Universidade de São Paulo

Instituto de Química

**Determinação de surfactantes e água
em formulações de sabonetes líquidos
e *shampoos* por infravermelho por
transformada de Fourier (FTIR)
utilizando a técnica de reflectância
total atenuada (ATR)**

Luciano Carolei
Tese de Doutorado

Prof. Dr. Ivano G.R. Gutz
Orientador

SÃO PAULO
2005

Agradecimentos

Aos meus pais por todas as oportunidades que me deram para que sempre pudesse estudar e continuar minha carreira e formação.

À todos os amigos César, Paula, Laércio, Renata, Marcos, Ana, Makoto, Ercília, Sofia e Ricardo Pedro que sempre estiveram presentes desde a graduação até pós-graduação, e que sempre me incentivaram para a conclusão do trabalho.

À todos os amigos da Colgate-Palmolive, os quais estiveram presentes durante todo o trabalho. Em especial sou grato ao Marcos Amendola pelas várias discussões que tivemos sobre a técnica e suas aplicações, as quais geraram idéias e perspectivas para o trabalho. Agradeço também ao Sergio Leite e a Luiza Okubo, os quais sempre incentivaram e apoiaram de maneira integral o trabalho, e que viabilizaram a execução do trabalho de maneira conjunta às minhas atividades e responsabilidades na Colgate-Palmolive.

Ao professor Gutz por toda atenção e disponibilidade oferecidas durante todas as etapas que percorremos juntos durante o trabalho, desde o início quando era apenas uma idéia, até chegarmos nesta conclusão final do trabalho. Agradeço também pela compreensão perante às dificuldades que tínhamos como a distância e tempo disponível; e também pelas inúmeras sugestões e conclusões, sem as quais jamais teríamos finalizado com a qualidade.

Em especial à minha esposa Márcia, que esteve presente durante o trabalho, apoiando nos momentos necessários, e também pela compreensão diante do fato da minha ausência durante muitas noites e alguns finais de semana.

Resumo

Demonstrou-se pela primeira vez que é possível determinar surfactantes e água em formulações de Sabonetes Líquidos (SL) e *Shampoos* (SH), direta e simultaneamente pela técnica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) acoplada à uma cela de reflectância total atenuada (ATR). Tradicionalmente, a principal aplicação do infravermelho médio (2,50 – 15,0 μm) é a identificação de compostos orgânicos. O desenvolvimento de novos acessórios, principalmente de ATR, os avanços na área de microinformática e de métodos quimiométricos, vem viabilizando as análises quantitativas rápidas com excelentes resultados mesmo em meio aquoso. A determinação simultânea de surfactantes em formulações por FTIR-ATR é investigada em detalhes nesta tese.

Dentre os surfactantes utilizados, o Lauril Éter Sulfato de Sódio (LESS) e a Cocoamidopropil Betaína (CAPB) são comuns em ambas as formulações, sendo a Coco Dietanolamida (CDEA) empregada em shampoo e o Alquilpoliglicosídeo (APG) em sabonete líquido. Espectros de absorvância de amostras padrão e de verificação foram adquiridos na região do infravermelho médio (800-1600 e 1900–3000 cm^{-1}). Para a regressão de mínimos quadrados clássicos (CLSR), selecionou-se 200 números de onda, enquanto que para a regressão de mínimos quadrados inversos (ILSR), apenas 10. Nas regressões de componentes principais (PCR) e de mínimos quadrados parciais (PLSR1 e PLSR2), utilizaram-se de 300 à 1100 números de onda. Dois conjuntos de amostras padrão foram preparados, o primeiro, contendo 27 misturas padrão, foi estudado somente pelos métodos CLSR e ILSR, enquanto que o segundo conjunto, contendo 48 amostras padrão, foi avaliado por todos os métodos mencionados acima.

A seleção das regiões de quantificação favoreceu números de onda dos componentes minoritários CAPB, APG e CDEA e resultados satisfatórios foram encontrados para 18 amostras de shampoo e sabonete líquido. Interferentes como NaCl e perfume foram incluídos no segundo conjunto e os métodos PCR e PLSR proporcionaram melhores resultados. Os erros relativos (RSEP%) para água (correspondendo a 84–88% do produto) e LESS (6–10%) não excederam 1%; para CAPB (<3%) e CDEA (<2%), o RSEP% situou-se entre de 2–4% e para APG (<3%), não excedeu 5%.

Avaliações do processo de normalização, repetibilidade, vulnerabilidade a interferentes (perfumes), redução no número de padrões de calibração foram conduzidos, encontrando-se resultados satisfatórios para todos os casos, com erro relativo inferior à 5,0%. Um dispositivo simples para injeção direta da amostras no acessório de ATR foi construído, permitindo aumentar a frequência analítica de 20 para 60 análises por hora.

Abstract

It is demonstrated for the first time that the principal constituents of a shampoo as well as of a liquid soap –three surfactants and water– can be determined directly, simultaneously and quickly in undiluted samples by Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy in the middle infrared region, despite the broad absorption bands of the solvent.

The main application of the middle infrared (2,50 – 15,0 μm) was the identification of organic compounds. The development of new accessories, such as ATR, and the advance of computers and chemometrics, extended the technique to quantitative analysis, with excellent results. The simultaneous determination of surfactants in shampoos and liquid soap formulations by FTIR-ATR is investigated in detail in this thesis.

Two of the surfactants, sodium lauryl ether sulfate (LESS) and cocoamidopropyl betaine (CAPB) are common to both formulations; alkylpolyglucoside (APG) is the third surfactant of the liquid soap and cocodiethanolamide (CDEA), the corresponding ingredient of the shampoo. Absorbance data of the undiluted verification samples and calibration standards was collected in the middle infrared region of the spectrum (800-1600 and 1900–3000 cm^{-1}). Five methods of multivariate quantification were compared: Classical Least Squares Regression (CLSR), where absorbance data measured at 200 wavenumbers was processed, Inverse Least Squares Regression (ILSR), where data at 10 selected wavenumbers was analyzed, Principal Components Regression (PCR), and Partial Least Squares Regression, which has two different approaches, PLSR1 and PLSR2. Two sets of standard samples were prepared for the method calibration. The first one, consisting of 27 standard mixtures, was evaluated by the CLSR and ILSR methods; a second set, with 48 standards, was evaluated by all the methods mentioned above. Potential interfering, such as NaCl and perfume, were included in this second set. By favoring wavenumbers where absorption bands of the minor components (CAPB in both formulations, APG in the liquid soap and CDEA in the shampoo) are more intense, good results were obtained for 18 simulated samples of shampoo and 18 samples of liquid soap. For the second set, PCR and PLSR methods were most favorable; relative errors (RSEP%) for water (major component, 84–88%) and LESS (6–10%) did not exceed 1%; for CAPB (<3%) and CDEA(<2%), RSEP% of 2–4% were observed, and for APG(<3%), 5% was not exceeded. Tests for repeatability, normalization performance evaluation, effect of interferents presented favorable results. A simple device for direct sample injection was designed and evaluated. It permitted an increase of the analytical frequency from 20 to 60 samples per hour.

Índice

1. Introdução.....	01
1.1. Surfactantes e formulações de produtos para uso doméstico.....	02
1.1.1. Surfactantes – Considerações gerais.....	02
1.1.2. Surfactantes aniônicos.....	04
1.1.3. Surfactantes não iônicos.....	05
1.1.4. Surfactantes anfotéricos ou zwitteriônicos.....	06
1.2. Espectrofotometria de infravermelho.....	06
1.2.1. Técnica de infravermelho para quantificação de surfactantes.....	06
1.2.2. Espectrofotometria de infravermelho – Considerações gerais.....	08
1.2.3. Infravermelho por transformada de Fourier.....	13
1.3. Reflectância total atenuada (ATR).....	16
1.4. Métodos de quantificação.....	18
1.4.1. Método direto e da primeira derivada.....	18
1.4.2. Regressão de mínimos quadrados – Modelo clássico (CLSR).....	20
1.4.3. Regressão de mínimos quadrados – Modelo inverso (ILSR).....	22
1.4.4. Validação e parâmetros de calibração para métodos PCR e PLSR.....	23
1.4.5. Regressão de componentes principais (PCR).....	26
1.4.6. Regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR).....	28
2. Parte Experimental.....	32
2.1. Equipamentos.....	33
2.2. Matérias-primas e determinação da sua pureza.....	33
2.2.1. Lauril éter sulfato de sódio (LESS).....	34
2.2.2. Cocoamodipropil betaína (CAPB).....	34
2.2.3. Cocodietanolamida (CDEA).....	35
2.2.4. Alquilpoliglicosídeo (APG).....	35
2.2.5. Água (todos os componentes).....	35
2.3. Espectro infravermelho das matérias-primas e linearidade.....	35
2.4. Preparação das amostras (padrão e de verificação).....	36
2.4.1. Conjunto reduzido.....	36
2.4.2. Conjunto expandido.....	37
2.5. Parâmetros para análise de infravermelho.....	38

2.5.1. Parâmetros gerais do equipamento.....	38
2.5.2. Processo de normalização.....	39
2.6. Programas de computador.....	39
2.7. Redução no número de padrões.....	39
2.8. Análise por injeção direta.....	40
3. Resultados e Discussão.....	41
3.1. Matérias-primas e produto final.....	42
3.2. Linearidade.....	46
3.3. Processo de normalização.....	50
3.4. Conjunto reduzido: análise de múltiplos componentes por FTIR-ATR com tratamento de dados por CLSR e ILSR.....	53
3.4.1. Shampoo.....	54
3.4.2. Sabonete líquido.....	55
3.5. Conjunto expandido: ampliação do conjunto de padrões e dos métodos de regressão, incluindo PCR e PLSR.....	58
3.5.1. Shampoo.....	58
3.5.2. Sabonete líquido.....	62
3.5.3. Efeito da presença de aditivos (perfume e NaCl).....	67
3.5.3.1. Tipo de perfume.....	67
3.5.3.2. Concentração do perfume.....	70
3.5.3.3. Concentração de NaCl.....	71
3.5.4. Redução de amostras padrão.....	72
3.6. Análise por injeção direta.....	74
4. Conclusões e Perspectivas.....	76
5. Referências Bibliográficas.....	80
Apêndice I – Exemplo do tratamento de dados por ILSR para SL utilizando o conjunto expandido.....	84
Apêndice II – Exemplo do tratamento de dados por PLSR1 para SL utilizando o conjunto expandido.....	87
Curriculum Vitae.....	102

1. Introdução

1. Introdução

1.1. Surfactantes e formulações de produtos para uso doméstico

1.1.1. Surfactantes – Considerações gerais^(1,2)

A palavra Surfactante tem como origem o termo “*Agente de Atividade Superficial*”, termo este que pode ser considerado não totalmente correto, pois na verdade estas substâncias se concentram nas interfaces e não propriamente na superfície. Esta propriedade cabe aos surfactantes devido à sua estrutura química, a qual possui duas partes distintas, a primeira delas é uma parte hidrofílica, usualmente chamada de cabeça; e a segunda parte é uma cadeia lipofílica, chamada de cauda (Figura 1.1) .

Figura 1.1 – Representação simplificada de uma molécula de surfactante

A parte hidrofílica apresenta uma variedade de possíveis estruturas, podendo ser o grupo sulfato ($-\text{OSO}_3^-$), o grupo nitrogênio quaternário (NR_4^+), ou grupo polioxetilênico ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)_nH. A parte lipofílica normalmente é uma cadeia carbônica apolar, sendo as mais comuns as cadeias de 12 átomos (proveniente do ácido láurico), as cadeias contendo de 10 até 18 átomos de carbono (provenientes do óleo de coco ou babaçu), a até cadeias orgânicas contendo estruturas como benzeno.

A principal propriedade dos surfactantes é promover uma mistura com determinada estabilidade entre fases de diferentes polaridades, um exemplo clássico é a mistura água e óleo. Isto é observado devido à existência de agregados entre as moléculas do solvente e do surfactante, chamados de micelas, que se formam a partir de uma determinada concentração do mesmo, concentração esta chamada de concentração micelar crítica (CMC). As micelas podem ter diversos formatos, os quais dependendo da concentração do surfactante, podem ser desde formatos esféricos, cilíndricos e até formatos mais complexos como lamelares (Figura 1.2).

Figura 1.2 – Modelos de agregados

Os tipos de agregados dependem das estruturas dos tensoativos (cabeça e cauda), sua concentração, presença de aditivos, pH do meio e outros.

Sabonetes líquidos (SL) e *shampoos* (SH) são produtos os quais estamos em contato quase todos os dias, principalmente para lavar os cabelos, o corpo e as mãos. Estes produtos contêm em suas formulações diferentes tipos de surfactantes em diferentes concentrações, os quais são responsáveis pelas características e propriedades almejadas destes produtos, dentre as quais podemos destacar:

- Facilidade de aplicação: está relacionada à viscosidade do produto, ou seja, um produto viscoso não escorre da mão antes da sua aplicação e as vezes nem mesmo sai do frasco.
- Capacidade espumante: depende da característica e quantidade dos surfactantes presentes. Apesar de não ser totalmente verdadeira a afirmação, o desempenho do produto está relacionado à quantidade de espuma formada.
- Sensação de limpeza: esta sensação ocorre quando a camada lipofílica da pele ou do cabelo é removida de maneira adequada, sem deixar resíduos ou provocar ressecamento.
- Enxágüe: o produto deve permitir um fácil enxágüe.
- Perfume: relacionada com a fragrância empregada.
- Baixa irritabilidade: as matérias-primas utilizadas não devem provocar irritações.
- Estabilidade: o produto deve ser estável, sem apresentar grandes alterações por um período de tempo prolongado, geralmente o período de uso.

Como todas as propriedades citadas estão relacionadas os surfactantes utilizados, estes são considerados “Ingredientes Ativos”, pois são responsáveis diretos pela eficiência e desempenho destes produtos. Baseado na importância destes, a determinação dos surfactantes torna-se fundamental, já que, a qualidade e a eficácia do produto está relacionada às exatas quantidades dos mesmos.

1.1.2. Surfactantes Aniônicos

Conforme o próprio nome diz, são surfactantes que possuem a cabeça polar com carga negativa. Alguns dos principais exemplos são os surfactantes que possuem os seguintes grupos:

- Sulfato ($R-OSO_3^-$)
- Sulfonato ($R-SO_3^-$)
- Carboxilato ($R-CO_2^-$)

Os surfactantes aniônicos são os mais utilizados para aplicações em produtos de higiene pessoal e limpeza doméstica, e apresentam uma grande variedade de produtos onde são utilizados. Estes surfactantes estão presentes em *shampoos*, sabonetes líquidos, detergentes em pó, detergentes líquidos e outros, e geralmente são os que estão presentes em maiores concentrações.

O surfactante aniônico amplamente utilizado em SH e SL é o lauril éter sulfato de sódio (LESS). Para este, a parte lipofílica é geralmente formada de uma cadeia carbônica de 12 a 14 átomos e a parte hidrofílica é formada pelo grupo sulfato, o qual em conjunto com os grupos oxetilênicos, estão localizados desde a cauda e a cabeça do surfactante (Figura 1.3).

Figura 1.3 – Estrutura química do lauril éter sulfato de sódio ($MM_{\text{média}} = 384 \text{ g/mol}$)

O número de mols de óxido de eteno pode variar numa faixa muito ampla, o que vai depender da aplicação e propriedades almejadas para o surfactante. O grau de etoxilação dá ao LESS algumas vantagens quando comparado ao lauril sulfato de sódio (sem etoxilação), dentre as principais podemos citar o aumento da solubilidade em água e a capacidade de estabilizar espuma. Entretanto, propriedades como detergência o lauril sulfato de sódio (LSS) possui vantagens.

A cadeia carbônica presente em maior proporção no LESS é C12 (70% aproximadamente) e o número médio para os mols de óxido de eteno é 2. Este surfactante é encontrado comercialmente em duas concentrações 27 e 70 % m/m, amostras líquida e pastosa, respectivamente.

1.1.3. Surfactantes não iônicos

Os surfactantes não iônicos são aqueles que não possuem carga efetiva, entretanto, possuem estruturas e elementos químicos capazes de produzir um pequeno dipolo, o qual permite a solubilização em água. Os principais surfactantes não iônicos são os álcoois graxos etoxilados, amidas de coco e alquilpoliglicosídeos, os quais geralmente possuem um ou mais átomos de oxigênio ou nitrogênio, os quais promovem a polaridade nas estruturas.

Surfactantes não iônicos são utilizados em quase todos os tipos de produtos cosméticos. Dentre as principais características dos surfactantes não iônicos pode-se destacar a melhor eficácia na remoção de gorduras e estabilização de espuma. Mesmo não sendo o principal surfactante atuam como co-surfactantes, alterando de maneira significativa algumas propriedades do produto final como desempenho, viscosidade e estabilidade.

No presente trabalho serão utilizados dois surfactantes não iônicos a cocodietanolamida (CDEA) e alquilpoliglicosídeo (APG), os quais são utilizados em SH e SL, respectivamente.

A CDEA é encontrada comercialmente nas concentrações de 80 ou 90% m/m (Figura 1.4).

Figura 1.4 – Estrutura química da cocodietanolamida ($MM_{\text{média}} = 376 \text{ g/mol}$)

A cadeia carbônica do ácido graxo, geralmente óleo de coco ou babaçu, sendo o tipo de cadeia mais abundante correspondente à 12 átomos de carbono, porém estão presentes também cadeias contendo de 10 a 18 átomos de carbono, tanto saturadas como insaturadas, com uma a três insaturações.

O APG é encontrado comercialmente numa solução 50% m/m (Figura 1.5).

Figura 1.5 – Estrutura química do alquilpoliglicosídeo ($MM_{\text{média}} = 304 \text{ g/mol}$)

O valor de n varia entre 1 e 2, e o tipo da cadeia é geralmente de C8 até C18 com abundância de C12.

1.1.4. Surfactantes anfotéricos ou zwitteriônicos

Os surfactantes anfotéricos são aqueles que podem apresentar diferentes características de acordo com meio em que se encontram, apresentando diferentes cargas na sua estrutura. Os principais exemplos deste tipo de surfactante são as betaínas, que devido à sua estrutura, podem apresentar cargas positivas provenientes de um grupo de nitrogênio quaternário, e negativas provenientes de um grupo carboxilato. Estes surfactantes são menos agressivos causando menor irritação, por isso em formulações são considerados como surfactantes mais suaves.

As betaínas são amplamente utilizadas em produtos cosméticos, sendo a cocoamidopropil betaína (CAPB) a mais comum, apresentando se normalmente à 30% (m/m - Figura 1.6). Na grande maioria das formulações de SL e SH a CAPB está presente, geralmente atuando como um surfactante com maior suavidade resultando menor ressecamento e irritação.

Figura 1.6 – Estrutura química da cocoamidopropil betaína ($MM_{\text{média}} = 359 \text{ g/mol}$)

Assim como para a CDEA, a cadeia carbônica do ácido graxo é geralmente proveniente do óleo de coco ou babaçu.

1.2. Espectrometria de infravermelho

1.2.1. Técnica de infravermelho para quantificação de surfactantes

Nos dias de hoje, existe uma busca muito intensa por métodos rápidos de análises, com poucas etapas de preparação de amostras, baixo custo e que apresente bons resultados. Isto nem sempre é possível, pois normalmente análises rápidas requerem equipamentos de grande porte e alto custo, ou então técnicas que apresentam ótimos resultados levam cerca de horas para preparação da amostra e análise. A escolha da técnica de análise é a principal etapa no desenvolvimento analítico, pois é nesta etapa que fatores como sensibilidade, precisão almejada, ausência ou possibilidade de

eliminação de interferentes, abertura de amostras e até mesmo a frequência analítica, devem ser cuidadosamente avaliados.

Conforme aumenta-se o grau de complexidade da amostra, mais difícil torna-se a quantificação, pois, seja qual for a técnica empregada, sempre haverá componentes na matriz que de alguma maneira poderão interferir no resultado final. SH e SL podem ser considerados como amostras complexas, isso porque, suas formulações apresentam vários componentes, sendo necessária a quantificação de alguns destes (surfactantes). Para amostras deste tipo, geralmente recorre-se a técnicas de separação, na maioria dos casos, à técnica da cromatografia em fase líquida de alto desempenho (HPLC). Devido aos analitos apresentarem diferentes estruturas químicas é difícil, porém não impossível, sua separação numa única análise, além do que uma etapa de extração provavelmente seria necessária. Limitações como tempo de corrida e diferenças de solubilidade dos analitos poderiam dificultar a escolha da fase móvel, o que praticamente inviabiliza a técnica de HPLC para este fim.

Na busca de métodos rápidos de análise, as técnicas espectrométricas vêm ganhando espaço, favorecidas por uma série de inovações que simplificam seu uso e ampliam o leque de aplicações. Dentre as principais evoluções e inovações da espectrometria tem-se:

- Novos acessórios: Técnicas capazes de realizar a leitura da sua amostra sem necessitar de uma prévia preparação. Como exemplos pode-se citar sondas de fibra óptica ou então técnicas de reflectância total atenuada ou difusa ⁽³⁻¹⁰⁾.
- Coleta de informação da amostra: Detectores capazes de registrar todos, ou uma série de comprimentos de onda simultaneamente; ou então equipamentos que registram todos os comprimentos de onda e depois, através de tratamentos matemáticos determina-se o espectro final.
- Tempo de varredura: Equipamentos mais modernos podem fazer varreduras completas em cerca de segundos, possibilitando o acúmulo de espectros, maximizando a relação sinal/ruído.
- Recursos quimiométricos: Apesar de não se aplicar somente para espectrometria, as técnicas de tratamento matemático foram bem adaptadas à espectrometria para melhor obtenção de curvas de calibração e conseqüentemente melhores resultados. Neste tópico estão englobadas as técnicas multivariáveis, onde vários componentes são determinados

numa mesma análise. Como exemplo pode-se citar regressão de mínimos quadrados, regressão de componentes principais (PCR) e regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR) ⁽¹¹⁻¹⁹⁾.

- Análises automatizadas: automação com intercambiadores de amostras ou acoplamento com técnicas de análises em fluxo proporcionam maior frequência analítica sem perda de resolução, melhor repetibilidade e menor intervenção humana ⁽²⁰⁻³¹⁾.

Na aplicação em pauta nesta tese, seria altamente vantajoso, em termos de rapidez e custo, se etapas prévias de separação – cromatográficas ou não – pudessem ser dispensadas e a determinação dos principais componentes das formulações viessem a ser obtidos por espectroscopia, seja diretamente ou após simples diluição ou condicionamento do meio. Dentre as técnicas espectrométricas de absorção, destacam-se as de Ultravioleta/Visível (UV/Vis), Infravermelho Próximo (NIR), Infravermelho Médio (MIR). Descartou-se a técnica de UV/Vis por não oferecer seletividade suficiente para os componentes desejados. O NIR ⁽³²⁻³⁴⁾ é uma alternativa que merece ser investigada por apresentar alta seletividade por se basear em sobretons; todavia a sensibilidade pode ser insuficiente e, durante o desenvolvimento da tese, não havia instrumentação disponível. Escolheu-se o infravermelho médio porque além de ser uma técnica rápida no modo FTIR, possui muitas aplicações ⁽³⁵⁻⁴²⁾, e cada um dos componentes apresenta várias bandas de absorção características em seu espectro, mesmo que algumas delas sofram interferência mútua; as intensidades das bandas também são da mesma ordem de grandeza.

1.2.2. Espectrometria de infravermelho – Considerações gerais ⁽⁴³⁻⁴⁵⁾

O termo espectrometria significa a determinação ou medição através de métodos que utilizam algumas das propriedades da luz. O primeiro a comprovar que a luz branca era composta por diferentes cores foi Isac Newton, ele colocou um prisma no caminho de um raio de luz, e observou que a mesma se dividia em várias cores, ou seja, a luz branca era a soma de todas as outras cores. Mais tarde em meados de 1800, Frederick William Herschel, sugeriu a existência de outros componentes da luz, além daqueles de conhecidos como visível. Para comprovar sua teoria, ele incidiu num termômetro de bulbo preto, a radiação abaixo do vermelho e constatou um pequena elevação na temperatura do termômetro, este tipo de radiação ele denominou de infravermelho. Ao colocar uma amostra qualquer no caminho entre a fonte de radiação e o termômetro, observou uma atenuação no aumento da temperatura; esta variação foi chamada de absorção de infravermelho.

Novas regiões foram descobertas, até chegarmos ao que chamamos hoje de espectro eletromagnético, onde várias regiões são conhecidas e delimitadas através da sua frequência (Figura 1.7).

Figura 1.7 – Espectro eletromagnético

As propriedades da radiação eletromagnética podem ser representadas como campos elétrico e magnético que estão em fase e possuem oscilações senoidais em ângulos específicos e direção de propagação (Figura 1.8).

Figura 1.8 – Esquema da propagação da radiação eletromagnética

Partindo-se de uma luz polarizada, esta representação pode ser exemplificada num único plano (Figura 1.9), sendo algumas propriedades da onda eletromagnética destacadas, como amplitude, frequência e comprimento de onda. A amplitude significa o vetor de quantidade o que possibilita a medição da magnitude do campo eletromagnético, a frequência é o número de

oscilações que ocorrem por segundo; e comprimento de onda é a distância linear entre dois pontos equivalentes em ondas sucessivas.

Figura 1.9 – Características da radiação eletromagnética

A velocidade de propagação de uma onda eletromagnética num meio i , é dada pela seguinte equação (eq. 1.1),

$$v_i = \nu \cdot \lambda_i \quad (\text{eq. 1.1})$$

onde ν é a frequência e λ o comprimento de onda.

Considerando que a frequência é uma propriedade que depende da fonte, esta não sofre variação independente do meio em que se propaga. Entretanto, de acordo com o índice de refração do meio a velocidade de propagação se altera, alterando consequentemente o comprimento de onda (Figura 1.10).

