas por amostra e estas nomeadas aleatoriamente de **A, B, C, D, E e F**. Foram construídos 6 modelos usando apenas uma medida por amostra, ou

seja, um modelo selecionando os espectros **A**, outro com os espectros **B**, e assim sucessivamente. Também foram construídos seis modelos utilizando o espectro médio de duas medidas (exemplos: médias de **AD**, **AF**, **CF**, **DE**, **BE** e **CD**). O mesmo foi feito para média de três (exemplos: **ACE**, **EFB**, **BDE**, **CDE**, **BCF** e **DEF**), quatro (exemplos: **ABCE**, **ABEF**, **ACEF**, **ABCD**, **CDEF** e **ABDF**) e cinco medidas por amostra (exemplos: **BCDEF**, **ACDEF**, **ABDEF**, **ABCEF**, **ABCDF** e **ABCDE**). Para média de seis medidas só possível obter um único modelo (**ABCDEF**). Deve-se ressaltar também que para o caso da média de dois, três e quatro espectros por amostra, existem mais de seis combinações possíveis, de forma que as seis utilizadas no trabalho foram escolhidas de forma aleatória.

Para os dados obtidos por espectroscopia de imagem foram selecionadas seis diferentes áreas de 4000 pixels (equivalente a uma medida no equipamento FT-NIR-Bomem) para cada amostra. Os espectros médios destas áreas foram nomeados da mesma forma descrita acima e seis diferentes modelos PLS foram construídos. Para 8000, 12000, 16000, 20000 e 24000 pixels, foram construídos apenas um modelo com o espectro médio. Além dos modelos construídos para estes números de pixels foi construído um modelo com o espectro médio de 100.000 pixels (imagem de toda a amostra), que representam integralmente a amostra de laboratório.

2.3. Resultados e Discussões Preliminares

2.3.1. Distribuição dos Valores de Viscosidade Mooney

O conjunto de amostras – 103 no total - utilizado nesta etapa do trabalho apresenta valores de viscosidade Mooney, obtidos com o auxílio de um viscosímetro Mooney MV 200, na faixa de 44,5 - 97,2, sendo que os valores aceitáveis para produção de pneus situa-se entre 75 e 80 [11]. Na Figura 2.5 é apresentado o histograma com a distribuição dos valores de viscosidade para as amostras de borracha do conjunto de calibração e validação.

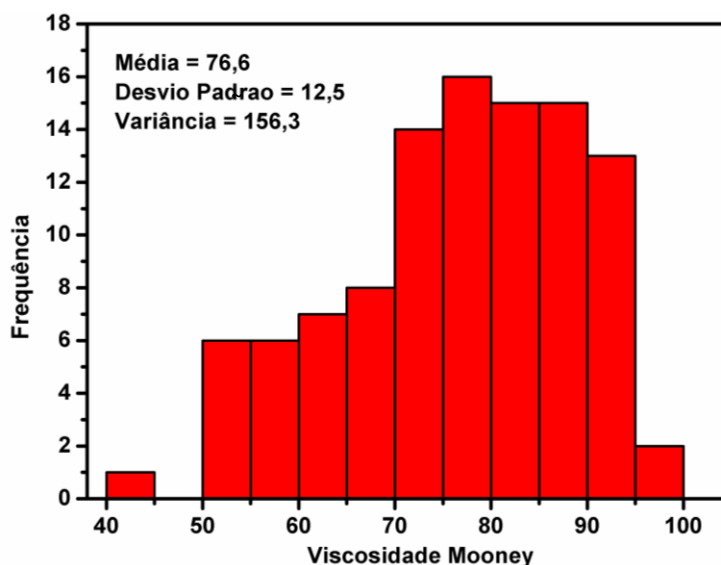


Figura 2.5. Distribuição dos valores de Viscosidade Mooney obtidos de acordo com o método de referência para as amostras empregadas nos estudos preliminares

2.3.2. Área Amostrada *versus* Poder Preditivo dos Modelos PLS

Nas Tabelas 2.1 e 2.2 são apresentados os resultados obtidos para estudo que relaciona a área amostrada com poder preditivo dos modelos PLS. São apresentados apenas alguns parâmetros da validação externa, uma vez que os parâmetros estatísticos obtidos durante a etapa de calibração foram semelhantes.

Tabela 2.1. Valores de RMSEP para VM, R^2 , número de fatores e tempo de medida (TM) em função do número de medidas tomadas para a média para FT-NIR-Bomem

Número de medidas por região da amostra	Faixa de RMSEP*	R^2	Número de fatores	TM / minutos
1	4,6 – 6,0 ⁺	0,754 – 0,859	8 – 10	1
2	3,8 – 5,5 ⁺	0,796 – 0,904	8 – 10	2
3	3,6 – 5,1 ⁺	0,823 – 0,912	8 – 10	3
4	4,1 – 5,1 ⁺	0,826 – 0,892	9 – 10	4
5	4,3 – 5,3 ⁺	0,807 – 0,873	8 – 9	5
6	4,4	0,871	9	6

*Número de amostras: Calibração (69) e Validação (34)

⁺Faixa de RMSEP para seis modelos

Tabela 2.2. Valores de RMSEP para VM, R^2 , número de fatores e tempo de medida (TM) em função do número pixels (espectros) tomados para a média para HI-NIR

Número de pixels**	RMSEP*	R^2	Número de fatores	TM / minutos
4.000	4,4 – 6,3 ⁺	0,729 – 0,867	8 – 13	1
8.000	5,0	0,826	9	1
12.000	5,0	0,829	7	1
16.000	5,4	0,806	7	1
20.000	4,5	0,861	9	1
24.000	4,6	0,858	9	1
100.000	5,1	0,826	9	1

* Número de amostras: Calibração (69) e Validação (34)

**Cada 4000 pixels equivale a área amostra em uma medida por FT-NIR-Bomem

⁺ Faixa de RMSEP de seis modelos com áreas de aproximadamente 0,9 cm²

O número de fatores utilizado para cada modelo foi o sugerido pelo Software Unscrambler 10.3, de acordo com a Equação 2.1 [58]. Para tanto, calcula-se a variância residual para o modelo com diferentes números de fatores (do primeiro fator até o número máximo indicado para se construir o modelo). Como critério para se determinar o número ótimo de fatores, busca-se um mínimo para a variância residual, levando se em conta o princípio da parcimônia, no qual o modelo mais adequado deve ser o mais simples possível (menor número de fatores) e que apresente um erro aceitável. Para que tal critério seja alcançado, a cada nova PC o programa adiciona 1% da variância inicial (PC0) à PC número **a** e pondera pelo número da mesma (primeiro termo da adição). Desta forma, quanto maior o número da PC (**a**), maior será o incremento da variância residual adicionado à mesma. Como consequência, apesar de um modelo com, por exemplo, 8 fatores apresentar uma variância residual um pouco menor que um modelo com 6 seis fatores ao se adicionar o incremento de 1% ponderado pelo número da PC, o valor da variância calculado pela Equação 2.1 (**Var. Res_{min}**, variância residual mínima ponderada pelo número de fatores) para o modelo com 6 fatores será menor e conseqüentemente o modelo sugerido pelo software será o com 6 fatores.

$$\text{Var. Res}_{\min} = \text{Min} [(V_{\text{ytot_val}_{\text{PC0}}} * 0,01 * a) + V_{\text{ytot_val}_{\text{PCa}}}] \quad \text{Equação 2.1}$$

Na qual

a = número da PC (1, 2, 3,.....,n)

$V_{\text{ytot_val}_{\text{PC0}}}$ = Variância residual total em Y para a validação

Índice PC0 = referente à PC número zero

Índice PCa = referente à PC número a

A dispersão dos valores de RMSEP em função da área amostrada pode ser visualizada de forma mais clara na Figura 2.6.

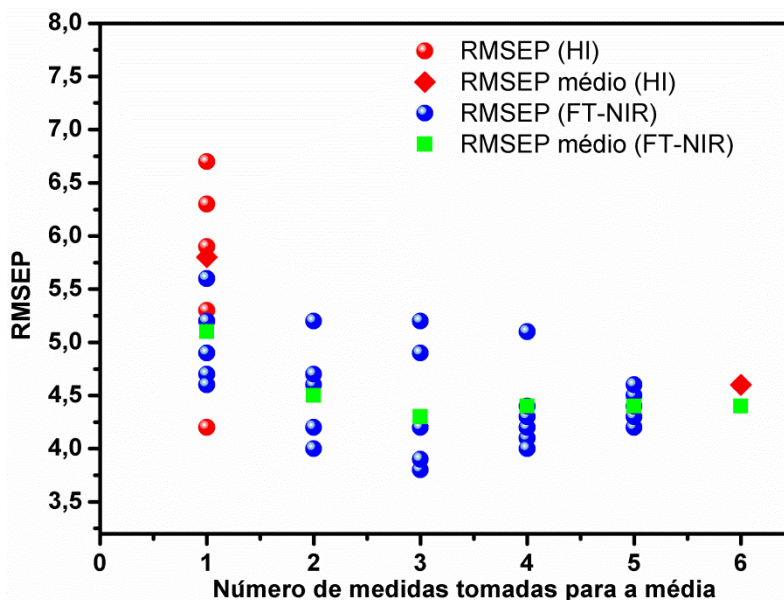


Figura 2.6. Dispersão dos valores de RMSEP em função do número de medidas por amostra utilizadas para obtenção do espectro médio para o instrumento FT-NIR-Bomem e para as respectivas áreas utilizando o instrumento HI-NIR (uma medida no equipamento FT-NIR-Bomem equivale a uma área de 4.000 pixels com dimensões de 150 x 150 μm)

O número de fatores está relacionado ao número de componentes que podem variar independentemente nas amostras [52]. Portanto, esse número de fatores não é considerado alto, tendo em vista que, a borracha natural apresenta uma composição complexa, na qual, além da fração borracha (poliisopreno), têm-se diversos outros compostos que dão origem à fração denominada não-borracha [5].

Pode-se verificar que, para ambas as formas de medida, a leitura de uma área pequena da amostra pode levar a piores resultados de RMSEP durante a etapa de validação externa. Este fato pode ser confirmado através da análise da distribuição dos valores de RMSEP, quando é feito apenas uma medida por amostra usando o equipamento FT-NIR-Bomem. O mesmo é observado quando uma área referente a 4.000 pixels é amostrada na espectroscopia por imagem.

Pode-se observar também que, com aumento da área amostrada para o equipamento FT-NIR-Bomem, há tanto uma tendência na diminuição dos valores de RMSEP, quanto um estreitamento na distribuição dos mesmos. O valor de RMSEP

médio quando são tomadas três medidas para a média atinge o valor mínimo de 4,3. Entretanto, distribuições de valores de RMSEP mais estreitas foram obtidas quando são tomadas 4 e 5 medidas para média. Portanto, a predição usando um maior número de leituras para a média, possibilita a obtenção de um intervalo de confiança mais estreito para o valor do erro da predição. Tendo em vista esta observação, nas etapas posteriores deste estudo, serão utilizadas sempre seis medidas por amostra para o equipamento FT-NIR-Bomem.

Para a técnica de imagem, resultados semelhantes foram obtidos. O valor mínimo de RMSEP (4,5) foi obtido quando uma área de 20.000 pixels (equivalente a 4 medidas no equipamento FT-NIR-Bomem) é tomada para a média. Quando são tomadas seis medidas para a média na técnica FT-NIR e 24.000 pixels na técnica de imagem, os valores de RMSEP são de 4,4 e 4,6, respectivamente. Estes valores estão de acordo com a repetibilidade do método de referência que é de aproximadamente 3,4 unidades de viscosidade Mooney [19], mas que pode chegar a 5 unidades em determinações de rotina [11].

O valor de RMSEP obtido pela técnica de imagem foi um pouco superior ao obtido por reflectância difusa convencional (4,6 contra 4,4). Entretanto, de acordo com um teste F, a diferença entre eles não é significativa. O teste consiste em verificar se duas variâncias pertencem à mesma população [59], ou seja, se duas variâncias são ou não semelhantes a um dado nível de confiança. Os valores de RMSEP são erros médios obtidos para a validação externa, desta forma o quadrado destes valores fornece uma medida da variância entre os valores medidos e os previstos pelo modelo PLS. Dividindo-se a maior variância pela menor obtêm-se o valor de F calculado (F_{calc}). Se o valor de F calculado for maior que o valor de F tabelado (F_{tab}) conclui-se que as variâncias são diferentes, caso contrário são iguais. O valor de F_{tab} para 34 graus de liberdade (número de amostras do conjunto de validação) e um nível de confiança de 95% é igual a 1,84. O valor de F_{calc} é igual a 1,09 ($F_{\text{calc}} = 4,6^2 / 4,4^2$). Portanto, menor que F_{tab} , logo os valores de RMSEP não diferem significativamente.

Apesar de não haver diferença significativa entre os poderes preditivos dos modelos PLS obtidos para as duas técnicas de medida, a técnica de imagem

apresenta a vantagem de possibilitar a amostragem de uma área equivalente à medida por reflectância difusa convencional em um tempo menor. Como pode ser visto nas Tabelas 2.1 e 2.2, são gastos 6 minutos para se obter 6 medidas no equipamento FT-NIR-Bomem, ao passo que, uma área equivalente é amostrada em apenas 1 minuto quando se usa a técnica de imagem, sendo este um aspecto importante do ponto de vista de uma aplicação em linha. Pode-se verificar ainda, que com a câmera utilizada neste trabalho, não há diferença significativa no que diz respeito ao tempo gasto para amostragem de 4.000 ou 100.000 pixels (amostra toda). Portanto, na sequência deste trabalho serão utilizados espectros obtidos por meio da média de 100.000 pixels por amostra. Esta escolha foi feita em função da presença de possíveis contaminantes (impurezas) que podem estar presentes nas amostras, uma vez que, a média tomada a partir de um maior número de espectros tende a diluir o efeito das impurezas, possibilitando uma determinação mais exata do parâmetro de interesse.

Nas Figuras 2.7 e 2.8 são apresentados os gráficos dos valores previstos em função dos valores de referência para FT-NIR e HI-NIR, quando são tomadas para a média, seis medidas e 24.000 pixels, respectivamente.

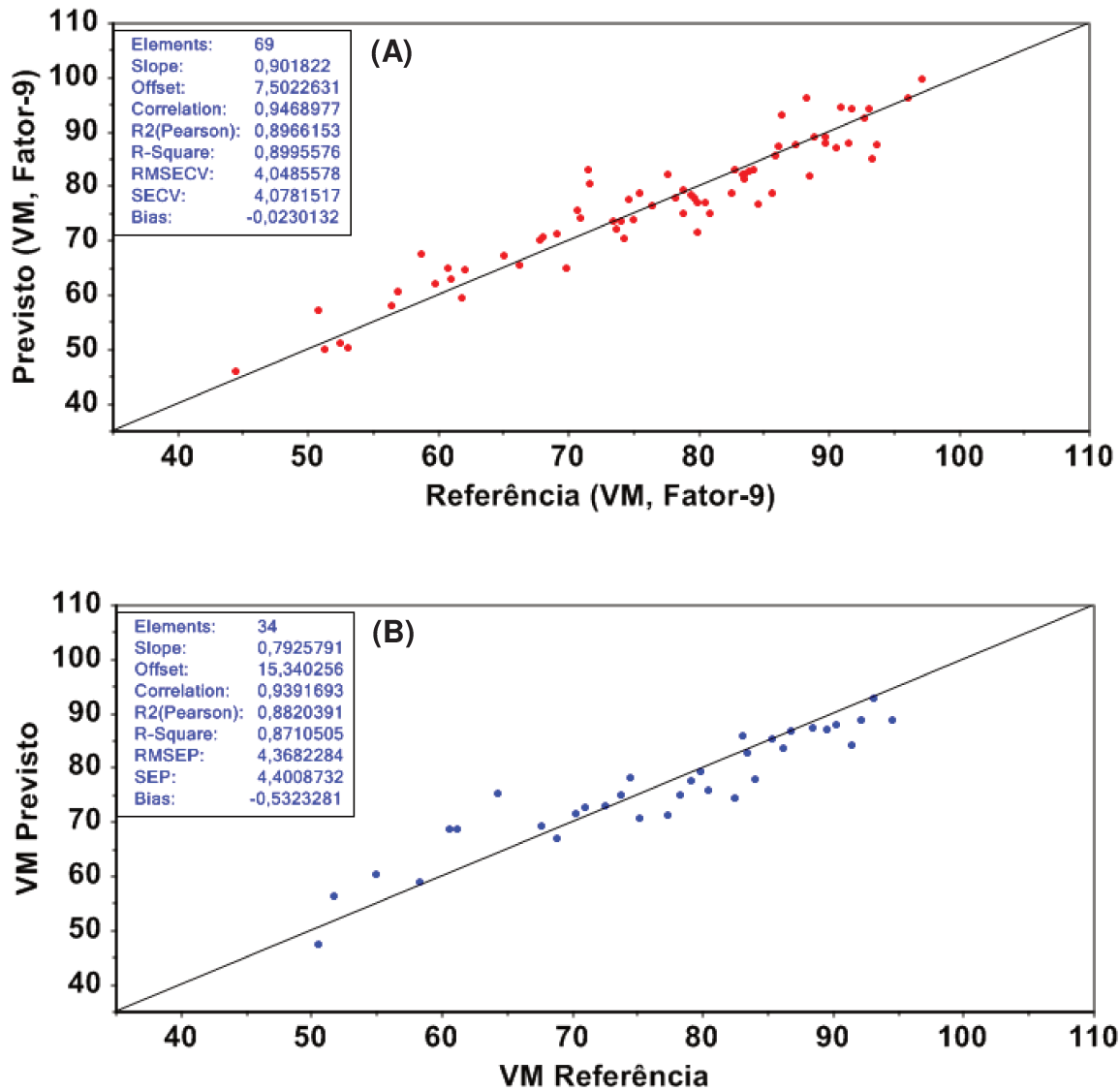


Figura 2.7. Valores previstos *versus* valores de referência para o espectrofotômetro FT-NIR-Bomem. Validação cruzada (A) e Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-9** indica o número de ótimo de fatores do modelo

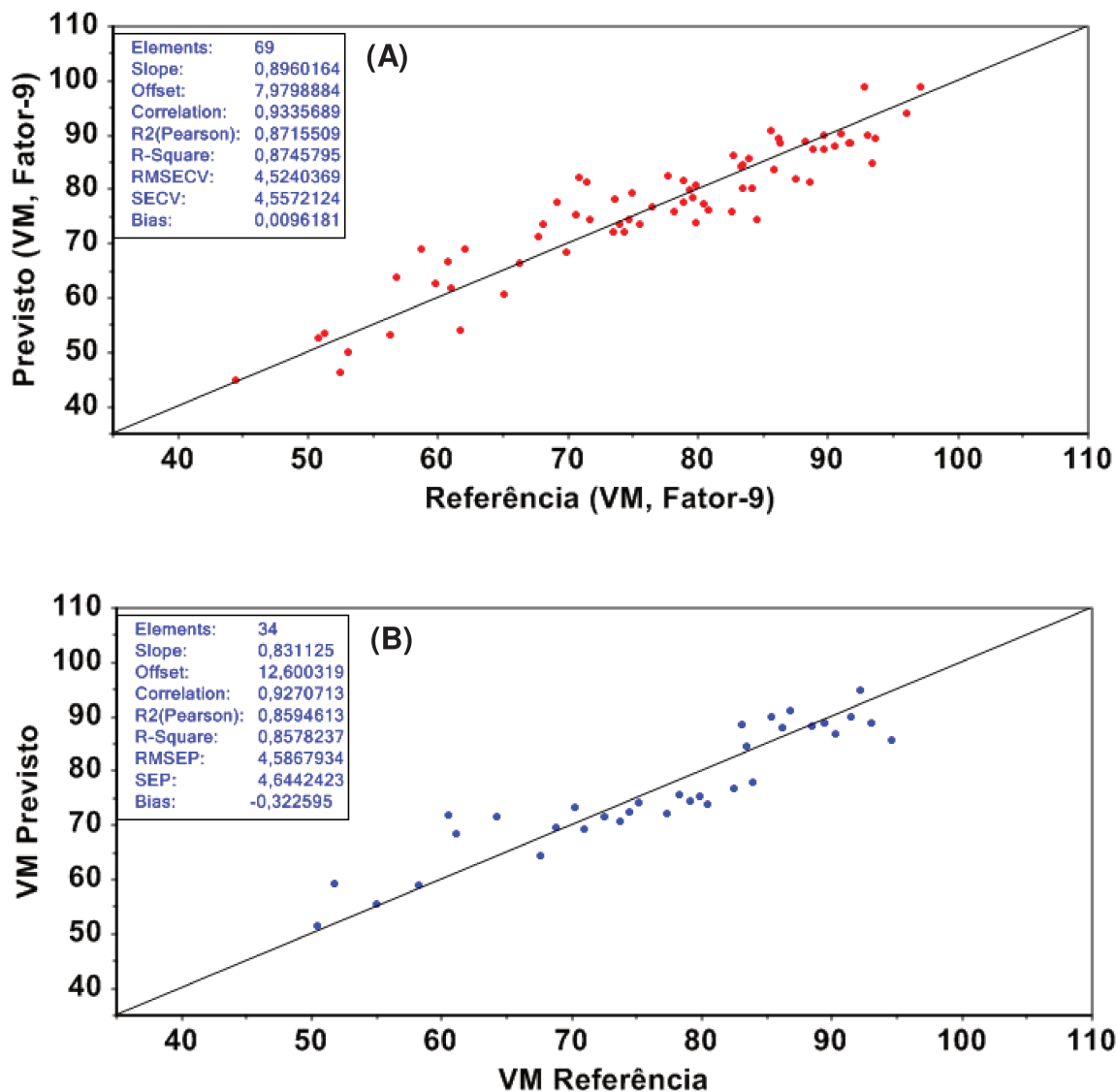


Figura 2.8. Valores previstos *versus* valores de referência para a câmera HI-NIR. Validação cruzada (A) e Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-9** indica o número de ótimo de fatores do modelo

2.3.3. Homogeneidade em Amostras de Borracha Natural

Uma possível explicação para o comportamento preditivo dos modelos PLS em função da área amostrada para a borracha natural - conforme apresentado no Tópico 2.3.2 - estaria relacionada à heterogeneidade do material. Esta por sua vez, pode ser justificada tanto pela complexidade na composição da borracha natural,

quanto pela mistura de látex oriundos de diferentes seringais ou até mesmo de diferentes regiões do país. Uma vez que, técnicas de imageamento possibilitam o mapeamento espacial da amostra [37,47,51], foi feito um estudo visando determinar a relação entre os resultados obtidos anteriormente e o nível ao qual a borracha natural se apresenta homogênea.

Para tanto, foi construído um modelo PCA para os espectros - 100.000 no total - de uma amostra de borracha obtidos pela técnica de imagem. O conjunto de espectros foi submetido ao pré-processamento por derivada de segunda ordem antes da construção do modelo PCA, o que minimiza diferenças espectrais oriundas de fenômenos físicos. Para este modelo, foi obtida uma distribuição dos valores de scores centrada em zero, uma vez que, os dados são centrados na média antes da construção do modelo PCA. A partir dos valores de scores é feita a reconstrução da imagem, dando origem ao mapa de scores. Dentro desta figura, é possível selecionar regiões da amostra com diferentes tamanhos e então avaliar qual o tamanho mínimo necessário para se obter um valor médio de scores próximo de zero, o que indica que a partir deste valor de área têm-se uma boa representatividade da amostra e conseqüentemente pode-se dizer que amostra é homogênea em um dado nível. Desta forma, para cada nível estudado, foram selecionadas 9 regiões dentro do mapa de scores. Foram analisados 4 diferentes níveis: 0,23 cm²; 0,90 cm²; 2,70 cm² e 5,40 cm², os quais equivalem respectivamente à, 1.000; 4.000; 12.000 e 24.000 pixels com 150 x 150 µm.

Os valores médios dos scores referentes à cada distribuição local (diferentes áreas), para as duas primeiras componentes principais que explicam, em conjunto, 55% da variabilidade dos dados, são apresentados na Figura 2.9.