Figura 1.10 – Variação do comprimento de onda em função do meio

Diferente do usual em espectrometria, para infravermelho costuma-se representar o espectro em função do número de onda, sendo este obtido pelo inverso do comprimento de onda, na unidade de cm^{-1} (eq. 1.2).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{eq. 1.2})$$

A região do infravermelho pode ser dividida em três partes

- Infravermelho próximo (NIR) – $13300 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ($750 - 3300 \text{ nm}$)
- Infravermelho médio (MIR) – $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ($2,5 \mu\text{m} - 25 \mu\text{m}$)
- Infravermelho afastado (FIR) – abaixo de 400 cm^{-1}

A radiação na região do MIR é responsável pelas transições vibracionais do estado fundamental para o primeiro estado excitado, enquanto o NIR são transições do estado fundamental para o segundo e terceiro estados excitados.

A energia da radiação eletromagnética na região do infravermelho, a qual está relacionada com ligações covalentes, energia esta responsável pela transição do estado vibracional fundamental para o estado excitado. Cada ligação química possui sua frequência natural, sendo que esta deve ser a mesma que a radiação incidente para ocorrer a absorção. Além da frequência natural, o principal fator para que ocorra a absorção é a mudança no momento dipolar da ligação química. Pelo fato da radiação infravermelha apresentar tamanho muito próximo à de uma ligação química, a mudança do momento dipolar faz com que a amplitude da ligação varie conforme a radiação eletromagnética que atinge a molécula, promovendo assim a absorção (Figura 1.11) ⁽⁴⁵⁾.

Figura 1.11 – Mudança no momento dipolar frente a uma campo eletromagnético

O conceito básico da espectroscopia vibracional é primeiramente baseada em molécula diatômica. Para esta molécula diatômica aplica-se modelo do oscilador harmônico, o qual é baseado na Lei de Hooke (eq. 1.3).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{eq. 1.3})$$

Onde, c = velocidade da luz
 k = constante de força
 μ = massa reduzida

O processo de absorção de energia é um processo quantizado e sua energia de transição vai de 8 – 40 kJ/mol.

A região de absorção depende principalmente do tipo de ligação química, natureza da transição, dos elementos químicos da ligação e do estado físico da amostra. Os dois tipos principais de estiramentos são axial (Figura 1.12) e deformação angular (Figura 1.13), sendo que a estiramento angular se divide em estiramento no plano e fora do plano, e o estiramento axial se divide em simétrico e assimétrico.

Figura 1.12 – Estiramento axial (a) assimétrico, (b) simétrico

Figura 1.13 – Deformação angular (a) no plano, (b) fora do plano

1.2.3. Infravermelho por transformada de Fourier ^(46,47)

Dentre os tipos de equipamentos de MIR os dois principais são o infravermelho dispersivo (ID) e o infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O ID tem sua utilização reduzida nos dias de hoje, devido à uma grande disseminação do FTIR nas últimas décadas. Os espectrofotômetros ID apresentam uma fonte de radiação, seletor do número de onda e um detector, sendo que a principal diferença desta para FTIR é a seleção dos números de onda, pois no ID os números de onda são obtidos individualmente, utilizando uma rede de difração (Figura 1.14).

Figura 1.14 – Ilustração de um equipamento de infravermelho dispersivo

Dentre as principais limitações deste equipamento está o tempo de varredura, aproximadamente 3-5 minutos.

A técnica de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utiliza uma configuração diferenciada na construção do equipamento, conhecida como um Interferômetro de Michelson. Michelson, em 1891, foi o primeiro a construir um interferômetro e com ajuda de Rayleigh, em 1892, descobriram que o interferograma, estava relacionado com o espectro de absorção, para isso era necessário uma transformação matemática chamada transformada de Fourier. Somente em 1949, Fellgett transformou por completo um interferograma em um espectro de absorção. Para a técnica se tornar viável duas foram as principais contribuições nesta área, a primeira ocorreu em 1965, quando Cooley e Tukey desenvolveram um algoritmo matemático capaz de simplificar os cálculos necessários; e a segunda contribuição foi o crescimento da microinformática, que nos meados de

1970, teve uma grande avanço, onde surgiram os computadores de tamanho reduzido, os quais poderiam ser dedicados para equipamentos⁽⁴⁸⁾.

O FTIR possui algumas características similares ao ID, como a fonte de radiação e alguns casos o detector. Em ambos, a fonte consiste de cerâmica ou óxidos metálicos aquecidos a uma temperatura próxima à 1500K. Os detectores em ambos os casos são os térmicos, sendo os mais comuns no ID o bolômetro e termopares, enquanto que para o FTIR o mais comum é o piroelétrico; neste último, o material mais comum é o sulfato de triglicina deuterado (DTGS). Detectores fotossensíveis também já são disponíveis para os FTIR, sendo o principal conhecido como MCT, constituído de um semi-condutor de mercúrio, cádmio e telúrio.

O interferômetro de Michelson (Figura 1.15), é constituído de dois espelhos, sendo um fixo e outro móvel e um divisor de feixe, geralmente composto de um cristal de KBr, podendo também ser de CsI. A principal propriedade do divisor de feixe (beam splitter) é refletir 50% das radiação e transmitir os outros 50%.

Figura 1.15 – Ilustração de um equipamento de infravermelho por transformada de Fourier

No FTIR a radiação infravermelha proveniente da fonte atinge primeiramente o divisor de feixe, fazendo com que 50% da radiação chegue até o espelho móvel e os outros 50% chegue até espelho fixo. As radiações provenientes dos espelhos retornam ao divisor de feixe, porém como o espelho móvel esta em movimento, as radiações originárias dos dois espelhos apresentam diferença de fase, e esta diferença é dependente do deslocamento do espelho móvel. Um laser acoplado ao espelho móvel, para determinar com exatidão a sua localização.

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu \quad (\text{eq. 1.4})$$

Onde,

I – Intensidade da energia em função da posição do espelho móvel

B – Absorção em função do número de onda

ν – Número de onda

δ – Deslocamento do espelho

O resultado final é um interferograma, ou seja, um gráfico de energia em função do deslocamento do espelho (Figura 1.16), conforme equação 1.4.

Figura 1.16 – Exemplo de um interferograma

Após a transformada de Fourier a equação torna-se a seguinte (eq. 1.5):

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \quad (\text{eq. 1.5})$$

As principais vantagens do FTIR são:

- Tempo de varredura reduzido (2-3 s), o que possibilita o rápido acúmulo de espectros
- Maior precisão nos números de onda
- Equipamento sempre acoplado a um computador facilitando a visualização e tratamento dos dados e comparação.

1.3. Reflectância total atenuada (ATR)

A técnica de reflectância total atenuada (ATR) aplicada no infravermelho surgiu com Fahrenfort⁽⁴⁹⁾ e Harrick, em 1959, quando fizeram publicações utilizando a técnica para fins

analíticos. Pode-se dizer que o desenvolvimento do FTIR a os novos tipos de amostragem, como a cela de ATR, foram os grandes responsáveis pela recente disseminação da técnica para análise qualitativa e quantitativa, respectivamente.

A técnica baseia na atenuação de reflexão total devido á um contato muito tênue entre o feixe de luz com a amostra, atenuação essa denominada de absorção da amostra. Este processo ocorre quando temos dois meios com índices de refração diferentes (n_1 e n_2), e um feixe de luz proveniente do meio de maior índice de refração. De acordo com a razão entre os índices de refração e do seno do ângulo de incidência este processo pode ocorrer ou não, conforme os casos a seguir (Figuras 1.17, 1.18 e 1.19) ⁽⁴⁵⁾.

- 1º Caso :

$$\text{sen}\Theta < \frac{n_2}{n_1}$$

Figura 1.17 – Primeiro caso - Processo de refração

Nesta condição ocorre a refração, ou seja, a feixe de luz proveniente do meio 1 atravessa a interface e entra no meio 2 com ou ângulo θ_2 .

- 2º Caso :

$$\text{sen}\Theta = \frac{n_2}{n_1}$$

Figura 1.18 – Segundo caso - Processo de reflexão à 90°.

Nesta condição o ângulo de incidência é chamado de ângulo crítico, ocorrendo reflexão, porém com ângulo de 90°C, ou seja, o feixe de luz segue pela interface dos materiais.

- 3º Caso :

$$\text{sen}\Theta > \frac{n_2}{n_1}$$

Figura 1.19 – Terceiro caso - Processo de reflexão total

Neste último caso ocorre a reflexão total, onde o ângulo de incidência e o de reflexão são iguais. Apesar da reflexão ser considerada total, uma pequena porção da radiação penetra no meio 2, radiação esta chamada de evanescente. A grandeza da penetração é muito pequena (10µm) e esta cai exponencialmente conforme se distancia da interface. O grau de penetração depende de fatores como razão dos índices de refração e comprimento de onda e ângulo de incidência, conforme a equação seguinte (eq 1.6).

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi(\text{sen}^2\theta - n_{1,2}^2)^{1/2}} \quad (\text{eq. 1.6})$$

Baseado nesta propriedade são construídas as celas de reflectância total atenuada para infravermelho (Figura 1.20). A cela geralmente apresenta um material com alto índice de refração e que não possua absorção no espectro infravermelho, ou então que sejam regiões de menor importância. O material mais utilizado é o ZnSe, isto devido as seguintes características:

- Alto índice de refração, próximo de 2,4
- Não absorve na grande parte da região do MIR, com exceção das regiões abaixo de 680 cm⁻¹.
- Material altamente inerte, sendo somente atacados por ácidos em concentrações mais altas.

- Tem a propriedade de produzir cristais capazes de realizar reflexões múltiplas, fazendo com que a radiação entre em contato com a amostra por várias vezes, aumentando assim a sensibilidade da técnica.

Figura 1.20 – Representação de uma cela de ATR

Além do ZnSe algumas celas utilizam uma fina camada de diamante na sua superfície, que além de ter o índice de refração igual ao do ZnSe (2,4), torna a cela quimicamente inerte e mais resistente mecanicamente às riscas durante análises de amostras sólidas ou até mesmo durante a limpeza. As desvantagens do diamante são principalmente o custo e o fato do diamante possuir forte absorção entre $2500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ⁽⁵⁰⁾.

Dentre as vantagens da técnica sobre as técnicas usuais de transmitância pode-se citar praticidade com que os espectros podem ser adquiridos, e também a flexibilidade podendo tirar espectro de amostras sólidas, opacas e com alta viscosidade. Como desvantagens tem-se a redução de sinal que atinge o detector, para 15 –20% do valor original com transmitância e o custo para aquisição de um acessório ATR.

1.4. Métodos de quantificação

1.4.1. Método direto e primeira derivada (univariável)

Dentre os vários métodos de quantificação os mais comuns aplicados à química analítica são os métodos diretos e da primeira derivada. Estes métodos são considerados univariável porque em ambos os casos se utilizam apenas de um único parâmetro para a quantificação, sendo este parâmetro a absorbância de um único número de onda, ou a área de uma região. Na análise pelo método direto primeiramente deve-se determinar as regiões ou números de onda onde cada componente possui absorção característica, e partindo-se desta informação construir uma curva de calibração com

diferentes concentrações do analito. A curva de calibração é montada utilizando princípio dos mínimos quadrados, onde o objetivo é encontrar a reta na qual a soma dos quadrados das diferenças seja o menor possível (Figura 1.21).

Figura 1.21 – Representação gráfica da regressão de mínimos quadrados

Considerando o conjunto de equações seguintes, podemos descrever em linhas gerais, que o método dos mínimos quadrados consiste na obtenção dos parâmetros a e b da equação de reta através da derivada parcial do quadrados dos resíduos (eqs. 1.7) ⁽⁵¹⁾.

$$y_i = a + bx_i + E$$

$$E = \sum_{i=1}^n y_i - (a + bx_i)$$

$$E^2(a, b) = \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2$$

$$\frac{\partial(E^2)}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)] \quad (\text{eqs. 1.7})$$

$$\frac{\partial(E^2)}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]x_i$$

A resolução das equações leva se seguinte resposta, onde então parâmetros podem ser determinados (eqs 1.8).

$$b = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sigma_x^2} = \frac{ss_{xy}}{ss_{xx}} \quad (\text{eqs. 1.8})$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

Esta resolução aplica-se para todos casos onde recorreremos à regressão linear baseada nos mínimos quadrados.

A primeira derivada é uma boa maneira de resolver problemas como sobreposição de bandas, pois em alguns casos regiões que se passariam despercebidas, podem tornar-se muito visíveis após a derivatização do espectro. O método da primeira derivada difere do método direto somente quanto ao tratamento matemático que é aplicado aos espectros antes da construção da curva de calibração.

A aplicação destes métodos na análise de amostras simples pode ser considerada, na maioria dos casos, como ideal; entretanto, amostras mais complexas com número acentuado de sobreposição de bandas os métodos podem apresentar perda de eficiência.

1.4.2. Regressão de mínimos quadrados - Modelo clássico (CLSR) ⁽⁵²⁻⁵⁵⁾

O método anterior é considerado como univariável pois utiliza somente uma única variável do espectro para a calibração e posteriormente determinação da amostra. Devido à complexidade das amostras e a necessidade de respostas rápidas e mais confiáveis deixou-se de a lado o pensamento que uma única variável era suficiente para quantificação de uma analito ou mistura de analitos. Na verdade em alguns casos isto até pode ser satisfatório, porém tem-se à disposição um espectro completo, que para o infravermelho pode ter até mais de 3000 variáveis, porque não utilizá-las como informação para quantificação. Com este conceito os analíticos passaram a utilizar mais estas técnicas e conseqüentemente ocorreu aumento de trabalhos utilizando análise multivariável. Outro fator importante no crescimento foi o desenvolvimento da microinformática, pois com o desenvolvimento de planilhas eletrônicas e até mesmo programas específicos para este fim facilitou muito o trabalho do químico analítico, que pode usar todo o tipo de informação no seu processo analítico, sem se comprometer com extensos cálculos matemáticos.

Similar ao exemplificado no item anterior este tipo de regressão utiliza número maior de variáveis (números de onda), de forma que mais informação dos componentes é obtida durante a calibração, melhorando assim a resposta do seu sistema.

Baseado na Lei de Beer-Lambert, a CLSR considera-se a Absorbância como variável dependente e a concentração como variável independente (Figura 1.22).

Figura 1.22 – Esquema simplificado para CLSR considerando 4 analitos, 27 padrões e 200 números de onda

Primeiramente deve ser determinada os valores das absorvidades (ϵ), que pode ser feito através das seguintes equações matriciais (eqs 1.9).

$$\begin{aligned} A &= C \cdot \epsilon \\ C^{-1} \cdot A &= \cancel{C}^{-1} \cdot \cancel{C} \cdot \epsilon \\ \epsilon &= C^{-1} \cdot A \end{aligned} \quad (\text{eqs. 1.9})$$

Onde,

A - matriz contendo as absorbâncias dos padrões

C - matriz contendo as concentrações dos analitos de cada padrão

Após a determinação de ϵ , determina-se a concentração de uma ou mais amostras através das seguintes equações (eqs. 1.10).

$$\begin{aligned} A_2 &= C_2 \cdot \epsilon \\ A_2 \cdot \epsilon^{-1} &= C_2 \cdot \cancel{\epsilon} \cdot \epsilon^{-1} \\ C_2 &= A_2 \cdot \epsilon^{-1} \end{aligned} \quad (\text{eqs 1.10})$$

Onde,

A₂ - matriz contendo as absorbâncias de uma amostra

C - matriz contendo os resultados determinados das concentrações dos analitos

Nota-se que nas equações matriciais descritas anteriormente ocorre a operação de inversão de matriz, tanto para C como para ϵ . Como estas matrizes não são quadradas, ou seja, o número de linhas e colunas não são iguais, a determinação direta da matriz inversa não é possível. Entretanto pode-se obter o resultado da operação através de uma operação matemática onde determina-se a matriz pseudo-inversa. A equação abaixo demonstra a maneira de obtenção da matriz pseudo-inversa (eq. 1.11).

$$A^{-1} = (A^t \cdot A)^{-1} \cdot A^t \quad (\text{eq. 1.11})$$

A operação de multiplicação da matriz pseudo-inversa (A, por exemplo) por outra matriz (B), é a mesma operação matemática a ser realizada para obter a projeção da matriz B em A. Esta

operação corresponde à operação realizada na minimização da soma dos quadrados dos resíduos (eq. 1.7).

As principais vantagens da CLSR são:

- Cálculos são relativamente simples
- Pode ser aplicado em misturas complexas
- A utilização de um grande número de variáveis torna o método menos susceptível aos ruídos do espectro
- A matriz ϵ possui um significado físico-químico, ou seja, são os valores de absorvidade de cada componente nas variáveis do espectro

A desvantagem de utilizar esta técnica é que os cálculos apesar de simples não são fáceis de compreender e resolver, sendo necessário uma planilha ou programa específico para realização destas operações matemáticas.

1.4.3. Regressão de mínimos quadrados - Modelo inverso (ILSR) ⁽⁵²⁻⁵⁴⁾

Esta regressão é muito similar à anterior, pois baseia-se também na Lei de Beer-Lambert e utiliza-se do princípio dos mínimos quadrados para sua resolução. Entretanto, a diferença está no momento em que classificar a concentração como variável dependente e a absorbância como variável independente (Figura 1.23).

Figura 1.23 – Esquema simplificado para ILSR considerando 4 analitos, 27 padrões e 10 números de onda

Primeiramente determinam-se os valores da matriz dos parâmetros (P), que pode ser feito através das seguintes equações matriciais (eqs 1.12).

$$\begin{aligned}
 C &= A.P \\
 A^{-1}C &= \cancel{A^{-1}} \cdot \cancel{A}.P \\
 P &= A^{-1}.C
 \end{aligned}
 \tag{eqs. 1.12}$$

Onde,

A - matriz contendo as absorbâncias dos padrões

C - matriz contendo as concentrações dos analitos de cada padrão

Após a determinação de P, determina-se a concentração de uma ou mais amostras multiplicando diretamente a matriz de absorbâncias (amostra) pela matriz P (eq. 1.13).

$$C_2 = A_2.P \tag{eq. 1.13}$$

As principais vantagens da ILSR são:

- Cálculos são relativamente simples, mais simples que CLSR
- Pode ser aplicado em misturas complexas
- Resultados muito similares à CLSR

Dentre algumas desvantagens pode-se citar:

- O número de variáveis é limitado de acordo com o número de padrões na curva de calibração
- Seleção de comprimentos de onda torna-se muito específica
- Comum ocorrer “overfitting”
- Também necessita de planilhas ou programas específicos para realizar o cálculo

1.4.4. Validação e parâmetros de calibração para métodos PCR e PLSR ⁽⁵⁵⁻⁵⁸⁾

Os métodos multivariáveis como PCR e PLSR são ligeiramente mais complexos que os métodos descritos anteriormente, isto porque além de serem de compreensão mais difícil, necessitam de um maior volume de cálculos. Para que estes métodos sejam bem avaliados existem alguns parâmetros que devem ser entendidos antes da discussão direta do método. Dentre estes parâmetros destacam-se a validação, número de componentes principais (PCs) e os outros como a soma dos quadrados dos resíduos da determinação (PRESS), a raiz quadrada da média dos erros da determinação (RMSEP) e desvio padrão relativo da determinação (RSEP%)

A validação é um dos parâmetros mais importante deste tipo de calibração e tem como principal função avaliar a qualidade da calibração criada; de maneira geral é uma comprovação de que o modelo criado é capaz de atingir os resultados almejados. Pode-se dividir a validação em duas partes, interna e externa.

Na validação interna, um dos padrões de calibração é retirado e a calibração é montada com os demais; ao término da calibração este padrão é confrontado com calibração montada. Em seguida, este padrão retorna à calibração e outro é retirado, e o mesmo processo é repetido para todos os padrões da curva. Este tipo de validação é conhecida como validação cruzada (CV). No final, o método retorna o valor de PRESS conforme a equação seguinte (eq. 1.14).

$$\text{Press} = \sum (y_{real} - y_{obtido})^2 \quad (\text{eq. 1.14})$$

A validação externa consiste na utilização de outro conjunto de amostras padrão para avaliação de desempenho do seu modelo. Geralmente um conjunto de amostras que abrangem a faixa de concentração da calibração para os analitos em questão é utilizada neste etapa. Ao confrontar as novas amostras com o modelo, o resultado é expresso através do RMSEP ou como RSEP% (eqs. 1.15).

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (y_{real} - y_{obtido})^2}{p}} \quad RSEP\% = 100 * \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (y_{real} - y_{obtido})^2}{\sum (y_{obtido})^2}} \quad (\text{eqs. 1.15})$$

Estes parâmetros descritos anteriormente, principalmente a validação interna e o PRESS são essenciais para a determinação ideal de outro parâmetro, o número de componentes principais (PCs).

Os métodos de PCR e PLSR são chamados de métodos convergentes, isto porque os cálculos envolvidos neles são repetidos inúmeras vezes até que a variância do conjunto de dados nas calibrações seja quase que totalmente explicada. Cada vez que o cálculo é repetido um novo PC é determinado, e esta repetição ocorre até que o valor de PRESS permaneça constante (Figura 1.24).

Figura 1.24 – Redução do PRESS conforme aumento do PCs para Alquilpoliglicosídeo por PLSR.

De acordo com a Figura 1.24 o PC 5 é o ideal para o melhor desempenho do modelo. Os seguintes critérios podem ser utilizados determinação do valor ideal para os PCs:

- Valor mínimo de PRESS. Um valor mínimo pode ser estabelecido como objetivo; se este não for atingido o processo é interrompido quando um valor máximo, pré-estabelecido, de PC é atingido.
- Teste F, onde a variância média do espectro residual é comparada com a variância espectral, se o valor estiver acima de um valor (ruído) pré-estabelecido, o número de PCs deixa de ser aumentado.

A determinação do número ideal de componentes principais é fundamental no desempenho do modelo, e este número determinado pode influenciar diretamente em duas características do modelo, habilidade de ajuste (GF) ou “goodness of fit” e habilidade de determinação (GP) ou “goodness of prediction”. O primeiro (GF) mostra quanto do total da variância o modelo é capaz de explicar, e o segundo (GP) mostra a capacidade do modelo na determinação. Ambos estão relacionados à performance do modelo, e a escolha do número de PC’s deve levar em consideração estes dois parâmetros (Figura 1.25).

Figura 1.25 – Representação dos efeitos de subestimar ou superestimar os PCs⁽⁵⁵⁾

1.4.5. Regressão de Componentes Principais (PCR) ⁽⁵⁵⁻⁵⁸⁾

O método de análise dos componentes principais (PCA), onde ocorre a decomposição em duas matrizes, é um método quimiométrico bastante conhecido e aplicado. O método baseia-se na decomposição sucessiva da matriz **X** (m absorbâncias em n números de onda), estimando-se os PCs, através dos quais as variâncias são reduzidas para matrizes mais simples. Após a determinação de cada PC a nova matriz **X_a** recebe os resíduos da anterior antes se ser realizada nova decomposição (Figura 1.26).

Figura 1.26 – Exemplo simplificado da descomposição da matriz **X** para PCR⁽⁵⁵⁾

Os vetores **t** e **p**, são chamados de *scores* e *loadings* respectivamente (Figura 1.27). Numa interpretação gráfica, os valores de *scores* correspondem às distâncias entre o ponto central e o ponto de projeção; e os *loadings* descrevem os ângulos entre a linha projetada dos pontos e cada uma das variáveis; os *loadings* determinam a influência de cada variável. As matrizes **X** e **Y** podem ser exemplificadas em suas variáveis latentes pelas equações 1.16.

$$\begin{aligned} X &= T.P' + E \\ Y &= T.B + E \end{aligned} \quad (\text{eqs. 1.16})$$

Figura 1.27 – Interpretação gráfica dos fatores (*scores* e *loadings*) para PCR⁽⁵⁵⁾

A primeira etapa desta regressão é a centralização dos dados pela média, onde o valor médio da absorbância de cada número de onda é determinado e subtraído do valor original de X . Em seguida são feitas as sucessivas decomposições da matriz, onde os algoritmos mais comuns são os mínimos quadrados parciais iterativo e não lineares⁽⁵⁷⁾ (NIPALS) e decomposição de valor singular (SDV), sendo que primeiro é mais utilizado tanto para PCR como para PLSR.

A sequência de cálculos do NIPALS é resumida a seguir:

- Após a centralização dos dados pela média, obtém-se a matriz X_{a-1} , onde a representa os PCs, iniciando em 1.
- Partindo-se da matriz X_{a-1} determina-se em qual das colunas está a maior soma dos quadrados, com isso, o vetor t_a é inicialmente estimado.
- Tendo X_{a-1} e t_a , pode-se determinar p_a projetando X_{a-1} em t_a

$$p_a^t = (t_a^t \cdot t_a)^{-1} t_a^t \cdot X_{a-1} \quad (\text{eq. 1.17})$$

- Em seguida, o comprimento do vetor de p_a é normalizado para 1,0, evitando assim ambigüidade escalar.

$$p_a = p_a (p_a^t \cdot p_a)^{-0,5} \quad (\text{eq. 1.18})$$

- Em seguida, t_a pode ser determinado projetando-se X_{a-1} em p_a

$$t_a = X_{a-1} \cdot p_a (p_a^t \cdot p_a)^{-1} \quad (\text{eq. 1.19})$$

- Nesta etapa, de acordo com item 1.4.4., verifica-se se o PC determinado é satisfatório ou não. Caso o PC ainda não seja satisfatório, calcula-se

$$X_a = X_{a-1} - t_a \cdot p_a^t \quad (\text{eq. 1.20})$$

e retorna-se para Equação 1.17

- Caso o PC seja satisfatório, não são mais feitas decomposições de $\mathbf{X}$, e determina-se então $\mathbf{B}$.

$$B = t_a^t \cdot t_a \cdot t_a^t \cdot Y \quad (\text{eq. 1.21})$$

- Para a quantificação de novas amostras a equação 1.22 é aplicada:

$$Y = B \cdot X \cdot p_a^t \quad (\text{eq. 1.22})$$

Dentre as vantagens do PCR pode-se citar:

- Não requer seleção de números de onda, podendo utilizar regiões e até mesmo todo o espectro.
- Devido à utilização de grande número de variáveis, o modelo torna-se menos susceptível a ruídos espectrais.
- Os resultados são geralmente superiores aos obtidos com CLSR e ILSR.