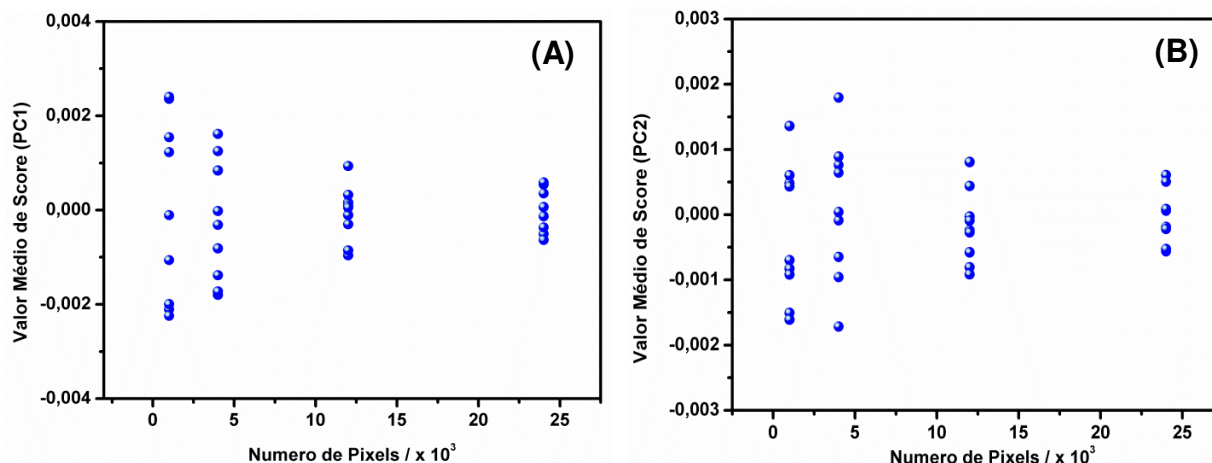


Figura 2.9. Valores médios de scores em função da área amostrada para uma amostra de borracha natural. PC1 (A) e PC2 (B)

Pode-se observar que as distribuições dos valores médios de scores são maiores para menores valores de áreas. Uma vez que os valores de scores trazem informações a respeito dos objetos em estudo - neste caso os diferentes pixels para uma mesma amostra de borracha - conclui-se que, discrepâncias entre os valores médios de scores quando se tem áreas pequenas é um indicativo de diferenças na composição química entre as regiões selecionadas para uma mesma amostra. Além disso, observa-se um estreitamento da distribuição dos valores médios de scores para maiores valores de área, o que indica que a partir de 5,4 cm² têm-se uma boa representatividade da amostra.

Estes resultados corroboram os obtidos no Tópico 2.3.2, pois fica evidente que a grande dispersão dos valores de RMSEP dos modelos construídos com espectros médios de áreas pequenas (4.000 pixels para a técnica de imagem e 1 medida por amostra para FT-NIR-Bomem), está relacionada às diferenças na composição química das diferentes regiões das amostras.

Outro aspecto relevante dentro deste contexto é o fato que a técnica de imagem, mesmo em circunstâncias nas quais ela não seja utilizada para análises de rotina, se apresenta como uma poderosa ferramenta para se obter uma estimativa da área mínima necessária para que se possa ter uma boa representatividade da amostra.

2.3.4. Precisão em Nível de Repetibilidade

A repetibilidade foi determinada para 3 amostras com valores de viscosidade distribuídos dentro do intervalo do conjunto de amostras utilizadas na etapa de calibração. Para tanto, foram feitas 5 medidas por amostra, o que possibilitou o cálculo da estimativa do desvio padrão de cada determinação com 4 graus de liberdade. Os resultados obtidos durante a etapa de determinação da repetibilidade, para ambos os equipamentos, são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Valores médios previstos da viscosidade Mooney e suas respectivas estimativas dos desvios padrão (n = 5)

	Amostra	Viscosidade Mooney	
		Valor Médio	Desvio padrão
HI-NIR	1	46,6	±1,6
	2	61,9	±2,8
	3	77,8	±2,8
FT-NIR-Bomem	4	39,2	±6,7
	5	46,4	±3,8
	6	60,6	±4,7

Em uma primeira análise, chamou atenção o fato de os valores de desvio padrão para a técnica FT-NIR-Bomem serem maiores que os obtidos pela técnica de imagem. Além disso, uma clara tendência pode ser observada nos gráficos dos valores previstos vs valores de referência, obtidos durante a determinação da repetibilidade. As comparações entre os valores previstos e os valores de referência, para as duas técnicas, são apresentadas na Figura 2.10.

Pode-se observar um viés (bias) negativo para ambas as técnicas de medida, ou seja, os valores de viscosidade previstos pelo modelo são sistematicamente menores que os valores de referência. Deve-se ressaltar que, as medidas espectroscópicas para determinação da precisão em nível de repetibilidade foram feitas 60 dias após a aquisição dos dados espectrais utilizados durante as etapas de calibração e validação dos modelos. Primeiramente, cogitou-se a possibilidade do viés observado estar relacionado a um *drift* em um dos equipamentos. Entretanto, essa hipótese foi descartada, uma vez que, o mesmo comportamento foi observado para os dois equipamentos, como pode ser visto na Figura 2.10.

Portanto, os resultados obtidos indicam uma alteração na composição da borracha com o tempo e que esta mudança é registrada por meio da espectroscopia NIR, tendo influência direta na predição da viscosidade Mooney. Esta constatação conduziu a uma pesquisa na literatura a respeito da influência do armazenamento da borracha natural pré-vulcanizada sobre suas propriedades reológicas.

Como resultado, pôde-se verificar que a borracha natural pré-vulcanizada passa por um processo de modificação de sua estrutura química. Esta modificação por sua vez, pode ocorrer de duas formas [60]. Uma delas promove o aumento do número de ligações cruzadas (crosslinking) e causa um aumento da viscosidade da borracha. A outra provém da quebra das cadeias poliméricas e leva à diminuição da viscosidade.

Portanto, do ponto de vista da determinação da viscosidade Mooney utilizando a espectroscopia NIR associada à regressão PLS, o cuidado em se obter os espectros em um menor tempo possível, após a medida por meio do método de referência, é de extrema importância para que se possa obter um modelo robusto com valores próximos aos determinados pelo método de referência.

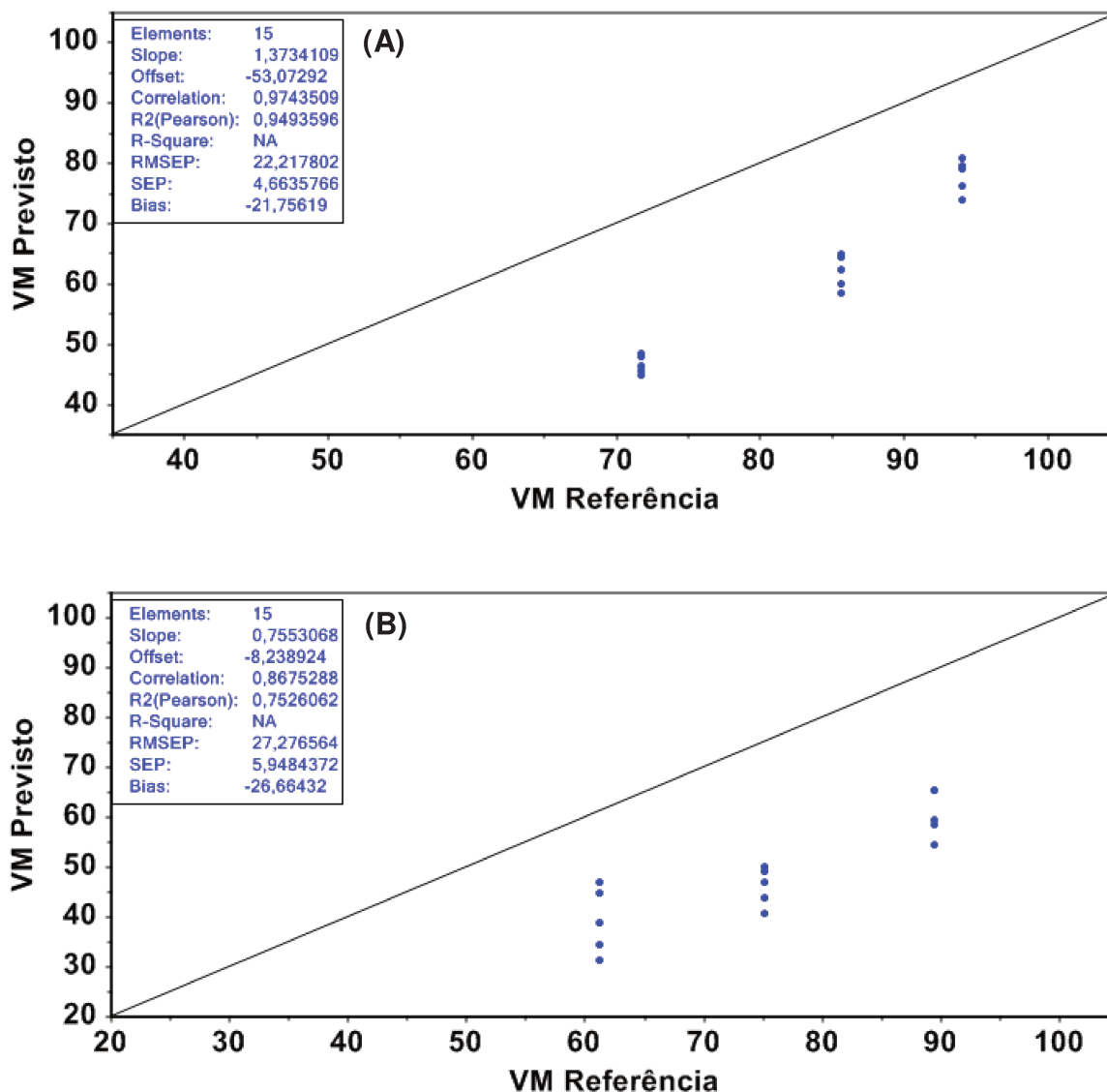


Figura 2.10. Comparação dos valores previstos com os valores obtidos pelo método de referência. Equipamento HI-NIR (A). Equipamento FT-NIR-Bomem (B). Ambas envelhecidas por 40 dias após a construção dos modelos validados e medidas em quintuplicata. A reta indica o valor de correlação igual a 1

2.4. Avaliação Final dos Estudos Preliminares

Pôde-se verificar que com aumento da área amostrada, para ambas as formas de medidas, há uma tendência de diminuição nos valores de erro de predição, o que está de acordo com os resultados obtidos no estudo de homogeneidade. Além

disso, os valores de RMSEP obtidos quando são feitas seis medidas no equipamento FT-NIR-Bomem e o equivalente em área para a técnica de imagem, 4,4 e 4,6, respectivamente, estão de acordo com a repetibilidade do método de referência.

Foi possível verificar também, que as mudanças na estrutura química da borracha natural devido ao tempo de estocagem [60], dão origem à alterações nas características espectrais do material, e que, por sua vez, têm impacto direto na determinação da viscosidade Mooney. Tendo em vista esta constatação, foi desenvolvido um novo estudo comparando as técnicas de imagem hiperespectral e reflectância difusa convencional, empregando amostras enviadas semanalmente para aquisição dos dados espectrais, minimizando assim alterações oriundas do tempo de armazenamento desde a medida pelo método convencional, feita na usina. Este estudo é apresentado no Capítulo 3 desta dissertação. Além da viscosidade Mooney, foram modelados outros três parâmetros reológicos: a plasticidade Wallace inicial (P_0), a plasticidade após envelhecimento acelerado (P_{30}) e o índice de retenção Plasticidade (PRI).

**CAPÍTULO 3 – Elaboração de Modelos de
Regressão para Viscosidade Mooney e
Plasticidade Wallace**

3.1. Introdução

Os resultados apresentados no Capítulo 2 evidenciam o potencial da espectroscopia no infravermelho próximo para determinação da viscosidade Mooney. Esta conclusão está de acordo como trabalho prévio desenvolvido no Grupo de Instrumentação e Automação em Química Analítica da Unicamp [11]. Entretanto, durante o desenvolvimento daquele mesmo trabalho, encontrou-se uma grande dificuldade para se modelar o Índice de Retenção de Plasticidade (PRI), o que do ponto de vista prático impossibilitou a obtenção de modelos PLS satisfatórios para tal parâmetro.

O índice de retenção de plasticidade é uma medida da resistência da borracha à degradação termo-oxidativa [7], ou seja, é uma propriedade que está relacionada com o tempo no qual a borracha pode ficar armazenada sem que ela passe por uma alteração significativa em suas propriedades. Portanto, ao se deixar a borracha estocada por um longo período antes de sua vulcanização, a mesma estará sujeita à ação da temperatura e do oxigênio. O grau de mudança com o tempo depende não só de fatores ambientais como a temperatura de armazenamento e o nível de oxigênio do ar em contato com a amostra, mas também do teor de agentes antioxidantes e oxidantes presentes na borracha.

Durante o desenvolvimento, tanto do estudo prévio encontrado na literatura, quanto do estudo preliminar apresentado no Capítulo 2, as amostras de borracha foram acumuladas durante aproximadamente 5 meses até que seus espectros NIR fossem adquiridos. Desta forma, as amostras encontravam-se em diferentes estágios de envelhecimento e conseqüentemente, as informações espectrais extraídas neste estágio não necessariamente apresentariam correlação com a propriedade reológica determinada pelo método de referência há um longo tempo atrás. Esta hipótese é reforçada através dos resultados apresentados no Tópico 2.3.4, onde se observa uma baixa exatidão na predição da viscosidade Mooney utilizando espectros obtidos 2 meses após a construção dos modelos PLS.

Tendo em vista esta breve discussão, foi feito um estudo visando comparar as técnicas de imagem hiperespectral e reflectância difusa convencional para

determinação de viscosidade Mooney, plasticidade Wallace inicial (P_0), plasticidade após envelhecimento acelerado (P30) e índice de retenção plasticidade (PRI).

Com base nos resultados obtidos nos estudos preliminares realizados, empregaram-se, nesta etapa, espectros obtidos das amostras de borracha cujos parâmetros reológicos (viscosidade e plasticidade) foram determinados pelos métodos de referências em um período máximo de quatro dias. Desta forma, efeitos do envelhecimento natural das amostras foram minimizados. Deve-se ressaltar também que não há na literatura trabalhos nos quais são relatadas as determinações destes últimos três parâmetros usando a espectroscopia no infravermelho próximo.

3.2. Objetivo

O presente estudo tem por objetivo desenvolver, avaliar e comparar modelos de regressão PLS obtidos por Reflectância Difusa Convencional e Imagem Hiperespectral para determinação de Viscosidade Mooney e Plasticidade Wallace em amostras de borracha natural pré-vulcanizadas.

3.3. Metodologia

3.3.1. Preparo das Amostras

O conjunto de 286 amostras de borracha natural pré-vulcanizada utilizado nas etapas de calibração e validação dos modelos PLS, construídos nesta etapa do trabalho e os valores VM, Po e P30 determinados de acordo com os respectivos métodos padrão foram gentilmente fornecidos pela Braslátex – Bálamo/SP. A fim de evitar efeitos de envelhecimento devido ao armazenamento, com verificado no Capítulo 2, as amostras foram enviadas em pequenos lotes, semanalmente, até o laboratório de Instrumentação e Automação em Química Analítica, situado no Instituto de Química da Unicamp, onde foi feita a aquisição dos seus espectros NIR. As amostras foram preparadas usando os mesmos procedimentos descritos no item 2.2.1.

3.3.2. Determinação da Viscosidade Mooney e Plasticidade Wallace

A Viscosidade Mooney das amostras utilizadas nesta etapa do trabalho foi determinada de acordo com a norma ASTM D1646 – 04 (como descrito no item 2.2.2).

A plasticidade Wallace foi determinada através de um plastímetro Wallace de pratos paralelos de acordo com a norma ASTM D3194 – 04 [20]. Inicialmente, um corpo prova retirado de cada lote de borracha passa por um processo de homogeneização entre cilindros com espaçamento definido (calandragem) e aquecidos a 80 °C [20]. A partir da manta obtida após o processo de homogeneização são retirados 6 corpos de prova, os quais são divididos em 2 grupos com três amostras cada. O primeiro grupo é levado diretamente até o plastímetro Wallace e a plasticidade inicial (Po) é então determinada em triplicata. O segundo grupo, passa por um processo de degradação térmica a $140,0 \pm 0,5$ °C por 30 minutos em uma estufa especialmente projetada para tal aplicação. Em seguida,

a plasticidade destas amostras é determinada, também com auxílio do plastímetro Wallace, obtendo-se então o valor de (P30). O índice de retenção de plasticidade (PRI) é obtido a partir dos valores de plasticidade inicial (P_0) e da plasticidade após degradação térmica (P30) de acordo com a Equação 1.1. Na Figura 3.1 são apresentadas as etapas para determinação da plasticidade Wallace.

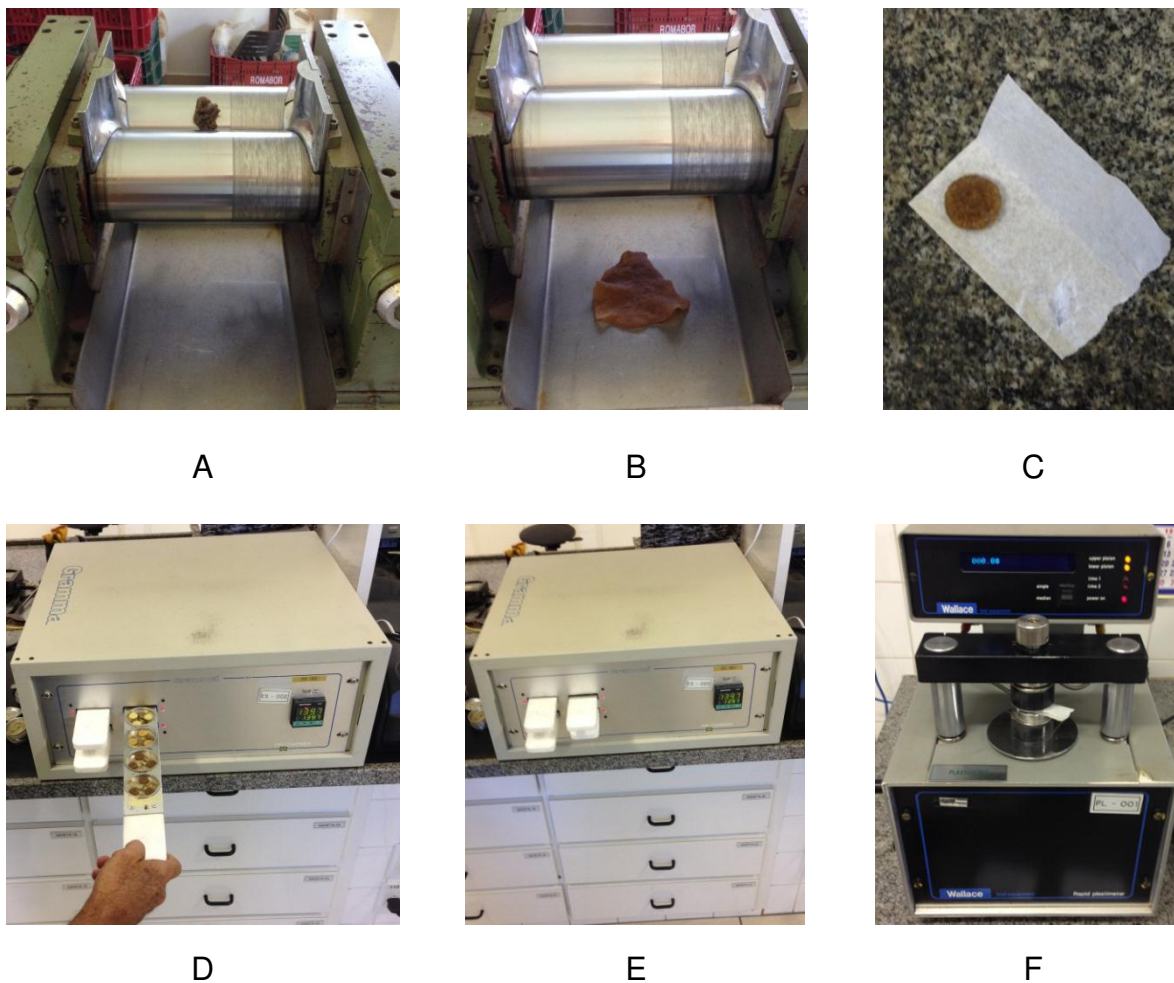


Figura 3.1. Etapas envolvidas na determinação da plasticidade Wallace. Homogeneização em cilindro aquecido (A). Manta obtida após homogeneização (B). Corpo de prova obtido a partir da manta (C). Envelhecimento acelerado em estufa (D e E). Plastímetro Wallace de pratos paralelos (F)

3.3.3. Aquisição dos espectros NIR

A obtenção dos espectros NIR por reflectância difusa convencional das amostras de borracha natural pré-vulcanizadas utilizadas durante esta etapa do trabalho foi realizado em dois espectrofotômetros NIR com Transformada de Fourier. Além do equipamento FT-NIR-Bomem (item 2.2.3) foi utilizado um equipamento Diamond 20 da marca Applied Instrument Technologies (AIT) (FT-NIR-AIT) - Figura 3.2. Os espectros foram adquiridos na faixa de 1000 a 2250 nm, com resolução espectral de 8 cm^{-1} e média de 50 varreduras.

A justificativa para o uso do equipamento FT-NIR-AIT advém do fato que, assim como observado nos resultados apresentados no Capítulo 2, para que se possa ter uma boa representatividade, é necessário amostrar várias porções de uma mesma amostra. Em contrapartida, durante a aquisição espectral utilizando o equipamento FT-NIR-AIT, a área da amostra em contato com a radiação é de cerca de 15 cm^2 . Desta forma, foi adquirido apenas um espectro por amostra, o que permite uma compatibilidade com a técnica de imagem, no que diz respeito ao tempo de análise.

A aquisição das imagens hiperespectrais foi realizada de acordo com a descrição apresentada no item 2.2.4.



Figura 3.2. Espectrofotômetro AIT Diamond 20 (FT-NIR-AIT) acoplado com acessório de reflectância difusa

3.3.4. Construção dos Modelos PLS

Os modelos PLS obtidos neste trabalho foram construídos utilizando o software UNSCRAMBLER®, versão 10.2 (CAMO). Todos os modelos foram construídos com os dados centrados na média. As 286 amostras de borracha foram divididas em dois grupos: Calibração (191 amostras) e previsão (95 amostras). Para tanto, as amostras foram ordenadas de acordo com os respectivos valores de VM, Po, P30 e PRI (ordem crescente) e a cada três amostras uma foi escolhida para o conjunto de validação externa e duas para o conjunto de calibração. Nesta etapa tomaram-se os devidos cuidados para que as amostras dos conjuntos de validação externa apresentassem valores de VM, Po, P30 e PRI dentro dos intervalos dos valores de referência para as amostras do conjunto de calibração. Os modelos foram validados utilizando o método de validação cruzada tipo *Leave-One-Out*. Nesta configuração uma amostra é retirada do conjunto e o modelo é construído, e então o valor do parâmetro de interesse é previsto. O processo é feito até que todas as amostras tenham sido deixadas de fora. Em seguida, é calculada a raiz quadrada média dos erros quadráticos médios (RMSECV).

A avaliação dos modelos PLS foi feita através dos seguintes parâmetros: raiz quadrada média dos erros quadráticos médios da validação cruzada (RMSECV), correlação entre os valores medidos e previstos pelo modelo (r), a variância explicada para a regressão entre os valores de referência e previstos pelo modelo (R^2), a raiz quadrada média dos erros quadráticos médios para a previsão (RMSEP) e tendência ou viés (Bias).

3.3.5. Presença de Impurezas nas Amostras de Borracha

A borracha natural é um produto oriundo em sua maioria do látex, o qual é extraído diretamente das plantações de seringueira, pode-se imaginar então, situações as quais ocorra a presença de “contaminantes naturais” em meio à amostra de borracha, devido principalmente às condições de extração do látex e de seu manuseio. Dentre as possíveis impurezas que podem estar presentes na

borracha natural pré-vulcanizada pode-se citar: pedaços de folhas de árvores, pedaços de casca de árvores, pequenos frutos, insetos e terra, entre outros [7].

Tendo em vista esta possível situação, foi feito um estudo visando ilustrar o efeito da presença de impurezas, sobre os espectros NIR de amostras de borracha, e conseqüentemente a influência da mesma na capacidade preditiva dos modelos PLS. Para tanto, foram obtidos espectros NIR por Reflectância Difusa Convencional e por Imagem Hiperespectral de três amostras de borracha natural pré-vulcanizadas com e sem a presença de impurezas, sendo estas colocadas propositalmente sobre a superfície das amostras. Foram utilizados dois tipos de contaminantes diferentes: pedaços de folhas e casca de árvores com aproximadamente $0,65 \text{ cm}^2$ de área. A obtenção dos espectros na presença das impurezas foi feita colocando-se os contaminantes na superfície das amostras de borracha de modo que pudessem receber radiação durante a etapa de aquisição espectral. Os valores dos parâmetros reológicos para as amostras com e sem contaminantes foram determinados utilizando os modelos PLS previamente otimizados.

3.4. Resultados e Discussões

3.4.1. Distribuição dos Valores de Viscosidade e Plasticidade

O conjunto de amostras utilizado para calibração e previsão apresenta valores de viscosidade Mooney, plasticidade Po, plasticidade P30 e PRI (obtidos pelo método padrão) nas faixas de 54,1 – 97,8; 20,7 – 48,3; 10,3 – 31,3; 41,4 – 79,3, respectivamente. Na Figura 3.3 são apresentados os histogramas com as distribuições dos valores de viscosidade e plasticidade para as amostras de borracha utilizadas nesta etapa do trabalho.

Por meio da análise das distribuições dos valores de viscosidade e plasticidade (Figura 3.3), é possível verificar para os quatro parâmetros estudados, que há uma maior quantidade de amostras com valores intermediários de viscosidade e plasticidade. Este resultado surge como consequência da dificuldade em se obter amostras com valores extremos de tais parâmetros.

Para a indústria pneumática, borrachas com valores de viscosidade Mooney entre 75 e 80 são consideradas adequadas para a produção de pneus. Portanto, com as amostras utilizadas neste trabalho foi possível obter modelos PLS para uma ampla faixa de valores de Viscosidade. Conclusões semelhantes são obtidas para a plasticidade, uma vez que, amostras com plasticidade Po e PRI acima de 30 e 60%, respectivamente, são consideradas adequadas para a fabricação de pneus [11].

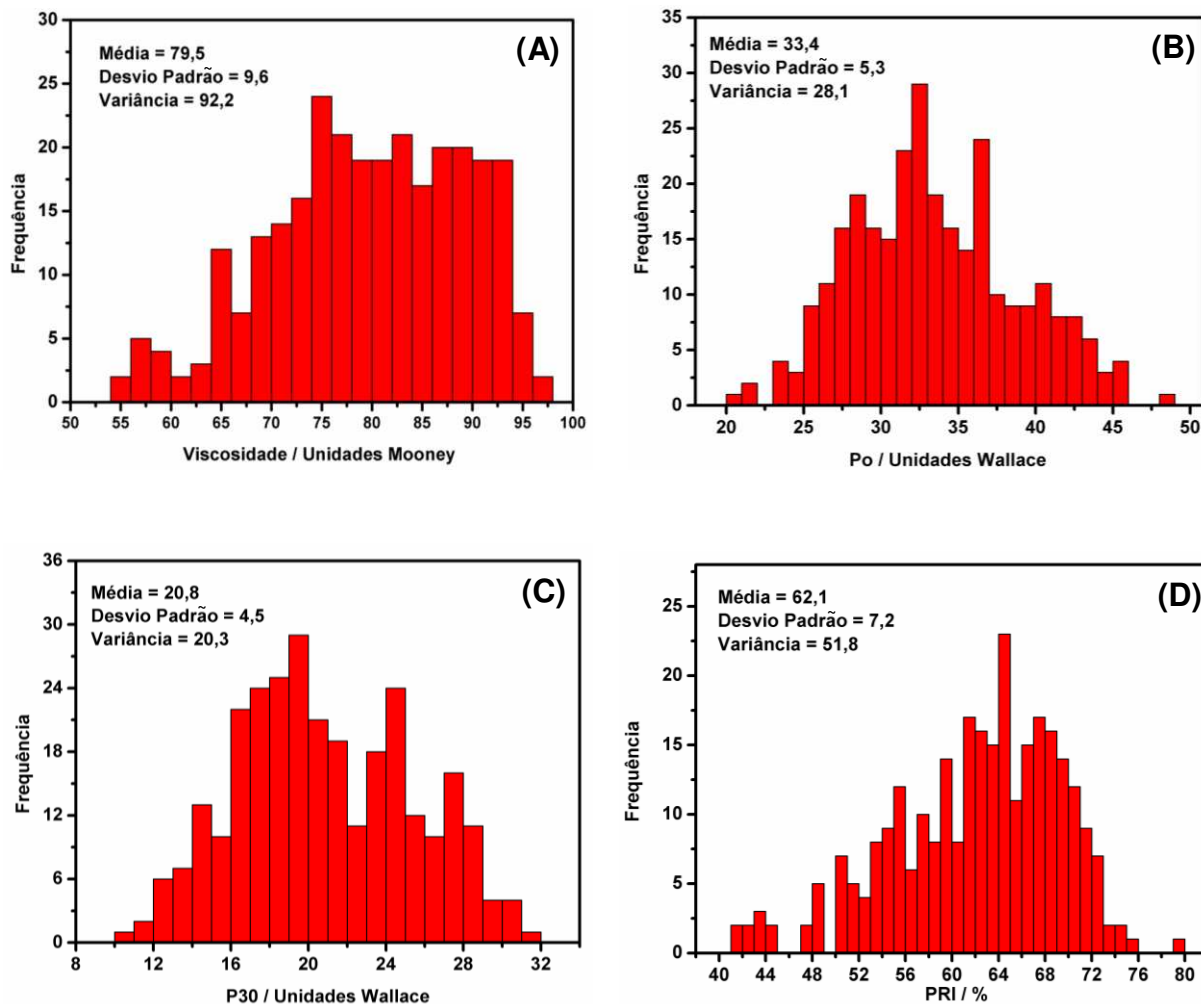


Figura 3.3. Distribuição dos valores de viscosidade e plasticidade (obtidos pelo método padrão) das amostras utilizadas nas etapas de calibração e validação dos modelos PLS. Viscosidade Mooney (A), Plasticidade Po (B), Plasticidade P30 (C) e PRI (D)

3.4.2. Espectros NIR da Borracha Natural Pré-Vulcanizada

A Figura 3.4 contém o conjunto de espectros para as amostras dos conjuntos de calibração para os três instrumentos. São apresentados os espectros sem nenhum pré-processamento (dados brutos) e após correção por MSC.

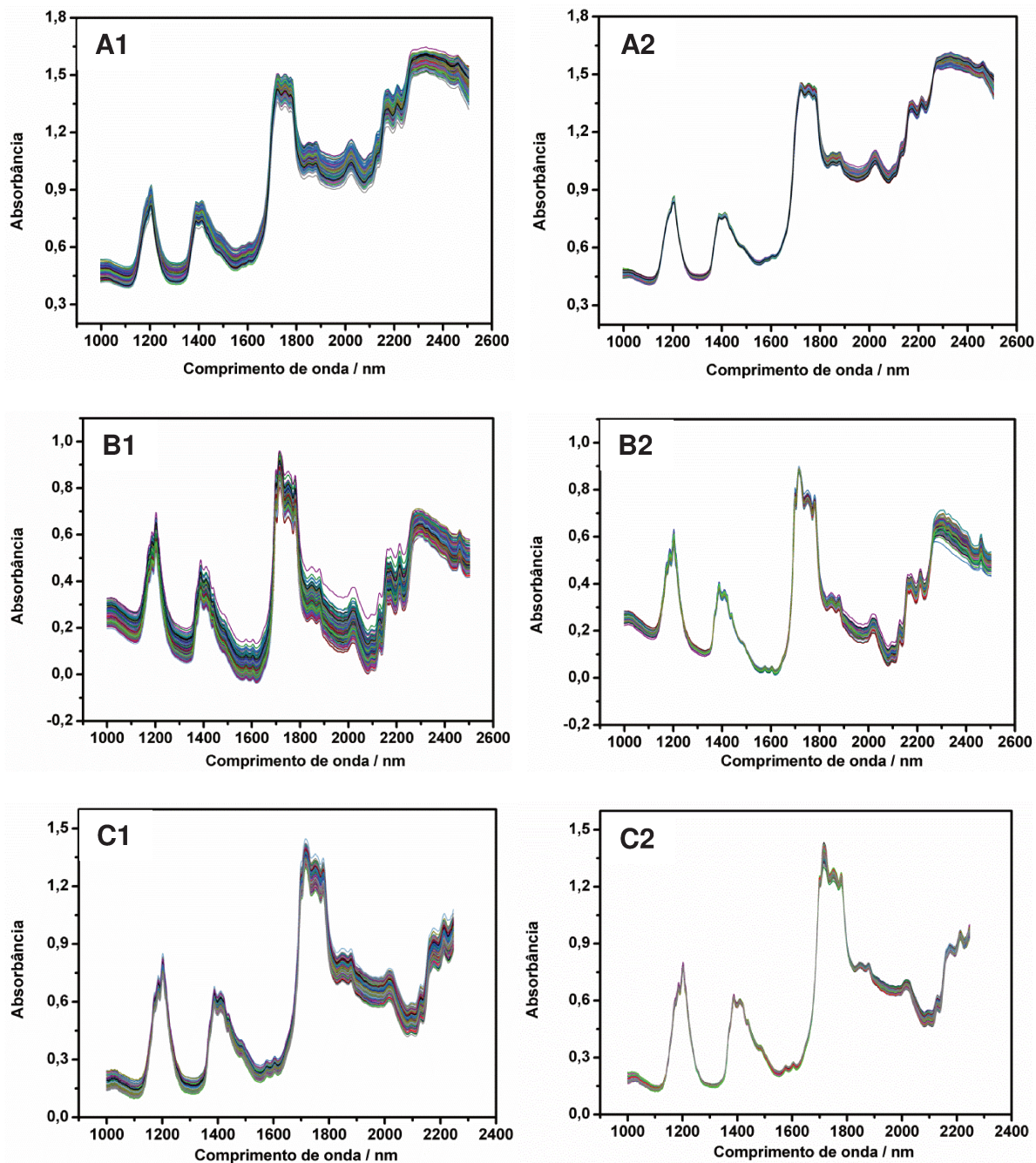


Figura 3.4. A) Espectros do conjunto de amostras de calibração obtidos por espectroscopia NIR de imagem: Dados brutos (A1) e após correção por MSC (A2). B) Espectros do conjunto de amostras de calibração obtidos por espectroscopia de reflectância difusa convencional (FT-NIR-Bomem): dados brutos (B1) e após correção por MSC (B2). C) Espectros do conjunto de amostras de calibração obtidos por espectroscopia de reflectância difusa convencional (FT-NIR-AIT): dados brutos (C1) e após correção por MSC (C2)

Pode-se observar para os três instrumentos, que após o pré-processamento por MSC, há uma menor flutuação da linha base, o que resulta da minimização dos efeitos de espalhamento. É possível verificar também, que os espectros são dominados por fortes bandas de absorção referentes aos grupos $-CH$, $-CH_2$ e $-CH_3$. A VM e a Plasticidade Po estão diretamente relacionadas à massa molar média do polímero, e esta por sua vez, apresenta correlação com o número dos grupamentos químicos supracitados. Já a plasticidade P30 e o PRI estão relacionados principalmente à resistência da borracha à degradação termo-oxidativa e esta por sua vez apresenta correlação direta com o teor de nitrogênio na borracha [5,6]. Portanto, a espectroscopia no infravermelho próximo apresenta-se potencialmente capaz de ser empregada para a determinação da viscosidade Mooney e plasticidade Wallace em borracha natural pré-vulcanizada.

3.4.3. Otimização dos Modelos PLS

3.4.2.1. Identificação de Amostras Anômalas (Outliers)

Neste estudo, foram consideradas amostras anômalas aquelas com valor de leverage maior que o valor de leverage limite (Equação 1.2) e amostras com resíduo de Student maior que $\pm 2,5$ [52]. A identificação foi feita por meio de modelos preliminares construídos com as amostras dos conjuntos de calibração cujos espectros foram pré-processados por derivada de segunda ordem com polinômio de Savitzky-Golay (polinômio de segundo grau), janelas de 13, 33 e 33 para HI-NIR, FT-NIR-Bomem e FT-NIR-AIT, respectivamente.

Nas Figuras 3.5 a 3.7 são apresentados os resultados obtidos para identificação de amostras anômalas. As linhas vermelhas na horizontal e vertical indicam, respectivamente, os valores de resíduo de Student limite e Leverage limite. Os valores de Leverage limite e resíduo de Student foram calculados utilizando o número ótimo de fatores para cada modelo. Desta forma, todas as amostras encontradas além destes limites foram excluídas do conjunto de calibração.

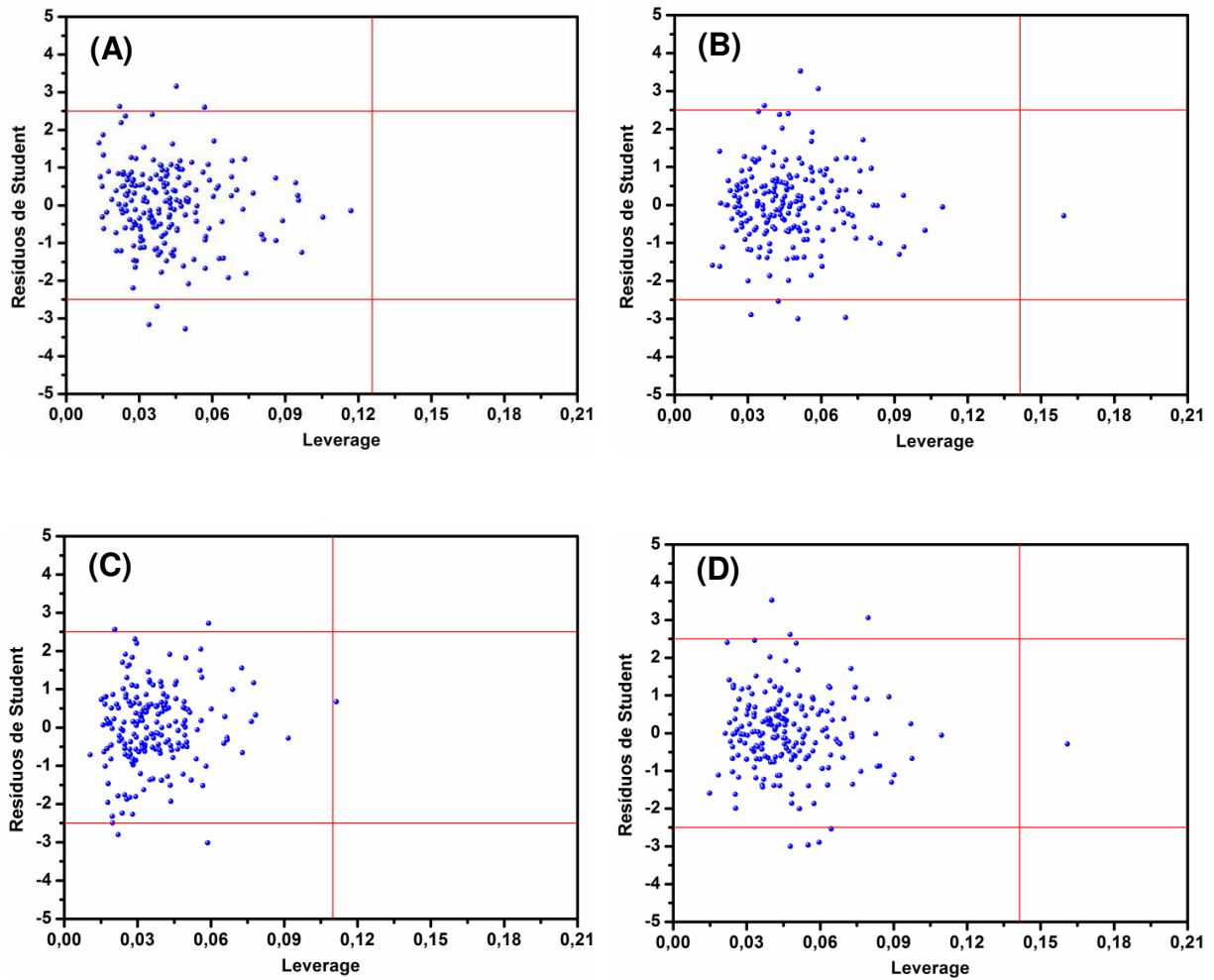


Figura 3.5. Identificação de amostras anômalas para técnica de imagem. Resultados obtidos a partir dos seus respectivos valores de Leverage e resíduo de Student. Viscosidade Mooney (A), plasticidade Po (B), plasticidade P30 (C) e PRI (D)

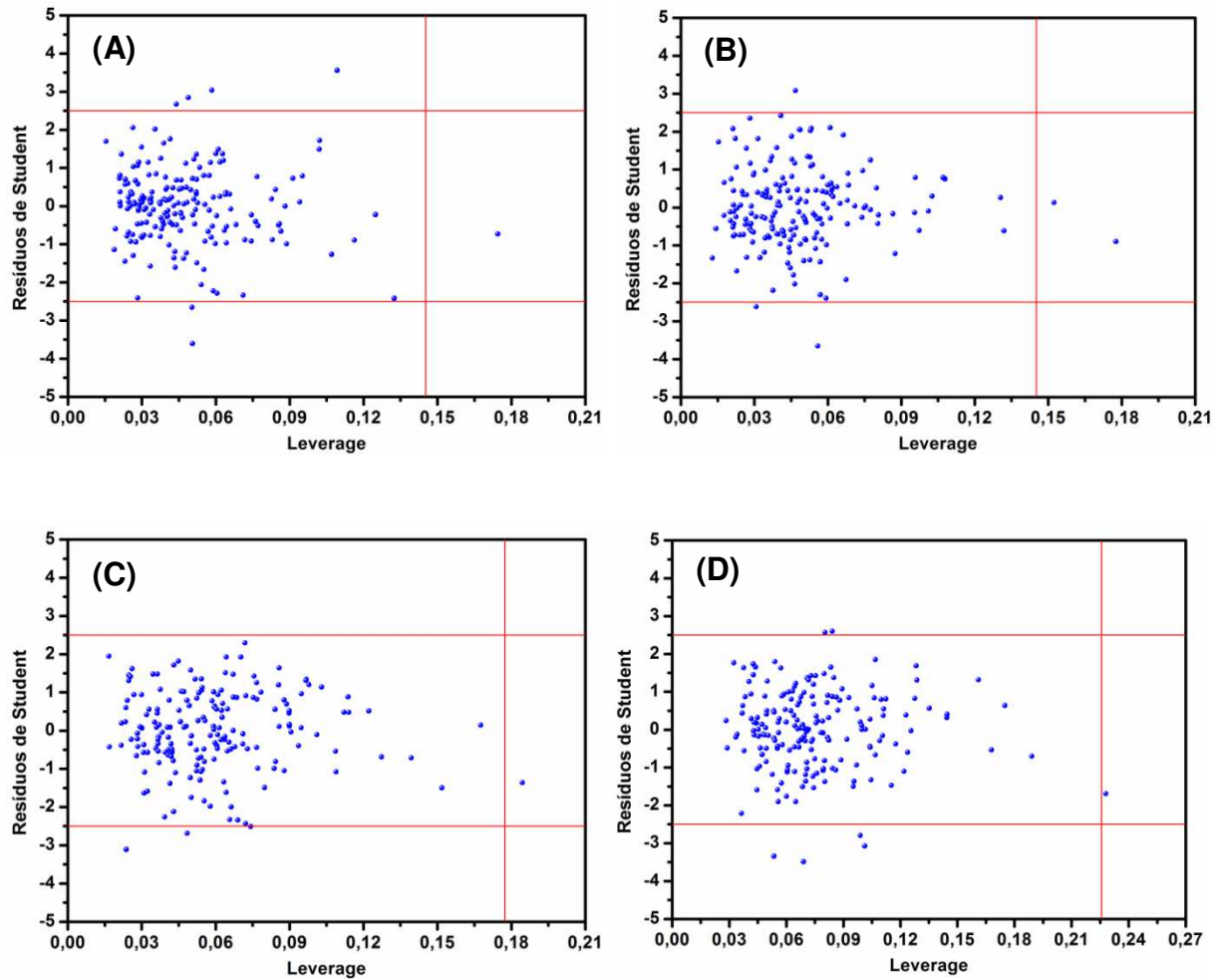


Figura 3.6. Identificação de amostras anômalas para técnica de reflectância difusa convencional (equipamento FT-NIR-Bomem). Resultados obtidos a partir dos seus respectivos valores de Leverage e resíduo de Student. Viscosidade Mooney (A), plasticidade Po (B), plasticidade P30 (C) e PRI (D)

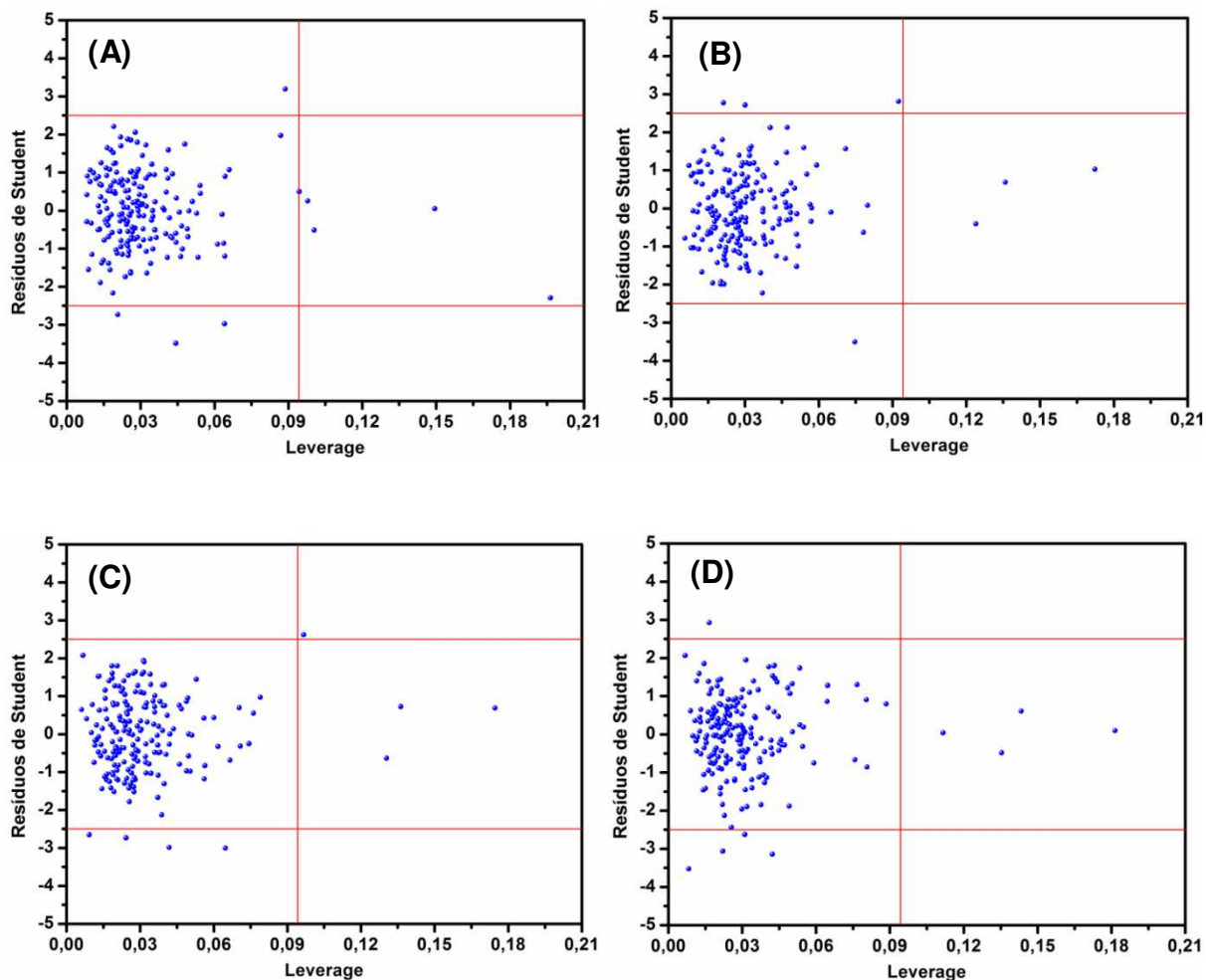


Figura 3.7. Identificação de amostras anômalas para técnica de reflectância difusa convencional (equipamento FT-NIR-AIT). Resultados obtidos a partir dos seus respectivos valores de Leverage e resíduo de Student. Viscosidade Mooney (A), plasticidade Po (B), plasticidade P30 (C) e PRI (D)

A Tabela 3.1 contém o resumo dos resultados obtidos durante a etapa de identificação e eliminação de amostras anômalas. São apresentados os números iniciais de amostras do conjunto de calibração (inicial), o número de amostras eliminadas por apresentarem valor de Leverage acima do valor de Leverage crítico, o número de amostras eliminadas por apresentarem valores de resíduo de Student maiores que $\pm 2,5$ (resíduo de Student alto) e o número de amostras do conjunto de calibração após eliminação das amostras anômalas (final).

Tabela 3.1. Resumo da etapa de identificação de amostras anômalas

		Número de amostras			
		Inicial	Leverage crítico	Resíduo de Student alto	Final
HI	Mooney	191	-	6	185
	Po	191	1	7	183
	P30	191	1	4	186
	PRI	191	1	7	183
Bomem	Mooney	186	1	6	179
	Po	186	2	3	181
	P30	186	1	3	182
	PRI	186	1	6	179
AIT	Mooney	191	5	4	182
	Po	191	3	4	184
	P30	191	4	5	183
	PRI	191	4	5	182

*Espectros de oito amostras para o equipamento Bomem apresentaram distorções espectrais muito altas e foram eliminados. Assim, o conjunto de calibração para este equipamento foi constituído apenas por 186 amostras.