Dentre as desvantagens tem-se:

- Incremento de cálculos, sendo necessário recorrer à utilização de programas específicos, via de regra, comerciais.
- Modelo mais complexo, tornando a interpretação menos intuitiva.
- Geralmente utiliza um grande número de padrões.

1.4.6. Regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR) ⁽⁵⁵⁻⁵⁹⁾

A regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR) tem encontrado ampla aplicação analítica nos últimos 10 a 15 anos ⁽⁶⁰⁻⁶³⁾, resolvendo com sucesso a determinação de inúmeros analíticos. A PLSR é muito similar à PCR, entretanto, ao invés da decomposição sucessiva somente dos dados de $\mathbf{X}$ (absorbâncias), esta também ocorre com a matriz $\mathbf{Y}$ (concentrações). Neste método, as decomposições sucessivas são conduzidas até que “toda” a variância do método seja explicada (Figura 1.28). Pode-se dividir o PLSR em dois tipos PLSR1 e PLSR2, o PLSR1 trata os dados

espectrais individualmente para cada componente, e o PLSR2, assim como o PCR, trata todo o conjunto de dados simultaneamente. Caso os componentes apresentem um alto grau correlação entre si ou apresentem dispersão significativa associada aos componentes, é esperado um melhor desempenho para o PCR e PLSR2. Entretanto se houver desvios de linearidade associados com os dados espectrais e estes diferirem de um componente para outro, é razoável prever um melhor desempenho do PLSR1.

Figura 1.28 – Exemplo simplificado da decomposição da matrizes **X** e **Y** para PLSR⁽⁵⁵⁾

As matrizes **X** e **Y** podem ser determinadas através das suas variáveis latentes, conforme equações 1.23:

$$\begin{aligned} X &= TP' + E \\ Y &= UC' + F \end{aligned} \quad (\text{eqs. 1.23})$$

Onde, **T** e **U** são os *scores* e **P** e **C** são os *loadings*, para **X** e **Y** respectivamente (Figura 1.29).

Figura 1.29 – Interpretação gráfica dos fatores (*scores* e *loadings*) para PLSR⁽⁵⁵⁾

Como para a PCR, a primeira etapa da PLSR é a centralização dos dados pela média. Outra característica semelhante é que a sucessiva decomposição das variáveis utilizando o algoritmo NIPALS, ou, alternativamente, o SDV. A sequência do NIPALS para o PLSR é explicada a seguir:

- Após a centralização dos dados pela média, obtêm-se as matrizes $\mathbf{X}_{a-1}$ e $\mathbf{Y}_{a-1}$, onde a representa os PCs, iniciando em 1.
- Determina-se a matriz $\mathbf{w}$ (matriz com os pesos dos *loadings*), conforme a eq. 1.24:

$$\mathbf{w}_a = \mathbf{c} \cdot \mathbf{X}_{a-1}^t \cdot \mathbf{Y}_{a-1} \quad (\text{eq. 1.24})$$

- O fator c é o fator usado para tornar o comprimento de vetor $\mathbf{w}$, igual à 1,0 (eq. 1.25):

$$c = (\mathbf{Y}_{a-1}^t \cdot \mathbf{X}_{a-1} \mathbf{X}_{a-1}^t \cdot \mathbf{Y}_{a-1})^{-0,5} \quad (\text{eq. 1.25})$$

- Obtendo-se $\mathbf{w}$, calcula-se os *scores* $\mathbf{t}_a$, conforme a eq. 1.26

$$\mathbf{t}_a = \mathbf{X}_{a-1} \cdot \mathbf{w}_a \quad (\text{eq. 1.26})$$

- Os *loadings* $\mathbf{p}_a$ e $\mathbf{c}_a$ podem ser obtidos usando as equações 1.27

$$\mathbf{p}_a = \frac{(\mathbf{t}_a^t \cdot \mathbf{X}_{a-1})}{(\mathbf{t}_a^t \mathbf{t}_a)} \quad \mathbf{c}_a = \frac{(\mathbf{t}_a^t \cdot \mathbf{Y}_{a-1})}{(\mathbf{t}_a^t \mathbf{t}_a)} \quad (\text{eqs. 1.27})$$

- Em seguida calcula-se os *scores* $\mathbf{u}_a$, segundo a equação 1.28:

$$\mathbf{u}_a = \frac{(\mathbf{Y}_{a-1} \cdot \mathbf{c}_a)}{(\mathbf{c}_a^t \mathbf{c}_a)} \quad (\text{eq. 1.28})$$

- Nesta etapa, de acordo com item 1.4.4., verifica-se se o PC determinado é satisfatório ou não. Caso o PC ainda não seja satisfatório, aplicam-se as eqs. 1.29:

$$\mathbf{X}_a = \mathbf{X}_{a-1} - \mathbf{t}_a \cdot \mathbf{p}_a^t$$

$$\mathbf{Y}_a = \mathbf{Y}_{a-1} - \mathbf{u}_a \cdot \mathbf{c}_a^t$$

(eqs. 1.29)

e retorna-se para Equação 1.25.

- Quando o PC for satisfatório, não são mais feitas decomposições de $\mathbf{X}$ e $\mathbf{Y}$, e determina-se então $\mathbf{B}$ (eq. 1.30).

$$B = w_a (p_a^t \cdot w_a)^{-1} \cdot c_a^t \quad (\text{eq. 1.30})$$

- Para a quantificação de novas amostras a equação 1.31 é aplicada:

$$Y = X \cdot B \quad (\text{eq. 1.31})$$

Dentre as vantagens do PLSR podemos citar:

- Não requer seleção de números de onda, podendo utilizar regiões e até mesmo todo o espectro;
- Método mais robusto do que os convencionais, podendo ser capaz de determinar o analito em questão, mesmo que este apresente algum contaminante ou interferente;
- Proporciona bons resultados para misturas de analitos, inclusive para misturas complexas ou com analitos em concentrações muito destoantes;
- Oferece máxima covariância, pois utiliza em sua calibração tanto decomposição de **X** como de **Y**;
- Resultados obtidos são geralmente superiores aos obtidos com CLSR e ILSR.

Dentre as desvantagens temos:

- Incremento de cálculos acima do PCR, sendo necessário recorrer à utilização de programas específicos;
- Modelo mais complexo, tornando a difícil interpretação;
- Geralmente utiliza um grande número de padrões.

2. Parte Experimental

2. Parte Experimental

2.1. Equipamentos

- Espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) Sprettrum One, Perkin Elmer
- Cella de Reflectância DurasamplIR (ZnSe/Diamante) com 9 reflexões internas, SensIR (Figura 2.1).

Figura 2.1 – Ilustração de cela de reflectância DurasamplIR da SensIR (ver também diagrama esquemático na figura 1.20)

- Balança analítica AP200, Mettler Toledo
- Titulador Automático 940/960, Orion
- Eletrodo Surfactante 9342BN, Orion
- Eletrodo de referência Ag/AgCl 9002, Orion
- Karl Fischer Titrino 703/795, Methrom
- Eletrodo de Vidro combinado

2.2. Matérias-primas – determinação do teor de surfactantes e teor de água

A determinação do teor de surfactante de cada uma das matérias-primas, bem como do teor de água de cada um deles, é essencial para a preparação das amostras (padrões e de verificação), razão pela qual, os resultados obtidos são referentes a média de 10 repetições.

2.2.1. Lauril éter sulfato de sódio (LESS)

O LESS pode ser encontrado comercialmente a 27% e 70% (m/m), sendo o primeiro destes o mais comum, fácil manuseio e principalmente dissolução. Este surfactante aniônico pode ser determinado através de uma titulação simples com um surfactante catiônico. Esta titulação torna-se viável devido a formação de um par iônico entre os surfactantes de cargas opostas, sendo que o ponto de equivalência pode ser obtido através de um indicador visual ou por potenciométrica ⁽⁶⁴⁻⁶⁶⁾, utilizando um eletrodo seletivo à surfactantes. O titulante mais comum para a titulação do LESS é o cloreto de benzetônio 0,005 mol/l (Cloreto de N-di-isobutil-fenoxi-etoxi-etil, N,N-dimetil,N-benzil amônio – C₂₇H₄₂ClNO₂ – Figura 2.2).

Figura 2.2 – Estrutura química do cloreto de benzetônio

Em produtos como SH e SL a titulação com indicador visual torna-se inviável, entretanto a titulação potenciométrica, na maioria dos casos, apresenta resultados satisfatórios, apresentando certa variação dependendo dos ingredientes utilizados na formulação e do pH empregado na titulação.

2.2.2. Cocoamidopropil betaína (CAPB)

A CAPB apresenta-se comercialmente na concentração de 30% (m/m). Apesar da propriedade de apresentar cargas em sua estrutura dependendo do meio em que se encontra, a titulação da CAPB com eletrodo surfactante não é viável. Isto deve-se à dois motivos, o primeiro pela não formação de uma par iônico suficientemente estável com outros surfactantes; e o segundo porque a estabilização de uma carga efetiva e única para estes surfactantes necessitam de extremos de pH, condições estas que reduzem significativamente a sensibilidade do eletrodo surfactante. A CAPB então pode ser determinada por uma titulação em meio não aquoso, ácido acético glacial, usando como titulante HClO₄ 0,2 mol/l em ácido acético glacial⁽⁶⁷⁾, ou então na presença de mistura de solventes⁽⁶⁸⁾. O ponto de equivalência pode ser determinado tanto visualmente como potenciometricamente, neste último caso, usando um eletrodo de vidro combinado.

Para SH e SL a titulação não é aplicada para determinação da CAPB. Este surfactante pode ser determinado em produtos por cromatografia em fase líquida de alta eficiência^(69,70) (HPLC).

2.2.3. Cocodietanolamida (CDEA)

A CDEA como um surfactante não iônico, não pode ser determinada por titulações convencionais. O método mais comum para determinação é a quantificação de todos os outros componentes como a dietanolamina, água e glicerina, subtraindo-se de 100% a porcentagem deste componentes. A dietanolamina pode ser determinada por uma simples titulação ácido-base com indicador visual; a água através do método de Karl Fischer; e a glicerina, por uma reação com ácido periódico, seguida por uma titulação com tiosulfato de sódio 0.2 mol/l.⁽⁷¹⁾ Métodos alternativos por separação em coluna de sílica e infravermelho⁽⁷²⁾ ou HPLC^(73,74) também são apresentados, porém sem ampla utilização. Em SH e SL não há um método direto e seletivo desenvolvido para esta determinação.

2.2.4. Alquilpoliglicosídeo (APG)

O APG comercialmente é encontrado somente na concentração de 50% (m/m). O mesmo princípio da CDEA aplica-se ao APG, neste caso porém determina-se o teor do APG subtraindo-se de 100% a quantidade de água e a quantidade de cinzas da amostra. A quantidade de água determina-se pelo método de Karl Fischer; e a quantidade de cinzas determina-se deixando-se a amostra na mufla à 900°C, até peso constante. Também existem métodos por HPLC^(73,74), porém da mesma forma que para CDEA, não usuais. Este também não possui metodologia direta e seletiva para sua determinação em produtos como SH e SL.

2.2.5. Água (todos os componentes)

Para os 4 componentes listados acima utilizou-se o método de Karl Fischer para determinação de água. Para amostras de LESS, CAPB e APG utilizou-se cerca de 0,05g de amostra em cada determinação, enquanto para CDEA a quantidade foi de aproximadamente 5g.

2.3. Espectro infravermelho das matérias-primas e linearidade

Como primeira etapa deve-se adquirir o espectro infravermelho de cada uma das matérias-primas, espectro este obtido usando as amostras comerciais das matérias-primas e água, sem diluição. A principal intenção do espectro infravermelho é analisar as principais bandas de cada um, determinando assim possíveis regiões de melhor quantificação.

Para cada um dos surfactantes, com exceção da CDEA, preparam-se 4 soluções com diferentes concentrações das matérias-primas, concentrações estas normalmente encontradas em SH e SL. Para água também preparou-se amostras contendo diferentes concentrações de KCl, para

avaliar o comportamento deste perante à técnica. A tabela 2.1 ilustra as concentrações utilizadas para esta avaliação de linearidade.

Tabela 2.1 – Concentrações dos surfactantes e da água para avaliação das melhores bandas de quantificação e linearidade dos componentes.

LESS / %(m/m)	CAPB / %(m/m)	APG / %(m/m)	Água / %(m/m)
12,5	4,00	5,00	96,0
10,0	3,00	3,75	89,0
7,50	2,00	2,50	82,0
5,00	1,00	1,00	75,0

2.4. Preparação das amostras (padrão e verificação)

Durante o progresso do trabalho preparam-se 2 conjuntos de amostras. Estas amostras podem ser divididas em amostras padrão e amostras de verificação. As amostras padrão foram utilizadas para construção do modelo de quantificação e as amostras de verificação foram utilizadas na avaliação deste modelo previamente elaborado.

2.4.1. Conjunto reduzido

O primeiro conjunto de amostras foi elaborado com 27 amostras padrão e 18 amostras de verificação. As 27 amostras padrão compreendem os três surfactantes em estudo de cada formulação, em três diferentes níveis de concentração, (3^3). A tabela 2.2 ilustra os valores utilizados para cada um dos componentes e para ambas formulações.

Tabela 2.2 – Concentrações utilizadas na preparação das amostras padrão do conjunto reduzido

Produto	Componente ^(a)	Nível inferior / % (m/m)	Nível médio / % (m/m)	Nível superior / % (m/m)
SH	LESS	7,50	8,50	9,50
	CAPB	1,80	2,40	3,00
	CDEA	1,00	1,40	1,80
SL	LESS	7,80	8,80	9,80
	CAPB	2,20	3,00	3,80
	APG	0,85	1,15	1,45

(a) A concentração total de água foi considerada como a soma da concentração de água em cada um dos componentes somado à quantidade de água adicionada.

As amostras de verificação compreendem 10 amostras de concentrações aleatórias e outras 8 amostras com 2 níveis diferentes de concentração (inferior e superior – Tabela 2.2) de cada um dos componentes (2³). Na quantificação destas amostras utilizaram-se os métodos CLSR e ILSR.

Para este conjunto utilizou-se somente as matérias-primas mencionadas acima, ou seja, as amostras foram preparadas somente com as matérias-primas, potenciais interferentes como NaCl e perfume foram avaliados somente no conjunto expandido.

2.4.2. Conjunto expandido

O conjunto expandido foi elaborado com o intuito de aprimorar alguns detalhes no conjunto anterior, tais como, avaliar interferência de alguns possíveis contaminantes, como NaCl e perfume, aprimorar o modelo de quantificação dos componentes minoritários, e também criar um conjunto de amostras com viscosidade similares, possibilitando assim a análise por injeção em fluxo sem sofrer os efeitos da viscosidade. Nestes tipos de formulações o NaCl é amplamente utilizado para ajuste de viscosidade, portanto diferentes concentrações de NaCl podem ser encontradas, podendo isto interferir na quantificação. Outro ponto avaliado neste conjunto é a utilização de diferentes perfumes, pois estes, presente numa concentração aproximada de 1%, pode interferir na quantificação.

Este conjunto foi elaborado com 3 níveis para o LESS, e 4 níveis para os componentes minoritários (CAPB, CDEA e APG), totalizando 48 amostras padrão, conforme Tabela 2.3. Para todas estas amostras adicionou-se 1% do mesmo perfume e a quantidade de NaCl foi adicionada ao final da preparação de amostra, até a viscosidade ficar em 1000 e 2000 cP (viscosidade ideal para estes produtos).

Tabela 2.3 – Concentrações utilizadas na preparação das amostras padrão do conjunto expandido

Produto		Nível 1 / % (m/m)	Nível 2 / % (m/m)	Nível 3 / % (m/m)	Nível 4 / % (m/m)
SH	LESS	6,50	8,00 (*)		9,50
	CAPB	1,00	2,00	3,00	4,00
	CDEA	0,60	1,00	1,40	1,80
SL	LESS	7,00	8,50 (*)		10,0
	CAPB	1,00	2,00	3,00	4,00
	APG	0,75	1,25	1,75	2,25

(*) Para o LESS os níveis 2 e 3 são iguais.

As amostras de verificação foram preparadas utilizando 2 níveis de concentração para o LESS (nível 1 e nível 2) e 3 para os componentes minoritários (nível 1, média dos níveis 2 e 3, e nível 4), totalizando 18 amostras. Adicionalmente, prepararam-se mais 5 amostras contendo o nível médio de todos os componentes, porém cada uma contendo 5 diferentes perfumes.

Para o SL, foram acrescentadas mais 10 amostras, todas elas preparou-se com os valores médios de concentração, porém o primeiro conjunto avaliou-se a interferência da concentração do perfume, e o segundo avaliou-se a concentração de NaCl, conforme Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Concentrações de Perfume e NaCl utilizadas na preparação das amostras de verificação do conjunto reduzido

Concentração de Perfume / % (m/m)	Concentração de NaCl / %(m/m)
0,8	0,3
0,9	0,5
1,0	0,7
1,1	0,9
1,2	1,1

A quantificação das amostras do conjunto expandido utilizou os métodos CLSR e ILSR, bem como os métodos PCR, PLSR1 e PLSR2.

2.5. Parâmetros para análise de infravermelho

2.5.1. Parâmetros Gerais do Equipamento

Dentre os parâmetros gerais dos equipamentos pode-se citar:

- Fonte : Cerâmica aquecida à 1500°C
- Detector : DTGS
- Divisor de Feixe : KBr
- Espectros Acumulados : 4
- Intervalo : 1 cm⁻¹
- Resolução : 4 cm⁻¹
- Apodização : Alta
- Cella de análise : Cella de ATR de ZnSe/Diamante
- Região Excluída : 2515 – 1800 cm⁻¹ (absorção de CO₂ e do diamante)

2.5.2. Processo de normalização

O processo de normalização de espectros é um processo amplamente utilizado em análises espectrofotométricas. Consiste na adequação do espectro por completo a uma escala pré-definida, estabelecendo-se o ponto máximo e mínimo do espectro. Neste tipo de processo define-se qual será o ponto mínimo (absorbância zero), e o ponto máximo, e este ponto máximo pode receber o valor de absorbância desejado, normalmente 1. O espectro então, é multiplicado ponto-a-ponto por um valor, até ser completamente re-escalado. A principal vantagem de normalização é eliminar variáveis desconhecidas que ocorrem, como por exemplo, movimentação da cela e até interferência do ar/umidade em questão.

2.6. Programas de Computador

Utilizaram-se os programas da Perkin Elmer disponíveis com o equipamento, sendo eles Spectrum 5.0, para aquisição e tratamento dos espectros, e Quant+, versão 4.51.02, para a quantificação utilizando os métodos de PCR e PLSR. Para análise de mínimos quadrados, utilizou-se uma planilha de Microsoft Excel, onde todos os cálculos matriciais foram elaborados e adaptados para a determinação em questão.

2.7. Redução no número de amostras padrão

Conforme descrito no item 2.4, utilizaram-se 48 amostras padrão para o conjunto expandido. Inicialmente todos os modelos foram construídos utilizando-se todas as amostras, para atingir o melhor desempenho do método, entretanto como o número de amostras é elevado e foram utilizados métodos mais avançados de quantificação, a redução de amostras padrão foi proposta para comparação de resultados. Os novos conjuntos de amostras padrão foram construídos através da eliminação de pontos que foram considerados fundamentais no início. Dentre as reduções as principais são as redução para 2 níveis para o LESS e 3 níveis para a CAPB, CDEA e APG. Em alguns casos os níveis dos componentes minoritários foram reduzidos para 2, conforme a Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Plano de redução de amostras padrão para construção do modelo de quantificação

Proposta	Níveis / LESS	Níveis / CAPB	Níveis / APG	Total Amostras
1 (atual)	3	4	4	48
2	2	2	2	8
3	3	3	3	27(*)
4	3	3	3	27(**)
5	2	4	4	32
6	2	3	3	18

(*) Exclusão de nível 2 dos componentes minoritários

(**) Exclusão de nível 3 dos componentes minoritários

2.8. Análise por injeção direta

A análise por injeção direta consiste na construção de uma cela de acrílico capaz de ser acoplada à cela de reflectância (Figura 2.3), deixando disponível um pequeno volume entre a cela de acrílico e a de reflectância, volume suficiente para a análise da amostra. Após cada análise, com o auxílio de uma seringa, uma nova amostra seja injetada, retirando completamente a amostra anterior, fazendo com que a superfície do diamante fique totalmente em contato com a nova amostra.

Figura 2.3 – Peça de acrílico montada para análise por injeção direta. (a) vista lateral (b) vista superior

A principal vantagem desta aplicação é eliminar a limpeza e secagem da superfície da cela de reflectância, toda vez que uma nova amostra seja analisada aumentando-se assim a frequência analítica da análise.

As amostras padrão 17 e 32 e de verificação 1, 18 e 19, pertencentes ao conjunto expandido de SH, foram analisadas empregando-se esta técnica, sendo que cada uma delas foi injetada 5 vezes.

Com o mesmo dispositivo da Figura 2.3 e a adição de um injetor, uma bomba peristáltica e uma série de tubos, foram realizados testes preliminares no modo FIA. Observou-se que, devido à viscosidade das amostras, há dificuldade em trabalhar com vazões típicas de 1 mL/min ou maiores se o diâmetro de tubo inferior a 1 mm, pois o aumento de pressão favorece vazamentos nas conexões.

Para a obtenção do espectro por FTIR com relação S/R favorável, vários segundos são requeridos e, durante este período, a composição da solução exposta ao ATR deve permanecer constante, seja por injeção de volumes grandes o suficiente, vazões baixas ou parada da bomba. Ao estabelecer um método, há que sincronizar as operações de injeção e aquisição do espectro. Não se levou adiante as pesquisas com FIA nesta tese porque, como se verá, não houve necessidade de diluir ou extrair a amostra nem adicionar qualquer reagente, ou seja, a injeção direta foi suficiente para assegurar elevada frequência analítica.

3. Resultados e Discussão

3. Resultados e Discussão

3.1. Matérias-primas e produto final

O teor de surfactantes em cada uma das matérias-primas e a porcentagem de água são apresentados nas tabelas 3.1 e 3.2, sendo elas referentes ao conjunto de amostras reduzido e expandido, respectivamente.

Tabela 3.1 – Resultados do teor de surfactantes e de água das matérias-primas para o conjunto reduzido

Matéria-prima	Teor / (%m/m)	% água (m/m)
LESS	$26,42 \pm 0,34$	$73,60 \pm 0,38$
CAPB	$29,76 \pm 0,25$	$65,32 \pm 0,55$
CDEA	$80,11 \pm 0,63$	$0,12 \pm 0,01$
APG	$51,96 \pm 0,44$	$47,85 \pm 0,52$

Tabela 3.2 – Resultados do teor de surfactantes e de água das matérias-primas para o conjunto expandido

Matéria-prima	Teor / (%m/m)	% água (m/m)
LESS	$27,32 \pm 0,25$	$71,68 \pm 0,68$
CAPB	$30,12 \pm 0,35$	$64,13 \pm 0,21$
CDEA	$79,20 \pm 0,44$	$0,16 \pm 0,01$
APG	$50,23 \pm 0,10$	$48,78 \pm 0,33$

As figuras 3.1 a 3.5 ilustram os espectros de infravermelho da água e de cada uma das matérias-primas, revelando suas principais bandas de absorção. Note-se a interferência da água em todos os espectros, exceto no da CDEA (que contém outros componentes como dietanolamina e glicerina).

Figura 3.1 – Espectro infravermelho do LESS 27% (m/m) .

Figura 3.2 – Espectro infravermelho da CAPB 30% (m/m).

Figura 3.3 – Espectro infravermelho da CDEA 80% (m/m)

Figura 3.4 – Espectro infravermelho do APG 50% (m/m)

Figura 3.5 – Espectro infravermelho da água

A tabela 3.3 apresenta as principais regiões de cada um dos componentes e as atribuições de cada uma das regiões.

Tabela 3.3 – Principais bandas de absorção dos componentes no espectro infravermelho e suas atribuições^(43,45,75)

Componente	Região / cm^{-1}	Atribuição
LESS	1300 – 1160	Deformação angular assimétrica R-O-SO_3^-
	1200 – 950	Estiramento axial C-O-C
CAPB	1418 – 1375	Estiramento axial C-N (amida)
	1340 – 1300	Estiramento axial Simétrico COO^-
CDEA	1150 – 1000	Estiramento axial C-O
	1650 – 1500	Estiramento axial C=O (amida)
APG	1200 – 950	Estiramento axial C-O-C
Água	3500 – 3000	Estiramento axial O-H
	1700 – 1550	Deformação angular H-O-H

Após a conclusão da preparação das misturas, obteve-se os espectros de infravermelho para SH e SL, conforme ilustrado na figura 3.6.

Figura 3.6 – Espectro infravermelho das amostras de SH e SL nas concentrações médias de cada componente

Pode-se observar que os espectros do produto final são basicamente compostos pela mistura das bandas de absorção de cada um dos componentes, sendo facilmente observada a predominância do LESS e da água, e em menor escala, para os outros componentes. Isto se deve principalmente ao fato do LESS e da água estarem em concentração maior em relação aos outros componentes, e também por estes possuírem bandas da com ϵ maior.

3.2. Linearidade

Numa primeira etapa avaliou-se a existência de uma relação linear entre a concentração de cada um dos componentes e a absorção, para as principais bandas ou regiões. A seguir temos as regiões expandidas do espectro infravermelho (Figuras 3.7, 3.9, 3.11 e 3.13), bem como o gráfico da regressão linear para cada uma dos componentes (Figuras 3.8, 3.10, 3.12 e 3.14).

Figura 3.7 – Região ampliada do espectro infravermelho ($1350 - 950 \text{ cm}^{-1}$) para amostras de LESS em diferentes concentrações (%m/m). (a) 12,5%, (b) 10,0%, (c) 7,5% e (d) 5,00%.