Foi possível observar uma correlação entre as amostras identificadas como anômalas para os três instrumentos, indicando possíveis erros durante a etapa de determinação dos parâmetros por meio dos métodos de referência. Verificou-se que, após eliminação das amostras anômalas, foram obtidos modelos com menores valores de RMSEC e RMSECV indicando melhoria tanto na calibração quanto na

validação cruzada. Outra evidência de melhoria nos modelos foi a maior exatidão dos modelos durante a etapa de validação externa, onde os modelos construídos sem a presença das amostras anômalas apresentaram menores valores de erro médio de previsão (RMSEP). Para os conjuntos de validação externa todas as amostras foram mantidas.

3.4.2.2. Pré-Processamentos Espectrais e Seleção de Variáveis

Métodos de calibração multivariada tais como PLS e PCR conseguem obter bons resultados com um grande número de variáveis, mesmo que estas sejam correlacionadas. Entretanto, métodos de seleção de variáveis, tais como OPS[®] [61], Algoritmo Genético (GA) [62], Algoritmo das Projeções Sucessivas (APS) [63], Jack-Knife [64], têm apresentado bons resultados possibilitando a obtenção de modelos PLS mais bem interpretáveis e com melhor capacidade preditiva.

A análise quantitativa dos efeitos dos pré-processamentos dos dados foi feita através da avaliação dos parâmetros estatísticos dos modelos PLS obtidos após os seguintes pré-processamentos: MSC e derivada de segunda ordem com polinômio de Savitzky-Golay (SG2 - janelas de 13 e 33 pontos para HI-NIR e FT-NIR, respectivamente). Todas as derivadas foram feitas utilizando polinômio de segundo grau.

O método Jack-Knife [64] incorporado ao software Unscrambler versão 10.2, foi utilizado para seleção de variáveis durante as etapas de modelagem da viscosidade Mooney e plasticidade Wallace. O método consiste basicamente das seguintes etapas:

- i. Calcula-se um modelo PLS usando a validação cruzada completa (Leave-One-Out Full Cross Validation);
- ii. Estima-se a variância para cada elemento do vetor de coeficientes de regressão utilizando a (Equação 3.1);

- iii. Faz-se um teste t para cada elemento do vetor de regressão a um nível de confiança de 99%;
- iv. No final, os elementos (variáveis espectrais) que não passaram no teste são considerados iguais à zero.

$$s_i^2 = \sum_{j=1}^j ((b_i - b_{ij})g)^2 \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde, S_i^2 é a variância do elemento i , b_i é o coeficiente do modelo global para o elemento i , b_{ij} é o coeficiente calculado no passo j da validação cruzada e g é um fator de escala definido de acordo com a Equação 3.2.

$$g = \sqrt{\frac{(n - 1)}{n}} \quad \text{Equação 3.2}$$

Nos tópicos seguintes são apresentados os resultados obtidos e uma análise conjunta dos efeitos dos pré-processamentos espectrais e da seleção de variáveis sobre os modelos PLS.

3.4.2.2.1. Modelos PLS para Viscosidade Mooney (VM)

Os principais resultados para a modelagem da viscosidade Mooney obtidos durante as etapas de calibração (**VC**) e validação (**P**) são mostrados nas Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4. São apresentados os resultados para os modelos obtidos após cada pré-processamento, com e sem seleção de variáveis usando o método Jack-Knife (identificado nas tabelas como **sel. var.**).

Tabela 3.2. Parâmetros estatísticos dos modelos para VM obtidos com FT-NIR-Bomem

Modelo	RMSE		r		R ²		bias		Fatores
	VC	P	VC	P	VC	P	VC	P	VC / P
MSC	4,7	4,7	0,869	0,881	0,757	0,755	0,0	0,9	10
MSC + sel.var.	4,6	4,8	0,876	0,874	0,769	0,745	0,0	0,8	8
SG2	4,2	4,8	0,895	0,874	0,802	0,745	0,0	1,0	10
SG2 + sel.var.	4,4	4,8	0,887	0,875	0,789	0,742	0,0	1,1	7

Tabela 3.3. Parâmetros estatísticos dos modelos para VM obtidos com FT-NIR-AIT

Modelo	RMSE		r		R ²		bias		Fatores
	VC	P	VC	P	VC	P	VC	P	VC / P
MSC	5,6	5,5	0,800	0,816	0,638	0,663	0,0	0,2	10
MSC + sel.var.	4,7	5,3	0,862	0,833	0,745	0,686	0,0	0,2	8
SG2	5,8	6,3	0,783	0,759	0,612	0,557	0,1	0,2	7
SG2 + sel.var.	5,6	5,9	0,796	0,784	0,629	0,602	0,1	0,0	7

Tabela 3.4. Parâmetros estatísticos dos modelos para VM obtidos com HI-NIR

Modelo	RMSE		r		R ²		bias		Fatores
	VC	P	VC	P	VC	P	VC	P	VC / P
MSC	4,8	4,8	0,862	0,858	0,745	0,735	0,0	0,2	9
MSC + sel.var.	4,3	4,8	0,889	0,858	0,793	0,735	0,0	0,3	8
SG2	4,7	4,6	0,866	0,874	0,753	0,760	0,0	0,4	7
SG2 + sel.var.	4,7	4,6	0,866	0,875	0,752	0,763	0,0	0,4	7

Os resultados obtidos mostram que não há diferença significativa entre os pré-processamentos estudados, uma vez que para os três equipamentos, os valores dos parâmetros estatísticos não variam significativamente de um pré-processamento para outro. Deve-se ressaltar que modelos construídos após aplicação da correção de espalhamento multiplicativo (MSC), são mais facilmente interpretáveis, pois a aplicação do MSC não muda a escala dos dados espectrais, fazendo com que a interpretação dos loadings e dos coeficientes de regressão possa ser feita de forma direta.

A seleção de variáveis usando o método Jack-Knife, apesar de não fornecer melhoria significativa no poder preditivo, possibilita a obtenção de modelos com menor número de fatores. Modelos com menor número de fatores são mais simples e englobam menos fontes de variabilidade oriundas de ruído, às quais não são relevantes para modelagem do parâmetro de interesse [58].

Uma das formas de se investigar a significância do bias é através de um teste-t, para as amostras do conjunto de validação externa. Para tanto, calcula-se um valor de t (t_{bias}) de acordo com a Equação 3.3. Caso o valor de t_{bias} seja maior que o valor de t crítico (t_{crit}), em um nível de confiança de 95% e com I_v-1 graus de liberdade, onde I_v é o número de amostras do conjunto de validação externa e **SEP** é o erro padrão para a validação externa, conclui-se que os erros sistemáticos presentes no modelo são significativos [55].

$$t_{bias} = \frac{|bias| \sqrt{I_v}}{SEP} \quad \text{Equação 3.3}$$

Após realização do teste de significância de bias verificou-se que os modelos não apresentaram erros sistemáticos em um nível de confiança de 95%.

Comparando os modelos otimizados para cada equipamento pode-se verificar que os obtidos por HI-NIR (SG2 + sel.var.) e FT-NIR-Bomem (SG2 + sel.var.) apresentaram valores de RMSEP e correlação de 4,6 / 0,875 e 4,6 / 0,879, respectivamente. O modelo para FT-NIR-AIT (MSC + sel.var.) apresentou desempenho um pouco inferior aos demais, com valores de RMSEP e correlação

linear de 5,3 / 0,833. Este fato evidencia que uma única medida, de uma área de aproximadamente 10 cm² (equivalente à 11 medidas com equipamento FT-NIR-Bomem), possível de ser realizada pelo equipamento FT-NIR-AIT não leva à obtenção da mesma representatividade alcançada com os demais equipamentos. Os valores de RMSEP para os modelos otimizados, foram um pouco superiores à repetibilidade do método de referência, que de acordo com a norma ASTM D1646-04 é de aproximadamente 3,4 unidades de viscosidade Mooney [19]. Entretanto, a repetibilidade em análises de rotina pode chegar à cerca de 5,0 unidades de viscosidade Mooney [11]. Portanto, a espectroscopia no infravermelho próximo, associada a regressão por mínimos quadrados parciais mostra-se como uma alternativa, para determinações de viscosidade Mooney em amostras de borracha natural, o que está em concordância com resultados previamente descritos na literatura [11]. Nas Figuras 3.8 a 3.10 são apresentadas as comparações entre os valores de referência e os valores previstos pelos modelos otimizados para cada equipamento, obtidos durante as etapas de validação cruzada e validação externa.

Apesar dos desempenhos semelhantes apresentados pelos modelos obtidos por ambas as formas de medida, do ponto de vista de uma aplicação em linha da técnica em processos industriais, a espectroscopia por imagem apresenta a vantagem de possibilitar a aquisição de uma imagem completa da amostra – 100.000 espectros – em aproximadamente 1 minuto, ao passo que a medida por FT-NIR demanda um tempo de cerca de 6 minutos por amostra.

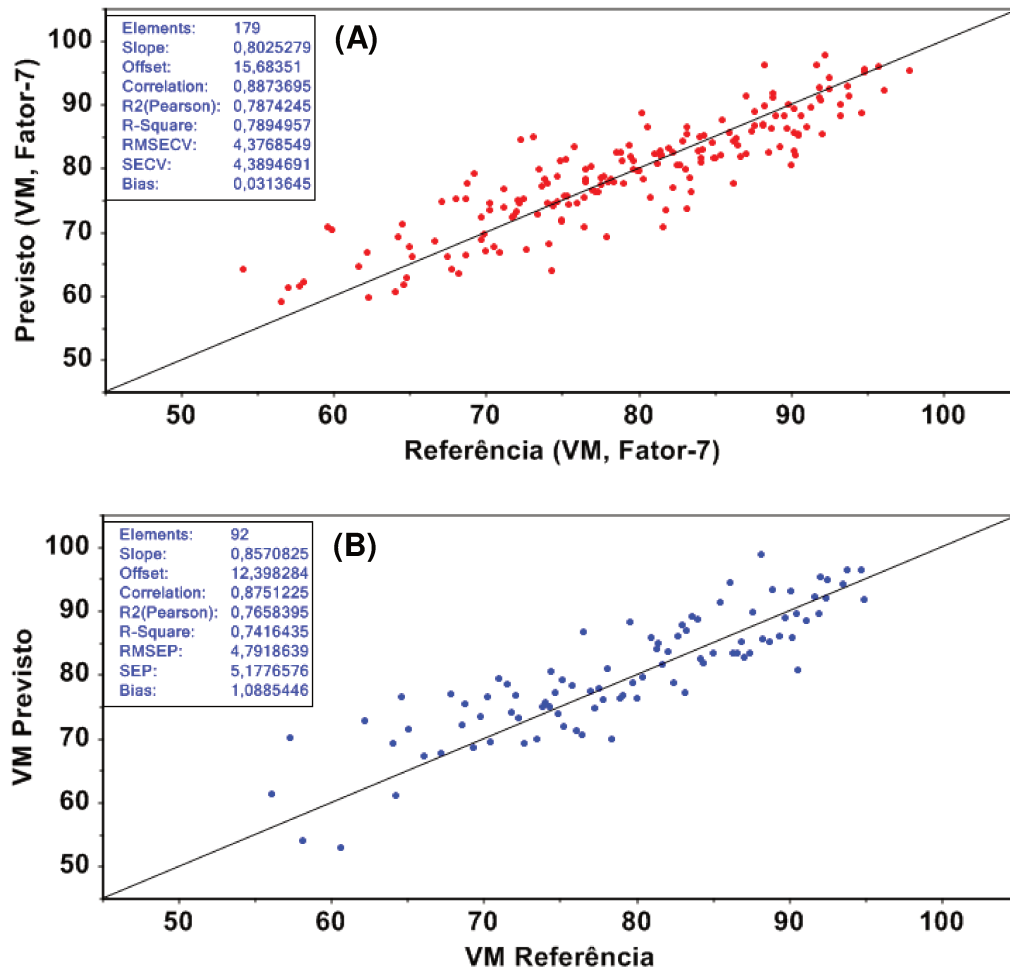


Figura 3.8. Comparação dos valores previstos para a VM obtidos para o equipamento FT-NIR-Bomem (modelo SG2 + sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-7** indica o número de ótimo de fatores do modelo

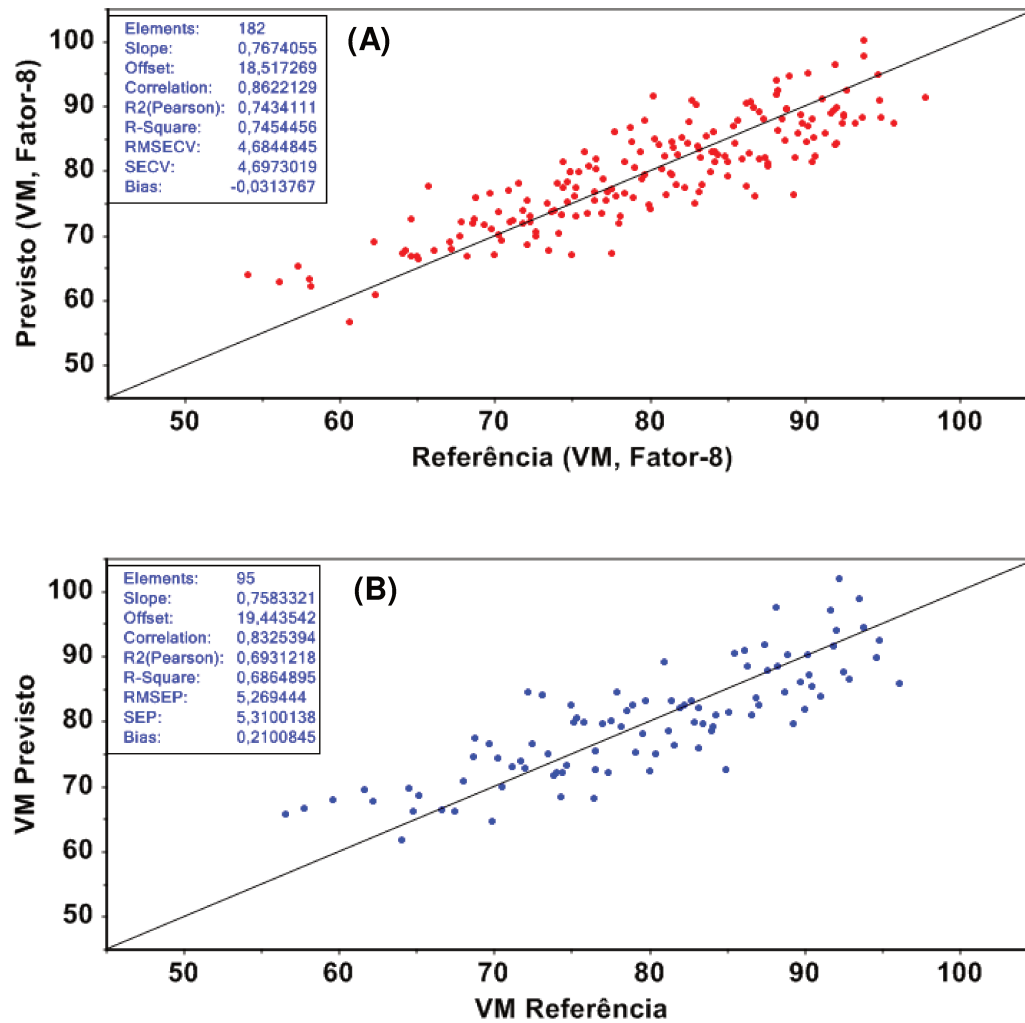


Figura 3.9. Comparação dos valores previstos para a VM obtidos para o equipamento FT-NIR-AIT (modelo MSC + sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-8** indica o número de ótimo de fatores do modelo

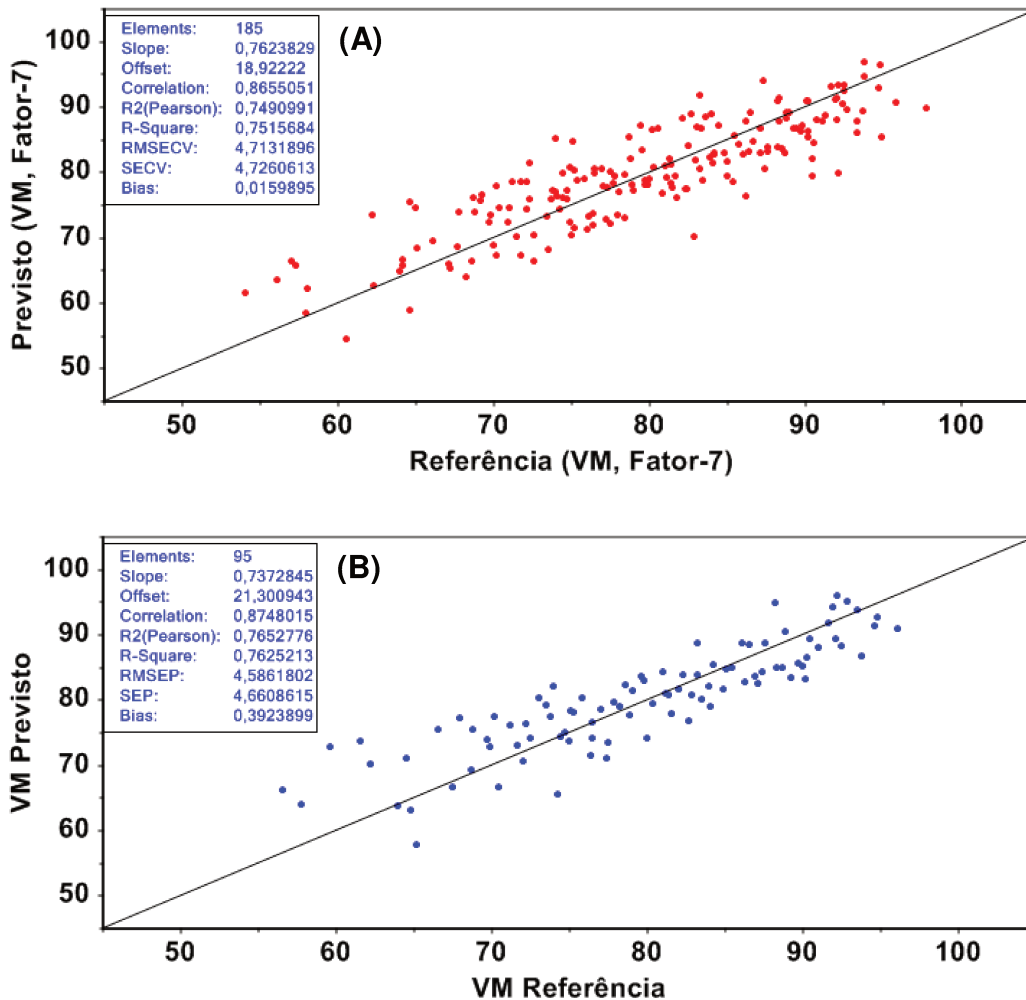


Figura 3.10. Comparação dos valores previstos para a VM obtidos para o equipamento HI-NIR (modelo SG2 + sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-7** indica o número de ótimo de fatores do modelo

3.4.2.2.2. Modelos PLS para Plasticidade Inicial (Po)

Os principais resultados para a modelagem da plasticidade Po obtidos durante as etapas de calibração (VC) e validação (P) são mostrados nas Tabelas 3.5, 3.6 e 3.7. São apresentados os resultados para os modelos obtidos após cada pré-processamento, com e sem seleção de variáveis usando o método Jack-Knife (identificado nas tabelas como *sel. var.*).

Tabela 3.5. Parâmetros estatísticos dos modelos para Po obtidos por FT-NIR-Bomem

Modelo	RMSE		r		R ²		bias		Fatores
	VC	P	VC	P	VC	P	VC	P	VC / P
MSC	2,7	2,6	0,852	0,844	0,728	0,712	0,0	0,0	11
MSC + sel.var.	2,7	2,6	0,857	0,852	0,736	0,722	0,0	0,3	9
SG2	2,7	2,9	0,855	0,816	0,733	0,662	0,0	0,0	8
SG2 + sel.var.	2,7	2,9	0,857	0,809	0,737	0,649	0,0	0,0	6

Tabela 3.6. Parâmetros estatísticos dos modelos para Po obtidos por FT-NIR-AIT

Modelo	RMSE		r		R ²		bias		Fatores
	VC	P	VC	P	VC	P	VC	P	VC / P
MSC	3,5	4,0	0,720	0,643	0,522	0,392	0,0	-0,4	5
MSC + sel.var.	2,8	3,4	0,831	0,754	0,692	0,555	0,0	0,2	8
SG2	3,5	3,8	0,734	0,682	0,540	0,457	0,0	-0,1	5
SG2 + sel.var.	3,4	3,8	0,750	0,686	0,566	0,466	0,0	0,0	5

Tabela 3.7. Parâmetros estatísticos dos modelos para Po obtidos por HI-NIR

Modelo	RMSE		r		R ²		bias		Fatores
	VC	P	VC	P	VC	P	VC	P	VC / P
MSC	2,8	3,3	0,843	0,788	0,712	0,601	0,0	0,3	10
MSC + sel.var.	2,7	3,2	0,853	0,783	0,730	0,602	0,0	0,2	8
SG2	2,6	2,9	0,859	0,824	0,741	0,672	0,0	0,3	6
SG2 + sel.var.	2,6	2,9	0,857	0,826	0,737	0,676	0,0	0,3	6

Pode-se verificar que não há diferença significativa entre os dois pré-processamentos testados, o que é justificado devido ao fato que ambos, MSC e SG2, atuam minimizando os efeitos de espalhamento aditivo e multiplicativo, apesar de usarem algoritmos matemáticos diferentes.

No que diz respeito à seleção de variáveis, pode-se observar que os modelos obtidos após eliminação das variáveis consideradas não significativas apresentam poder preditivo semelhante aos modelos completos. Entretanto, após a seleção de variáveis, foram obtidos modelos com menor número de fatores, sendo estes mais simples e menos propensos a variações espectrais oriundas de regiões não significativas para a modelagem da plasticidade P_o . Após aplicação do teste t para análise de significância de bias, tanto na calibração quanto na validação externa, não foram verificados vieses significativos em nível de 95 % de confiança, indicando assim a ausência de erros sistemáticos.

Os modelos otimizados para HI-NIR (SG2 + sel.var.), FT-NIR-Bomem (SG2 + sel.var.) e FT-NIR-AIT (MSC + sel.var.) apresentaram valores de RMSEP e correlação de 2,9 / 0,826; 2,9 / 0,809 e 3,4 / 0,754, respectivamente. Pode-se verificar então que o modelo para FT-NIR-AIT apresentou desempenho um pouco inferior aos demais, assim como observado para a viscosidade Mooney. De forma geral, os resultados obtidos para a modelagem da plasticidade P_o indicam que a espectroscopia no infravermelho próximo, associada a regressão por mínimos quadrados parciais, apresenta potencial para determinações de plasticidade P_o em amostras de borracha natural.

Nas Figuras 3.11 a 3.13 são apresentadas as comparações entre os valores de referência e os valores previstos pelos modelos otimizados para cada equipamento, obtidos durante as etapas de validação cruzada e validação externa.