Figura 3.8 – Curva de calibração para as amostras de LESS, área da região $1300 - 1150 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 3.9 – Região ampliada do espectro infravermelho ($1500 - 1250 \text{ cm}^{-1}$) para amostras de CAPB em diferentes concentrações (%m/m). (a) 4,00%, (b) 3,00%, (c) 2,00% e (d) 1,00%

Figura 3.10 – Curva de calibração para as amostras de CAPB, área da região $1430 - 1370 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 3.11 – Região ampliada do espectro infravermelho (1200 – 950 cm^{-1}) para amostras de APG em diferentes concentrações (%m/m). (a) 5,00%, (b) 3,75%, (c) 2,50% e (d) 1,25%

Figura 3.12 – Curva de calibração para as amostras de APG, área da região 1200 – 950 cm^{-1} .

Figura 3.13 – Região ampliada do espectro infravermelho ($1580 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) para amostras de Água em diferentes concentrações de KCl (%m/m). (a) 100%, (b) 96%, (c) 89%, (d) 82% e (e) 75%.

Figura 3.14 – Curva de calibração para as amostras de Água, absorbância em 1550 cm^{-1} .

Os coeficientes de correlação, todos acima 0,995, mostram que há boa linearidade entre a concentração dos componentes e a absorbância ou a área sob uma região de números de onda. Não se avaliou a CDEA devido à sua baixa solubilidade em água, pois seria necessário a dissolução em álcool etílico, o que afetaria a posição de algumas bandas. Observa-se também que para todos os casos a curva de calibração não passa pela origem, isso deve-se à absorção da água presente nas amostras, a qual possui absorção numa larga região do espectro infravermelho. Este efeito pode ser eliminado ou, talvez, minimizado, subtraindo-se a absorção da água, porém este procedimento nem sempre é simples e eficaz, introduzindo-se novas fontes de variação.

3.3. Processo de normalização

O primeiro teste para avaliar o efeito da normalização foi feito com uma amostra de d-sorbitol à 70%. Obteve-se o primeiro espectro com a cela de reflectância na posição ideal onde o máximo de energia atinge o detector; depois se adquiriu um segundo espectro da mesma amostra, porém movimentando a cela até observar-se decréscimo de 10% na energia. As figuras 3.15 e 3.16 mostram os espectros do d-sorbitol, com e sem o processo de normalização respectivamente, contemplando os dois níveis de energia. Os parâmetros de normalização empregados neste caso foram a atribuição do valor zero à absorbância sempre próxima de zero no número de onda 4000cm^{-1} e 1,0 à absorbância medida em 700cm^{-1} . Neste número de onda, a absorbância é determinada pela água, vez que os analitos a determinar não absorvem significativamente.

Figura 3.15 – Amostra de d-sorbitol 70% sem o processo de normalização na região de $2000 - 700\text{ cm}^{-1}$. (—) 100% e (—) 90% da energia

Figura 3.16 – Amostra de d-sorbitol 70% após o processo de normalização na região de 2000 – 700 cm^{-1} . (—) 100% e (—) 90% da energia

Ao observar as figuras 3.15 e 3.16, pode-se constatar que o processo de normalização minimizou (mas não eliminou) o efeito da variação expressiva da energia (muito superior às esperadas no dia a dia).

Visando aperfeiçoar o processo de normalização a 700 cm^{-1} , levou-se em conta que a água é praticamente a única responsável pela absorbância observada neste número de onda e passou-se considerar a concentração de água na amostra, ou seja, cada espectro é normalizado para um número entre 0,80 e 0,90, de acordo com a fração estimada de água na massa total da amostra. A tabela 3.4 resume os resultados obtidos na quantificação dos componentes, utilizando-se os dados não normalizados e normalizados com e sem o fator de correção da água.

Tabela 3.4 – Comparação dos erros com e sem normalização de espectros, para amostras de SH

	Média dos erros relativos para amostras de SH / %		
	Sem normalização	Normalização para 1,0 sem correção pela conc. água	Normalização para a fração de água na amostra
LESS	0,71	0,79	0,81
CAPB	1,77	1,40	1,47
CDEA	2,10	1,85	1,85
Água	0,67	0,42	0,38

Pode-se observar que para o LESS, não há vantagem em efetuar normalização de espectros. Para todos os demais analitos CAPB, CDEA e água, há melhora perceptível dos resultados com

normalização, independentemente do método. Ressalte-se, contudo, que os resultados da tabela 3.4 foram calculados com um mesmo conjunto de dados. Ao realizar análises em dias consecutivos e, principalmente, depois da remoção e recolocação do acessório de ATR ou manutenção do espectrofotômetro, a normalização se torna essencial, pois os erros sem a aplicação de normalização podem exceder 10%.

Dada a pequena diferença entre os dois métodos de normalização examinados, optou-se pelo mais simples, qual seja, normalização à unidade (ou outro valor arbitrário qualquer) num número de onda apropriado, como 700, já citado, ou 900, selecionado com base na figura 3.17 e a zero em 4000cm^{-1} . A figura 3.17 apresenta o desvio padrão calculado em cada número de onda dos espectros de todos os padrões, que cobrem os intervalos de concentração de cada componente nas amostras.

Figura 3.17 – Desvio padrão da Absorbância da comparação dos espectros de todos os padrões em função do número de onda.

Comparando as figuras 3.5 e 3.6 com a 3.17, verifica-se que na região de alta absorbância originada pela água em baixos números de onda, o desvio padrão é menor em 900 que em 700cm^{-1} (se bem que o desvio padrão relativo apresenta melhora menos acentuada), razão pela qual se passou a adotar 900cm^{-1} . Já para o ajuste de zero, as figuras comprovam que 4000cm^{-1} é uma escolha apropriada.

3.4. Conjunto reduzido: Análise de múltiplos componentes por FTIR-ATR com tratamento de dados por CLSR e ILSR

Neste conjunto de amostras foram utilizados somente os métodos CLSR e ILSR. Para o primeiro caso utilizou-se 200 números de onda divididos em 4 grupos de 50, e para o segundo caso utilizou-se somente 10, devido à restrições do método. A escolha das melhores regiões ou números de onda foi baseada no resultado geral do conjunto de amostras de verificação, geralmente utilizando-se o RMSEP. Para efeito de simplificação, os resultados estão expressos em RMSEP e RSEP%, indicando assim os erros absolutos e relativos, respectivamente.

3.4.1. Shampoo

As tabelas 3.5 e 3.6, mostram as concentrações obtidas para as amostras padrão e de verificação para SH, respectivamente.

Tabela 3.5 – Concentrações das amostras padrão de SH do conjunto reduzido

Identificação	LESS / % (m/m)	CAPB / % (m/m)	CDEA / % (m/m)	Água / % (m/m)
1	7,56	1,84	1,16	88,86
2	7,51	2,50	1,08	88,23
3	7,50	3,21	1,01	87,51
4	7,57	1,86	1,43	88,48
5	7,56	2,52	1,43	87,72
6	7,50	3,20	1,43	87,00
7	7,52	1,84	1,82	88,07
8	7,56	2,51	1,82	87,24
9	7,55	3,22	1,80	86,45
10	8,56	1,82	1,05	88,02
11	8,56	2,52	1,20	87,01
12	8,55	3,22	1,32	86,05
13	8,56	1,82	1,44	87,52
14	8,56	2,53	1,43	86,73
15	8,56	3,26	1,40	85,88
16	8,57	1,86	1,83	86,99
17	8,57	2,53	1,81	86,23
18	8,57	3,25	1,91	85,27
19	9,48	1,88	1,00	87,08
20	9,57	2,54	1,07	86,13
21	9,51	3,21	1,01	85,51
22	9,54	1,83	1,41	86,57
23	9,57	2,56	1,43	85,66
24	9,57	3,24	1,43	84,89
25	9,57	1,83	1,84	86,01
26	9,59	2,57	1,84	85,12
27	9,56	3,25	1,84	84,36

Tabela 3.6 – Concentrações das amostras de verificação de SH do conjunto reduzido

Identificação	LESS / % (m/m)	CAPB / % (m/m)	CDEA / % (m/m)	Água / % (m/m)
1	8,36	3,06	1,38	86,35
2	8,43	2,82	1,77	86,07
3	8,59	2,53	1,40	86,71
4	8,64	2,23	1,09	87,42
5	8,78	2,01	1,41	87,11
6	7,57	3,35	1,51	86,65
7	8,02	2,72	1,59	86,83
8	8,45	2,37	1,57	86,85
9	8,84	2,08	1,31	87,10
10	9,31	1,70	1,17	87,26
11	7,50	1,90	1,16	88,44
12	7,46	1,83	1,80	88,06
13	7,44	3,17	1,03	87,34
14	7,51	3,19	1,77	86,28
15	9,47	1,93	0,99	87,06
16	9,57	1,78	1,83	85,99
17	9,50	3,25	1,01	85,47
18	9,54	3,25	1,87	84,37

As tabelas 3.7 e 3.8 indicam, respectivamente, as regiões utilizadas no CLSR e os números de onda utilizados no ILSR para as amostras de SH, e também qual o componente correspondente à região está relacionada.

Tabela 3.7 Regiões selecionadas para o método CLSR para quantificação das amostras de SH.

Região / cm^{-1}	Componentes
1549 – 1500	CDEA
1499 – 1450	CAPB
1349 – 1300	CAPB, CDEA
1299 – 1250	LESS

Tabela 3.8 Números de onda selecionados para o método ILSR para quantificação das amostras de SH.

Número de onda / cm^{-1}	Componentes
2925	Todos surfactantes
1488	CAPB
1466	CAPB
1430	CDEA
1398	CAPB
1327	CAPB
1280	LESS
1083	CDEA
1044	CDEA
926	CDEA

Pode-se facilmente notar que em ambos os casos as regiões escolhidas para a quantificação favorecem os componentes minoritários (CABP e CDEA), em detrimento do LESS e, principalmente, da água. Isto se justifica principalmente porque:

- Os componentes majoritários estão presentes em concentrações suficientemente elevadas para permitir sua quantificação fora das regiões ótimas, vez que apresentam bandas largas ou menos intensas em regiões abrangidas na quantificação.
- Os resultados para o LESS e água, em termos de erro relativo, são melhores que os dos outros componentes, mesmo sendo desfavorecidos na escolha das regiões espectrais para o modelo de quantificação.

As tabelas 3.9 e 3.10 mostram os resultados, RMSEP e RSEP% respectivamente, obtidos utilizando as regiões e/ou números de ondas descritos anteriormente.

Tabela 3.9 RMSEP (Erro absoluto) para as amostras de verificação de SH

RMSEP – Erro absoluto / % (m/m)				
Método	LESS	CAPB	CDEA	Água
CLSR	0,07	0,03	0,03	0,31
ILSR	0,10	0,05	0,04	0,38

Tabela 3.10 RSEP% (Erro relativo) para as amostras de verificação de SH.

RSEP % – Erro relativo / % (m/m)				
Método	LESS	CAPB	CDEA	Água
CLSR	0,88	1,09	1,91	0,36
ILSR	1,19	1,78	2,53	0,43

Os resultados obtidos podem ser considerados excelentes, pois tanto os valores de erro absoluto como relativo apresentaram valores muito baixos, inferiores àqueles obtidos para as matérias-primas isoladas. O maior erro absoluto foi encontrado para água, porém quando se examina o erro relativo, este componente possui o menor. Comparando-se os métodos de quantificação apesar de ambos serem satisfatórios para o objetivo proposto, observa-se uma leve vantagem para o CLSR.

3.4.2. Sabonete líquido

As tabelas 3.11 e 3.12, mostram as concentrações obtidas para as amostras padrão e de verificação para SL, respectivamente.

Tabela 3.11 – Concentrações das amostras padrão de SL do conjunto reduzido

Identificação	LESS / % (m/m)	CAPB / % (m/m)	APG / % (m/m)	Água / % (m/m)
1	7,86	2,22	0,86	88,69
2	7,85	3,03	0,86	87,76
3	7,85	3,83	0,86	86,82
4	7,86	2,27	1,17	88,33
5	7,85	3,03	1,16	87,46
6	7,86	3,78	1,18	86,55
7	7,85	2,22	1,49	88,06
8	7,86	3,03	1,46	87,15
9	7,85	3,88	1,47	86,15
10	8,87	2,24	0,87	87,66
11	8,86	3,04	0,86	86,73
12	8,86	3,84	0,86	85,81
13	8,86	2,26	1,23	87,28
14	8,86	3,03	1,20	86,41
15	8,86	3,83	1,17	85,51
16	8,86	2,25	1,47	87,04
17	8,86	3,02	1,46	86,15
18	8,87	3,83	1,47	85,20
19	9,87	2,23	0,89	86,64
20	9,87	3,03	1,03	85,58
21	9,91	3,82	0,86	84,78
22	9,87	2,22	1,17	86,37
23	9,91	3,40	1,17	84,96
24	9,87	3,84	1,18	84,48
25	9,89	2,23	1,45	86,05
26	9,87	3,14	1,52	84,94
27	9,88	3,84	1,62	84,02

Tabela 3.12 – Concentrações das amostras de verificação de SL do conjunto reduzido

Identificação	LESS / % (m/m)	CAPB / % (m/m)	APG / % (m/m)	Água / % (m/m)
1	8,66	3,53	1,23	85,99
2	8,76	3,32	1,45	85,91
3	8,87	3,03	1,21	86,39
4	8,97	2,72	0,88	86,99
5	9,07	2,53	1,18	86,80
6	7,85	3,83	1,16	86,52
7	8,32	3,32	1,48	86,32
8	8,86	2,92	1,33	86,40
9	9,18	2,42	1,08	86,92
10	9,46	2,23	0,96	86,98
11	7,82	2,20	0,85	88,59
12	7,80	2,17	1,47	88,10
13	7,87	3,80	0,85	86,89
14	7,88	3,85	1,46	86,18
15	9,80	2,27	0,89	86,66
16	9,92	2,26	1,43	86,10
17	9,92	3,80	0,90	84,77
18	9,87	3,80	1,61	84,00

As tabelas 3.13 e 3.14 indicam, respectivamente, as regiões utilizadas no CLSR e os números de onda utilizados no ILSR para as amostras de SL, e também qual o componente correspondente à região está relacionada.

Tabela 3.13 Regiões selecionadas para o método CLSR para quantificação das amostras de SL

Região / cm^{-1}	Componentes
1472 – 1423	CAPB
1354 – 1305	CAPB
1265 – 1215	LESS
1162 – 1113	APG

Tabela 3.14 Números de onda selecionados para o método ILSR para quantificação das amostras de SL

Número de onda / cm^{-1}	Componentes
2960	Todos surfactantes
1488	CAPB
1457	CAPB
1398	CAPB
1327	CAPB
1216	LESS
1152	APG
1095	LESS
1078	APG
1030	APG

Da mesma maneira que com as amostras de SH as regiões escolhidas para a quantificação favorecem os componentes minoritários (CAPB e APG), pelos mesmos motivos descritos anteriormente.

As tabelas 3.15 e 3.16 mostram os resultados, RMSEP e RSEP% respectivamente, obtidos utilizando as regiões e/ou números de ondas descritos anteriormente.

Tabela 3.15 RMSEP (Erro absoluto) para as amostras de verificação de SL

Método	RMSEP – Erro absoluto / % (m/m)			
	LESS	CAPB	APG	Água
CLSR	0,07	0,06	0,02	0,52
ILSR	0,07	0,04	0,02	0,60

Tabela 3.16 RSEP% (Erro relativo) para as amostras de verificação de SL

Método	RSEP % – Erro relativo / % (m/m)			
	LESS	CAPB	APG	Água
CLSR	0,79	1,97	1,80	0,60
ILSR	0,79	1,33	1,70	0,70

Observa-se que os resultados da análise de SL apresentam aproximadamente o mesmo padrão observado para a análise de SH, ou seja, os erros absolutos são extremamente baixos, com exceção da água, entretanto os valores de erros relativos, são maiores para os componentes minoritários. De maneira geral ambos os métodos tiveram comportamento muito similar, obtendo-se resultados satisfatórios.

3.5. Conjunto expandido: Ampliação do conjunto de padrões e dos métodos de regressão, incluindo PCR e PLSR

Tendo em vista os bons resultados obtidos para o conjunto reduzido, dois novos conjuntos de amostras padrão e de verificação foram preparados, para SH e SL respectivamente. As principais diferenças destes conjuntos para os anteriores são:

- Incremento no número de amostras padrão (de 27 para 48).
- Incremento nos níveis de concentração (de 3 para 4) dos compostos minoritários.
- Ampliação da faixa de concentração dos componentes.
- Utilização de perfume e NaCl (controle de viscosidade) nas amostras.
- Introdução de métodos mais avançados de análise multivariável, como PCR, PLSR1 e PLSR2.
- Avaliação da Repetibilidade

3.5.1. Shampoo

As tabelas 3.17 e 3.18 mostram os resultados obtidos na preparação das amostras padrão e de verificação para o SH.

Tabela 3.17 – Concentrações das amostras padrão de SH do conjunto expandido

Identificação	LESS / % (m/m)	CAPB / % (m/m)	CDEA / % (m/m)	Água / % (m/m)	NaCl adicionado / % (m/m)
1	6,42	1,19	0,61	88,18	1,11
2	6,43	1,21	0,99	87,81	0,94
3	6,47	1,20	1,47	87,41	0,75
4	6,43	1,20	1,78	87,02	0,80
5	6,33	1,82	0,64	87,68	0,95
6	6,46	1,79	0,99	87,45	0,60
7	6,47	1,79	1,39	87,06	0,44
8	6,38	1,78	1,83	86,88	0,26
9	6,46	2,40	0,64	87,25	0,53
10	6,50	2,38	0,99	86,93	0,33
11	6,48	2,40	1,44	86,55	0,16
12	6,53	2,40	1,82	86,21	0,00
13	6,48	3,00	0,61	86,87	0,17
14	6,52	3,01	1,02	86,49	0,00
15	6,49	3,00	1,41	86,02	0,00
16	6,50	3,01	1,79	85,50	0,00
17	7,90	1,18	0,61	86,34	1,24
18	7,92	1,25	1,01	86,02	0,94
19	7,93	1,19	1,49	85,64	0,76
20	7,94	1,20	1,78	85,38	0,65
21	7,92	1,78	0,91	85,78	0,68
22	7,94	1,79	1,08	85,61	0,60
23	7,96	1,81	1,40	85,41	0,35
24	7,99	1,79	1,79	84,88	0,39
25	7,92	2,43	0,59	85,54	0,54
26	7,96	2,40	1,01	85,09	0,47
27	7,97	2,40	1,40	84,81	0,20
28	7,98	2,44	1,82	84,44	0,00
29	7,92	2,98	0,63	84,56	0,31
30	8,05	2,98	1,02	84,65	0,08
31	7,99	3,00	1,41	84,27	0,00
32	8,01	2,99	1,78	83,82	0,00
33	9,42	1,20	0,61	85,08	1,16
34	9,43	1,20	0,99	84,55	0,73
35	9,44	1,21	1,41	84,07	0,67
36	9,43	1,19	1,85	83,61	0,61
37	9,34	1,79	0,69	84,21	0,82
38	9,41	1,79	1,05	83,91	0,60
39	9,50	1,82	1,40	83,60	0,36
40	9,47	1,79	1,83	83,09	0,40
41	9,43	2,38	0,67	83,73	0,51
42	9,37	2,36	1,02	83,48	0,45
43	9,46	2,40	1,37	82,97	0,38
44	9,42	2,42	1,76	82,87	0,00
45	9,33	2,97	0,59	83,51	0,28
46	9,41	3,04	0,97	83,12	0,00
47	9,47	2,98	1,43	82,55	0,00
48	9,50	2,98	1,83	82,02	0,00

Tabela 3.18 – Concentrações das amostras de verificação de SH do conjunto expandido

Identificação	LESS / % (m/m)	CAPB / % (m/m)	CDEA / % (m/m)	Água / % (m/m)	NaCl adicionado / % (m/m)
1	6,45	1,19	0,61	88,36	0,88
2	6,46	1,20	1,26	87,72	0,71
3	6,49	1,21	1,83	87,17	0,48
4	6,47	2,21	0,61	87,62	0,38
5	6,45	2,19	1,16	87,08	0,29
6	6,49	2,19	1,76	86,42	0,14
7	6,48	2,99	0,60	86,78	0,28
8	6,46	3,01	1,26	86,24	0,00
9	6,48	3,01	1,81	85,51	0,00
10	9,46	1,20	0,64	84,62	1,05
11	9,39	1,19	1,22	84,32	0,74
12	9,44	1,22	1,83	83,86	0,35
13	9,35	2,17	0,91	83,82	0,51
14	9,45	2,18	1,19	83,47	0,36
15	9,44	2,17	1,80	82,87	0,23
16	9,49	2,97	0,58	83,44	0,12
17	9,49	3,00	1,20	82,79	0,00
18	9,45	3,00	1,79	82,08	0,00

Para os métodos CLSR e ILSR utilizaram-se as mesmas regiões espectrais definidas para o conjunto reduzido. Para os demais métodos, outras regiões além destas foram avaliadas. Concluiu-se que, quer se trabalhe com PCR, PLSR1 ou PLSR2, a região de 1600 a 1200cm⁻¹ foi a mais favorável.

As tabelas 3.19 e 3.20 mostram, respectivamente, os resultados de RMSEP e RSEP% obtidos para todos os métodos em estudo para análise de SH.

Tabela 3.19 RMSEP (Erro absoluto) para as amostras de verificação de SH do conjunto expandido

RMSEP – Erro absoluto / % (m/m)				
Método	LESS	CAPB	CDEA	Água
CLSR	0,10	0,11	0,07	0,61
ILSR	0,13	0,09	0,07	0,80
PCR	0,05	0,06	0,05	0,16
PLSR1	0,04	0,05	0,05	0,14
PLSR2	0,06	0,06	0,05	0,16

Tabela 3.20 RSEP% (Erro relativo) para as amostras de verificação de SH do conjunto expandido.

RSEP % – Erro relativo / % (m/m)				
Método	LESS	CAPB	CDEA	Água
CLSR	1,32	4,74	5,77	0,72
ILSR	1,68	4,06	5,64	0,94
PCR	0,66	2,56	3,89	0,18
PLSR1	0,56	2,13	3,93	0,17
PLSR2	0,70	2,64	3,49	0,18

Observando-se as tabelas nota-se que erros nos resultados obtidos utilizando os métodos CLSR e ILSR não foram tão baixos como os anteriormente observados para o conjunto reduzido (tabelas 3.9 e 3.10), apesar de se utilizar os mesmos parâmetros. Isto se deve à inclusão, só no conjunto expandido, do perfume e do NaCl, este último em concentrações variáveis. Um ponto a destacar é a melhora obtida com os métodos PCR e PLSR são utilizados no lugar do CLSR e ILSR, principalmente para os componentes majoritários, para os quais, contudo, o erro relativo já era baixo quando comparado aos minoritários. Já para os componentes minoritários, o progresso foi menos significativo para a CDEA que para a CAPB.

No que concerne à repetibilidade as figuras 3.18 a 3.21 mostram os resultados obtidos para 10 diferentes análises da mesma amostra de verificação de SH, para os 4 componentes da formulação.

Figura 3.18 – Repetibilidade para 10 análises de LESS em SH

Figura 3.19– Repetibilidade para 10 análises de CAPB em SH

Figura 3.20 – Repetibilidade para 10 análises de CDEA em SH

Figura 3.21 – Repetibilidade para 10 análises de LESS em SH

As figuras 3.18 a 3.21 mostram bons resultados de repetibilidade, principalmente quando os métodos PCR e PLSR são empregados.

3.5.2. Sabonete líquido

As tabelas 3.21 e 3.22 mostram os resultados obtidos na preparação das amostras padrão e de verificação para o SL.

Tabela 3.21 – Concentrações das amostras padrão de SL do conjunto expandido

Identificação	LESS / % (m/m)	CAPB / % (m/m)	APG / % (m/m)	Água / % (m/m)	NaCl adicionado / % (m/m)
1	6,93	0,97	0,74	87,51	1,48
2	6,88	0,98	1,24	86,85	1,69
3	6,95	1,00	1,77	86,76	1,12
4	6,87	0,97	2,22	86,45	1,11
5	6,93	1,97	0,76	86,63	1,16
6	6,97	1,97	1,24	86,27	0,97
7	6,91	1,97	1,72	85,94	0,90
8	7,13	1,97	2,23	85,35	0,72
9	6,97	2,98	0,74	86,17	0,36
10	7,01	3,01	1,25	85,59	0,36
11	7,05	3,00	1,73	85,41	0,00
12	6,99	3,00	2,23	84,98	0,00
13	7,03	3,98	0,77	85,24	0,00
14	7,02	3,94	1,22	84,83	0,00
15	7,07	4,00	1,78	84,14	0,00
16	6,87	3,92	2,22	84,05	0,00
17	8,54	1,01	0,75	85,51	1,56
18	8,28	0,99	1,24	85,86	1,04
19	8,34	0,99	1,73	84,82	1,50
20	8,45	0,99	2,24	84,90	0,78
21	8,50	1,97	0,73	85,18	0,77
22	8,39	2,02	1,25	84,89	0,63
23	8,46	1,98	1,74	84,13	0,85
24	8,30	2,01	2,27	83,85	0,76
25	8,45	3,00	0,75	84,41	0,34
26	8,56	2,97	1,24	83,72	0,47
27	8,46	3,00	1,73	83,52	0,25
28	8,44	3,23	2,23	83,03	0,00
29	8,37	4,00	0,76	83,63	0,00
30	8,40	3,97	1,23	83,14	0,00
31	8,53	3,99	1,79	82,43	0,00
32	8,52	3,94	2,23	82,08	0,00
33	9,65	1,58	0,74	83,98	1,11
34	9,95	1,01	1,26	84,41	0,48
35	9,95	0,99	1,74	83,86	0,57
36	9,93	1,02	2,22	82,99	0,95
37	9,88	2,02	0,76	83,53	0,74
38	10,06	2,00	1,26	83,27	0,30
39	10,06	1,97	1,76	82,56	0,55
40	9,99	2,01	2,27	82,30	0,32
41	9,92	3,03	0,75	82,65	0,33
42	10,01	3,01	1,30	82,19	0,17
43	10,00	3,02	1,81	81,86	0,00
44	9,99	3,13	2,23	81,32	0,00
45	9,99	4,00	0,75	81,74	0,00
46	9,99	3,94	1,36	81,24	0,00
47	10,02	3,93	1,77	80,78	0,00
48	9,94	4,11	2,26	80,17	0,00

Tabela 3.22 – Concentrações das amostras de verificação de SL do conjunto expandido

Identificação	LESS / % (m/m)	CAPB / % (m/m)	APG / % (m/m)	Água / % (m/m)	NaCl adicionado / % (m/m)
1	6,90	0,98	0,77	87,59	1,40
2	6,94	1,06	1,46	86,75	1,40
3	6,92	0,98	2,21	86,36	1,16
4	7,25	2,53	0,71	86,21	0,57
5	6,94	2,46	1,50	85,71	0,70
6	6,99	2,53	2,26	84,88	0,67
7	6,96	4,16	0,76	85,09	0,00
8	7,07	4,01	1,55	84,36	0,00
9	7,34	3,94	2,28	83,42	0,00
10	9,85	1,00	0,76	84,60	0,90
11	9,82	0,98	1,49	83,97	0,86
12	9,98	0,99	2,30	83,14	0,69
13	9,76	2,46	0,73	83,54	0,38
14	10,02	2,48	1,50	82,33	0,48
15	9,93	2,52	2,25	81,84	0,25
16	10,00	4,09	0,75	81,64	0,00
17	10,00	3,87	1,44	81,25	0,00
18	9,91	4,03	2,23	80,34	0,00

Para os métodos CLSR e ILSR utilizaram-se as mesmas regiões espectrais definidas para o conjunto reduzido. Para os demais métodos, outras regiões além destas foram avaliadas. Como se verifica na Tabela 3.23, diferentemente da análise de SH, encontrou-se uma região ótima distinta para cada (PCR, PLSR1 e PLSR2).