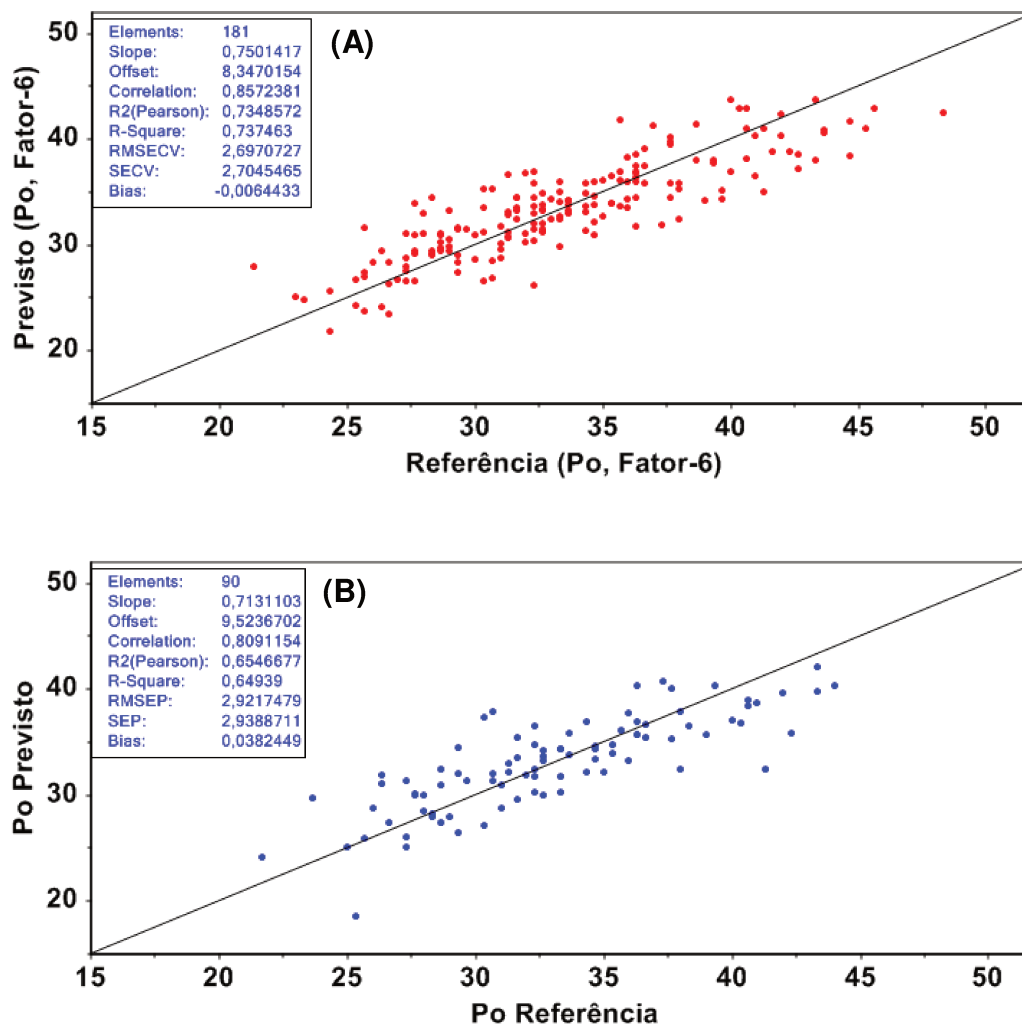


Figura 3.11. Comparação dos valores previstos para a P_o obtidos para o equipamento FT-NIR-Bomem (modelo SG2 + sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-6** indica o número de ótimo de fatores do modelo

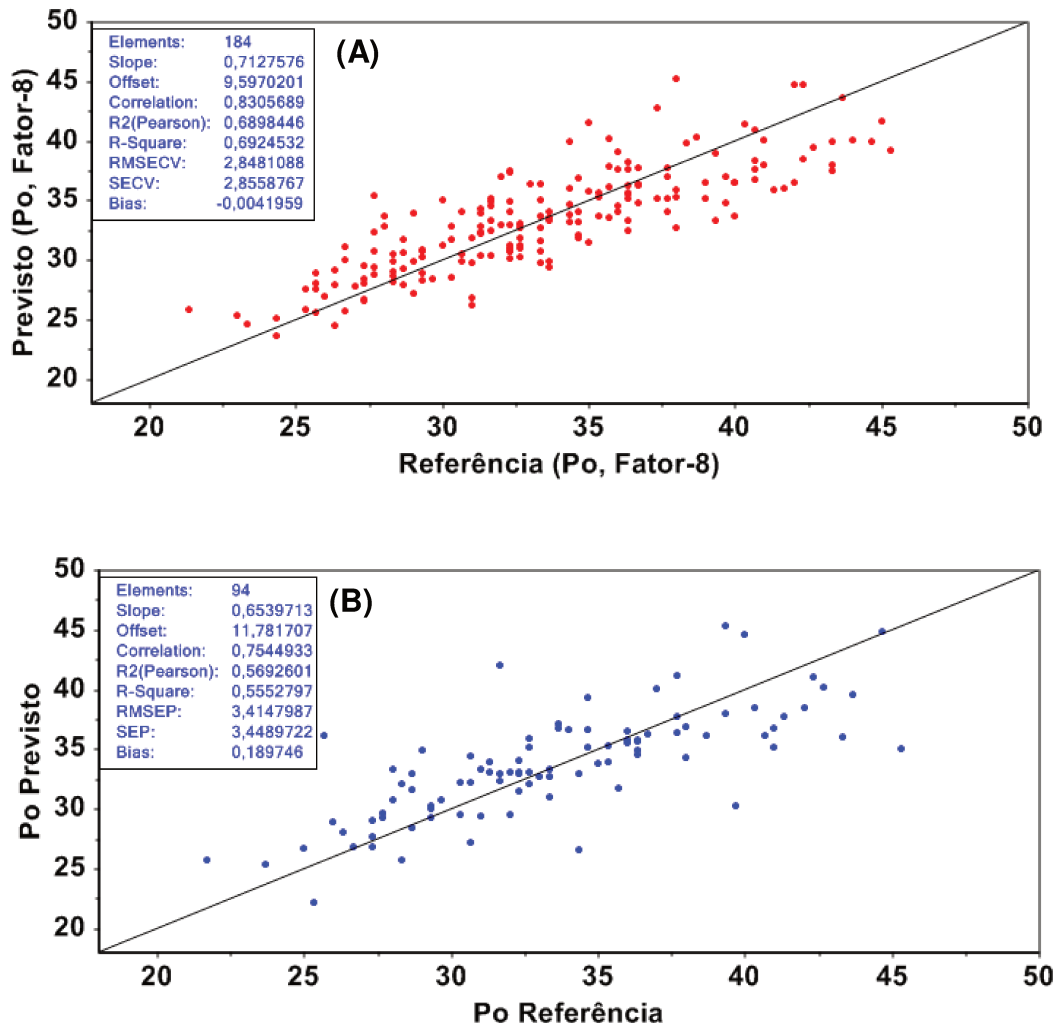


Figura 3.12. Comparação dos valores previstos para a Po obtidos para o equipamento FT-NIR-AIT (modelo MSC + sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-8** indica o número de ótimo de fatores do modelo

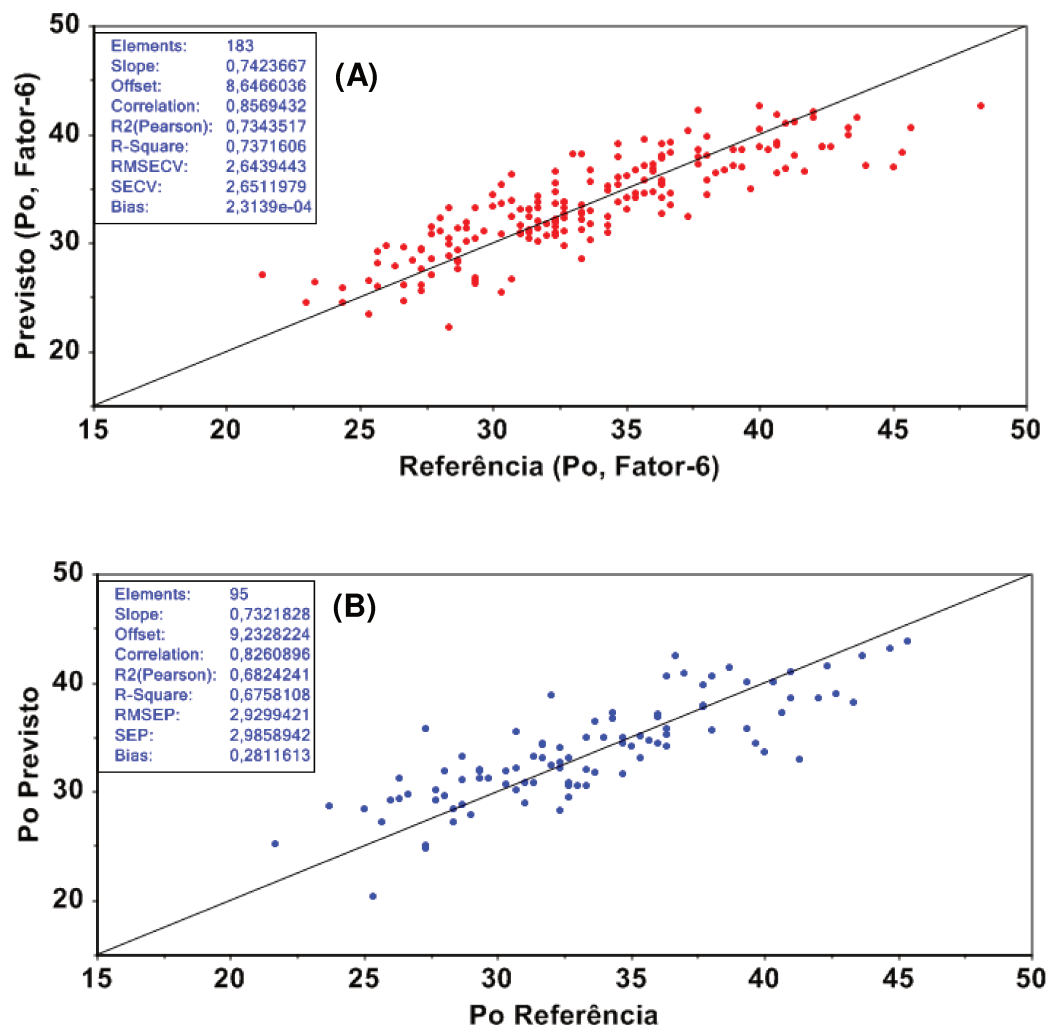


Figura 3.13. Comparação dos valores previstos para a Po obtidos para o equipamento HI-NIR (modelo SG2 + sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-6** indica o número de ótimo de fatores do modelo

3.4.2.2.3. Modelos PLS para Plasticidade P30

Os principais resultados para a modelagem da plasticidade P30 obtidos durante as etapas de calibração (VC) e validação (P) são mostrados nas Tabelas 3.8, 3.9 e 3.10. São apresentados os resultados para os modelos obtidos após cada pré-processamento, com e sem seleção de variáveis usando o método Jack-Knife (identificado nas tabelas como *sel. var.*).

Tabela 3.8. Parâmetros estatísticos dos modelos para P30 obtidos por FT-NIR-Bomem

Modelo	RMSE		r		R ²		bias		Fatores
	VC	P	VC	P	VC	P	VC	P	VC / P
MSC	2,7	3,0	0,779	0,727	0,609	0,528	0,0	0,1	10
MSC + sel.var.	2,7	3,0	0,795	0,738	0,635	0,545	0,0	0,0	8
SG2	2,7	3,1	0,787	0,708	0,621	0,499	0,0	-0,2	8
SG2 / sel.var.	2,7	3,0	0,790	0,745	0,627	0,552	0,0	-0,2	6

Tabela 3.9. Parâmetros estatísticos dos modelos para P30 obtidos por FT-NIR-AIT

Modelo	RMSE		r		R ²		bias		Fatores
	VC	P	VC	P	VC	P	VC	P	VC / P
MSC	3,2	3,7	0,692	0,570	0,483	0,313	0,0	-0,2	6
MSC + sel.var.	3,2	3,7	0,702	0,586	0,496	0,330	0,0	-0,2	6
SG2	3,2	3,6	0,696	0,602	0,485	0,351	0,0	0,0	5
SG2 + sel.var.	3,1	3,7	0,721	0,595	0,521	0,336	0,0	0,2	6

Tabela 3.10. Parâmetros estatísticos dos modelos para P30 obtidos por HI-NIR

Modelo	RMSE		r		R ²		bias		Fatores
	VC	P	VC	P	VC	P	VC	P	VC / P
MSC	3,0	3,2	0,725	0,713	0,528	0,500	0,0	0,4	8
MSC + sel.var.	2,9	3,0	0,764	0,760	0,586	0,570	0,0	0,3	8
SG2	2,9	3,3	0,753	0,705	0,571	0,473	0,0	0,6	6
SG2 + sel.var.	3,0	3,2	0,736	0,717	0,544	0,506	0,0	0,4	6

Assim como observado para a VM e Po, não houve diferença significativa entre os pré-processamentos testados e nem entre os modelos completos e os modelos com seleção de variáveis. Para a plasticidade P30, a seleção de variáveis possibilitou a obtenção de modelos com menor número de fatores apenas para o equipamento FT-NIR-Bomem. Entretanto, optou-se por utilizar nas etapas seguintes deste trabalho, os modelos com seleção de variáveis para os três equipamentos, uma vez que, como já mencionado, estes modelos são menos afetados por fontes de variações oriundas de ruídos. Para este parâmetro também, não foi detectada a presença de vieses significativos em nível de 95% de confiança.

Os modelos otimizados para HI-NIR (SG2 + sel.var.), FT-NIR-Bomem (SG2 + sel.var.) e FT-NIR-AIT (MSC + sel.var.) apresentaram valores de RMSEP e correlação de 3,2 / 0,717; 3,0 / 0,745 e 3,7 / 0,595, respectivamente. Estes resultados mostram que assim como para os outros parâmetros, a tomada de apenas uma medida por amostra utilizando o equipamento FT-NIR-AIT, proporciona resultados um pouco inferiores aos obtidos pelos outros dois equipamentos.

Um aspecto importante do ponto de vista da modelagem da plasticidade P30 está relacionado ao fato que os espectros NIR das amostras de borracha foram adquiridos sem que estas fossem submetidas ao processo de envelhecimento acelerado em estufa. Desta forma, através informações contidas nos espectros NIR e extraídas por meio da regressão multivariada por mínimos quadrados parciais, é possível prever o que irá acontecer com a borracha após o envelhecimento acelerado. Portanto, os resultados obtidos para a modelagem da plasticidade P30 se mostram promissores, uma vez que, além da diminuição no consumo de energia, a qual é gasta durante a etapa de envelhecimento acelerado em estufa, o uso da espectroscopia NIR associada à regressão por mínimos quadrados parciais possibilita a determinação da plasticidade P30 em um intervalo de tempo menor que o método de referência, sendo este um aspecto interessante do ponto de vista de determinações de rotina na indústria.

Nas Figuras 3.14 a 3.16 são apresentadas as comparações entre os valores de referência e os valores previstos pelos modelos otimizados para cada equipamento, obtidos durante as etapas de validação cruzada e validação externa.

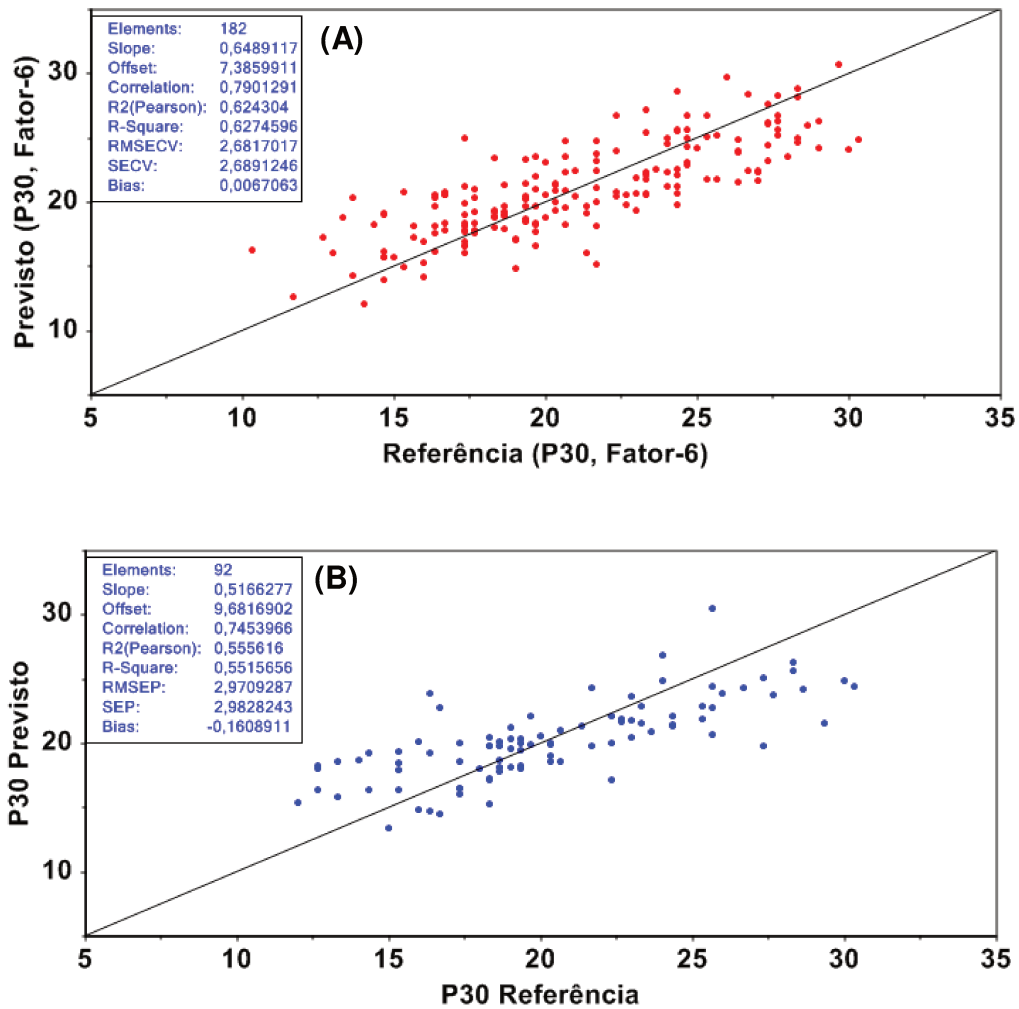


Figura 3.14. Comparação dos valores previstos para a P30 obtidos para o equipamento FT-NIR-Bomem (modelo SG2 + sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-6** indica o número de ótimo de fatores do modelo

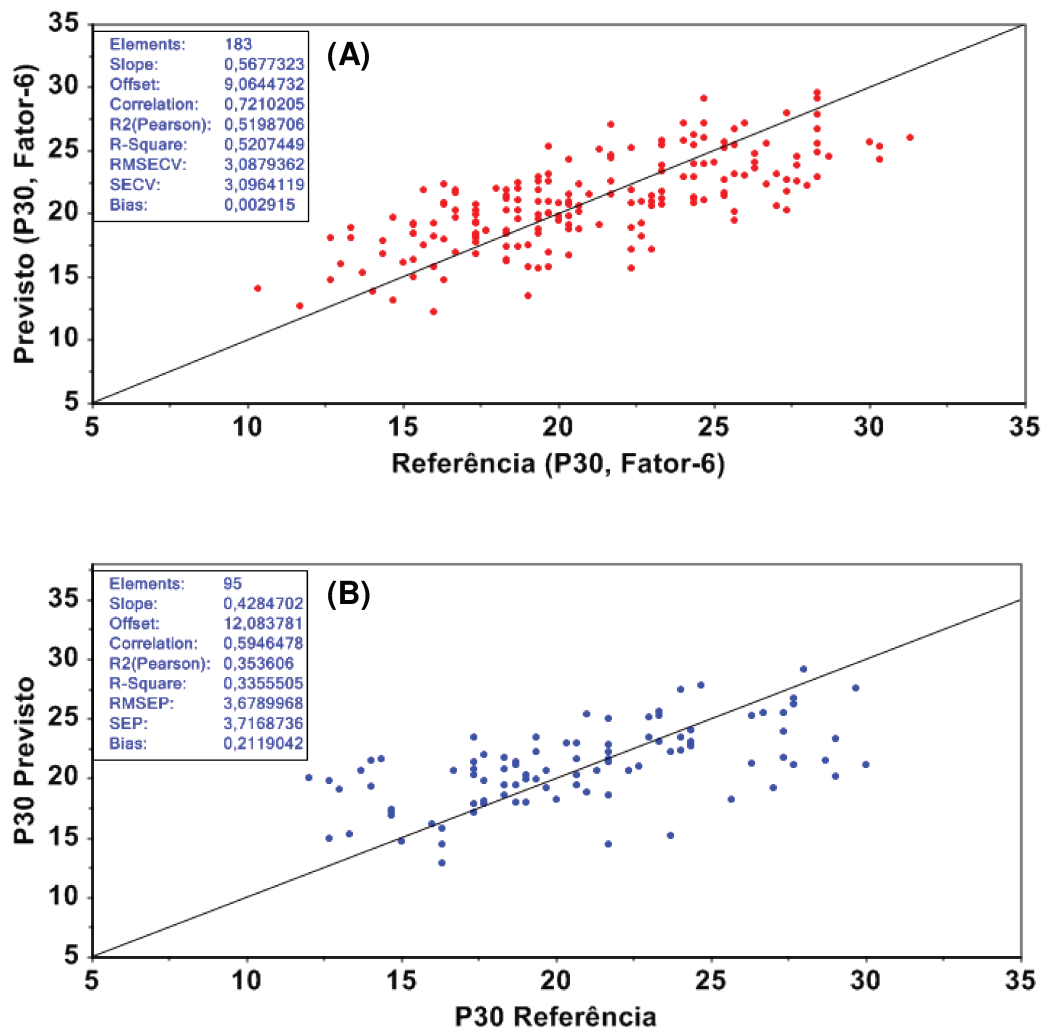


Figura 3.15. Comparação dos valores previstos para a P30 obtidos para o equipamento FT-NIR-AIT (modelo SG2 + sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-6** indica o número de ótimo de fatores do modelo

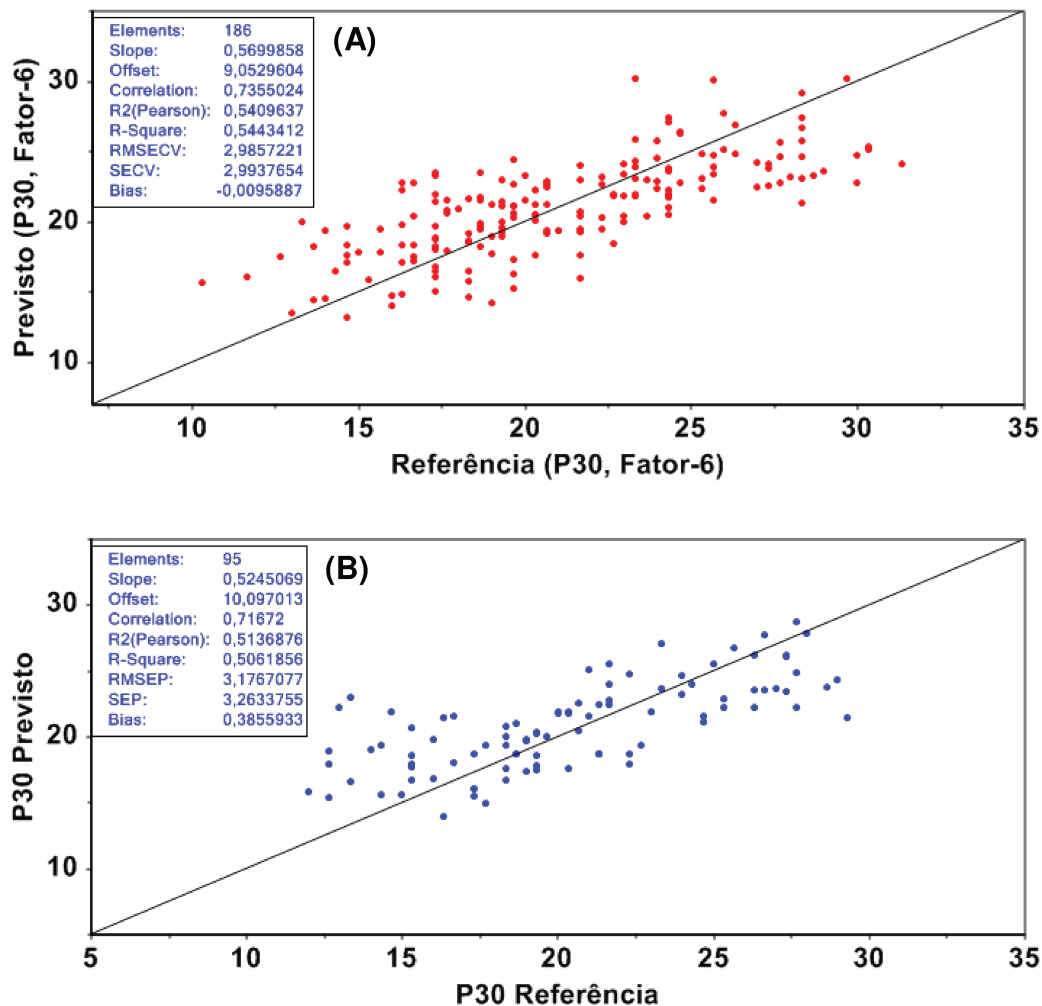


Figura 3.16. Comparação dos valores previstos para a P30 obtidos para o equipamento HI-NIR (modelo SG2 + sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação cruzada (A). Validação externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-6** indica o número de ótimo de fatores do modelo

3.4.2.2.4. Modelos PLS para Índice de Retenção de Plasticidade (PRI)

Os principais resultados para a modelagem do PRI obtidos durante as etapas de calibração (**VC**) e validação (**P**) são mostrados nas Tabelas 3.11, 3.12 e 3.13. São apresentados os resultados para os modelos obtidos após cada pré-processamento, com e sem seleção de variáveis usando o método Jack-Knife (identificado nas tabelas como **sel. var.**).