Tabela 3.23 Regiões selecionadas para os métodos PCR, PLSR1 e PLSR2 para conjunto expandido

Método	Região / cm^{-1}
PCR	3000 – 900 (*)
PLSR1	1400 – 1100
PLSR2	1400 – 1000

(*) a região de 2700 – 1700 cm^{-1} foi excluída da calibração

Tabela 3.24 RMSEP (Erro absoluto) para as amostras de verificação de SL do conjunto expandido

RMSEP – Erro absoluto / % (m/m)				
Método	LESS	CAPB	APG	Água
CLSR	0,08	0,22	0,13	0,87
ILSR	0,08	0,10	0,07	0,65
PCR	0,04	0,03	0,09	0,19
PLSR1	0,10	0,04	0,05	0,18
PLSR2	0,09	0,06	0,07	0,14

Tabela 3.25 RSEP% (Erro relativo) para as amostras de verificação de SL do conjunto expandido.

Método	RSEP % – Erro relativo / % (m/m)			
	LESS	CAPB	APG	Água
CLSR	0,98	7,79	7,69	0,87
ILSR	0,96	3,51	4,44	0,78
PCR	0,43	1,20	5,43	0,23
PLSR1	1,19	1,48	3,34	0,22
PLSR2	0,99	1,67	4,37	0,16

Observando-se as tabelas nota-se que erros nos resultados obtidos são muito similares àqueles encontrados para SH. Da mesma forma, nota-se também o melhor desempenho dos métodos PCR e PLSR perante aos métodos CLSR e ILSR.

Com relação à repetibilidade, as figuras 3.22 a 3.25 mostram os resultados obtidos para 10 análises consecutivas da mesma amostra de verificação de SL, para os 4 componentes da formulação (com limpeza da cela e nova aquisição do branco entre as análises).

Figura 3.22 – Repetibilidade para 10 análises de LESS em SL

Figura 3.23 – Repetibilidade para 10 análises de CAPB em SL

Figura 3.24 – Repetibilidade para 10 análises de APG em SL

Figura 3.25 – Repetibilidade para 10 análises de Água em SL

3.5.3. Efeito da presença de aditivos (perfume e NaCl)

O estudo da presença de aditivos tem como principal objetivo avaliar a abrangência da calibração, ou seja, avaliar se a mesma curva de calibração é capaz de detectar e eliminar a possível interferência destes compostos.

3.5.3.1. Tipo de perfume

Por ser o perfume um ingrediente presente em baixa concentração (~1%), não foi observada qualquer variação nos resultados dos componentes majoritários, o que já indica que o método apresenta robustez. Para os componentes minoritários, a interferência existe, mas é suficientemente baixa para ser relegada, como mostram as figuras 3.26 a 3.27, referentes à CAPB e à CDEA no SH, obtidos para 5 diferentes perfumes, e as figuras 3.28 e 3.29, referentes à CAPB e à APG em SL.

Figura 3.26 – Efeito de 5 diferentes perfumes (A-E) na quantificação de CAPB em SH

Figura 3.27 – Efeito de 5 diferentes perfumes (A-E) na quantificação de CDEA em SH

Figura 3.28 – Efeito de 5 diferentes perfumes (A-E) na quantificação de CAPB em SL

Figura 3.29 – Efeito de 5 diferentes perfumes (A-E) na quantificação de APG em SL

Nota-se que para todos os casos, o desempenho dos métodos PCR e PLSR foi igual ou superior ao obtido pelo CLSR e ILSR, em termos dos erros associados às análises. Observa-se também que os métodos PCR e PLSR, de maneira geral, seguem o mesmo padrão, indicando que a utilização de qualquer destes é viável para determinação dos compostos minoritários com imunidade ao tipo perfume (ao menos, na concentração usual de 1%). Deve-se destacar que os resultados obtidos para LESS e Água foram muito satisfatórios por qualquer método, inclusive os mais simples, CLSR e ILSR.

3.5.3.2. Concentração de perfume

Os resultados anteriores indicaram que a interferência do tipo de perfume pode ser minimizada ou até mesmo eliminada, utilizando-se qualquer um dos métodos de quantificação mais elaborados, PCR ou PLSR. As figuras 3.30 e 3.31, mostram os efeito da concentração de perfume nos resultados de CAPB e APG para amostras de SL.

Figura 3.30 Efeito da concentração de perfume na quantificação de CAPB em SL

Figura 3.31 Efeito da concentração de perfume na quantificação de APG em SL

Os resultados indicam que a interferência da concentração de perfume também pode ser eliminada, ou minimizada, utilizando os métodos PCR e PLSR. Tal como observado ao variar a identidade dos perfumes, aparentemente, os métodos de CLSR e ILSR se mostraram algo menos imunes à interferência se bem que os desvios podem ser quase inteiramente explicados pela dispersão observada no estudo de repetibilidade (Figuras 3.23 e 3.24).

3.5.3.3. Concentração de NaCl

O estudo do efeito do NaCl nos resultados se fazia necessário por ser a sua concentração variada numa ampla faixa (0,0 – 1,6%), visando o ajuste de viscosidade. Neste caso não houve alteração significativa para os componentes majoritários e conforme se verifica nas figuras 3.32 e 3.33, a interferência do NaCl também se mostrou muito baixa, comparável à exercida pelos perfumes.

Figura 3.32 Efeito da concentração de NaCl na quantificação de CAPB em SL

Figura 3.33 Efeito da concentração de NaCl na quantificação de APG em SL

Novamente, ocorreu minimização da interferência ao se recorrer aos métodos de PCR e PLSR. Nota-se também que o efeito é levemente mais pronunciado para o APG do que para a CAPB, embora ambos estejam num limite satisfatório.

3.5.4. Redução de amostras padrão

Normalmente os métodos multivariáveis requerem uma grande quantidade de amostras padrão, e quando se quer atingir boa precisão nos resultados com um método que não apresenta alta seletividade, o número de amostras padrão pode ultrapassar uma centena. A redução de amostras padrão tem como principal objetivo determinar o número de amostras padrão necessário e suficiente para que o método proporcione resultados satisfatórios. Os mesmos conjuntos de dados utilizados no item 3.5 foram selecionados, e conforme a tabela 2.5 alguns níveis de concentração foram eliminados e novas calibrações foram geradas. Para efeito de comparação os dados do mesmo conjunto de amostras avaliado com o conjunto expandido de padrões foi reavaliado com cada uma das novas calibrações. Para os componentes majoritários, não houve deterioração observável na exatidão dos resultados, razão pela qual não serão apresentados. As figuras 3.34 e 3.35 ilustram somente o efeito das calibrações nos componentes minoritários do SH, CAPB e CDEA respectivamente, servindo de exemplo o ajuste feito pelo método do PLSR1. A tabela 3.26 mostra os resultados de RMSEP e RSEP% para as calibrações propostas para CAPB e CDEA, respectivamente.

Figura 3.34 Erro absoluto na determinação de CAPB em SH para diferentes conjuntos de amostras padrão utilizados para calibração utilizando o método PLSR1. (1) 48 amostras, (2) 8 amostras, (3) 27 amostras, (4) 27 amostras, (5) 32 amostras e (6) 18 amostras

Figura 3.35 Erro absoluto na determinação de CDEA em SH para diferentes conjuntos de amostras padrão utilizados para calibração utilizando o método PLSR1. (1) 48 amostras, (2) 8 amostras, (3) 27 amostras, (4) 27 amostras, (5) 32 amostras e (6) 18 amostras

Tabela 3.26 RMSEP e RSEP% (Erro absoluto e relativo) para as amostras de verificação de SH para a avaliação das diferentes calibrações para CAPB e CDEA

Componente	Resultado	Método de redução proposto					
		1 (atual)	2	3	4	5	6
CAPB	RMSEP	0,05	0,09	0,06	0,07	0,08	0,10
	RSEP%	2,13	4,31	2,63	2,93	3,51	4,45
CDEA	RMSEP	0,05	0,07	0,06	0,06	0,06	0,08
	RSEP%	3,93	5,27	4,76	4,32	4,81	5,80

Observa-se que a calibração com 48 padrões (proposta 1) possui um desempenho um pouco superior aos demais, podendo ser observado tanto no gráfico como na tabela 3.26. Apesar da proposta 1 estar superior às demais, todas as propostas possuem bons resultados, inclusive a proposta com apenas 8 amostras padrão. Baseado nos resultados das figuras 3.34 e 3.35 e para os outros componentes não apresentados, a redução de padrões é viável e pode ser aplicada, dependendo da precisão desejável do método.

3.6. Análise por injeção direta

As tabelas 3.27 e 3.28, mostram os resultados de RMSEP e RSEP% obtidos para as 5 amostras analisadas empregando a técnica de análise por injeção direta, utilizando o dispositivo adaptado sobre a cela de ATR, esquematizado na Figura 2.3.

Tabela 3.27 RMSEP (Erro Absoluto) para as amostras de verificação de SH avaliadas pela técnica de injeção direta

RMSEP – Erro absoluto / % (m/m)				
Método	LESS	CAPB	CDEA	Água
PCR	0,08	0,08	0,05	0,40
PLSR1	0,09	0,06	0,04	0,45
PLSR2	0,08	0,10	0,06	0,40

Tabela 3.28 RSEP% (Erro Relativo) para as amostras de verificação de SH avaliadas pela técnica de injeção direta

RSEP % – Erro relativo / % (m/m)				
Método	LESS	CAPB	CDEA	Água
PCR	1,02	3,67	4,04	0,46
PLSR1	1,08	2,67	2,70	0,53
PLSR2	1,00	4,27	4,46	0,46

Os resultados indicam um leve aumento nos desvios relativo e absoluto utilizando a injeção direta, porém resultados ainda apresentam variação muito baixa, podendo ser considerados de excelentes e compatíveis com o uso rotineiro em controle de qualidade. Destaque-se que além dos bons resultados analíticos a frequência analítica foi aumentada de 20 para 60 análises* h^{-1} , simplesmente eliminado a etapa de limpeza e secagem da superfície da cela. Para a limpeza da cela,

na configuração ilustrada na figura 2.3, é suficiente injetar 1 mL de água ou da próxima amostra a ser analisada.

4. Conclusões e Perspectivas

O presente trabalho mostra os resultados obtidos para a determinação dos principais componentes de formulações de SH e SL utilizando-se a técnica de FTIR acoplado à uma cela de ATR é viável, e que pode ser aplicada em laboratórios de controle de qualidade para análises quantitativas de rotina.

Dentre as principais vantagens da técnica de FTIR-ATR, destacam-se a facilidade e rapidez com que o resultado é obtido, eliminando fases intermediárias de separação ou extração dos componentes. Como outras vantagens da técnica tem-se a multiplicidade de bandas de intensidade de magnitude comparável dos componentes estudados, e o fato do espectro infravermelho possuir informações seletivas dos analitos ao longo de toda a região. Os bons resultados para a determinação do teor das matérias-primas isoladas, com correlações superiores à 0,995, mostraram que técnica pode ser aplicada não somente para análise de identificação, mas também quantificação de ingredientes ativos.

O processo de normalização de espectros, apesar de amplamente utilizado, não é claramente elucidado quanto à sua aplicação, e nem também como os melhores parâmetros devem ser selecionados, para que as possíveis variáveis do sistema sejam minimizadas. Observou-se que, para o equipamento utilizado, a principal fonte de variação é a falta de rigidez na fixação do acessório de ATR, possibilitando deslocamento durante o uso, afetando a energia total que atinge o detector. Outras possíveis fontes de variação como umidade do ar ou temperatura não foram avaliadas. De maneira geral, a normalização do espectro promove melhora significativa nos resultados, principalmente quando a quantificação de uma amostra é feita utilizando um curva de calibração preparada dias ou semanas atrás.

Os resultados do conjunto reduzido tanto para SH como SL foram satisfatórios. Os resultados foram levemente superiores aos do conjunto expandido, mostrando a eficácia dos métodos CLSR e ILSR, ao menos na ausência de interferentes como NaCl e perfume. A seleção de regiões do espectro para estes métodos permitiu alcançar RSEP% inferiores à 1,0 para LESS e água e 3,0 para CAPB, CDEA e APG. Para tanto, deu-se preferência à seleção dos números de onda dos componentes minoritários ao invés de peso igual para todos. Os demais componentes, além de estarem presentes em concentrações mais elevadas, ainda tinham a vantagem de absorver numa larga faixa do espectro, sendo assim incluídos de maneira indireta na seleção dos números de onda para os componentes minoritários.

No conjunto expandido de padrões de calibração, pelo fato de se incluir novas fontes de variação como a presença do perfume e as concentrações variáveis de NaCl, os resultado foi levemente inferior aos resultados anteriores, principalmente utilizando-se os métodos CLSR e ILSR. Em contrapartida, os métodos PCR, PLSR1 e PLSR2 mostraram uma melhoria significativa,

obtendo-se resultados de RSEP% menores que 1,5% para água e LESS, 3,0% para CAPB, 4% para CDEA e próximos de 5,0% para e APG. A superioridade dos resultados obtidos utilizando-se os métodos mais elaborados pode ser verificada também nos resultados de repetibilidade e, principalmente, ao avaliar-se o efeito dos aditivos. A melhora significativa para o LESS e água se deu porque as regiões específicas destes componentes não foram selecionadas para os métodos CLSR e ILSR.

É importante ressaltar que os resultados de RMSEP obtidos para todos os conjuntos e todos os métodos, mesmo durante os testes de repetibilidade, não apresentaram valores menores que 0,03% – 0,05%, possível limite inferior de quantificação nas condições de trabalho utilizadas.

A utilização ou não de métodos mais elaborados vai depender da aplicação, pois os métodos CLSR e ILSR se mostraram satisfatórios para misturas livres de interferentes, principalmente para os componentes majoritários. Nos métodos de PCR e PLSR, via de regra, um volume maior de informações das amostras, padrões e de verificação, é utilizado, assim como ampla faixa de números de onda, as vezes para todo espectro, mas precisão superior pode ser conseguida mesmo na presença de interferentes como NaCl e perfume.

A redução de amostras padrão, apesar de apresentar leve aumento nos RSEP%, mostrou-se aceitável para abreviar as operações de recalibração, principalmente quando já se conhece o sistema. Observa-se que no caso do modelo expandido, os resultados obtidos para 8 amostras padrão (2 níveis de cada componentes) e 48 (3 níveis para LESS e 4 para os minoritários) não sofreram alteração significativa. A aplicação de apenas 8 amostras padrão para 4 analitos, é aparentemente satisfatória, contudo, não é aconselhável, principalmente durante o desenvolvimento. Sugere-se neste caso uma calibração com 27 amostras padrão (3 níveis de cada componente), e uma re-calibração periódica do sistema, utilizando-se 8 amostras padrão.

A análise por injeção direta, além de mostrar bons resultados, trouxe como benefícios a maior facilidade de operação e o aumento da frequência analítica. Com apenas 1 mL de amostra (ou água), o líquido em contato com a superfície do diamante da cela de ATR é completamente renovado.

Com os excelentes resultados conseguidos, seja na quantificação, seja na injeção direta sobre o acessório de ATR, fica aberta a possibilidade de implementar o método em “chão de fábrica” para controle *in situ* de processo em “batch”. Para processo produtivo contínuo, o controle poderia ser “on-line”, mediante derivação de uma fração do produto por tubulação de pequeno diâmetro até o espectrofotômetro. Com base nos resultados obtidos, por exemplo, a cada minuto, controlar os dosadores do processo.

Como perspectivas tem-se a comparação entre as técnicas de FTIR e NIR (infravermelho médio) e também a utilização de algoritmos matemáticos como Algoritmo Genético ou Redes Neurais para a seleção de regiões ideais do espectro, principalmente para os métodos CLSR e ILSR.

5. Referências Bibliográficas

- [1] Datyner, A. *Surfactants in Textile Processing*; Marcel Dekker; Surfactant Science Series, v. 14, New York, **1983**, p.43 – 112
- [2] Schwartz, A.M.; Perry, J.W. *Surface Active Agents*; Interscience Publishers; New York, **1949**, p.3 – 517
- [3] Chen, J.; Gardella, J. A. *Appl. Spectr.*, **1998**, 52, 361
- [4] Adam, M.; Massoba, M. M.; Lee, T. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2000**, 77, 457
- [5] Hind, A.R.; Bhargave, S.K.; Grocott, S.C. *Langmuir*, **1997**, 13, 3483
- [6] Braue, E.H.J; Pannella, M.G. *Appl. Spectr.*, **1987**, 41, 1057
- [7] Bartl, F.; Delgadillo, I.; Davies, A.N.; Huvenne, J.P.; Meurens, M.; Volka, K.; Wilson, R.H. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1996**, 354, 1
- [8] Dupuy, N.; Meurens, M.; Sombret, B.; Legrand, P.; Huvenne, J. P. *Appl. Spectr.*, **1993**, 47, 452.
- [9] Huang, J.B.; Urban, M.W. *Appl. Spectr.*, **1992**, 46, 1666
- [10] Almond, M. J.; Knowles. S. J. *Appl. Spectr.*, **1999**, 53, 1128
- [11] Cahn, F.; Compton, S. *Appl. Spectr.*, **1988**, 42, 865.
- [12] Gu, B.; Wang, J. *Spectr. Lett.*, **1998**, 31, 1053.
- [13] Fuller, M.P.; Ritter, G.L.; Draper, C.S. *Appl. Spectr.*, **1988**, 42, 217
- [14] Fuller, M.P.; Ritter, G.L.; Draper, C.S. *Appl. Spectr.*, **1988**, 42, 228
- [15] Mertens, B.; Thompson, M.; Fearn, T. *Analyst*, **1994**, 119, 2777
- [16] Wiberg, K.; Hagman, A.; Burén, P.; Jacobsson, S.P. *Analyst*, **2001**, 126, 1142
- [17] Setiowaty, G.; Che Man, Y.B. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2004**, 81, 7.
- [18] Hindmarch, P.; Kavianpour, K.; Brereton, R.G. *Analyst*, **1997**, 122, 871
- [19] Jos, A.; Moreno, I.; González, A.G.; Repetto, G.; Caméan, A.M. *Talanta*, **2004**, 63, 377
- [20] Rosenberg, E.; Kellner, R. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1994**, 348, 530
- [21] López-Anreus, E.; Garrigues, S.; De la Guardia, M. *Analyst*, **1998**, 123, 1247.
- [22] van de Voort, F.R.; Ismail, A. A.; Sedman, J. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1995**, 72, 873
- [23] Bouhsain, Z.; Garrigues, S.; De la Guardia, M. *Analyst*, **1990**, 121, 635
- [24] Ramos, M. L.; Tyson, J. F.; Curran, D. J. *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 364, 107
- [25] Gallignani, M.; Garrigues, S.; De la Guardia, M. *Analyst*, **1994**, 119, 653
- [26] Bouhsain, Z.; Garrigues, S.; De la Guardia, M. *Analyst*, **1996**, 121, 1935
- [27] Garrigues, S.; Vidal, M.T.; Gallignani M; De la Guardia, M. *Analyst*, **1994**, 119, 659
- [28] Barbour, R.; Wang, Z.; Bae, I.T.; Tolmachev, Y.V.; Scherson, D.A. *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 4024
- [29] Miller, B.E.; Danielson, N.D.; Katon, J.E. *Appl. Spectr.*, **1988**, 42, 401
- [30] Bouhsain, Z.; Garrigues, S.; De la Guardia, M. *Analyst*, **1997**, 122, 441

- [31] Morgan D.K.; Danielson, N.D.; Katon, J.E. *Anal. Lett.*, **1985**, 18, 1979
- [32] Velasco, L.; Pérez-Vich, B.; Fernández-Martínez, J.M. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1998**, 75, 1883
- [33] Li, H.; van de Voort, F.R.; Ismail, A.A.; Sendmen, J.; Cox, R.; Simard, C.; Buijs, H. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2000**, 77, 29
- [34] Krämer, K.; Ebel, S. *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 420, 155
- [35] Che Man, Y. B.; Setiowaty, G. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1999**, 76, 243
- [36] Wong, J. S.; Rein, A. J.; Wilks, D.; Wilks, P. *Appl. Spectr.*, **1984**, 38, 32
- [37] Pike, P. R.; Sworan, P. A.; Cabaniss, S. E. *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 280, 253
- [38] Whittinghill, J. M.; Norton, J.; Proctor A. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2000**, 77, 37
- [39] Otte, X.; Lejeune, R.; Thunus, L. *Anal Chim. Acta*, **1997**, 355, 7
- [40] Garrigues, J.M.; Pérez-Ponce, A.; Garrigues, S.; De la Guardia, M. *Vibrational Spectr.*, **1997**, 15, 219
- [41] Pérez-Ponce, A.; Garrigues, S.; De la Guardia, M. *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 358, 235
- [42] López-Anreus, E.; Garrigues, S.; De la Guardia, M. *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 333, 157
- [43] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy*; Saunders College Publishing; 2nd ed.; Fort Worth, **1996**, p.14 – 95
- [44] Skood, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*; Saunders College Publishing; 7th ed.; Philadelphia, **1996**, p.497 – 610
- [45] N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed., Academic Press, San Diego, **1990**, p.1 - 215
- [46] Skoog, D. A.; Leary, J. J. *Principles of Instrumental Chemistry*; Saunders College Publishing; 4th ed.; Fort Worth, **1992**, p. 380 - 426
- [47] Ewing G. W. *Analytical Instrumentation Handbook*; Marcel Dekker; 2nd ed.; N. York, **1997**, p.393-555
- [48] Perkins, W. D. *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, A5
- [49] Fahrenfort, J. *Spectrochimica Acta*, **1961**, 17, 698
- [50] Coates, J.; Sanders, A. *Spectr. Europe*, **2000**, 12, 12
- [51] About the Least Squares Fittin, *Mathworld* – URL <http://mathworld.wolfran.com/LeastSquaresFitting.html>
- [52] Haaland, D.M.; Easterling, R.G.; Vopicka, D.A. *Appl Spectr*, **1985**, 39, 73
- [53] Kellner, R. A.; Otto, M.; Mermet, J. M.; Widmer, H. M. *Analytical Chemistry*; Wiley-VCH; 1st ed; Weinhein, Germany, **1998**, p.775 – 807
- [54] About the Multivariate Analysis – *Thermo Galactic* – URL <http://www.thermo.com>
- [55] Wiberg, K.Ph.D. Thesis, Stockholm University, Stockholm, 2004

- [56] Martens, H.; Naes, T. *Multivariate Calibration*; John Wiley & Sons Ltd.; 1st ed; Great Britain, **1989**, p. 1 - 266
- [57] Berger, A.J.; Feld, M. S. *Appl. Spectr.*, **1997**, 51, 725
- [58] Brereton, R.G. *Analyst*, **2000**, 125, 2125
- [59] Geladi, P.; Kowalski, B.R. *Anal. Chim. Acta*, **1986**, 185, 1
- [60] Pérez-Ponce, A.; Rambla, F. J.; Garrigues, J. M.; Garrigues, S.; De la Guardia, M. *Analyst*, **1998**, 123, 1253.
- [61] Schindler, R.; Lendl, B.; Kellner, R. *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 366, 35
- [62] Garrigues, S.; Rambla, F. J.; De la Guardia, M. *Fresenius J. Anal Chem.*, **1998**, 362, 137
- [63] Lorber, A.; Kowalski, B.R. *Appl. Spectr.*, **1990**, 44, 1464
- [64] Masadome, T.; Imato, T.; Asano, Y. *Fresenius J. Anal. Chem*, **1999**, 363, 241.
- [65] Morelli, J.J.; Szajer, G. *J. Surfactants and Deterg*, **2000**, 3, 539
- [66] Fielden, M. T.; Claesson, P. M. *J. Coll. Interf. Sci.*, **1998**, 198, 261.
- [67] Vogel, A.I.; Jeffery, G.H.; Basset, J.; Mendhan, J.; Denney, R.C. *Análise Química Quantitativa*; Guanabara & Koogan.; 5^a ed; Rio de Janeiro, **1992**, p. 233 - 236
- [68] Platinga, J. M.; Donkerbroek, J. J.; Mulder, J.R. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1993**, 70, 97.
- [69] Tegeler, A.; Ruess, W.; Gmahl, E. *J. Chromatogr. A*, **1995**, 715, 195 .
- [70] Shin, Y.G.; Cho, K. H.; Kim, J. M.; Park, M. K.; Park, J. H. *J. Chromatogr. A*, **1999**, 857, 331.
- [71] Baur, F.J.; Distler, E. *J. Am. Oil Anal. Chem.*, **1966**, 49, 816
- [72] Hejna, J. J.; Daly, D. *J. Soc. Cosm. Chem.*, **1970**, 21, 107.
- [73] Castillo, M.; Martínez, E.; Ginebreda, A.; Tirapu, L.; Barceló, D. *Analyst*, **2000**, 125, 1733.
- [74] Castillo, M.; Riu, J.; Ventura, F.; Boleda, R.; Scheduling, R.; Schröder, H.F.; Nistor, C.; Émneus, J.; Eichhorn, P.; Knepper, T.P.; Jonkers, C.C.A.; Voogt, P.; González-Mazo, E.; León, V.M.; Barceló, D. *J. Chromatogr. A*, **2000**, 889, 195 .
- [75] Hummel, D. O. *Analysis of Surfactants*; Hanser/Gardner; 1st ed.; Cincinnati, **1996**, p. 3 – 59

Apêndice I - Exemplo do tratamento de dados por ILSR para SL utilizando o conjunto expandido

Matriz C – Contém a concentração dos componentes em cada uma das 48 amostras padrão

Amostra	LESS	CAPB	APG	ÁGUA
1	6,93	0,97	0,74	87,51
2	6,88	0,98	1,24	86,85
3	6,95	1,00	1,77	86,76
4	6,87	0,97	2,22	86,45
5	6,93	1,97	0,76	86,63
6	6,97	1,97	1,24	86,27
7	6,91	1,97	1,72	85,94
8	7,13	1,97	2,23	85,35
9	6,97	2,98	0,74	86,17
10	7,01	3,01	1,25	85,59
11	7,05	3,00	1,73	85,41
12	6,99	3,00	2,23	84,98
13	7,03	3,98	0,77	85,24
14	7,02	3,94	1,22	84,83
15	7,07	4,00	1,78	84,14
16	6,87	3,92	2,22	84,05
17	8,54	1,01	0,75	85,51
18	8,28	0,99	1,24	85,86
19	8,34	0,99	1,73	84,82
20	8,45	0,99	2,24	84,90
21	8,50	1,97	0,73	85,18
22	8,39	2,02	1,25	84,89
23	8,46	1,98	1,74	84,13
24	8,30	2,01	2,27	83,85
25	8,45	3,00	0,75	84,41
26	8,56	2,97	1,24	83,72
27	8,46	3,00	1,73	83,52
28	8,44	3,23	2,23	83,03
29	8,37	4,00	0,76	83,63
30	8,40	3,97	1,23	83,14
31	8,53	3,99	1,79	82,43
32	8,52	3,94	2,23	82,08
33	9,65	1,58	0,74	83,98
34	9,95	1,01	1,26	84,41
35	9,95	0,99	1,74	83,86
36	9,93	1,02	2,22	82,99
37	9,88	2,02	0,76	83,53
38	10,06	2,00	1,26	83,27
39	10,06	1,97	1,76	82,56
40	9,99	2,01	2,27	82,30
41	9,92	3,03	0,75	82,65
42	10,01	3,01	1,30	82,19
43	10,00	3,02	1,81	81,86
44	9,99	3,13	2,23	81,32
45	9,99	4,00	0,75	81,74
46	9,99	3,94	1,36	81,24
47	10,02	3,93	1,77	80,78
48	9,94	4,11	2,26	80,17

Matriz A – Contém as absorbâncias das 48 amostras padrão nos 10 números de onda.