Tabela 3.11. Parâmetros estatísticos dos modelos para PRI obtidos por FT-NIR-Bomem

Modelo	RMSE		r		R ²		bias		Fatores
	VC	P	VC	P	VC	P	VC	P	VC / P
MSC	5,5	5,3	0,603	0,634	0,363	0,400	0,0	0,2	10
MSC + sel.var.	5,3	5,3	0,632	0,632	0,403	0,399	0,0	0,1	8
SG2	4,9	5,4	0,699	0,633	0,486	0,372	0,0	-0,2	10
SG2 + sel.var.	5,3	6,0	0,627	0,507	0,397	0,227	0,0	-0,2	8

Tabela 3.12. Parâmetros estatísticos dos modelos para PRI obtidos por FT-NIR-AIT

Modelo	RMSE		r		R ²		bias		Fatores
	VC	P	VC	P	VC	P	VC	P	VC / P
MSC	5,6	5,8	0,571	0,549	0,326	0,286	0,0	-0,8	6
MSC + sel.var.	5,5	5,9	0,588	0,538	0,348	0,271	0,0	-0,9	6
SG2	5,8	6,0	0,533	0,530	0,277	0,242	0,0	-0,6	5
SG2 + sel.var.	5,4	6,2	0,598	0,511	0,357	0,186	0,0	-0,4	5

Tabela 3.13. Parâmetros estatísticos dos modelos para PRI obtidos por HI-NIR

Modelo	RMSE		r		R ²		bias		Fatores
	VC	P	VC	P	VC	P	VC	P	VC / P
MSC	5,2	5,5	0,546	0,587	0,300	0,318	0,0	1,0	8
MSC + sel.var.	5,0	5,7	0,605	0,548	0,370	0,269	0,0	1,2	7
SG2	5,3	5,9	0,530	0,493	0,279	0,200	0,0	1,3	9
SG2 + sel.var.	5,1	6,0	0,563	0,472	0,320	0,193	0,0	0,8	7

Os resultados mostram que, assim como observado para VM, Po e P30, não há diferença significativa entre os modelos obtidos após os dois pré-processamentos testados. Além disso, o emprego da seleção de variáveis usando o método Jack-Knife, não foi observado melhoria significativa no desempenho dos modelos para ambos os pré-processamentos. Mas, assim como para viscosidade Mooney e plasticidade Po, pode-se observar que houve um ganho na simplicidade dos modelos após o emprego da seleção de variáveis. Para a modelagem do PRI nenhum modelo apresentou valor de bias significativo indicando que não há presença de erros sistemáticos nos modelos multivariados.

Comparando-se os resultados dos modelos otimizados para cada equipamento pode-se verificar que os valores de RMSEP não diferem significativamente, 5,3; 5,8 e 5,7 para o FT-NIR-Bomem, FT-NIR-AIT e Imagem Hiperespectral, respectivamente. No entanto, o modelo obtido por FT-NIR-Bomem apresentou maiores valores de coeficiente de correlação (r) e determinação (R^2), e menores valores de bias, para ambas, validação cruzada e validação externa.

De acordo com a norma ABNT NBR ISO 2930:2010 [65], a repetibilidade para a determinação do PRI é de 3,3 unidades. Em contrapartida, de acordo com a Norma ASTM D 3194 - 04 [20], a repetibilidade é de 6,9 unidades de PRI. Portanto, observa-se que mesmo para os métodos de referência, há uma divergência entre as estimativas dessa figura de mérito. Essa divergência pode estar relacionada às diferenças entre os conjuntos de amostras de borracha utilizadas para a estimativa da repetibilidade. Os valores de RMSEP dos modelos para PRI estão compreendidos entre os valores de repetibilidade para as duas normas supracitadas. Portanto, a espectroscopia no infravermelho próximo associada à regressão por mínimos quadrados parciais apresenta potencial para determinação do índice de retenção de plasticidade em borracha natural pré-vulcanizada. Outro aspecto relevante nesse contexto é a possibilidade de determinar o PRI utilizando apenas um espectro NIR da amostra de borracha, ou seja, pode ser determinado diretamente, sem a necessidade dos valores de Po e P30.

Nas Figuras 3.17 a 3.19 são apresentadas as comparações entre os valores de referência e os valores previstos pelos modelos otimizados para cada equipamento.

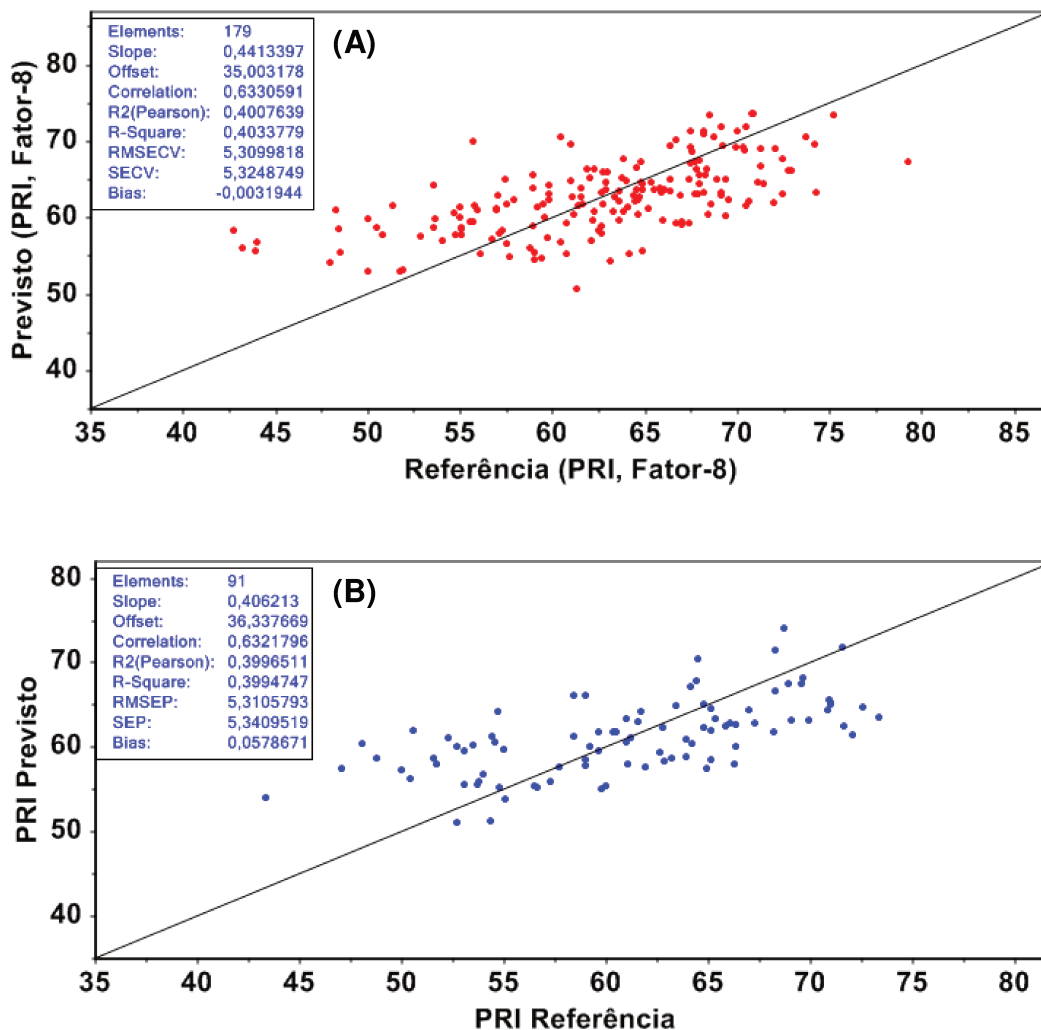


Figura 3.17. Comparação dos valores previstos para a PRI obtidos para o equipamento FT-NIR-Bomem (modelo MSC + sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação Cruzada (A). Validação Externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-8** indica o número de ótimo de fatores do modelo

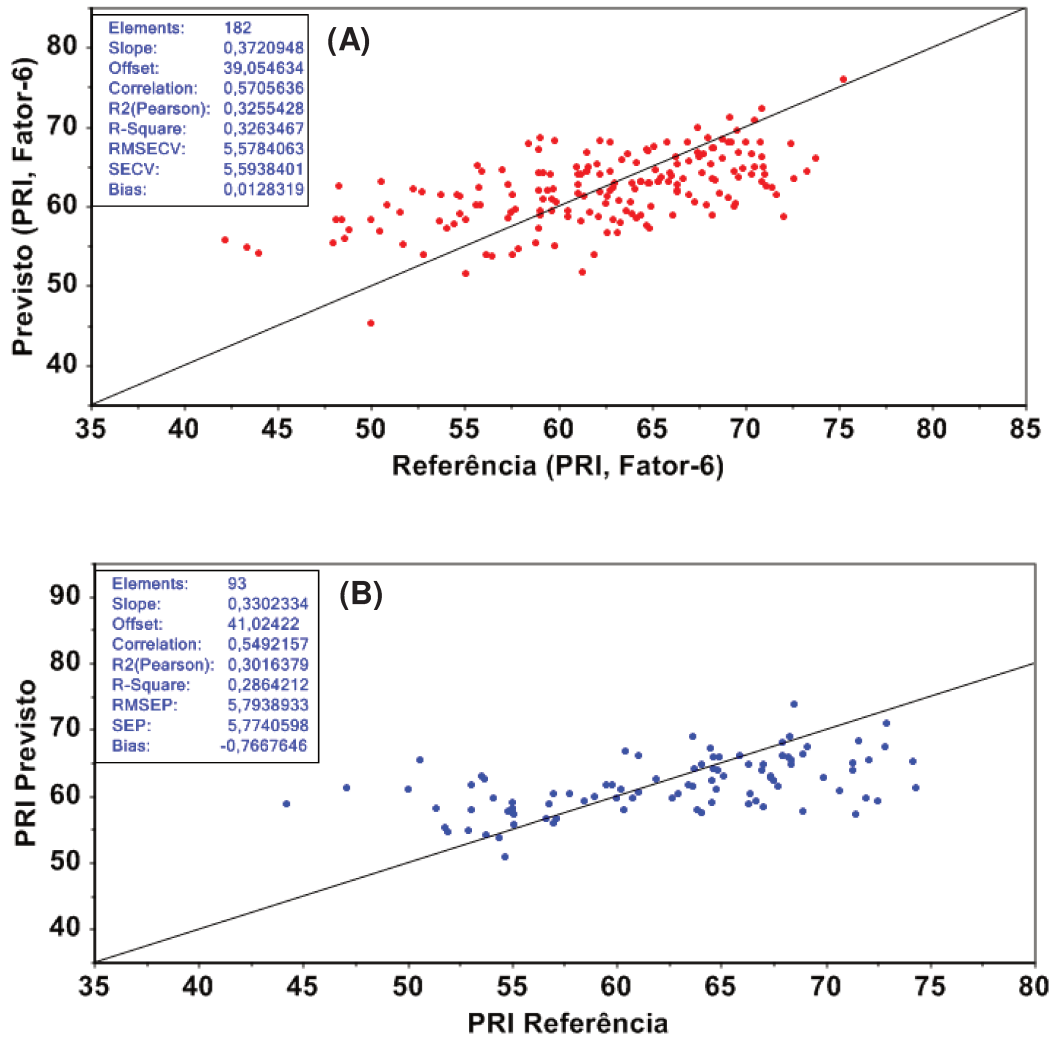


Figura 3.18. Comparação dos valores previstos para a PRI obtidos para o equipamento FT-NIR-AIT (modelo MSC) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação Cruzada (A). Validação Externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-6** indica o número de ótimo de fatores do modelo

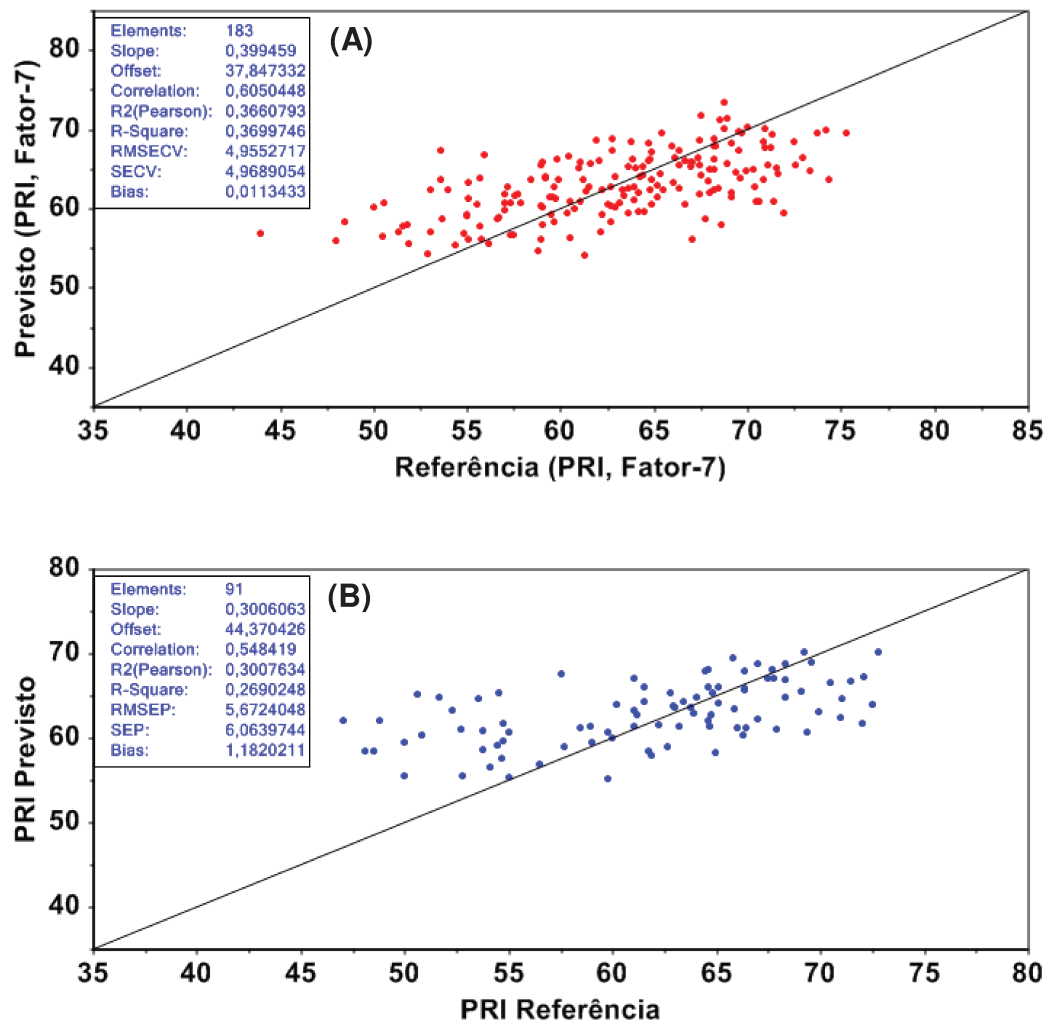


Figura 3.19. Comparação dos valores previstos para a PRI obtidos para o equipamento HI-NIR (modelo MSC + sel.var.) e os valores obtidos pelo método de referência. Validação Cruzada (A). Validação Externa (B). Na legenda dos eixos para validação cruzada, o termo **Fator-7** indica o número de ótimo de fatores do modelo

As comparações entre os valores estimados pelos modelos e os valores de referência para PRI durante as etapas de validação cruzada e validação externa, para os três instrumentos, evidencia uma tendência de desvios positivos para baixos valores de índice de retenção de plasticidade. Esse comportamento pode estar relacionado a duas diferentes razões: uma delas seria o pequeno número de amostras com baixos valores de PRI e outra está relacionada ao fato que o índice de

retenção de plasticidade é obtido a partir da razão entre P30 e Po apresentando, portanto, as incertezas das determinações destes dois parâmetros.

3.4.3. Precisão em Nível de Repetibilidade

A precisão de um método analítico pode ser determinada em diversos níveis, tais como: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade [55]. Neste trabalho foi determinada a repetibilidade na determinação dos valores dos quatro parâmetros através da espectroscopia no infravermelho próximo. Para tanto, foram utilizadas três amostras, com seis replicatas por amostra, o que possibilita o cálculo da estimativa do desvio padrão com cinco graus de liberdade. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.14.

A repetibilidade para a técnica de reflectância difusa convencional foi determinada apenas para equipamento FT-NIR-Bomem, uma vez que, há um aquecimento da amostra devido à alta intensidade da fonte de radiação do equipamento FT-NIR-AIT. Considerando que para a determinação da repetibilidade são necessárias seis medidas por amostra, o aquecimento poderia ocasionar alterações nas propriedades reológicas das amostras.

Os valores da estimativa do desvio padrão da repetibilidade para VM e PRI, obtidos para ambas as técnicas espectroscópicas estão de acordo como os valores de desvio padrão dos métodos de referência que são de $\pm 1,2$ e $\pm 2,4$, respectivamente [19,20]. Esses valores são determinados principalmente pela heterogeneidade característica da borracha natural. Deve-se ressaltar que, a repetibilidade para os métodos de referência é obtida multiplicando-se o valor da estimativa do desvio padrão pelo fator 2,83, o que fornece uma estimativa da repetibilidade em nível de 95% de confiança.

Portanto, os resultados indicam que as determinações da viscosidade Mooney e do índice de retenção de plasticidade podem ser realizadas através dos modelos PLS com precisão em nível de repetibilidade equivalente à alcançada pelos métodos

de referência estabelecidos de acordo com as normas ASTM D1646 - 07 e D3194 - 04, respectivamente.

Tabela 3.14. Valores médios previstos para VM, Po, P30 e PRI e suas respectivas estimativas do desvio padrão (n = 6) para a técnica de imagem (HI-NIR) e reflectância difusa convencional (FT-NIR-Bomem)

	HI-NIR			FT-NIR		
	Amostra	Valor Médio	Desvio padrão	Amostra	Valor Médio	Desvio padrão
VM	1	68,1	±1,8	13	57,3	±1,0
	2	83,4	±1,1	14	68,8	±1,8
	3	90,9	±1,2	15	87,4	±1,9
Po	4	28,3	±0,7	16	21,3	±0,5
	5	35,3	±1,0	17	29,7	±1,4
	6	39,7	±1,0	18	40,7	±1,1
P30	7	18,7	±1,1	19	10,3	±0,7
	8	20,3	±1,3	20	15,3	±1,1
	9	27,0	±0,7	21	20,7	±0,8
PRI	10	62,9	±1,0	22	48,4	±2,1
	11	68,6	±1,9	23	51,7	±2,0
	12	73,9	±1,5	24	54,5	±2,7

No que diz respeito às técnicas, pode-se observar que não há diferença significativa entre os valores das estimativas do desvio padrão para os quatro parâmetros. Estes resultados, juntamente com a boa exatidão obtida durante as etapas de validação externa dos modelos PLS, indicam que ambas as formas de medida possibilitam a determinação da viscosidade e da plasticidade em borracha natural pré-vulcanizada com uma boa exatidão e precisão.

3.4.4. Efeito da Presença de Impurezas

3.4.4.1. Espectroscopia de Imagem (IH-NIR)

Nessa etapa, duas diferentes impurezas (pequenos pedaços de folha e casca de árvore) foram colocadas propositalmente sobre a superfície das amostras de borracha. Estas foram escolhidas devido ao fato de serem impurezas que podem ocorrer naturalmente no látex e conseqüentemente na borracha natural. Na Tabela 3.15 são apresentados os resultados do estudo sobre o efeito da presença de impurezas na determinação da viscosidade Mooney e plasticidade Wallace através da técnica de imagem hiperespectral.

Tabela 3.15. Valores de VM, Po, P30 e PRI para amostras de borracha com e sem a presença de impureza. Resultados HI-NIR

Impureza	Parâmetro Reológico	Sem impureza			Com impureza			Diferença média absoluta
		1	2	3	1	2	3	
Folha	MV	64,8	62,4	77,6	67,2	64,0	74,1	2,5
	Po	27,7	28,1	36,5	31,6	30,3	37,5	2,4
	P30	18,5	20,9	20,7	16,4	17,0	19,0	2,6
	PRI (%)	54,9	59,9	53,5	55,2	54,7	51,5	2,5
Casca	MV	64,8	62,4	77,6	66,6	67,8	76,9	2,6
	Po	27,7	28,1	36,5	32,8	32,8	39,9	4,4
	P30	18,5	20,9	20,7	17,2	17,2	17,7	2,7
	PRI (%)	54,9	59,9	53,5	68,4	68,3	63,5	10,6

A concordância entre os valores dos parâmetros determinados com e sem a presença de impurezas foi estimada através da diferença média absoluta (DMA). O cálculo da DMA é feito da seguinte forma: 1º) Para cada amostra (1, 2 e 3) tem-se o

valor de cada parâmetro determinado com e sem a presença da impureza; 2º) Calcula-se o módulo da diferença entre o valor do parâmetro determinado com e sem a presença da impureza para cada amostra; 3º) Calcula-se o valor médio desta diferença para as três amostras obtendo então o valor de DMA.

Os resultados mostram que os valores previstos para os quatro parâmetros reológicos na presença de impurezas com as dimensões estudadas não difere significativamente dos valores sem a presença de impurezas. Portanto, para a técnica de Imagem Hiperespectral, a presença de pequenas impurezas nas amostras de borracha não afeta significativamente o espectro médio, conseqüentemente os valores previstos não apresentam erros significativos. Esta observação demonstra o potencial da técnica de imagem para obtenção de modelos robustos para predição, mesmo na presença de contaminantes.

Outro fator positivo da técnica de imagem é a possibilidade de identificação de qualquer anomalia resultante da presença de possíveis contaminantes nas amostras. Isso pode ser feito devido ao fato de que para a técnica de imagem, cada pixel é considerado como uma amostra independente. Desta forma, pode-se construir um modelo PCA e por meio dos gráficos de distribuição dos valores de scores e contorno 2D (mapa de scores), é possível identificar de forma fácil e rápida a região que contém o contaminante. Para o caso do software Evince, utilizado neste trabalho, a eliminação matemática da região com impurezas pode ser facilmente realizada, caso necessário. Uma possível situação em que procedimento se mostra necessário é quando a impureza apresenta dimensões nas quais o espectro médio para amostra passe a ser afetado significativamente pela presença da mesma.

Na Tabela 3.16 são apresentados os resultados, para a técnica de imagem, da comparação entre a determinação da VM, Po, P30 e PRI sem a presença da impureza e após a eliminação matemática da mesma.

Tabela 3.16. Valores de VM, Po, P30 e PRI para amostras de borracha sem a presença de impureza e após a eliminação matemática da porção referente à impureza. Resultados HI-NIR

Impureza	Parâmetro Reológico	Sem impureza			Após eliminação matemática da impureza			Diferença média absoluta
		1	2	3	1	2	3	
Folha	MV	64,8	62,4	77,6	68,1	64,7	73,5	3,2
	Po	27,7	28,1	36,5	30,7	29,3	35,4	1,8
	P30	18,5	20,9	20,7	18,7	19,4	20,6	0,6
	PRI (%)	54,9	59,9	53,5	58,9	58,0	53,8	2,1
Casca	MV	64,8	62,4	77,6	66,1	64,7	75,0	2,1
	Po	27,7	28,1	36,5	30,5	30,7	37,6	2,2
	P30	18,5	20,9	20,7	16,7	17,4	18,1	2,6
	PRI (%)	54,9	59,9	53,5	61,9	65,0	59,3	6,0

Pode-se verificar que após a eliminação matemática da porção referente à impureza há uma tendência de diminuição nos valores da diferença média absoluta quando comparado à determinação na presença da impureza (Tabela 3.15).

Na Figura 3.20 são apresentados os mapas de distribuição de scores (PC1 vs PC2) e seus respectivos histogramas para uma amostra de borracha com a presença de impureza (Figura 3.20 A e B) e após eliminação da região referente à mesma (Figura 3.20 C e D).