Absorbância									
2960 cm ⁻¹	1488 cm ⁻¹	1457 cm ⁻¹	1398 cm ⁻¹	1327 cm ⁻¹	1216 cm ⁻¹	1152 cm ⁻¹	1095 cm ⁻¹	1078 cm ⁻¹	1030 cm ⁻¹
0,2937	0,3357	0,3520	0,3288	0,3268	0,4517	0,3610	0,4149	0,4195	0,4479
0,2917	0,3368	0,3541	0,3305	0,3300	0,4544	0,3686	0,4226	0,4275	0,4598
0,2989	0,3352	0,3549	0,3302	0,3296	0,4541	0,3705	0,4263	0,4334	0,4704
0,2988	0,3374	0,3585	0,3332	0,3321	0,4561	0,3761	0,4334	0,4432	0,4812
0,2976	0,3417	0,3611	0,3408	0,3355	0,4571	0,3662	0,4191	0,4198	0,4526
0,2985	0,3399	0,3605	0,3387	0,3341	0,4552	0,3670	0,4205	0,4244	0,4580
0,3006	0,3448	0,3661	0,3460	0,3405	0,4602	0,3760	0,4305	0,4391	0,4735
0,2993	0,3395	0,3627	0,3411	0,3357	0,4572	0,3748	0,4325	0,4420	0,4793
0,3007	0,3452	0,3649	0,3493	0,3397	0,4557	0,3637	0,4171	0,4195	0,4482
0,3018	0,3433	0,3648	0,3488	0,3402	0,4562	0,3672	0,4209	0,4263	0,4585
0,3060	0,3464	0,3678	0,3525	0,3428	0,4596	0,3728	0,4281	0,4354	0,4712
0,3051	0,3427	0,3671	0,3503	0,3413	0,4553	0,3730	0,4295	0,4404	0,4775
0,3051	0,3498	0,3717	0,3593	0,3457	0,4589	0,3648	0,4175	0,4213	0,4498
0,3063	0,3491	0,3717	0,3599	0,3462	0,4590	0,3684	0,4221	0,4288	0,4599
0,3085	0,3502	0,3751	0,3618	0,3487	0,4606	0,3738	0,4286	0,4367	0,4724
0,3100	0,3461	0,3719	0,3585	0,3458	0,4545	0,3719	0,4280	0,4387	0,4784
0,2939	0,3336	0,3538	0,3271	0,3253	0,4791	0,3673	0,4288	0,4300	0,4629
0,2978	0,3325	0,3558	0,3274	0,3264	0,4740	0,3695	0,4317	0,4353	0,4698
0,2956	0,3361	0,3631	0,3322	0,3297	0,4775	0,3765	0,4406	0,4460	0,4818
0,3038	0,3410	0,3693	0,3372	0,3341	0,4832	0,3837	0,4497	0,4584	0,4971
0,2981	0,3417	0,3659	0,3398	0,3332	0,4804	0,3690	0,4297	0,4304	0,4617
0,3022	0,3447	0,3704	0,3444	0,3382	0,4829	0,3760	0,4389	0,4409	0,4751
0,3012	0,3421	0,3691	0,3425	0,3366	0,4826	0,3786	0,4427	0,4477	0,4846
0,3028	0,3408	0,3704	0,3436	0,3379	0,4800	0,3814	0,4461	0,4550	0,4931
0,3027	0,3462	0,3707	0,3502	0,3413	0,4831	0,3720	0,4326	0,4338	0,4638
0,3040	0,3456	0,3743	0,3518	0,3426	0,4856	0,3765	0,4388	0,4420	0,4754
0,3049	0,3458	0,3743	0,3517	0,3425	0,4827	0,3786	0,4410	0,4457	0,4823
0,3070	0,3459	0,3764	0,3546	0,3443	0,4821	0,3813	0,4451	0,4525	0,4920
0,3039	0,3511	0,3779	0,3589	0,3460	0,4816	0,3713	0,4294	0,4297	0,4618
0,3059	0,3506	0,3785	0,3603	0,3481	0,4839	0,3752	0,4358	0,4374	0,4725
0,3132	0,3456	0,3755	0,3578	0,3455	0,4867	0,3768	0,4416	0,4480	0,4868
0,3130	0,3453	0,3751	0,3581	0,3459	0,4823	0,3787	0,4434	0,4522	0,4931
0,3039	0,3328	0,3596	0,3301	0,3270	0,5002	0,3707	0,4402	0,4392	0,4739
0,3050	0,3324	0,3603	0,3276	0,3261	0,5037	0,3761	0,4483	0,4502	0,4867
0,3089	0,3320	0,3627	0,3288	0,3273	0,5060	0,3805	0,4555	0,4611	0,4997
0,3059	0,3310	0,3616	0,3277	0,3280	0,5051	0,3842	0,4586	0,4653	0,5061
0,3004	0,3372	0,3649	0,3366	0,3318	0,5026	0,3746	0,4435	0,4439	0,4752
0,3113	0,3355	0,3663	0,3369	0,3292	0,5044	0,3737	0,4483	0,4531	0,4878
0,3110	0,3326	0,3670	0,3360	0,3288	0,5047	0,3772	0,4525	0,4593	0,4979
0,3128	0,3331	0,3686	0,3377	0,3307	0,5048	0,3809	0,4574	0,4663	0,5073
0,3081	0,3394	0,3685	0,3437	0,3352	0,5040	0,3717	0,4411	0,4415	0,4741
0,3134	0,3378	0,3725	0,3460	0,3344	0,5068	0,3743	0,4479	0,4523	0,4881
0,3152	0,3387	0,3737	0,3465	0,3355	0,5070	0,3785	0,4533	0,4583	0,4991
0,3184	0,3398	0,3771	0,3498	0,3383	0,5097	0,3827	0,4587	0,4676	0,5097
0,3116	0,3420	0,3715	0,3521	0,3393	0,5062	0,3709	0,4400	0,4409	0,4743
0,3178	0,3436	0,3788	0,3562	0,3404	0,5101	0,3758	0,4497	0,4549	0,4915
0,3183	0,3388	0,3748	0,3533	0,3373	0,5062	0,3745	0,4505	0,4594	0,4959
0,3201	0,3408	0,3788	0,3571	0,3408	0,5080	0,3800	0,4570	0,4683	0,5068

Aplicando as equações 1.11 e 1.12, determina-se a matriz P.

Matriz P

-27,76	-23,86	-21,84	264,20
-27,23	-101,81	-36,50	378,79
6,57	-13,17	5,50	-55,05
-4,08	118,56	16,53	-304,40
30,94	74,76	15,02	-6,50
52,72	22,05	-26,41	-69,75
-82,14	-74,43	-17,30	213,29
39,51	-9,98	8,08	-1,97
-10,14	-29,43	-6,08	116,39
15,31	37,54	54,70	-199,18

A matriz contendo as concentrações dos componentes das amostras (Matriz C₂), é obtida multiplicando-se a Matriz A₂ (matriz transposta das absorbância das amostras nos mesmos números de onda) pela Matriz P

Matriz A₂

Absorbâncias									
0,2948	0,3398	0,3585	0,3333	0,3323	0,4576	0,3687	0,4214	0,4225	0,4555
0,3003	0,3392	0,3582	0,3355	0,3330	0,4580	0,3725	0,4294	0,4375	0,4704
0,2984	0,3358	0,3574	0,3330	0,3318	0,4546	0,3757	0,4324	0,4415	0,4824
0,2996	0,3448	0,3663	0,3454	0,3369	0,4619	0,3655	0,4193	0,4192	0,4530
0,3001	0,3435	0,3664	0,3450	0,3377	0,4558	0,3699	0,4239	0,4278	0,4655
0,3024	0,3440	0,3690	0,3475	0,3403	0,4597	0,3768	0,4334	0,4408	0,4839
0,3037	0,3524	0,3738	0,3602	0,3460	0,4582	0,3654	0,4155	0,4150	0,4496
0,3037	0,3514	0,3754	0,3611	0,3472	0,4603	0,3720	0,4262	0,4307	0,4677
0,3069	0,3493	0,3767	0,3606	0,3473	0,4649	0,3776	0,4355	0,4457	0,4858
0,3021	0,3330	0,3596	0,3276	0,3259	0,5033	0,3731	0,4437	0,4423	0,4768
0,3035	0,3320	0,3604	0,3275	0,3268	0,5025	0,3782	0,4503	0,4538	0,4913
0,3080	0,3313	0,3625	0,3286	0,3281	0,5066	0,3851	0,4608	0,4683	0,5096
0,3054	0,3360	0,3644	0,3384	0,3312	0,5002	0,3703	0,4388	0,4381	0,4720
0,3093	0,3364	0,3700	0,3409	0,3350	0,5116	0,3806	0,4538	0,4565	0,4951
0,3100	0,3354	0,3706	0,3411	0,3352	0,5062	0,3832	0,4568	0,4636	0,5063
0,3086	0,3417	0,3734	0,3516	0,3392	0,5058	0,3704	0,4383	0,4362	0,4721
0,3083	0,3406	0,3758	0,3518	0,3396	0,5064	0,3764	0,4467	0,4477	0,4868
0,3099	0,3453	0,3823	0,3578	0,3453	0,5084	0,3846	0,4568	0,4622	0,5044

Matriz C₂ – Contém a concentração determinada dos componentes em cada uma das 48 amostras padrão

Amostra	LESS	CAPB	APG	ÁGUA
1	7,02	1,11	0,92	87,61
2	7,00	1,13	1,58	87,71
3	6,93	1,12	2,37	85,74
4	7,30	2,53	0,76	85,72
5	6,96	2,37	1,55	85,33
6	7,12	2,49	2,36	84,29
7	6,90	3,94	0,72	85,18
8	7,08	3,89	1,61	83,86
9	7,34	3,79	2,37	83,00
10	9,89	1,13	0,76	84,46
11	9,82	0,99	1,50	83,98
12	9,96	0,89	2,25	83,65
13	9,71	2,49	0,72	82,95
14	10,26	2,54	1,55	81,92
15	9,99	2,52	2,27	81,18
16	10,01	4,06	0,69	80,78
17	10,05	3,91	1,45	79,70
18	10,03	4,01	2,23	79,47

Apêndice II – Exemplo do tratamento de dados por PLSR1 para SL utilizando o conjunto expandido

Observação: Optou-se por não traduzir os relatórios gerados pelo programa QUANT-C+. Como separador decimal, foi mantido o ponto.

Method Summary (Resumo geral dos parâmetros do método)

Title:	Sabonete Liquido	Analysis Type:	Absorbance
No. of properties:	4	Scaling (Spectra):	Mean
No. of standards:	48	Scaling (Property):	Mean
Calibrated:	Yes	Normalization:	None
Calculation Parameters:		Number of factors:	
Algorithm:	PLS1	Minimum:	1
Range:	1400 to 1100 cm-1	Maximum:	100
Interval:	1 cm-1	Blank regions:	None

Property Values:

Standards:	Validation (Full)	SLES	CAPB	Standards:	APG	Water
padrão 01m	1	6.9300 %	0.9700 %	padrão 01m	0.7400 %	87.5100 %
padrão 02m	2	6.8800 %	0.9800 %	padrão 02m	1.2400 %	86.8500 %
padrão 03m	3	6.9500 %	1.0000 %	padrão 03m	1.7700 %	86.7600 %
padrão 04m	4	6.8700 %	0.9700 %	padrão 04m	2.2200 %	86.4500 %
padrão 05m	5	6.9300 %	1.9700 %	padrão 05m	0.7600 %	86.6300 %
padrão 06m	6	6.9700 %	1.9700 %	padrão 06m	1.2400 %	86.2700 %
padrão 07m	7	6.9100 %	1.9700 %	padrão 07m	1.7200 %	85.9400 %
padrão 08m	8	7.1300 %	1.9700 %	padrão 08m	2.2300 %	85.3500 %
padrão 09m	9	6.9700 %	2.9800 %	padrão 09m	0.7400 %	86.1700 %
padrão 10m	10	7.0100 %	3.0100 %	padrão 10m	1.2500 %	85.5900 %
padrão 11m	11	7.0500 %	3.0000 %	padrão 11m	1.7300 %	85.4100 %
padrão 12m	12	6.9900 %	3.0000 %	padrão 12m	2.2300 %	84.9800 %
padrão 13m	13	7.0300 %	3.9800 %	padrão 13m	0.7700 %	85.2400 %
padrão 14m	14	7.0200 %	3.9400 %	padrão 14m	1.2200 %	84.8300 %
padrão 15m	15	7.0700 %	4.0000 %	padrão 15m	1.7800 %	84.1400 %
padrão 16m	16	6.8700 %	3.9200 %	padrão 16m	2.2200 %	84.0500 %
padrão 17m	17	8.5400 %	1.0100 %	padrão 17m	0.7500 %	85.5100 %
padrão 18m	18	8.2800 %	0.9900 %	padrão 18m	1.2400 %	85.8600 %
padrão 19m	19	8.3400 %	0.9900 %	padrão 19m	1.7300 %	84.8200 %
padrão 20m	20	8.4500 %	0.9900 %	padrão 20m	2.2400 %	84.9000 %
padrão 21m	21	8.5000 %	1.9700 %	padrão 21m	0.7300 %	85.1800 %
padrão 22m	22	8.3900 %	2.0200 %	padrão 22m	1.2500 %	84.8900 %
padrão 23m	23	8.4600 %	1.9800 %	padrão 23m	1.7400 %	84.1300 %
padrão 24m	24	8.3000 %	2.0100 %	padrão 24m	2.2700 %	83.8500 %
padrão 25m	25	8.4500 %	3.0000 %	padrão 25m	0.7500 %	84.4100 %
padrão 26m	26	8.5600 %	2.9700 %	padrão 26m	1.2400 %	83.7200 %
padrão 27m	27	8.4600 %	3.0000 %	padrão 27m	1.7300 %	83.5200 %
padrão 28m	28	8.4400 %	3.2300 %	padrão 28m	2.2300 %	83.0300 %
padrão 29m	29	8.3700 %	4.0000 %	padrão 29m	0.7600 %	83.6300 %
padrão 30m	30	8.4000 %	3.9700 %	padrão 30m	1.2300 %	83.1400 %
padrão 31m	31	8.5300 %	3.9900 %	padrão 31m	1.7900 %	82.4300 %
padrão 32m	32	8.5200 %	3.9400 %	padrão 32m	2.2300 %	82.0800 %
padrão 33m	33	9.6500 %	1.5800 %	padrão 33m	0.7400 %	83.9800 %
padrão 34m	34	9.9500 %	1.0100 %	padrão 34m	1.2600 %	84.4100 %
padrão 35m	35	9.9500 %	0.9900 %	padrão 35m	1.7400 %	83.8600 %
padrão 36m	36	9.9300 %	1.0200 %	padrão 36m	2.2200 %	82.9900 %
padrão 37m	37	9.8800 %	2.0200 %	padrão 37m	0.7600 %	83.5300 %
padrão 38m	38	10.0600 %	2.0000 %	padrão 38m	1.2600 %	83.2700 %
padrão 39m	39	10.0600 %	1.9700 %	padrão 39m	1.7600 %	82.5600 %
padrão 40m	40	9.9900 %	2.0100 %	padrão 40m	2.2700 %	82.3000 %
padrão 41m	41	9.9200 %	3.0300 %	padrão 41m	0.7500 %	82.6500 %
padrão 42m	42	10.0100 %	3.0100 %	padrão 42m	1.3000 %	82.1900 %
padrão 43m	43	10.0000 %	3.0200 %	padrão 43m	1.8100 %	81.8600 %
padrão 44m	44	9.9900 %	3.1300 %	padrão 44m	2.2300 %	81.3200 %
padrão 45m	45	9.9900 %	4.0000 %	padrão 45m	0.7500 %	81.7400 %
padrão 46m	46	9.9900 %	3.9400 %	padrão 46m	1.3600 %	81.2400 %
padrão 47m	47	10.0200 %	3.9300 %	padrão 47m	1.7700 %	80.7800 %
padrão 48m	48	9.9400 %	4.1100 %	padrão 48m	2.2600 %	80.1700 %

History Report (resumo dos resultados da regressão de todos os componentes)

Method name: SL5.MD
Title: Sabonete Liquido

METHOD CALCULATION PARAMETERS

Algorithm: PLS1
Range: 1400 to 1100 cm-1
Interval: 1 cm-1
Analysis Type: Absorbance
Scaling (Spectra): Mean
Scaling (Property): Mean
Number of factors:
Minimum: 1
Maximum: 100
Thresholds:
F-Test (%): 10.0
Backward search SEP (%): 25.0
Outliers (%): 5.0
Influence (%): 10.0
Validation leverage ratio: 1.0
Validation residual ratio: 3.0

Final regression model for property SLES

Number of LVs used : 4

LV No	Correl. of LV with property	Regression Coefficient	Std. error of R.C.	t-value	Sig. Lev. %
1	0.9865	8.347	0.0712	117.17	0.00
2	0.1362	1.153	0.0712	16.18	0.00
3	0.0472	0.3993	0.0712	5.61	0.00
4	0.0540	0.4571	0.0712	6.42	0.00

Std Error of Prediction: Estimate = 0.07472 Actual = 0.07903
Multiple Correlation = 0.9985
Mean Property Value = 8.456
% Variance (R squared) = 99.6952
Std Error of Estimate (SEE) = 0.07124
F-value = 3516

Final regression model for property CAPB

Number of LVs used : 5

LV No	Correl. of LV with property	Regression Coefficient	Std. error of R.C.	t-value	Sig. Lev. %
1	0.6236	4.775	0.0319	149.75	0.00
2	0.7277	5.572	0.0319	174.75	0.00
3	0.2668	2.043	0.0319	64.08	0.00
4	0.0916	0.7018	0.0319	22.01	0.00
5	0.0338	0.2585	0.0319	8.11	0.00

Std Error of Prediction: Estimate = 0.03335 Actual = 0.04019
Multiple Correlation = 0.9996
Mean Property Value = 2.51
% Variance (R squared) = 99.9272
Std Error of Estimate (SEE) = 0.03189
F-value = 1.152e+004

Final regression model for property APG

Number of LVs used : 5

LV No	Correl. of LV with property	Regression Coefficient	Std. error of R.C.	t-value	Sig. Lev. %
1	0.8033	3.09	0.0246	125.73	0.00
2	0.3564	1.371	0.0246	55.78	0.00
3	0.4727	1.818	0.0246	73.98	0.00
4	0.0435	0.1672	0.0246	6.80	0.00
5	0.0240	0.0924	0.0246	3.76	0.05

Std Error of Prediction: Estimate = 0.02533 Actual = 0.03299
Multiple Correlation = 0.9991
Mean Property Value = 1.5
% Variance (R squared) = 99.8285
Std Error of Estimate (SEE) = 0.02458
F-value = 4891

Final regression model for property Water

Number of LVs used : 4

LV No	Correl. of LV with property	Regression Coefficient	Std. error of R.C.	t-value	Sig. Lev. %
1	0.7416	8.875	0.1800	49.31	0.00
2	0.5748	6.879	0.1800	38.22	0.00
3	0.3155	3.776	0.1800	20.98	0.00
4	0.1021	1.222	0.1800	6.79	0.00

Std Error of Prediction: Estimate = 0.1883 Actual = 0.2015
Multiple Correlation = 0.9951
Mean Property Value = 84.09
% Variance (R squared) = 99.0276
Std Error of Estimate (SEE) = 0.18
F-value = 1095

Calibration Report (relatório completo de calibração para CAPB)

* ----- *

Spectrum QUANT+ v4.51 PLS1 CALIBRATION REPORT

Title: Sabonete Liquido

Analyst: Admin

Method description:

Technique: IR
Data format: DM
Starting wavenumber: 1400.00
Finishing wavenumber: 1100.00
Data interval: -1.00
Analysis type: Absorbance
Smooth: No
Baseline correction: Offset
Normalization: None
Validation: Full Cross
Upper threshold: 1.50
Lower threshold: None
Maximum number of PCs: 31
Minimum number of PCs: 1
Number of blank regions: 0
Number of standards: 48
Number of properties: 1

Standards not included in calibration

No. of rejected standards: 0

Property

Standard CAPB

padrão 01m	0.97	padrão 25m	3.00
padrão 02m	0.98	padrão 26m	2.97
padrão 03m	1.00	padrão 27m	3.00
padrão 04m	0.97	padrão 28m	3.23
padrão 05m	1.97	padrão 29m	4.00
padrão 06m	1.97	padrão 30m	3.97
padrão 07m	1.97	padrão 31m	3.99
padrão 08m	1.97	padrão 32m	3.94
padrão 09m	2.98	padrão 33m	1.58
padrão 10m	3.01	padrão 34m	1.01
padrão 11m	3.00	padrão 35m	0.99
padrão 12m	3.00	padrão 36m	1.02
padrão 13m	3.98	padrão 37m	2.02
padrão 14m	3.94	padrão 38m	2.00
padrão 15m	4.00	padrão 39m	1.97
padrão 16m	3.92	padrão 40m	2.01
padrão 17m	1.01	padrão 41m	3.03
padrão 18m	0.99	padrão 42m	3.01
padrão 19m	0.99	padrão 43m	3.02
padrão 20m	0.99	padrão 44m	3.13
padrão 21m	1.97	padrão 45m	4.00
padrão 22m	2.02	padrão 46m	3.94
padrão 23m	1.98	padrão 47m	3.93
padrão 24m	2.01	padrão 48m	4.11

PLS decomposition

-----				*-----*			
PC No.	Cumulative X-Variance	Cumulative Y-Variance	SEP CAPB	PC No.	Cumulative X-Variance	Cumulative Y-Variance	SEP CAPB
-----				*-----*			
1	19.034	38.892	0.87911	16	99.959	100.000	0.0010549
2	96.987	91.853	0.33086	17	99.961	100.000	0.00090144
3	99.824	98.973	0.12184	18	99.965	100.000	0.00069405
4	99.888	99.813	0.05231	19	99.967	100.000	0.00034766
5	99.908	99.927	0.033354	20	99.969	100.000	0.0002361
6	99.914	99.968	0.022366	21	99.971	100.000	0.00016132
7	99.924	99.979	0.0186	22	99.973	100.000	0.00010533
8	99.931	99.991	0.012388	23	99.975	100.000	6.8545e-005
9	99.937	99.995	0.0098432	24	99.976	100.000	5.1086e-005
10	99.940	99.997	0.0079991	25	99.977	100.000	3.3072e-005
11	99.944	99.999	0.0053732	26	99.979	100.000	2.6823e-005
12	99.949	99.999	0.0041188	27	99.981	100.000	1.9465e-005
13	99.952	100.000	0.0028416	28	99.983	100.000	1.2991e-005
14	99.955	100.000	0.002066	29	99.984	100.000	8.1429e-006
15	99.957	100.000	0.0014063	30	99.985	100.000	5.5892e-006
				31	99.987	100.000	3.18e-006