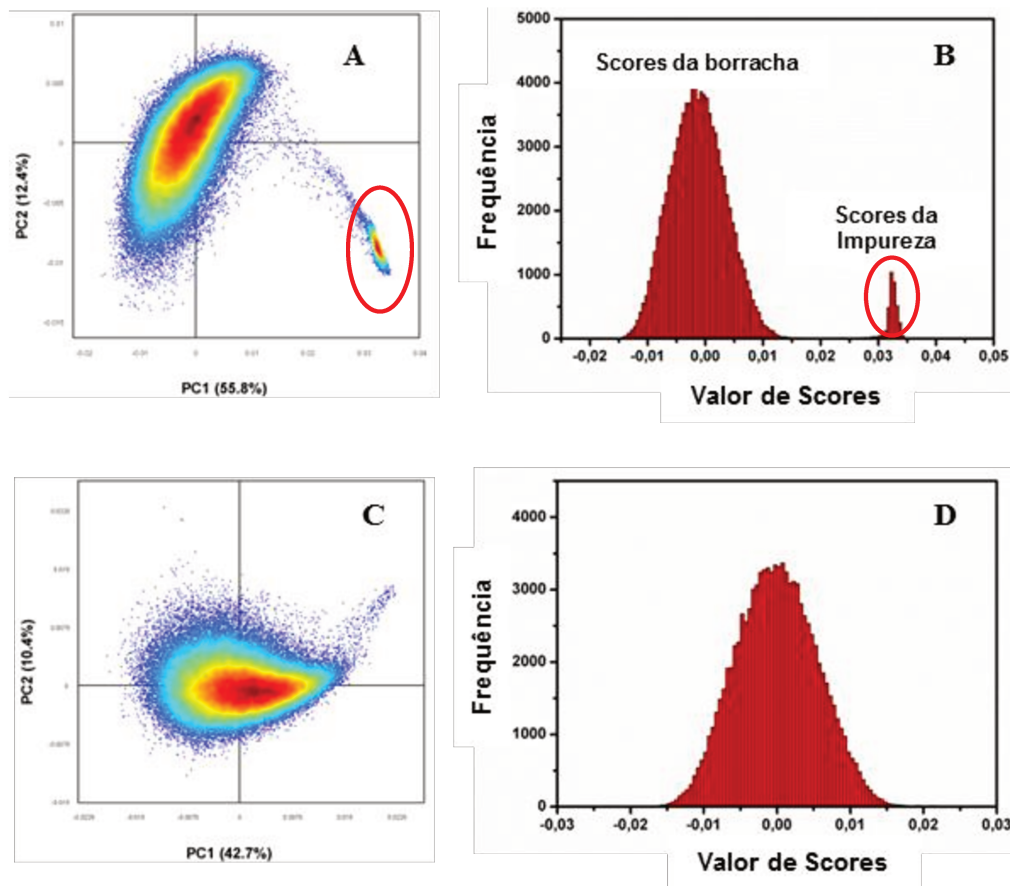


Figura 3.20. Mapas de distribuição dos valores de scores e seus respectivos histogramas. Na presença da impureza (A) e (B). Após eliminação da região correspondente à impureza (C) e (D)

Pode-se verificar através da Figura 3.20 A e B que há uma clara separação, através da análise por componentes principais, entre a região da imagem referente à borracha natural e a região referente ao contaminante (região circulado em vermelho). Selecionando a região destacada na figura acima, pode-se então eliminá-la matematicamente, restando apenas a região de interesse para fins de previsão dos parâmetros reológicos. O resultado desse procedimento pode ser visualizado na Figura 3.21, onde são apresentados os contornos 2D para as duas primeiras componentes principais, na presença e após eliminação da região correspondente ao contaminante. Os mapas de contorno 2D são obtidos através dos valores de scores para cada pixel. Desta forma é possível reconstruir a imagem por meio dos respectivos valores de scores.

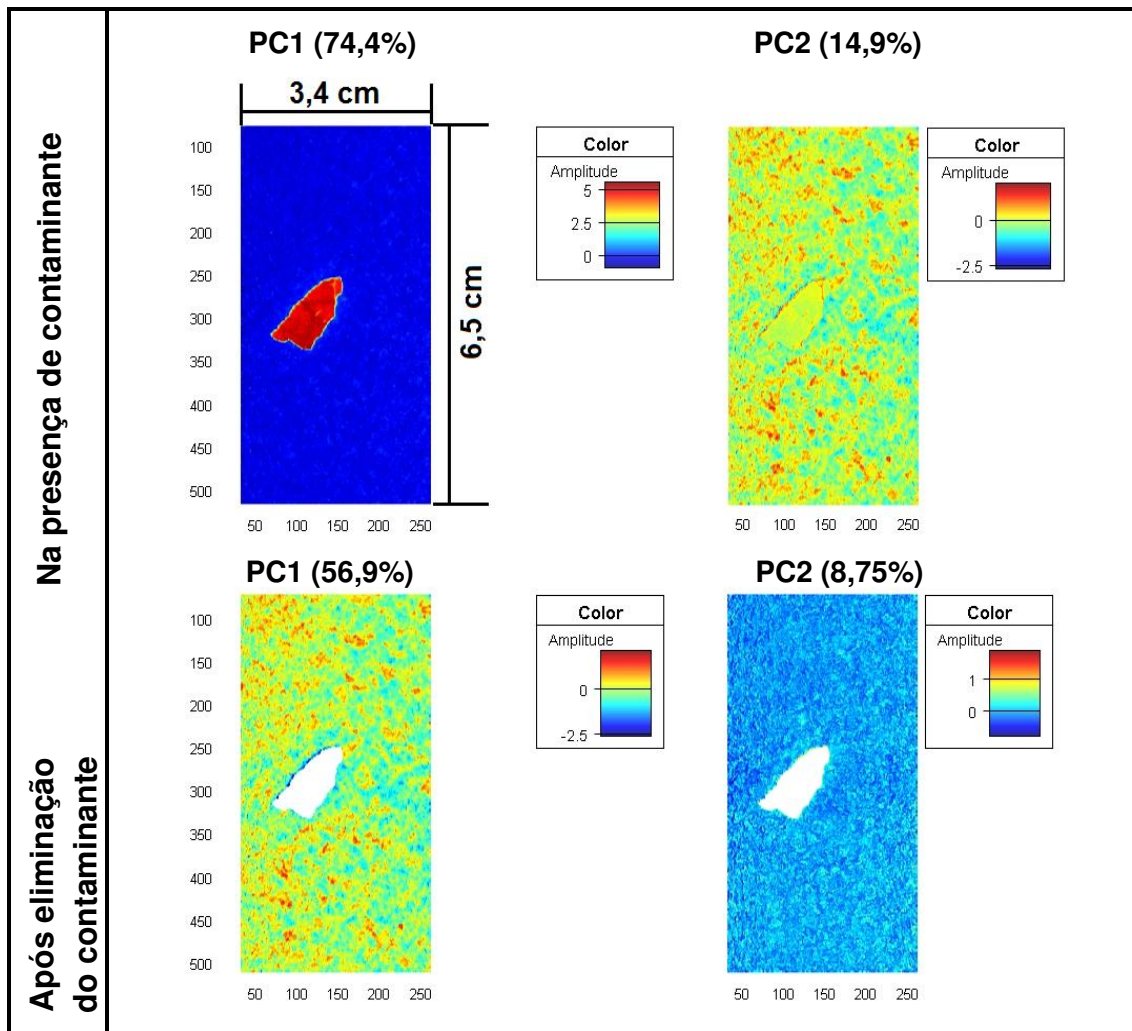


Figura 3.21. Mapa de scores para as duas primeiras componentes da PCA de uma amostra na presença do contaminante e após eliminação matemática do mesmo.

As imagens apresentadas na Figura 3.21 são compostas por aproximadamente 100.000 pixels ($\sim 22,5 \text{ cm}^2$), ao passo que a área referente ao contaminante tem aproximadamente $0,7 \text{ cm}^2$ (3.000 pixels). Deve-se ressaltar que a alternativa apresentada acima é possível apenas através do uso da técnica de imagem, uma vez que, medidas de reflectância difusa convencionais geram um espectro representativo da região exposta à medida como um todo. Portanto, a presença de um contaminante na amostra pode até ser identificada através de alterações espectrais, mas não poderá ser separada da informação espectral referente apenas à amostra.

Tendo em vista a possível presença de pequenas impurezas nas amostras, os resultados evidenciam que a técnica de Imagem Hiperespectral se mostra robusta para previsão de viscosidade e plasticidade em amostras de borracha natural pré-vulcanizada.

3.4.4.2. Reflectância Difusa Convencional (FT-NIR-AIT)

Na Tabela 3.17 são apresentados os resultados do estudo sobre o efeito da presença de contaminantes na previsão da viscosidade Mooney e plasticidade Wallace através da técnica de reflectância difusa convencional, utilizando o equipamento FT-NIR-AIT.

Devido à impossibilidade de eliminação das informações espectrais referentes aos contaminantes, não são apresentados os valores dos parâmetros reológicos após eliminação matemática das impurezas.

Tabela 3.17. Valores de VM, Po, P30 e PRI para amostras de borracha com e sem a presença de impureza. Resultados FT-NIR-AIT

Impureza	Parâmetro Reológico	Sem impureza			Com impureza			Diferença média absoluta
		1	2	3	1	2	3	
Folha	MV	70,2	66,3	82,1	47,1	59,8	65,4	15,4
	Po	27,8	28,4	37,2	14,9	21,0	25,1	10,8
	P30	22,8	23,3	26,9	33,9	22,9	36,2	6,9
	PRI (%)	68,2	71,7	69,4	29,9	53,2	31,2	30,9
Casca	MV	70,2	66,3	82,1	31,4	30,8	43,5	37,6
	Po	27,8	28,4	37,2	4,6	8,0	17,7	21,0
	P30	22,8	23,3	26,9	37,6	40,7	35,2	13,5
	PRI (%)	68,2	71,7	69,4	42,1	51,0	45,6	22,8

Ao contrário do observado para a técnica de imagem, a presença de impurezas afeta de forma significativa a predição da viscosidade e da plasticidade quando se usa o equipamento FT-NIR-AIT, que resulta em uma baixa exatidão dos valores previstos nessas condições. Esta observação pode ser verificada através da diferença média entre os valores previstos com e sem a presença de impurezas, nos quais, para os quatro parâmetros, as diferenças entre esses valores são muito maiores que os valores de RMSEP dos modelos otimizados para cada parâmetro.

3.4.4.3. Reflectância Difusa Convencional (FT-NIR-Bomem)

Na Tabela 3.18 são apresentados os resultados do estudo sobre o efeito da presença de contaminantes na previsão da viscosidade Mooney e da plasticidade Wallace através da técnica de reflectância difusa convencional, utilizando o equipamento FT-NIR-Bomem.

Tabela 3.18. Valores de VM, Po, P30 e PRI para amostras de borracha com e sem a presença de impureza. Resultados FT-NIR-Bomem

Impureza	Parâmetro Reológico	Sem impureza			Com impureza			Diferença média absoluta
		1	2	3	1	2	3	
Folha	MV	65,1	66,4	77,1	10,8	18,4	25,4	51,3
	Po	24,8	25,7	31,9	19,5	22,2	24,8	5,3
	P30	17,0	21,3	20,3	-14,4	-5,4	-8,8	29,1
	PRI (%)	60,5	71,0	60,6	-15,2	-3,0	-4,6	71,6
Casca	MV	65,1	66,4	77,1	21,7	24,3	31,7	43,6
	Po	24,8	25,7	31,9	15,6	26,0	21,3	6,7
	P30	17,0	21,3	20,3	-3,4	-4,4	-0,3	22,2
	PRI (%)	60,5	71,0	60,6	24,9	17,1	25,7	41,5

Assim como observado para o equipamento FT-NIR-AIT, a presença de contaminantes pode conduzir a grandes erros na determinação dos parâmetros reológicos em estudo. Deve-se ressaltar que os valores previstos para o equipamento FT-NIR-Bomem apresentam erros maiores que os obtidos pelo equipamento FT-NIR-AIT. Em alguns casos extremos, os valores previstos para P30 e PRI apresentaram valores negativos, sendo que estes não apresentam significado físico.

Os maiores valores de erros obtidos para o equipamento Bomem na presença de impurezas, podem estar relacionados à forma de aquisição espectral. Neste equipamento são obtidos seis espectros por amostra, no qual cada espectro representa uma área de aproximadamente $0,9 \text{ cm}^2$. A média destes seis espectros é então utilizada para representar a amostra. Desta forma, um espectro obtido em uma região com a presença de uma impureza da ordem de grandeza das utilizadas neste estudo ($\sim 0,6 \text{ cm}^2$), gera um espectro altamente influenciado pela presença do contaminante. Este por sua vez, faz com que o espectro médio da amostra não seja representativo, conduzindo a altos erros de previsão. Já para o equipamento FT-NIR-AIT, é obtido apenas um espectro por amostra, referente à uma área de aproximadamente 10 cm^2 . Desta forma, o espectro para cada amostra sofre menor influência do contaminante, quando comparado ao obtido pelo instrumento Bomem.

Deve-se ressaltar que para o instrumento FT-NIR-Bomem poderia ser feito uma análise estatística através de um modelo PCA, por exemplo, e identificar entre os seis espectros para cada amostra aquele afetado pela presença da impureza. Entretanto, esta hipótese só é válida em situações nas quais a impureza encontra-se localizada, pois caso contrário (impureza uniformemente distribuída na amostra) todos os espectros estariam igualmente afetados pela mesma, impossibilitando a identificação da impureza e eliminação matemática da mesma.

3.4.5. Coeficientes de Regressão e as Informações Químicas

Interpretar um modelo de calibração multivariada é de fundamental importância, pois permite que o usuário possa checar periodicamente o desempenho

do modelo e identificar as causas de uma possível queda no desempenho do mesmo, ao longo do tempo. Adicionalmente, o modelo aumenta sua credibilidade, pois a interpretação bem sucedida permite determinar as causas da correlação observada. Uma das formas de se fazer isso é através da análise dos coeficientes de regressão para cada variável original. Através dos coeficientes é possível identificar quais variáveis tem maior relevância para estabelecer a correlação entre as variáveis dependentes (vetor \mathbf{y}) e independentes (matriz \mathbf{X}). Outra informação que pode ser extraída dos coeficientes é a relação entre os seus sinais e a informação química presente nos espectros NIR. Deve-se salientar que esta interpretação só é feita de forma simples quando a matriz de espectros \mathbf{X} encontra-se em sua escala original, como é caso das matrizes espectrais sem nenhum pré-processamento ou após aplicação da correção por MSC.

No caso da borracha natural, os principais parâmetros estão relacionados tanto à sua composição química quanto à massa molar média do polímero poli(cis-1,4-isopreno) que é o principal constituinte da borracha natural [11].

Nas Figuras 3.22 a 3.25 são apresentados os coeficientes de regressão para os modelos PLS para viscosidade Mooney e plasticidade Wallace (P_0 , P_{30} e P_{RI}).

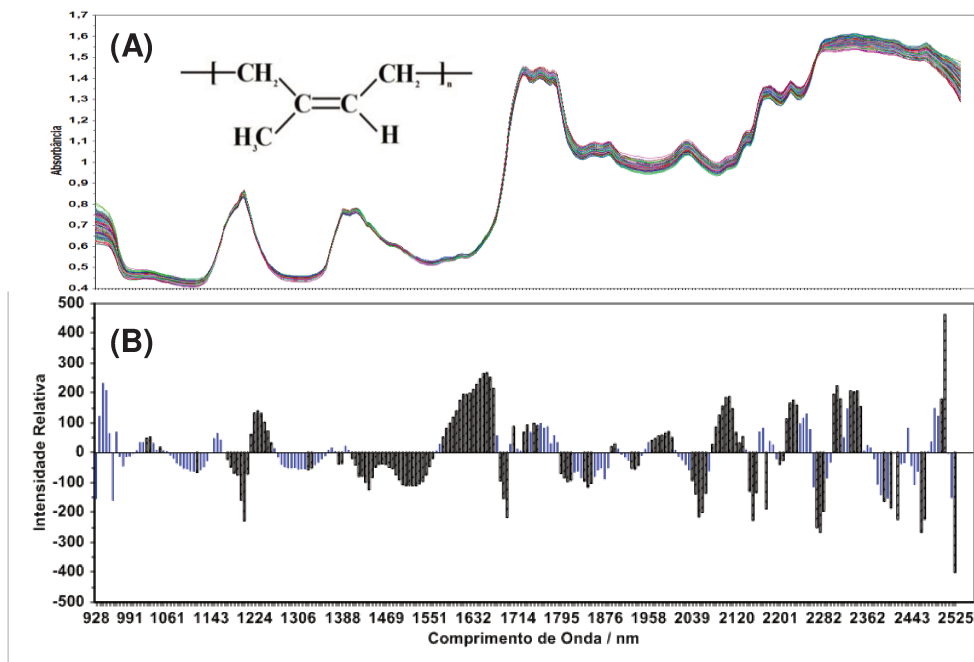


Figura 3.22. Espectros das amostras do conjunto de calibração obtidos após o pré-processamento por MSC (A). Coeficientes de regressão do modelo PLS (9 fatores) obtidos por HI-NIR para VM (B). Os coeficientes significativos estão marcados em preto

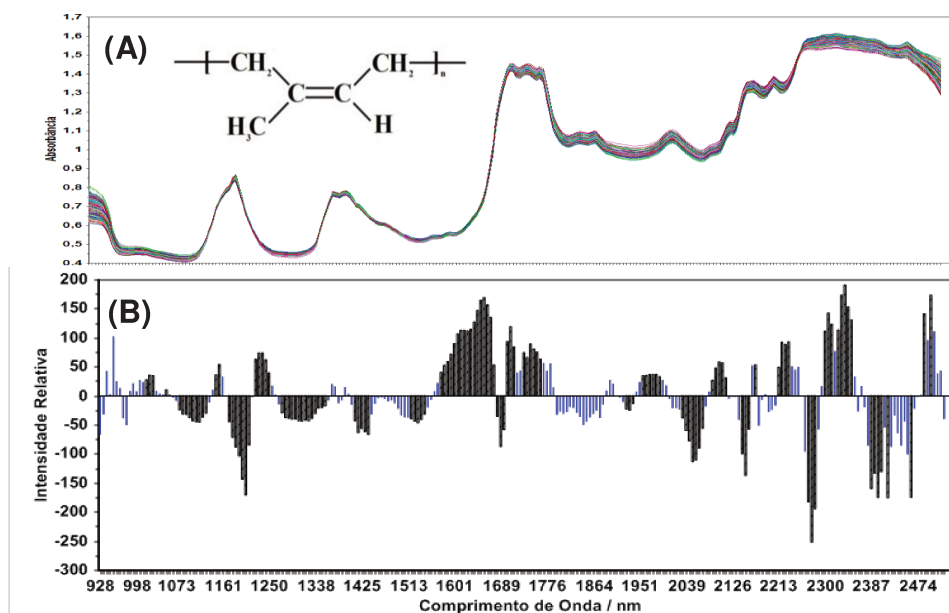


Figura 3.23. Espectros das amostras do conjunto de calibração obtidos após o pré-processamento por MSC (A). Coeficientes de regressão do modelo PLS (10 fatores) obtidos por HI-NIR para Po (B). Os coeficientes significativos estão marcados em preto

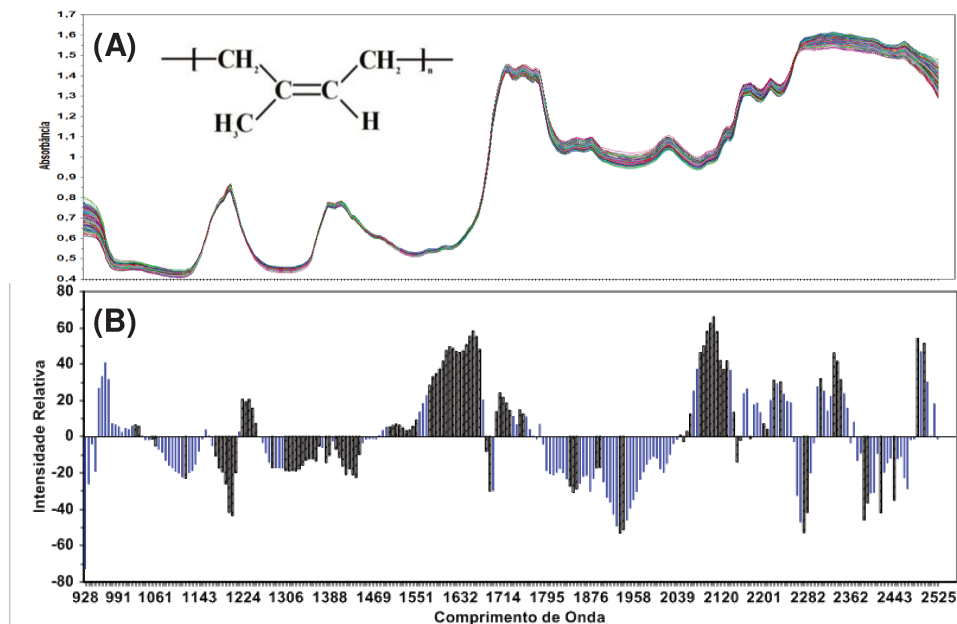


Figura 3.24. Espectros das amostras do conjunto de calibração obtidos após o pré-processamento por MSC (A). Coeficientes de regressão do modelo PLS (10 fatores) obtidos por HI-NIR para P30 (B). Os coeficientes significativos estão marcados em preto

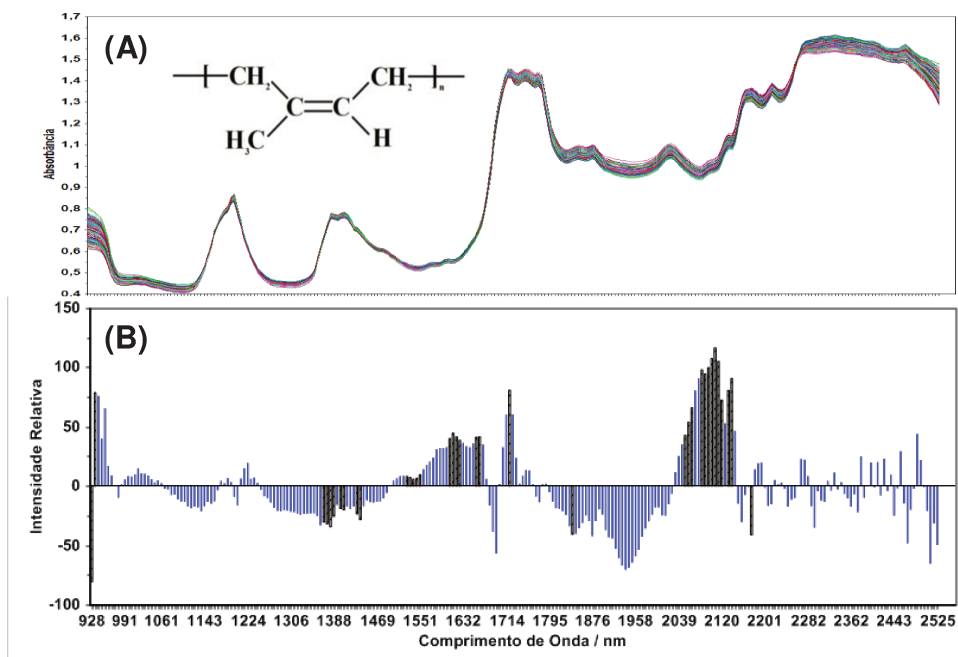


Figura 3.25. Espectros das amostras do conjunto de calibração obtidos após o pré-processamento por MSC (A). Coeficientes de regressão do modelo PLS (8 fatores) obtidos por HI-NIR para PRI (B). Os coeficientes significativos estão marcados em preto

Foram apresentados os resultados obtidos apenas para a técnica de imagem, uma vez que os resultados para reflectância difusa convencional apresentam comportamento semelhante. Devido à maior facilidade de interpretação dos modelos PLS, como já discutido anteriormente, foram apresentados os coeficientes referentes ao modelo obtido após o pré-processamento dos dados por MSC.

Como pode ser visto na Figura 3.22, a região espectral compreendida entre 1350 e 1680 nm se mostra como uma das mais importantes na modelagem da viscosidade Mooney (coeficientes de regressão marcados em preto). Os coeficientes de regressão de 1350 a 1550 nm apresentam valores negativos, indicando que um aumento na absorbância nesta região corresponde a uma diminuição nos valores de viscosidade Mooney. Esta observação pode ser explicada tendo em vista que nessa região predomina a absorção de grupos $-CH_3$ (2ª região de combinação) [66], e um aumento na quantidade desses grupos terminais reflete em uma menor massa molar da cadeia polimérica, e, conseqüentemente, um menor valor de viscosidade Mooney. Outro resultado que vem a corroborar esta conclusão são os coeficientes negativos, com alta intensidade relativa, presentes de 2273 a 2286 nm. Esta região corresponde a uma forte banda de combinação (estiramento + deformação angular) para grupos metil. Já os coeficientes de regressão de 1550 a 1680 nm apresentam valores positivos, indicando que um aumento na absorbância nesta região corresponde a um aumento na viscosidade. Sendo esta região predominantemente dominada pela absorção de grupos $-CH$ e $-CH_2$ (2ª região de combinação) [66]. O maior número destes grupamentos reflete uma maior massa molar da cadeia polimérica e conseqüentemente um aumento na viscosidade.

A região entre 2000 e 2500 nm é de difícil interpretação, pois compreende uma região de combinações. Entretanto, algumas regiões neste intervalo podem revelar informações importantes a respeito da estrutura e composição química de diversos compostos. Por exemplo, região de 2050 a 2180 nm é rica em bandas de combinação de grupos $-NH$ de amida. A borracha natural apresenta em sua composição proteínas e resíduos aminoácidos. Estas substâncias possibilitam a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, o que leva a um

aumento da viscosidade. Esse efeito, previsto na literatura [5], pode ser associado aos valores positivos dos coeficientes de regressão na região de 2074 a 2130 nm.

Como pode ser visto na Figura 3.23, as regiões espectrais que se mostraram significativas para a modelagem da plasticidade Po são em sua maioria as mesmas utilizadas para a modelagem da viscosidade Mooney. Desta forma, uma interpretação semelhante à apresentada para viscosidade Mooney pode ser aplicada aos coeficientes de regressão obtidos para a modelagem da plasticidade Po. Esta conclusão está de acordo com o previsto na literatura, onde é relatada uma alta correlação entre esses dois parâmetros [50]. Tal correlação se deve ao fato de que ambos os parâmetros estão relacionados ao tamanho médio da cadeia polimérica do poliisopreno.