Eigen analysis - based upon mean centred X data and mean centred Y data

P No.	Eigenval.	Cumulative X-Variance	Cumulative Y-Variance	Reduced Eigenval.	F Stats	Sign. DFn Lev.%

1	1.6648e-001	19.034	38.892	1.17e-005	5.12	46 2.84
2	6.8183e-001	96.987	91.853	4.94e-005	551.7	45 0.00
3	2.4812e-002	99.824	98.973	1.84e-006	335.9	44 0.00
4	5.5885e-004	99.888	99.813	4.26e-008	11.61	43 0.14
5	1.8180e-004	99.908	99.927	1.42e-008	4.53	42 3.92
6	4.5356e-005	99.914	99.968	3.64e-009	1.17	41 28.5
7	9.1942e-005	99.924	99.979	7.60e-009	2.64	40 11.21
8	5.5842e-005	99.931	99.991	4.74e-009	1.71	39 19.89
9	5.4925e-005	99.937	99.995	4.80e-009	1.80	38 18.75
10	3.2232e-005	99.940	99.997	2.90e-009	1.09	37 30.23
11	3.2155e-005	99.944	99.999	2.98e-009	1.13	36 29.42
12	4.1701e-005	99.949	99.999	3.99e-009	1.56	35 21.94
13	2.5107e-005	99.952	100.000	2.48e-009	0.97	34 33.16
14	2.6736e-005	99.955	100.000	2.73e-009	1.07	33 30.81
15	1.4708e-005	99.957	100.000	1.55e-009	0.59	32 44.64
16	2.2427e-005	99.959	100.000	2.45e-009	0.93	31 34.13
17	2.0953e-005	99.961	100.000	2.37e-009	0.90	30 35.09
18	3.1135e-005	99.965	100.000	3.65e-009	1.42	29 24.26
19	1.6258e-005	99.967	100.000	1.98e-009	0.76	28 39.12
20	1.8057e-005	99.969	100.000	2.28e-009	0.87	27 35.99
21	1.6079e-005	99.971	100.000	2.11e-009	0.79	26 38.18
22	2.1980e-005	99.973	100.000	3.01e-009	1.14	25 29.59
23	1.3324e-005	99.975	100.000	1.91e-009	0.70	24 40.97
24	1.0447e-005	99.976	100.000	1.56e-009	0.56	23 46.34
25	1.2202e-005	99.977	100.000	1.91e-009	0.66	22 42.51
26	1.3911e-005	99.979	100.000	2.29e-009	0.77	21 38.89
27	1.9943e-005	99.981	100.000	3.45e-009	1.19	20 28.89
28	1.3423e-005	99.983	100.000	2.44e-009	0.83	19 37.43
29	8.5125e-006	99.984	100.000	1.64e-009	0.53	18 47.68
30	9.4275e-006	99.985	100.000	1.92e-009	0.59	17 45.21
31	1.5991e-005	99.987	100.000	3.47e-009	1.08	16 31.48

Upper limit for factor compression at n = 31
 Lower limit for factor compression at n = 1
 SEP min. significant no. of factors at n = 31
 10% significance level closest to n = 5

Factor compression cutoff point selected at n = 31

Outlier test for variables

Cutoff point = 1.0000

* ----- *

Variable number	Leverage
-----------------	----------

* ----- *

Total = 31.0000

Outlier test for standards

Cutoff point = 1.0000

* ----- *

Standard name	Leverage
---------------	----------

* ----- *

padrão 01m	0.7708
padrão 02m	0.7505
padrão 03m	0.6314
padrão 04m	0.4319
padrão 05m	0.8154
padrão 06m	0.5041
padrão 07m	0.5966
padrão 08m	0.5923
padrão 09m	0.5894
padrão 10m	0.6889
padrão 11m	0.6348
padrão 12m	0.5647
padrão 13m	0.7674
padrão 14m	0.6365
padrão 15m	0.5819
padrão 16m	0.7177
padrão 17m	0.7090
padrão 18m	0.6018
padrão 19m	0.6029
padrão 20m	0.6179
padrão 21m	0.4651
padrão 22m	0.6196
padrão 23m	0.5295
padrão 24m	0.5788
padrão 25m	0.5140
padrão 26m	0.8090
padrão 27m	0.6335
padrão 28m	0.6299
padrão 29m	0.6459
padrão 30m	0.7563
padrão 31m	0.5292
padrão 32m	0.5178
padrão 33m	0.8686
padrão 34m	0.7483
padrão 35m	0.6326
padrão 36m	0.7604
padrão 37m	0.7296
padrão 38m	0.7138
padrão 39m	0.4039
padrão 40m	0.6950
padrão 41m	0.7895
padrão 42m	0.8019
padrão 43m	0.5257
padrão 44m	0.6209
padrão 45m	0.8567
padrão 46m	0.5925
padrão 47m	0.6932
padrão 48m	0.5332

* ----- *

Number of LVs used : 31

PLSR performed on the full model for property CAPB

Calculated data for property CAPB

* ----- *

PD	Leverage	Actual	Calc	%Residual	Residual
----	----------	--------	------	-----------	----------

* ----- *

PD01	0.7708	0.97	0.97	-0.000175	-1.697e-006
PD02	0.7505	0.98	0.98	1.767e-005	1.732e-007
PD03	0.6314	1.00	1.00	-1.72e-005	-1.72e-007
PD04	0.4319	0.97	0.97	0.0001607	1.559e-006
PD05	0.8154	1.97	1.97	6.293e-005	1.24e-006
PD06	0.5041	1.97	1.97	9.273e-005	1.827e-006
PD07	0.5966	1.97	1.97	-0.0001108	-2.182e-006
PD08	0.5923	1.97	1.97	-6.065e-005	-1.195e-006
PD09	0.5894	2.98	2.98	2.445e-005	7.286e-007
PD10	0.6889	3.01	3.01	1.762e-005	5.303e-007
PD11	0.6348	3.00	3.00	-3.442e-005	-1.033e-006
PD12	0.5647	3.00	3.00	1.097e-005	3.292e-007
PD13	0.7674	3.98	3.98	2.925e-005	1.164e-006
PD14	0.6365	3.94	3.94	-1.375e-005	-5.418e-007
PD15	0.5819	4.00	4.00	-2.898e-005	-1.159e-006
PD16	0.7177	3.92	3.92	3.179e-005	1.246e-006
PD17	0.709	1.01	1.01	8.906e-005	8.995e-007
PD18	0.6018	0.99	0.99	9.019e-005	8.929e-007
PD19	0.6029	0.99	0.99	-0.00014	-1.386e-006
PD20	0.6179	0.99	0.99	-5.087e-005	-5.036e-007
PD21	0.4651	1.97	1.97	0.000124	2.442e-006
PD22	0.6196	2.02	2.02	1.849e-005	3.736e-007
PD23	0.5295	1.98	1.98	-7.24e-005	-1.433e-006
PD24	0.5788	2.01	2.01	7.183e-008	1.444e-009
PD25	0.514	3.00	3.00	-5.693e-005	-1.708e-006
PD26	0.809	2.97	2.97	3.757e-005	1.116e-006
PD27	0.6335	3.00	3.00	5.332e-006	1.599e-007
PD28	0.6299	3.23	3.23	3.647e-005	1.178e-006
PD29	0.6459	4.00	4.00	-6.34e-005	-2.536e-006
PD30	0.7563	3.97	3.97	1.261e-005	5.005e-007
PD31	0.5292	3.99	3.99	1.464e-006	5.843e-008
PD32	0.5178	3.94	3.94	-2.531e-005	-9.973e-007
PD33	0.8686	1.58	1.58	-3.639e-005	-5.75e-007
PD34	0.7483	1.01	1.01	-4.608e-005	4.654e-007
PD35	0.6326	0.99	0.99	1.316e-005	1.302e-007
PD36	0.7604	1.02	1.02	2.048e-005	2.089e-007
PD37	0.7296	2.02	2.02	1.446e-005	2.921e-007
PD38	0.7138	2.00	2.00	-2.935e-005	-5.87e-007
PD39	0.4039	1.97	1.97	-1.921e-005	-3.785e-007
PD40	0.695	2.01	2.01	1.025e-005	2.059e-007
PD41	0.7895	3.03	3.03	-2.77e-005	-8.393e-007
PD42	0.8019	3.01	3.01	8.915e-006	2.683e-007
PD43	0.5257	3.02	3.02	1.569e-005	4.739e-007
PD44	0.6209	3.13	3.13	3.785e-005	1.185e-006
PD45	0.8567	4.00	4.00	1.287e-005	5.15e-007
PD46	0.5925	3.94	3.94	-1.154e-005	-4.547e-007
PD47	0.6932	3.93	3.93	2.199e-006	8.641e-008
PD48	0.5332	4.11	4.11	1.33e-005	5.464e-007

* ----- *

The sum of the leverages = 31.0, cutoff point = 1.0000

LV No	Correl. of property	Regression Coefficient	Std. error of R.C.	t-value	Sig. Lev. %
1	0.6236	4.775	0.0000	2634501.88	0.00
2	0.7277	5.572	0.0000	3074277.06	0.00
3	0.2668	2.043	0.0000	1127253.35	0.00
4	0.0916	0.7018	0.0000	387159.93	0.00
5	0.0338	0.2585	0.0000	142596.15	0.00
6	0.0203	0.1554	0.0000	85758.26	0.00
7	0.0103	0.07907	0.0000	43622.24	0.00
8	0.0109	0.0838	0.0000	46234.95	0.00
9	0.0060	0.04568	0.0000	25201.94	0.00
10	0.0046	0.03511	0.0000	19368.75	0.00
11	0.0043	0.03316	0.0000	18294.75	0.00
12	0.0026	0.02007	0.0000	11073.46	0.00
13	0.0020	0.01547	0.0000	8532.55	0.00
14	0.0013	0.01017	0.0000	5610.48	0.00
15	0.0010	0.007815	0.0000	4311.47	0.00
16	0.0006	0.004487	0.0000	2475.46	0.00
17	0.0004	0.003034	0.0000	1673.75	0.00
18	0.0003	0.002542	0.0000	1402.39	0.00
19	0.0003	0.00241	0.0000	1329.41	0.00
20	0.0001	0.00109	0.0000	601.12	0.00
21	0.0001	0.0006989	0.0000	385.57	0.00
22	0.0001	0.000469	0.0000	258.76	0.00
23	0.0000	0.0003368	0.0000	185.83	0.00
24	0.0000	0.0001742	0.0000	96.13	0.00
25	0.0000	0.0001166	0.0000	64.35	0.00
26	0.0000	6.544e-005	0.0000	36.10	0.00
27	0.0000	6.304e-005	0.0000	34.78	0.00
28	0.0000	4.368e-005	0.0000	24.10	0.00
29	0.0000	2.927e-005	0.0000	16.15	0.00
30	0.0000	1.717e-005	0.0000	9.47	0.00
31	0.0000	1.079e-005	0.0000	5.95	0.00

Std Error of Prediction: Estimate = 3.191e-006
Multiple Correlation = 1.0000
Mean Property Value = 2.51
% Variance (R squared) = 100.0000
Std Error of Estimate (SEE) = 1.813e-006
F-value = 5.757e+011

No. of LVs	SEP Estimates	% S.L. to min. SEP	% S.L. of extra term
1	0.8791	0.0	----
2	0.3309	0.0	0.0
3	0.1218	0.0	0.0
4	0.05231	0.0	0.0
5	0.03335	0.0	0.0
6	0.02237	0.0	0.0
7	0.0186	0.0	0.0
8	0.01239	0.0	0.0
9	0.009843	0.0	0.0
10	0.007999	0.0	0.0
11	0.005373	0.0	0.0
12	0.004119	0.0	0.0
13	0.002842	0.0	0.0
14	0.002066	0.0	0.0
15	0.001406	0.0	0.0
16	0.001055	0.0	0.0
17	0.0009014	0.0	0.2
18	0.0006941	0.0	0.0
19	0.0003477	0.0	0.0
20	0.0002361	0.0	0.0
21	0.0001613	0.0	0.0
22	0.0001053	0.0	0.0
23	6.855e-005	0.0	0.0
24	5.109e-005	0.0	0.0
25	3.307e-005	0.0	0.0
26	2.681e-005	0.0	0.3
27	1.945e-005	0.0	0.0
28	1.298e-005	0.0	0.0
29	8.145e-006	0.0	0.0
30	5.581e-006	1.7	0.0
31	3.191e-006	50.0	0.0

Backward search SEP test (at 25% S.L.): 31
Forward search SEP test (at 10% S.L.): 31
Maximum MLR F-test: 31
MLR t-values test: 31

Final regression model for property CAP

No	Std Lev	Actual	Calc.	%Residual	Residual
PD01	0.2143	0.97	1.007	-3.806	-0.03691
PD02	0.07821	0.98	0.979	0.07239	0.0007094
PD03	0.119	1.00	1.045	-4.527	-0.04527
PD04	0.1106	0.97	0.983	-1.35	-0.0131
PD05	0.07438	1.97	1.952	0.9075	0.01788
PD06	0.04191	1.97	1.983	-0.6431	-0.01267
PD07	0.04604	1.97	1.986	-0.8085	-0.01593
PD08	0.08001	1.97	1.969	0.04175	0.0008225
PD09	0.0934	2.98	2.981	-0.0366	-0.001091
PD10	0.05037	3.01	3.004	0.2071	0.006234
PD11	0.04465	3.00	3.024	-0.7985	-0.02396
PD12	0.0756	3.00	3.010	-0.3316	-0.009948
PD13	0.1189	3.98	3.970	0.2535	0.01009
PD14	0.08312	3.94	3.929	0.2796	0.01102
PD15	0.07872	4.00	3.935	1.634	0.06538
PD16	0.204	3.92	3.911	0.2322	0.009103
PD17	0.07745	1.01	0.986	2.339	0.02362
PD18	0.06064	0.99	1.016	-2.599	-0.02573
PD19	0.05963	0.99	0.922	6.895	0.06826
PD20	0.148	0.99	1.022	-3.2	-0.03168
PD21	0.1187	1.97	1.959	0.5538	0.01091
PD22	0.1102	2.02	2.075	-2.714	-0.05482
PD23	0.05256	1.98	2.010	-1.528	-0.03025
PD24	0.07364	2.01	1.961	2.449	0.04923
PD25	0.05204	3.00	2.987	0.4301	0.0129
PD26	0.03445	2.97	2.934	1.199	0.03561
PD27	0.08952	3.00	3.005	-0.1562	-0.004685
PD28	0.1213	3.23	3.231	-0.01974	-0.0006376
PD29	0.143	4.00	3.983	0.4365	0.01746
PD30	0.1038	3.97	3.952	0.4507	0.01789
PD31	0.1018	3.99	4.008	-0.4576	-0.01826
PD32	0.1344	3.94	3.959	-0.4883	-0.01924
PD33	0.2292	1.58	1.569	0.6861	0.01084
PD34	0.07709	1.01	1.034	-2.37	-0.02394

PD35	0.09352	0.99	0.942	4.903	0.04854
PD36	0.2244	1.02	1.003	1.708	0.01742
PD37	0.1158	2.02	2.010	0.4751	0.009596
PD38	0.1413	2.00	1.981	0.9347	0.01869
PD39	0.08079	1.97	1.932	1.93	0.03801
PD40	0.08941	2.01	1.991	0.9329	0.01875
PD41	0.1384	3.03	3.069	-1.291	-0.03911
PD42	0.06437	3.01	3.048	-1.256	-0.03782
PD43	0.05327	3.02	3.011	0.3119	0.009418
PD44	0.08197	3.13	3.200	-2.225	-0.06964
PD45	0.1545	4.00	3.994	0.1474	0.005895
PD46	0.1079	3.94	3.993	-1.357	-0.05346
PD47	0.1713	3.93	3.915	0.3768	0.01481
PD48	0.1826	4.11	4.091	0.4638	0.01906

The sum of the leverages = 5.0, cutoff point = 0.2083

Number of LVs used : 5

LV No	Correl. of property	Regression Coefficient	Std. error of R.C.	t-value	Sig. Lev. %
1	0.6236	4.775	0.0319	149.75	0.00
2	0.7277	5.572	0.0319	174.75	0.00
3	0.2668	2.043	0.0319	64.08	0.00
4	0.0916	0.7018	0.0319	22.01	0.00
5	0.0338	0.2585	0.0319	8.11	0.00

Std Error of Prediction: Estimate = 0.03335 Actual = 0.04019
Multiple Correlation = 0.9996
Mean Property Value = 2.51
% Variance (R squared) = 99.9272

Validation Report (validação de todas as amostras padrão contra o modelo)

* ----- *

Spectrum QUANT+ v4.51 PLS1 VALIDATION REPORT

* ----- *

Title: Sabonete Liquido
 Analyst: Admin
 Validation type: Full Cross
 No. of Calibrations: 48
 No. of Standards: 48

Standard name	Normalization	Calibration No.
* ----- *		
padrão 01m	none	1
padrão 02m	none	2
padrão 03m	none	3
padrão 04m	none	4
padrão 05m	none	5
padrão 06m	none	6
padrão 07m	none	7
padrão 08m	none	8
padrão 09m	none	9
padrão 10m	none	10
padrão 11m	none	11
padrão 12m	none	12
padrão 13m	none	13
padrão 14m	none	14
padrão 15m	none	15
padrão 16m	none	16
padrão 17m	none	17
padrão 18m	none	18
padrão 19m	none	19
padrão 20m	none	20
padrão 21m	none	21
padrão 22m	none	22
padrão 23m	none	23
padrão 24m	none	24

standard name	normalization	calibration no.
* ----- *		
padrão 25m	none	25
padrão 26m	none	26
padrão 27m	none	27
padrão 28m	none	28
padrão 29m	none	29
padrão 30m	none	30
padrão 31m	none	31
padrão 32m	none	32
padrão 33m	none	33
padrão 34m	none	34
padrão 35m	none	35
padrão 36m	none	36
padrão 37m	none	37
padrão 38m	none	38
padrão 39m	none	39
padrão 40m	none	40
padrão 41m	none	41
padrão 42m	none	42
padrão 43m	none	43
padrão 44m	none	44
padrão 45m	none	45
padrão 46m	none	46
padrão 47m	none	47
padrão 48m	none	48
* ----- *		

Standard Name: SLPD01M SLPD02M SLPD03M						
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	0.122	1.27	0.0251	1.35	0.0114	1.36
2	0.438	1.71	0.769	0.113	0.857	0.445
3	0.826	2.67	0.623	1.36	0.571	1.47
4	1.51	2.03	0.468	2.09	0.472	2.14
5	1.26	1.94	0.398	2.54	0.638	1.96
6	1.15	1.95	0.569	2.52	0.737	1.83
7	1.03	2.23	0.846	2.13	0.643	1.89
8	1	2.44	0.742	2.01	0.614	2.06
9	0.90	2.57	0.801	2.02	0.548	2.13
10	0.813	2.72	0.721	2.08	0.495	2.25
11	0.749	2.87	0.666	2.23	0.5	2.39
12	0.762	3.03	0.657	2.3	0.57	2.3
13	0.758	3.26	0.861	2.36	0.526	2.41
14	0.711	3.4	0.799	2.36	0.501	2.61
15	0.871	3.44	1.08	2.2	0.606	2.7
16	0.887	3.29	1.01	2.22	0.689	2.3
17	0.893	3.47	1.09	2.17	0.854	2.4
18	0.865	3.84	1.06	2.33	1	2.55
19	0.82	4.08	1.02	2.43	0.995	2.66
20	0.779	4.45	0.973	2.51	0.98	2.8
21	0.792	4.64	0.934	2.64	1.11	2.49
22	0.772	4.79	0.918	2.82	1.12	2.72
23	0.772	5.17	1.07	2.82	1.1	2.88
24	0.854	5.6	1.08	2.99	1.08	3.02
25	1.06	5.78	1.13	2.92	1.09	3.25
26	1.41	6	1.17	3.24	1.09	3.51
27	1.88	6.31	1.24	3.5	1.14	3.83
28	2.17	6.81	1.24	3.62	1.15	4.23
29	2.18	7.05	1.31	3.79	1.18	4.41
30	2.2	7.52	1.32	3.92	1.18	4.8
31	2.31	7.68	1.32	4.27	1.19	5.25

Standard Name: SLPD04M SLPD05M SLPD06M						
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	0.000737	1.62	0.332	1.2	0.235	1.27
2	1.19	2.64	0.301	1.12	0.358	0.135
3	0.982	0.369	0.526	0.827	0.323	0.489
4	0.739	0.549	0.471	1.26	0.245	0.689
5	0.61	0.644	0.39	1.55	0.214	0.821
6	0.541	0.677	0.329	1.65	0.278	0.84
7	0.495	0.758	0.312	1.82	0.24	0.942
8	0.433	0.804	0.363	1.98	0.212	1.03
9	0.417	0.845	0.346	2.18	0.293	1.01
10	0.379	0.868	0.387	2.3	0.264	1.03
11	0.345	0.923	0.596	2.39	0.255	1.09
12	0.326	0.998	0.6	2.61	0.259	1.18
13	0.326	1.05	0.649	2.55	0.241	1.24
14	0.372	1.09	0.655	2.71	0.225	1.33
15	0.459	1.12	0.613	2.86	0.225	1.37
16	0.431	1.13	0.581	3.11	0.213	1.45
17	0.432	1.17	0.647	3.11	0.204	1.53
18	0.412	1.25	0.613	3.29	0.202	1.64
19	0.424	1.29	0.607	3.44	0.211	1.73
20	0.408	1.38	0.583	3.59	0.201	1.85
21	0.412	1.4	0.555	3.79	0.192	1.97
22	0.399	1.49	0.539	4.02	0.205	2.09
23	0.409	1.56	0.524	4.41	0.203	2.2
24	0.416	1.7	0.573	4.64	0.202	2.32
25	0.423	1.76	0.707	4.88	0.202	2.54
26	0.459	1.87	0.717	5.36	0.217	2.75
27	0.554	1.93	0.728	5.86	0.217	2.94
28	0.555	2.05	0.783	6.22	0.283	2.99
29	0.562	2.24	0.793	6.5	0.332	3.27
30	0.563	2.51	0.804	7	0.341	3.57
31	0.592	2.66	0.9	7.51	0.362	3.83

Standard Name: SLPD07M SLPD08M SLPD09M						
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	0.19	1.52	0.0775	1.41	1.11	1.45
2	0.474	0.558	0.523	2.48	0.565	1.3
3	0.338	0.503	0.599	0.644	0.658	0.602
4	0.254	0.791	0.462	1.01	0.576	0.884
5	0.227	0.921	0.416	1.12	0.493	1.07
6	0.225	0.936	0.376	1.19	0.417	1.14
7	0.239	0.925	0.323	1.34	0.379	1.27
8	0.224	1.01	0.292	1.46	0.362	1.32
9	0.205	1.11	0.32	1.56	0.37	1.32
10	0.239	1.16	0.297	1.59	0.384	1.29
11	0.253	1.24	0.271	1.71	0.365	1.37
12	0.233	1.35	0.307	1.75	0.36	1.49
13	0.215	1.43	0.313	1.86	0.343	1.58
14	0.266	1.45	0.291	1.97	0.32	1.68
15	0.273	1.5	0.272	2.05	0.312	1.73
16	0.27	1.52	0.255	2.2	0.293	1.83
17	0.255	1.6	0.243	2.35	0.296	1.93
18	0.251	1.69	0.234	2.58	0.282	2.06
19	0.244	1.88	0.251	2.69	0.287	2.14
20	0.302	1.89	0.239	2.91	0.314	2.28
21	0.288	1.95	0.23	3.13	0.352	2.2
22	0.347	1.95	0.29	3.21	0.362	2.37
23	0.332	2.04	0.298	3.23	0.387	2.5
24	0.342	2.16	0.343	3.42	0.405	2.71
25	0.342	2.26	0.348	3.61	0.407	2.91
26	0.349	2.46	0.349	3.9	0.41	3.09
27	0.352	2.62	0.351	4.22	0.411	3.29
28	0.354	2.83	0.36	4.63	0.411	3.55
29	0.358	3.01	0.382	4.86	0.454	3.7
30	0.358	3.35	0.382	5.17	0.473	4
31	0.365	3.75	0.388	5.66	0.481	4.52

Standard Name: SLPD10M SLPD11M SLPD12M						
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	0.86	1.45	0.677	1.48	0.547	1.89
2	0.471	0.0971	0.419	0.559	0.469	2.49
3	0.34	0.861	0.33	1.21	0.633	0.81
4	0.288	1.29	0.279	1.66	0.476	1.12
5	0.248	1.51	0.224	2.04	0.4	1.33
6	0.207	1.6	0.326	2.09	0.344	1.42
7	0.491	1.35	0.599	1.62	0.601	1.08
8	0.491	1.09	0.525	1.54	0.548	0.895
9	0.464	1.19	0.538	1.59	0.646	0.864
10	0.46	1.27	0.569	1.69	0.643	0.917
11	0.456	1.24	0.536	1.79	0.601	0.977
12	0.425	1.36	0.55	1.79	0.61	1.03
13	0.459	1.4	0.507	1.87	0.579	1.08
14	0.494	1.48	0.479	1.99	0.538	1.15
15	0.462	1.53	0.449	2.1	0.507	1.2
16	0.468	1.59	0.475	2.21	0.564	1.2
17	0.441	1.68	0.454	2.25	0.563	1.27
18	0.474	1.73	0.58	2.1	0.558	1.36
19	0.46	1.84	0.576	2.2	0.556	1.43
20	0.444	1.92	0.554	2.3	0.529	1.49
21	0.427	2.02	0.537	2.44	0.504	1.6
22	0.407	2.25	0.566	2.57	0.526	1.63
23	0.396	2.35	0.566	2.78	0.537	1.73
24	0.391	2.52	0.556	3.05	0.555	1.65
25	0.464	2.59	0.612	3.17	0.599	1.79
26	0.467	2.65	0.627	3.45	0.665	1.91
27	0.468	2.91	0.779	3.46	0.762	2.01
28	0.468	3.14	0.882	3.88	0.819	2.21
29	0.484	3.4	0.956	4.13	0.819	2.41
30	0.495	3.69	1.14	4.22	0.877	2.41
31	0.613	3.85	1.25	4.52	0.895	2.59