O PRI é uma propriedade largamente utilizada pela indústria para avaliação da estabilidade da borracha natural sob condições controladas de temperatura e/ou oxidação. Altos valores de PRI, indicam boa resistência ao aquecimento, e conseqüentemente, à degradação termo-oxidativa [5,6]. Na literatura é relatada uma correlação positiva entre o teor de nitrogênio e o PRI [5]. Este comportamento pode ser explicado devido à presença de substâncias antioxidantes, tais como, aminofosfolipídios, amins e os primeiros termos da série alifática dos aminoácidos, que aumentam a resistência da borracha à oxidação térmica.

Como mostrado na Figura 3.25, os coeficientes que apresentaram maior significância para modelagem do PRI estão situados entre 2050 e 2150 nm. Nesta região aparecem as bandas de combinação de grupos –OH e –NH [66], que por sua vez estão presentes nas principais substâncias antioxidantes existentes na borracha. Portanto, os valores positivos dos coeficientes de regressão na região mencionada, indicam que um aumento na absorbância corresponde a um aumento nos valores de PRI. Esta observação está de acordo com tendência do aumento do PRI com a presença de maiores concentrações de antioxidantes.

Através da análise da Figura 3.24, pode-se verificar que as principais regiões espectrais para modelagem da plasticidade P30 estão situadas entre 1350 a 1680 nm - assim como observado para o PRI - e entre 2050 e 2150 nm - semelhante ao verificado para Po. Estes resultados estão de acordo com o esperado, pois a

plasticidade P30 reflete tanto o tamanho médio da cadeia polimérica, quanto a resistência da borracha à degradação termo-oxidativa.

3.4.7. Influência do Tempo de Estocagem

Sabe-se que a borracha natural pré-vulcanizada passa por um processo de envelhecimento quando armazenada. Durante este processo ocorrem mudanças na estrutura química da borracha e conseqüentemente observam-se alterações nos valores de viscosidade e plasticidade ao longo do tempo [60]. Este comportamento foi observado no decorrer do desenvolvimento deste trabalho, como pode ser visto no Tópico 2.3.4.

Tendo em vista este aspecto, foi feito um estudo visando avaliar o efeito do tempo de estocagem da borracha natural pré-vulcanizada sobre a predição dos valores de viscosidade e plasticidade. Para tanto, um conjunto de 30 amostras de borracha natural foi monitorado por um período de 32 dias. As amostras ficaram armazenadas individualmente em pequenos sacos plásticos abertos e os mesmos ficaram em contato com a atmosfera do laboratório (temperatura e umidade relativa do ar de aproximadamente de 21 °C e 55 %, respectivamente). Durante este intervalo tempo foram obtidos espectros NIR das amostras após: 4, 11, 18, 25, 32 dias de estocagem. Os resultados obtidos nesta etapa indicaram que para o intervalo de tempo analisado, não houve variação significativa no que diz respeito à exatidão dos valores previstos, ou seja, observou-se apenas flutuações aleatórias tanto nos valores de RMSEP, quanto nos valores de viés. Desta forma, os resultados obtidos indicam que uma boa exatidão na predição da viscosidade e da plasticidade pode ser obtida dentro do intervalo de aproximadamente 1 mês após a determinação dos parâmetros reológicos pelo método de referência.

Tendo em vista o apresentado anteriormente, uma nova medida do conjunto de amostras foi feita após 180 dias (6 meses) da determinação da viscosidade e da plasticidade pelo método de referência. Nas Figuras 3.26 e 3.27 são apresentadas as comparações entre os valores previstos e os de referência para viscosidade Mooney

e plasticidade P_o , respectivamente. Em ambas as figuras são mostrados os resultados da predição obtidos para 4 e 180 dias de estocagem.

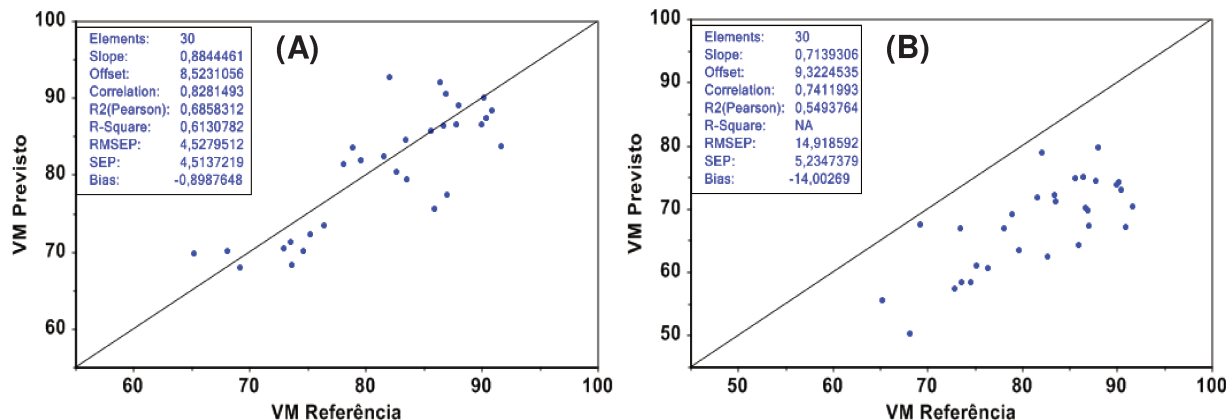


Figura 3.26. Comparação entre os valores previstos e os valores de referência para VM em função do tempo de estocagem. Após 4 dias (A). Após 180 dias (B)

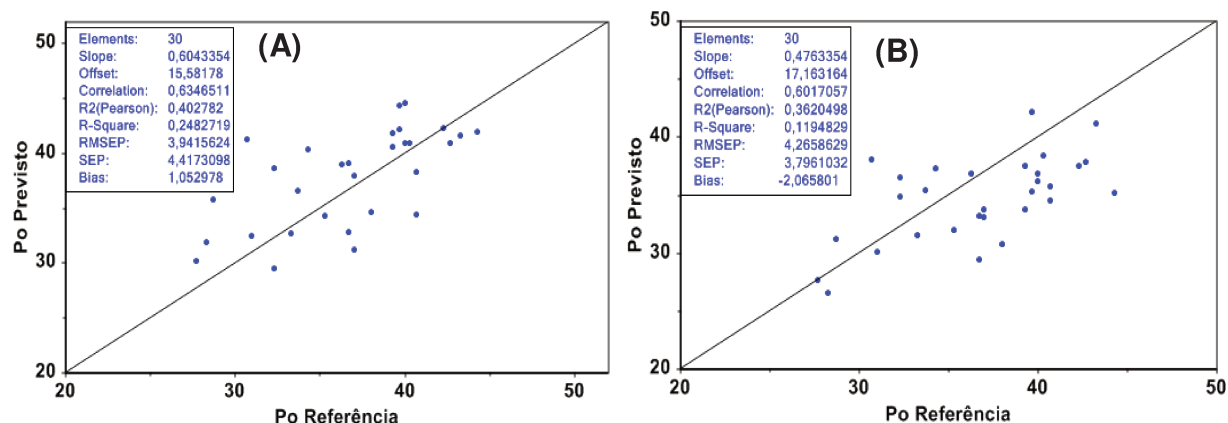


Figura 3.27. Comparação entre os valores previstos e os valores de referência para Plasticidade P_o em função do tempo de estocagem. Após 4 dias (A). Após 180 dias (B)

Foi possível observar para um tempo longo de armazenamento dois comportamentos diferentes. Para a viscosidade Mooney e plasticidade P30 a predição após seis meses apresentou um viés negativo, semelhante ao apresentado no Tópico 2.3.4. Entretanto, para a plasticidade P_o e PRI observou-se apenas uma pequena variação no valor do bias quando comparada à previsão utilizando os espectros adquiridos 4 dias após a determinação dos parâmetros pelo método de referência. Além disso, para estes dois últimos parâmetros não foi observada

variação significativa nos valores de RMSEP. Portanto, os resultados obtidos indicam que alterações na composição química da borracha ocorrem quando a mesma é armazenada por um longo período de tempo. Entretanto, um estudo mais detalhado se faz necessário para que se possa entender melhor os dois comportamentos observados nesta última etapa do trabalho.

CAPÍTULO 4 – Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que os pré-processamentos dos dados espectrais por MSC e derivada de segunda ordem fornecem modelos para VM, Po, P30 e PRI que permitem a determinação destes parâmetros com erros para validação cruzada (RMSECV) e validação externa (RMSEP) que estão de acordo com os valores de repetibilidade dos métodos de referência. A seleção de variáveis usando o método Jack-Knife possibilitou a obtenção de modelos com menor número de variáveis latentes, os quais são mais simples e passíveis de serem interpretados.

Os modelos otimizados obtidos para viscosidade Mooney e plasticidade Wallace apresentaram valores de RMSEP que estão de acordo com a repetibilidade dos métodos de referência utilizados em determinações de rotina na indústria. Adicionalmente, os valores de precisão em nível de repetibilidade obtidos neste trabalho também estão de acordo com os métodos de referência.

Foi possível verificar que a presença de pequenas impurezas nas amostras de borracha pode ocasionar altos erros de previsão, quando se usa a técnica de reflectância difusa convencional. Em contrapartida, quando se usa a técnica de imagem, a presença de pequenas impurezas não afeta significativamente a previsão dos parâmetros reológicos estudados. Esta observação evidencia uma situação na qual a técnica de imagem apresenta uma vantagem em relação a Reflectância Difusa Convencional.

A análise por componentes principais, associada à técnica de imagem, possibilitou identificar em que nível as amostras de borracha se apresentam heterogêneas. Os resultados corroboram os obtidos para o estudo da influência da área amostrada sobre a capacidade preditiva dos modelos PLS, os quais indicam que uma área mínima de aproximadamente $5,4 \text{ cm}^2$ deve ser amostrada afim de se obter um boa representatividade da amostra.

Verificou-se que a previsão dos parâmetros reológicos não é afetada significativamente quando o intervalo de tempo entre a determinação do parâmetro e a aquisição do seu espectro é inferior à 30 dias. Erros significativos foram observados após 180 dias de estocagem, principalmente para a viscosidade Mooney e para a plasticidade P30.

De forma geral, o conjunto de resultados mostra que ambas as técnicas espectroscópicas por reflectância difusa convencional no infravermelho próximo apresentam potencialidade para determinação de viscosidade Mooney e plasticidade Wallace em borracha natural pré-vulcanizada. Entretanto, o uso da Imagem Hiperespectral apresenta algumas vantagens adicionais, tais como: menor tempo na aquisição espectral e melhor desempenho preditivo na presença de impurezas que podem aparecer naturalmente na borracha natural pré-vulcanizada. O menor tempo para aquisição dos dados espectrais sugere que a técnica de imagem pode apresentar melhor desempenho em aplicações em linha.

CAPÍTULO 5 – Bibliografía

- [1] A Cadeia Produtiva da Borracha Natural. Disponível em: [http://www.ceplac.gov.br/radar/heveicultura/A%20Cadeia%20Produtiva%20da%20Borracha%20Natural\(l\).pdf](http://www.ceplac.gov.br/radar/heveicultura/A%20Cadeia%20Produtiva%20da%20Borracha%20Natural(l).pdf) consultado em 13/12/2013 às 13:52h, 2009.
- [2] N.S. Soares, M.L. Silva, Análise de Previsões do Preço da Borracha Natural no Brasil, *Sci. For.* 36 (2008) 285–294.
- [3] G.R. Santos, C.G. Mothé, Prospecção e Perspectivas da Borracha Natural, *Hevea brasiliensis*, *Rev. Anal.* (2007) 32–40.
- [4] C. Maria, P. Bizi, Efeito das Condições de Processamento e da Adição de Borracha Trans-Poliocetenileno nas Propriedades de Blendas de Borracha Natural/Estireno Butadieno, Universidade de São Paulo, 2007.
- [5] P.D. Galiani, Avaliação e Caracterização da Borracha Natural de Diferentes Clones de Seringueira Cultivados no Estado do Mato Grosso e Bahia, Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- [6] M. Ferreira, Avaliação do Látex e da Borracha Natural de Clones de Seringueira no Estado de São Paulo, *Rev. Agropecuária Bras.* 38 (2003) 583–590.
- [7] A.C.D. Antonia, M.A. Martins, R.M.B. Moreno, L.H.C. Mattoso, A.E. Job, F.C. Ferreira, et al., Avaliação de Clones de Borracha Natural Crua por Ensaio Padrão e Análise Dinâmico-Mecânica, *Polímeros Ciência e Tecnol.* 16 (2006) 239–245.
- [8] C. Pasquini, Near Infrared Spectroscopy : Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications, *J. Brazilian Chem. Soc.* 14 (2003) 198–219.
- [9] P. Sirisomboon, R. Chowbankrang, P. Williams, Evaluation of Apparent Viscosity of Para rubber Latex by Diffuse Reflection Near-Infrared Spectroscopy., *Appl. Spectrosc.* 66 (2012) 595–599.
- [10] K. Cornish, M.D. Myers, S.S. Kelley, Latex Quantification in Homogenate and Purified Latex Samples from Various Plant Species Using Near Infrared Reflectance Spectroscopy, *Ind. Crops Prod.* 19 (2004) 283–296.
- [11] C. Pasquini, F.C. Figueiredo, B. Prince, Evaluation of the Mooney Viscosity of Natural Rubber by Near- Infrared Spectroscopy, *Spectrosc. Lett.* 38 (2005) 741–748.
- [12] N.B. Martin, S.T. Arruda, A Produção Brasileira de Borracha Natural: Situação Atual e Perspectivas, *Informações Econômicas.* 23 (1993) 9–55.

- [13] <http://www.iac.sp.gov.br/areasdepesquisa/seringueira/importancia.php> consultado em 13/12/13 às 13:25h.
- [14] Conab, Borracha Natural. Conjuntura Mensal Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_05_15_11_16_35_borrachanaturalabril2012.pdf consultado em 13/12/13 às 13:15h, 2012.
- [15] <http://agroevento.com/agenda/workshop-mais-floresta-costa-ricas/> consultado em 11/02/13 as 11:20h, n.d.
- [16] A.L.H. Cardoso, A. Cardoso, F. Galembekck, Obtenção e Caracterização de Látex Copolímeros, *Polímeros Ciência e Tecnol.* (1992) 32–36.
- [17] <http://www.braziltires.com.br/tudosobrepneus/pneus.html> consultado em 13/12/13 às 13:14h, 2004.
- [18] B.B. Guerra, C.R.G. Furtado, F.M.B. Coutinho, Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições, *Polímeros Ciência e Tecnol.* 14 (2004) 289–294.
- [19] ASTM D1646 07, Standard Test Methods for Rubber—Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer), 2007.
- [20] ASTM D3194 04, Standard Test Method for Rubber From Natural Sources - Plasticity Retention Index, 2004.
- [21] J. Luypaert, D.L. Massart, Y. Vander Heyden, Near-Infrared Spectroscopy Applications in Pharmaceutical Analysis., *Talanta.* 72 (2007) 865–883.
- [22] G. Reich, Near-infrared Spectroscopy and Imaging: Basic Principles and Pharmaceutical Applications., *Adv. Drug Deliv. Rev.* 57 (2005) 1109–1143.
- [23] J. Lénárt, T. Szigedi, M. Dernovics, M. Fodor, Application of FT-NIR Spectroscopy on the Determination of the Fat and Protein Contents of Lyophilized Cheeses, *Acta Aliment.* 41 (2012) 351–362.
- [24] M. Mitsumoto, S. Maeda, T. Mitsuhashi, S. Ozawa, Near-Infrared Spectroscopy Determination of Physical and Chemical Characteristics in Beef Cuts, *J. Food Sci.* 56 (1991) 1493–1496.
- [25] S. Sasic, Y. Ozaki, Short-Wave Near-Infrared Spectroscopy of Biological Fluids . 1. Quantitative Analysis of Fat , Protein , and Lactose in Raw Milk by Partial Least-Squares Regression and Band Assignment, *Anal. Chem.* 73 (2001) 64–71.

- [26] T. Szigedi, J. Lénárt, M. Dernovics, S. Turza, M. Fodor, Protein Content Determination in Brassica oleracea Species Using FT-NIR Technique and PLS Regression, *Int. J. Food Sci. Technol.* 47 (2012) 436–440.
- [27] S.R. Delwiche, M.M. Bean, R.E. Miller, B.D. Webb, P.C. Williams, Apparent Amylose Content of Milled Rice by Near-Infrared Reflectance Spectrophotometry, *Cereal Chem.* 72 (1995) 182–187.
- [28] J.W. Hummel, K.A. Sudduth, S.E. Hollinger, Soil moisture and Organic Matter Prediction of Surface and Subsurface Soils Using an NIR Soil Sensor, *Comput. Electronics Agric.* 32 (2001) 149–165.
- [29] A.M. Mouazen, J. De Baerdemaeker, H. Ramon, Towards Development of On-Line Soil Moisture Content Sensor Using a Fibre-Type NIR Spectrophotometer, *Soil Tillage Res.* 80 (2005) 171–183.
- [30] C.D. Tran, Principles, Instrumentation, and Applications of Infrared Multispectral Imaging, An Overview, *Anal. Lett.* 38 (2005) 735–752.
- [31] A. Gowen, C. Odonnell, P. Cullen, G. Downey, J. Frias, Hyperspectral Imaging – an Emerging Process Analytical Tool for Food Quality and Safety Control, *Trends Food Sci. Technol.* 18 (2007) 590–598.
- [32] A.F.H. Goetz, G. Vane, J.E. Solomon, B.N. Rock, Imaging Spectrometry for Earth Remote Sensing, *Science* (80-.). 228 (1985) 1147–1153.
- [33] J.G. Rosas, M. Blanco, A criterion For Assessing Homogeneity Distribution in Hyperspectral Images. Part 2: Application of Homogeneity Indices to Solid Pharmaceutical Dosage Forms., *J. Pharm. Biomed. Anal.* 70 (2012) 691–699.
- [34] H.U.A. Ma, C.A. Anderson, Characterization of Pharmaceutical Powder Blends by NIR Chemical Imaging, *J. Pharm. Sci.* 97 (2008) 3305–3320.
- [35] R.L. Carneiro, R.J. Poppi, Homogeneity Study of Ointment Dosage Forms by Infrared Imaging Spectroscopy., *J. Pharm. Biomed. Anal.* 58 (2012) 42–48.
- [36] M. Bautista, J. Cruz, M. Blanco, Study of Component Distribution in Pharmaceutical Binary Powder Mixtures by Near Infrared Chemical Imaging, *J. Spectr. Imaging.* 3 (2012) 1–9.
- [37] J.M. Amigo, J. Cruz, M. Bautista, S. MasPOCH, J. Coello, M. Blanco, Study of Pharmaceutical Samples By NIR Chemical-Image and Multivariate Analysis, *Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 696–713.

- [38] P. Williams, P. Geladi, G. Fox, M. Manley, Maize Kernel Hardness Classification by Near Infrared (NIR) Hyperspectral Imaging and Multivariate Data Analysis., *Anal. Chim. Acta.* 653 (2009) 121–130.
- [39] N.R. Rao, P.K. Garg, S.K. Ghosh, Development of an Agricultural Crops Spectral Library and Classification of Crops at Cultivar Level Using Hyperspectral Data, *Precis. Agric.* 8 (2007) 173–185.
- [40] X. Zhang, F. Liu, Y. He, X. Li, Application of Hyperspectral Imaging and Chemometric Calibrations for Variety Discrimination of Maize Seeds., *Sensors (Basel)*. 12 (2012) 17234–17246.
- [41] P.M. Mehl, Y.-R. Chen, M.S. Kim, D.E. Chan, Development of Hyperspectral Imaging Technique for the Detection of Apple Surface Defects and Contaminations, *J. Food Eng.* 61 (2004) 67–81.
- [42] A. a. Gowen, M. Taghizadeh, C.P. O'Donnell, Identification of Mushrooms Subjected to Freeze Damage Using Hyperspectral Imaging, *J. Food Eng.* 93 (2009) 7–12.
- [43] J. Qin, T.F. Burks, M. a. Ritenour, W.G. Bonn, Detection of Citrus Canker Using Hyperspectral Reflectance Imaging with Spectral Information Divergence, *J. Food Eng.* 93 (2009) 183–191.
- [44] L. Cs, M. Strli, H. Karjalainen, Quantitative NIR Chemical Imaging in Heritage Science, (2011) 5101–5106.
- [45] M. Tahtouh, J.R. Kalman, C. Roux, C. Lennard, B.J. Reedy, The detection and enhancement of latent fingerprints using infrared chemical imaging., *J. Forensic Sci.* 50 (2005) 64–72.
- [46] E.D. Emmons, A. Tripathi, J.A. Guicheteau, S.D. Christesen, A.W. Fountain III, Raman Chemical Imaging of Explosive-Contaminated Fingerprints, *Appl. Spectrosc.* 63 (2009) 1197–1203.
- [47] G. Edelman, T.G. van Leeuwen, M.C.G. Aalders, Hyperspectral imaging for the age estimation of blood stains at the crime scene., *Forensic Sci. Int.* 223 (2012) 72–77.
- [48] P. Geladi, E. Bengtsson, K. Esbensen, H. Grahn, Image Analysis in Chemistry I. Properties of images, greylevel operations, the multivariate image, *Trends Anal. Chem.* 11 (1992) 41–53.

- [49] R.L. Carneiro, Métodos Quimiométricos Aplicados à Análise de Medicamentos por Espectroscopia de Imagens, Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- [50] J.E. Burger, Hyperspectral NIR Image Analysis - Data Exploration, Correction and Regression, Swendish University of Agricultural Sciences, 2006.
- [51] J.M. Amigo, Practical Issues of Hyperspectral Imaging Analysis of Solid Dosage Forms., Anal. Bioanal. Chem. 398 (2010) 93–109.
- [52] M.C.M. Ferreira, A.M. Antunes, M.S. Melgo, P.L.O. Volpe, Quimiometria I Calibração Multivariada, um Tutorial, Quim. Nova. 22 (1999) 724–731.
- [53] T. Reinaldo Francisco, Métodos Quimiométricos em Estudos Eletroquímicos de Fenóis Sobre Filmes de Diamante Dopado com Boro, Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- [54] C.M. Franco, Determinação de Hidrocarbonetos Majoritários Presentes no Gás Natural Utilizando Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Calibração Multivariada, Universidade Estadual de Campinas, 2008.
- [55] P. Valderrama, Avaliação de Figuras de Mérito em Calibração Multivariada na Determinação de Parâmetros de Controle de Qualidade em Indústria Alcooleira por Espectroscopia no Infravermelho Próximo, Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- [56] R.J. Barnes, M.S. Dhanoa, S.J. Lister, Standard Normal Variate Transformation and De-trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra, Appl. Spectrosc. 43 (1989) 772–777.
- [57] T. Isaksson, T. Naes, The Effect of Multiplicative Scatter Correction (MSC) and Linearity Improvement in NIR Spectroscopy, Appl. Spectrosc. 42 (1988) 1273–1284.
- [58] K. Esbensen, Multivariate Data Analysis - In Practice: An Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design, 5th ed., Camo Process AS, 2002.
- [59] B.B. Neto, I.S. Scarmínio, R.E. Brus, Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 2^a ed., Editora Unicamp, Campinas, 2010.
- [60] E. Ehabe, Y. Le Roux, F. Ngolemasango, F. Bonfils, G. Nkeng, B. Nkouonkam, et al., Effect of Maturation on the Bulk Viscosity and Molecular Chain Length of Cuplump Natural Rubber, J. Appl. Polym. Sci. 86 (2002) 703–708.

- [61] R.F. Teófilo, J.P. a. Martins, M.M.C. Ferreira, Sorting variables by using informative vectors as a strategy for feature selection in multivariate regression, *J. Chemom.* 23 (2009) 32–48.
- [62] D.J. Rimbaud, R. Leardi, Genetic Algorithms as a Tool for Wavelength Selection in Multivariate Calibration, *Anal. Chem.* 67 (1995) 4295–4301.
- [63] U. Araujo, T. Cristina, B. Saldanha, T. Yoneyama, H.C. Chame, V. Visani, The successive projections algorithm for variable selection in spectroscopic multicomponent analysis, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 57 (2001) 65–73.
- [64] H. Martens, M. Martens, Modified Jack-knife estimation of parameter uncertainty in bilinear modelling by partial least squares regression (PLSR), *Food Qual. Prefer.* 11 (2000) 5–16.
- [65] ABNT NBR ISO 2930 - 2010, Borracha Natural, Crua - Determinação do Índice de Retenção de Plasticidade (PRI), 2010.
- [66] J. Workman, J.L. Weyer, *Practical Guide to Interpretative Near-Infrared Spectroscopy*, 2007.