Standard Name:						
SLPD13M			SLPD14M		SLPD15M	
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	2.38	1.6	1.95	1.65	1.44	1.67
2	1.2	1.11	0.976	0.0437	0.744	0.824
3	0.995	0.654	0.653	0.696	0.622	0.469
4	0.814	0.975	0.553	0.864	0.47	0.626
5	0.659	1.2	0.442	1.05	0.4	0.708
6	0.552	1.27	0.569	1.01	0.416	0.728
7	0.483	1.42	0.562	1.16	0.367	0.742
8	0.454	1.56	0.501	1.24	0.323	0.796
9	0.555	1.6	0.466	1.32	0.305	0.847
10	0.5	1.64	0.422	1.39	0.274	0.886
11	0.465	1.76	0.386	1.49	0.25	0.935
12	0.433	1.88	0.376	1.59	0.235	0.983
13	0.4	2	0.424	1.67	0.295	0.916
14	0.521	1.96	0.594	1.7	0.274	0.925
15	0.492	2.01	0.576	1.59	0.296	0.93
16	0.575	2.03	0.54	1.7	0.298	1
17	0.62	2.14	0.534	1.77	0.281	1.07
18	0.649	2.28	0.532	1.89	0.28	1.13
19	0.624	2.41	0.504	1.97	0.284	1.19
20	0.652	2.48	0.482	2.1	0.275	1.22
21	0.628	2.52	0.459	2.2	0.266	1.3
22	0.627	2.71	0.453	2.37	0.254	1.41
23	0.711	2.78	0.434	2.54	0.243	1.5
24	0.72	3.02	0.454	2.65	0.261	1.55
25	0.751	3.07	0.514	2.5	0.261	1.61
26	0.779	3.1	0.514	2.66	0.293	1.65
27	0.877	2.88	0.546	2.83	0.346	1.77
28	0.942	3.13	0.589	3.08	0.348	2
29	0.943	3.3	0.597	3.24	0.349	2.25
30	0.972	3.52	0.617	3.44	0.381	2.34
31	0.983	3.67	0.618	3.71	0.411	2.49

Standard Name:						
SLPD16M			SLPD17M		SLPD18M	
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	1.29	2.22	0.33	0.111	0.273	0.014
2	0.743	3.05	0.253	1.96	0.399	0.185
3	0.949	2.33	0.682	1.15	0.375	0.623
4	0.809	2.61	0.513	1.59	0.281	0.939
5	1.03	2.19	0.414	1.95	0.312	0.98
6	0.874	2.29	0.443	2.03	0.262	1.03
7	0.767	2.56	0.402	2.18	0.227	1.17
8	0.679	2.82	0.545	2.14	0.199	1.28
9	0.635	3.04	0.773	1.74	0.197	1.38
10	0.744	3	0.746	1.84	0.187	1.47
11	0.714	3.17	0.75	1.96	0.2	1.52
12	0.944	3.13	0.692	2.13	0.184	1.63
13	0.873	3.12	0.644	2.29	0.245	1.65
14	0.895	3.2	0.695	2.36	0.245	1.76
15	0.991	3.33	0.657	2.49	0.319	1.8
16	0.941	3.38	0.652	2.65	0.433	1.86
17	0.95	3.61	0.649	2.68	0.446	2.01
18	0.937	3.89	0.659	2.66	0.461	2.18
19	0.904	4.02	0.64	2.83	0.469	2.28
20	1.02	3.83	0.623	2.91	0.494	2.24
21	0.991	3.81	0.622	3.06	0.498	2.34
22	1.12	3.9	0.597	3.28	0.479	2.49
23	1.12	4.21	0.571	3.58	0.543	2.55
24	1.1	4.55	0.563	3.84	0.594	2.66
25	1.1	4.78	0.609	3.98	0.636	2.83
26	1.1	5.11	0.64	4.29	0.659	3.15
27	1.13	5.42	0.703	4.68	0.688	3.44
28	1.15	5.88	0.704	5.12	0.697	3.8
29	1.35	6.02	0.754	5.43	0.701	4.07
30	1.59	6.54	0.76	5.77	0.78	4.24
31	1.59	6.75	0.761	6.25	0.791	4.68

Standard Name:						
SLPD19M			SLPD20M		SLPD21M	
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	0.382	0.0229	0.497	0.0797	0.0003	0.07
2	0.575	0.322	0.675	2.11	0.000187	1.95
3	0.386	0.747	0.657	0.931	0.379	0.89
4	0.318	1.04	0.496	1.31	0.296	1.39
5	0.333	1.18	0.741	0.989	0.589	1.11
6	0.317	1.19	0.618	0.987	0.494	1.1
7	0.301	1.37	0.535	1.11	0.431	1.26
8	0.287	1.41	0.468	1.22	0.413	1.32
9	0.26	1.52	0.481	1.25	0.453	1.4
10	0.279	1.56	0.461	1.33	0.497	1.48
11	0.358	1.65	0.423	1.41	0.509	1.59
12	0.329	1.71	0.421	1.47	0.506	1.73
13	0.304	1.8	0.391	1.56	0.468	1.82
14	0.323	1.89	0.381	1.63	0.435	1.96
15	0.314	1.98	0.355	1.7	0.408	2.04
16	0.424	1.84	0.38	1.75	0.399	2.19
17	0.4	1.92	0.39	1.73	0.424	2.19
18	0.379	2.08	0.456	1.88	0.403	2.31
19	0.36	2.17	0.446	1.97	0.417	2.41
20	0.342	2.32	0.446	2	0.405	2.59
21	0.34	2.46	0.431	2.16	0.393	2.71
22	0.374	2.44	0.412	2.32	0.446	2.67
23	0.37	2.47	0.395	2.5	0.451	2.87
24	0.394	2.5	0.387	2.74	0.452	3.13
25	0.527	2.54	0.417	2.92	0.503	3.37
26	0.641	2.66	0.419	3.16	0.506	3.53
27	0.686	2.92	0.449	3.35	0.713	3.45
28	0.693	3.13	0.451	3.63	0.743	3.72
29	0.723	3.45	0.451	4.01	0.743	4.05
30	0.762	3.73	0.459	4.4	0.747	4.45
31	0.854	3.99	0.466	4.72	0.76	4.83

Standard Name:						
SLPD22M			SLPD23M		SLPD24M	
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	0.007	0.012	0.0769	0.0137	0.0789	0.127
2	0.0172	0.223	0.103	0.347	0.221	1.99
3	0.0556	1.23	0.0967	0.903	0.398	0.774
4	0.0992	1.56	0.179	1.11	0.388	1.13
5	0.443	1.04	0.229	1.05	0.394	1.09
6	0.419	1.09	0.195	1.08	0.352	1.1
7	0.406	1.23	0.249	1.14	0.334	1.25
8	0.482	1.33	0.243	1.11	0.309	1.36
9	0.43	1.44	0.256	1.11	0.278	1.44
10	0.468	1.46	0.313	1.03	0.269	1.53
11	0.435	1.55	0.288	1.07	0.5	1.28
12	0.416	1.64	0.273	1.16	0.481	1.36
13	0.384	1.72	0.252	1.24	0.448	1.44
14	0.392	1.79	0.24	1.31	0.441	1.48
15	0.392	1.86	0.271	1.35	0.607	1.46
16	0.41	1.85	0.26	1.37	0.569	1.46
17	0.408	1.94	0.257	1.41	0.547	1.56
18	0.395	2.05	0.3	1.47	0.521	1.64
19	0.479	2.09	0.429	1.58	0.493	1.72
20	0.457	2.14	0.411	1.54	0.48	1.82
21	0.542	2.05	0.397	1.63	0.458	1.93
22	0.518	2.08	0.382	1.75	0.441	2.09
23	0.59	1.98	0.372	1.84	0.556	1.97
24	0.592	2.12	0.373	2.06	0.642	2.07
25	0.607	2.32	0.382	2.14	0.685	2.22
26	0.621	2.57	0.391	2.26	0.764	2.3
27	0.629	2.71	0.401	2.45	0.841	2.53
28	0.646	2.87	0.468	2.54	0.887	2.88
29	0.707	3.05	0.562	2.7	0.947	3.07
30	0.762	3.38	0.685	2.86	0.982	3.39
31	0.766	3.67	0.731	3.08	0.985	3.56

Standard Name:						
SLPD25M			SLPD26M		SLPD27M	
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	0.123	0.0615	0.0388	0.0078	0.0378	0.033
2	0.123	1.62	0.0418	0.203	0.0203	0.235
3	0.318	1.02	0.0447	0.889	0.048	1.46
4	0.329	0.791	0.174	0.702	0.356	1.25
5	0.265	0.938	0.172	0.675	0.442	0.873
6	0.417	0.884	0.166	0.683	0.463	0.924
7	0.422	1.01	0.143	0.779	0.406	1.05
8	0.473	1.1	0.127	0.846	0.411	1.13
9	0.465	0.998	0.116	0.917	0.367	1.21
10	0.419	1.03	0.182	0.896	0.348	1.27
11	0.382	1.09	0.179	0.937	0.473	1.28
12	0.403	1.13	0.21	0.897	0.608	1.36
13	0.413	1.2	0.194	0.934	0.649	1.45
14	0.384	1.26	0.201	0.973	0.625	1.39
15	0.359	1.32	0.188	1.01	0.652	1.44
16	0.343	1.42	0.23	1.01	0.612	1.5
17	0.327	1.5	0.228	1.07	0.583	1.61
18	0.311	1.59	0.216	1.17	0.557	1.75
19	0.314	1.67	0.309	1.15	0.62	1.76
20	0.337	1.63	0.299	1.22	0.611	1.86
21	0.366	1.71	0.288	1.31	0.598	1.96
22	0.35	1.82	0.277	1.41	0.592	2.13
23	0.371	1.85	0.288	1.46	0.567	2.25
24	0.364	1.96	0.364	1.32	0.558	2.42
25	0.364	2.1	0.388	1.45	0.558	2.65
26	0.37	2.32	0.388	1.58	0.56	2.94
27	0.42	2.49	0.407	1.63	0.573	3.2
28	0.436	2.7	0.425	1.63	0.585	3.52
29	0.443	2.91	0.524	1.68	0.613	3.73
30	0.49	3.08	0.563	1.86	0.645	4
31	0.514	3.33	0.563	2.01	0.752	4.24

Standard Name:						
SLPD28M			SLPD29M		SLPD30M	
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	0.0333	0.107	0.709	0.109	0.489	0.041
2	0.017	1.7	0.632	1.87	0.433	0.294
3	0.33	1.49	0.611	2.35	0.293	1.77
4	0.739	1.2	0.844	1.43	0.597	1.17
5	0.644	1.06	0.788	1.18	0.546	1.01
6	0.537	1.12	0.706	1.26	0.495	1.07
7	0.481	1.24	0.653	1.27	0.426	1.2
8	0.433	1.36	0.642	1.38	0.378	1.3
9	0.387	1.49	0.704	1.46	0.348	1.4
10	0.39	1.57	0.856	1.52	0.418	1.37
11	0.39	1.68	0.876	1.61	0.388	1.45
12	0.421	1.8	0.804	1.67	0.448	1.39
13	0.425	1.91	0.784	1.75	0.414	1.43
14	0.395	2.02	0.774	1.86	0.412	1.5
15	0.463	2.04	0.726	1.95	0.631	1.47
16	0.434	2.12	0.884	1.84	0.623	1.55
17	0.41	2.21	0.837	1.88	0.61	1.67
18	0.393	2.28	0.861	1.95	0.607	1.82
19	0.374	2.46	0.817	2.02	0.65	1.91
20	0.378	2.64	0.776	2.15	0.619	2.03
21	0.364	2.82	0.739	2.28	0.591	2.16
22	0.356	3.06	0.726	2.45	0.565	2.34
23	0.341	3.27	0.747	2.59	0.583	2.43
24	0.348	3.46	0.75	2.78	0.572	2.56
25	0.356	3.86	0.786	2.93	0.595	2.74
26	0.435	4.11	0.788	3.19	0.61	3.05
27	0.435	4.29	0.826	3.45	0.611	3.3
28	0.461	4.54	0.857	3.87	0.714	3.27
29	0.527	4.82	0.994	3.87	0.819	3.46
30	0.527	5.14	0.994	4.07	0.929	3.74
31	0.666	5.11	1.02	4.33	0.935	4.02

Standard Name:						
SLPD31M			SLPD32M		SLPD33M	
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	0.195	0.0162	0.196	0.0788	0.71	1.58
2	0.278	0.323	0.163	1.76	0.433	3.64
3	0.32	0.744	0.551	1.22	0.866	2.06
4	0.347	0.97	0.484	1.91	0.652	3.2
5	0.524	0.9	0.687	1.93	0.992	2.95
6	0.448	0.881	0.576	1.97	0.942	3.11
7	0.501	0.81	0.701	1.97	0.977	3.33
8	0.44	0.834	0.679	1.74	0.86	3.68
9	0.392	0.912	0.663	1.72	0.766	4.05
10	0.353	0.975	0.604	1.77	0.827	4.21
11	0.325	1.04	0.642	1.77	0.837	4.19
12	0.318	1.09	0.598	1.81	0.793	4.42
13	0.307	1.1	0.647	1.78	1.02	4.49
14	0.341	1.15	0.603	1.87	1.11	4.08
15	0.321	1.18	0.586	1.94	1.1	4.37
16	0.308	1.27	0.556	2.02	1.46	3.68
17	0.3	1.37	0.55	2.15	1.79	3.91
18	0.312	1.47	0.524	2.35	2.19	4.1
19	0.297	1.51	0.497	2.48	2.26	4.37
20	0.302	1.57	0.487	2.6	2.16	4.65
21	0.325	1.65	0.493	2.65	2.11	4.78
22	0.371	1.76	0.475	2.9	2.01	5.06
23	0.355	1.81	0.498	3.02	1.94	5.41
24	0.349	1.9	0.488	3.2	1.97	5.73
25	0.405	1.94	0.56	3.29	2.12	6.29
26	0.436	2.13	0.611	3.51	2.12	6.73
27	0.453	2.36	0.624	3.96	2.12	7.18
28	0.453	2.58	0.646	4.39	2.15	7.77
29	0.453	2.75	0.675	4.52	2.17	8.27
30	0.472	2.97	0.704	4.97	2.32	8.34
31	0.52	3.16	0.76	5.45	2.37	8.32

Standard Name:						
SLPD34M			SLPD35M		SLPD36M	
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	1.54	1.78	2.1	1.86	2.72	1.7
2	0.795	1.01	1.06	0.0442	1.37	0.813
3	0.681	1.09	0.706	0.768	1.03	1.97
4	0.512	1.64	0.559	1.09	1.1	2.2
5	0.413	2.02	0.474	1.24	1.16	2.49
6	0.385	2.14	0.395	1.32	1.14	2.67
7	0.481	2.07	0.339	1.5	1.16	2.4
8	0.425	2.12	0.36	1.6	1.1	2.32
9	0.456	2.19	0.362	1.6	0.983	2.52
10	0.5	2.33	0.41	1.68	0.969	2.65
11	0.559	2.51	0.379	1.77	0.884	2.79
12	0.512	2.68	0.361	1.9	0.854	2.95
13	0.479	2.84	0.337	2	0.799	3.08
14	0.457	2.98	0.356	2.09	0.742	3.25
15	0.586	2.93	0.373	2.17	0.753	3.4
16	0.55	3.06	0.354	2.26	0.797	3.65
17	0.518	3.31	0.334	2.35	0.909	3.35
18	0.577	3.46	0.315	2.48	0.859	3.46
19	0.594	3.71	0.319	2.66	0.852	3.65
20	0.595	3.78	0.306	2.91	0.823	3.85
21	0.571	3.97	0.295	3.15	0.938	3.88
22	0.56	4.22	0.306	3.39	0.935	4.19
23	0.672	4.44	0.304	3.49	1.05	4.36
24	0.765	4.73	0.302	3.73	1.2	4.56
25	0.974	4.97	0.312	4.14	1.4	4.71
26	0.987	5.28	0.429	4.05	1.64	4.95
27	1.22	5.39	0.43	4.19	1.79	5.5
28	1.22	5.82	0.448	4.48	1.95	6.09
29	1.23	6.29	0.692	4.27	1.95	6.34
30	1.23	6.76	0.698	4.42	1.96	6.81
31	1.25	7.34	0.717	4.85	1.97	7.46

Standard Name: SLPD37M SLPD38M SLPD39M						
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	0.478	1.3	0.571	1.79	0.894	1.76
2	0.329	2.39	0.463	0.651	0.526	0.091
3	0.557	2.52	0.349	1.87	0.38	1.05
4	0.754	1.7	0.914	0.748	0.526	0.478
5	0.609	1.95	0.776	0.912	0.428	0.576
6	0.523	2.06	0.649	0.953	0.363	0.602
7	0.465	2.3	0.576	1.06	0.313	0.687
8	0.437	2.45	0.605	1.14	0.282	0.749
9	0.462	2.51	0.542	1.19	0.256	0.819
10	0.433	2.58	0.522	1.24	0.23	0.871
11	0.396	2.77	0.48	1.28	0.245	0.904
12	0.393	2.97	0.442	1.41	0.224	0.972
13	0.439	3.13	0.41	1.47	0.23	1.01
14	0.43	3.38	0.43	1.52	0.264	1.05
15	0.612	3.41	0.409	1.58	0.292	1.09
16	0.59	3.39	0.398	1.67	0.274	1.13
17	0.56	3.52	0.377	1.73	0.26	1.19
18	0.539	3.69	0.411	1.79	0.255	1.27
19	0.576	3.78	0.389	1.86	0.244	1.36
20	0.552	3.95	0.37	1.98	0.234	1.44
21	0.646	3.92	0.422	1.97	0.24	1.46
22	0.677	3.79	0.405	2.01	0.251	1.45
23	0.648	4.06	0.388	2.18	0.242	1.55
24	0.709	4.16	0.417	2.26	0.331	1.44
25	0.72	4.58	0.438	2.24	0.41	1.55
26	0.722	5.07	0.44	2.38	0.43	1.73
27	0.772	5.44	0.492	2.45	0.45	1.87
28	0.772	5.89	0.492	2.67	0.453	2.02
29	0.78	6.44	0.495	2.91	0.457	2.13
30	0.945	6.4	0.519	3.04	0.46	2.35
31	0.945	6.68	0.551	3.28	0.464	2.57

Standard Name: SLPD40M SLPD41M SLPD42M						
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	0.33	1.66	0.402	1.73	0.015	1.71
2	0.461	0.0872	0.45	1.32	1.04	2.8
3	0.372	0.713	0.729	0.538	0.904	1.84
4	0.28	1.08	0.547	0.666	0.794	1.95
5	0.268	1.24	0.439	0.817	0.785	2.25
6	0.224	1.32	0.367	0.868	0.661	2.4
7	0.192	1.5	0.314	0.99	0.754	2.41
8	0.199	1.62	0.32	1.05	0.682	2.58
9	0.186	1.74	0.321	1.16	0.71	2.62
10	0.194	1.8	0.336	1.23	0.893	2.71
11	0.227	1.81	0.335	1.3	0.839	2.84
12	0.212	1.91	0.308	1.41	0.801	3.02
13	0.233	1.99	0.354	1.41	0.967	2.83
14	0.222	2.09	0.334	1.49	0.906	2.97
15	0.216	2.17	0.314	1.55	0.909	3.02
16	0.218	2.28	0.321	1.59	0.853	3.18
17	0.208	2.46	0.308	1.73	1.27	2.61
18	0.225	2.63	0.311	1.8	1.57	2.83
19	0.228	2.71	0.355	1.92	1.58	2.94
20	0.218	2.85	0.346	1.93	1.52	2.97
21	0.292	2.89	0.333	2	1.45	3.24
22	0.281	2.98	0.334	2.17	1.38	3.48
23	0.274	3.19	0.35	2.32	1.32	3.75
24	0.274	3.49	0.36	2.49	1.37	3.86
25	0.33	3.55	0.388	2.52	1.4	4.32
26	0.409	3.43	0.395	2.65	1.4	4.54
27	0.448	3.33	0.395	2.83	1.47	4.7
28	0.455	3.51	0.489	2.78	1.54	4.93
29	0.458	3.8	0.726	2.84	1.6	5.45
30	0.496	4.01	0.886	3.03	1.7	5.95
31	0.518	4.5	0.927	3.31	1.74	6.53

Standard Name: SLPD43M SLPD44M SLPD45M						
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	1.04	1.55	0.133	1.57	0.226	1.87
2	0.542	1.34	0.514	2.82	0.595	0.465
3	0.67	0.932	0.64	1.8	0.405	0.642
4	0.573	0.702	0.642	1.52	0.363	0.82
5	0.48	0.856	0.753	1.62	0.312	1
6	0.411	0.907	0.669	1.73	0.299	1.05
7	0.408	0.972	0.574	1.95	0.258	1.2
8	0.358	1.04	0.603	2.07	0.228	1.31
9	0.318	1.14	0.598	2.29	0.207	1.42
10	0.344	1.17	0.709	2.39	0.384	1.38
11	0.325	1.23	0.806	2.51	0.349	1.36
12	0.332	1.32	0.889	2.25	0.333	1.47
13	0.309	1.37	0.823	2.35	0.318	1.52
14	0.313	1.42	0.799	2.49	0.297	1.62
15	0.401	1.44	0.771	2.53	0.43	1.6
16	0.401	1.53	0.759	2.57	0.527	1.67
17	0.4	1.53	0.714	2.65	0.566	1.8
18	0.379	1.62	0.87	2.41	0.599	1.96
19	0.365	1.79	0.857	2.56	0.624	2.06
20	0.411	1.84	0.827	2.75	0.608	2.22
21	0.401	1.99	0.814	2.92	0.584	2.4
22	0.396	2.15	0.784	3.09	0.558	2.57
23	0.379	2.28	0.888	3.03	0.536	2.72
24	0.4	2.39	0.945	3.24	0.542	2.9
25	0.412	2.47	1.04	3.57	0.542	3.12
26	0.468	2.66	1.22	3.74	0.542	3.48
27	0.548	2.82	1.39	4.04	0.543	3.73
28	0.661	2.99	1.58	4.37	0.545	4
29	0.709	3.25	1.65	4.76	0.604	4.17
30	0.712	3.51	1.65	5.05	0.646	4.16
31	0.73	3.72	1.66	5.47	0.796	3.74

Standard Name: SLPD46M SLPD47M SLPD48M						
No. of Factors	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio	Leverage Ratio	Residual Ratio
1	0.0637	2.07	0.0788	1.87	0.103	1.77
2	1.11	0.261	0.911	0.247	0.751	1.86
3	0.746	0.939	0.777	2.56	1.2	2.63
4	0.687	0.877	1.18	0.933	1.35	0.917
5	0.562	1.08	0.98	1.14	1.08	0.98
6	0.517	1.13	0.817	1.2	0.924	1.02
7	0.453	1.23	0.735	1.33	0.857	0.997
8	0.57	1.16	0.729	1.43	0.752	1.06
9	0.547	1.27	0.691	1.54	0.668	1.17
10	0.556	1.35	0.652	1.55	0.675	1.18
11	0.693	1.4	0.692	1.47	0.615	1.23
12	0.657	1.52	0.634	1.55	0.565	1.34
13	0.61	1.58	0.632	1.6	0.524	1.43
14	0.71	1.46	0.707	1.66	0.488	1.52
15	0.707	1.52	0.69	1.72	0.487	1.55
16	0.675	1.64	0.69	1.81	0.457	1.63
17	0.647	1.71	0.696	1.95	0.44	1.72
18	0.613	1.84	0.666	2.09	0.491	1.83
19	0.582	1.94	0.631	2.22	0.493	1.93
20	0.603	1.96	0.6	2.37	0.525	1.83
21	0.589	2.08	0.61	2.49	0.504	1.95
22	0.612	2.24	0.583	2.64	0.52	2.04
23	0.738	2.24	0.607	2.71	0.498	2.14
24	0.725	2.35	0.606	2.88	0.49	2.3
25	0.882	2.23	0.628	3.15	0.499	2.54
26	1.01	2.38	0.759	3.33	0.511	2.68
27	1.15	2.49	0.786	3.22	0.519	2.8
28	1.15	2.66	0.805	3.31	0.53	3.09
29	1.22	2.59	0.806	3.56	0.533	3.29
30	1.26	2.95	0.814	3.92	0.536	3.56
31	1.33	3.17	0.825	4.33	0.536	3.87

Graphics (gráficos resultantes da calibração)

SEP (CAPB)

Estimated x Specified (valor determinado *versus* valor real)

Estimated x Specified (valor determinado *versus* valor real até PC= 6)

PC=1

PC=2

PC=3

PC=4

PC=5 (PC escolhido)

PC=6

Residuals (Resíduos para CAPB)

Property versus Property (Correlação entre propriedades ex.: LESS *versus* CAPB)

CURRICULUM VITAE

NOME

Luciano Carolei

LOCAL E DATA DE NASCIMENTO

São Paulo, 17 de Maio de 1975

EDUCAÇÃO

- Colégio Nossa Senhora de Lourdes, São Paulo, 1979 – 1989
- Colégio Agostiniano Mendel, São Paulo, 1990 – 1992
- Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993 – 1997
 - Graduação em Química

OCUPAÇÃO

- Estagiário em química, Colgate-Palmolive, 1997
- Químico Analista, Colgate-Palmolive, 1997-1999
- Químico Instrumental, Colgate-Palmolive, 2000-2002
- Coordenador de produto e processo, Colgate-Palmolive, 2003 até o presente

PUBLICAÇÕES

- Carolei, L.; Gutz, I.G.R. *Talanta*, 2005, 66, 118