

Grup de Quimiometria Aplicada
Unitat de Química Analítica
Departament de Química

Aplicació de l'espectrometria a l'infraroig proper (NIR) al control de qualitat a la indústria tèxtil

Jordi Pagès i Cateura

Juny del 2001

Grup de Quimiometria Aplicada

Unitat de Química Analítica

Departament de Química

Dr. Marcelo Blanco Romía, Catedràtic de Química Analítica de la Facultat de Ciències de la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFICA: Que el present treball d'investigació titulat "**Aplicació de l'espectrometria a l'infraroig proper (NIR) al control de qualitat a la indústria tèxtil**", que constitueix la memòria presentada per en Jordi Pagès i Cateura per aspirar al grau de Doctor en Ciències Químiques, ha estat realitzat sota la meua direcció i reunint, segons el meu parer, les condicions exigides per aquest tipus de treball.

I per què en quedi constància, expedixo i signo el present certificat a Bellaterra, a 7 de Juny del 2001.

Dr. M. Blanco

ÍNDEX

INTRODUCCIÓ

I	FIBRES ACRÍLIQUES	5
I.1	Descripció general i característiques	7
I.2	Obtenció del copolímer	11
I.3	Importància dels banys de copolímer	14
I.4	Formació dels filaments de fibra acrílica	17
	I.4.1 Filat en humit (wet spinning)	17
	I.4.2 Filat en sec (dry spinning)	18
I.5	Importància i efectes de la densitat lineal	19
I.6	Olis d'acabat (finishing oils)	20
I.7	El contingut d'aigua en fibres acríliques	24
I.8	Mètodes de referència	25
	I.8.1 Mètodes de referència en la determinació del Copolímer i tiocianat sòdic	25
	I.8.1.1 Determinació de copolímer al Repulper	25
	I.8.1.2 Determinació de copolímer al Dope	26
	I.8.1.3 Determinació de tiocianat	26
	I.8.2 Determinació de la densitat lineal	26
	I.8.3 Determinació dels olis d'acabat	26
	I.8.3.1 Limitacions en la determinació dels olis d'acabat	27
	I.8.4 Determinació de l'aigua	28
II	QUIMIOMETRIA	29
II.1	Introducció	31
II.2	Mètodes de calibratge amb reducció de variables	32
	II.2.1 Tractament previ de les dades	34
	II.2.2 Anàlisi en components principals (PCA)	37
	II.2.2.1 Regressió en components principals (PCR)	38
	II.2.3 Regressió parcial en mínims quadrats (PLSR)	40
	II.2.4 PCR i PLSR modificats per corregir no linealitats	43
	II.2.5 Construcció del model	45
	II.2.6 Elecció del model òptim	47
II.3	Classificació	49
	II.3.1 Soft Independent Modelling of Class Analogy (SIMCA)	50
II.4	Xarxes neuronals artificials (ANN)	51
	II.4.1 Introducció	51
	II.4.2 Xarxes de retropropagació	54
	II.4.2.1 Neurona o node	54
	II.4.2.2 Xarxa neuronal	55
	II.4.2.3 Aprenentatge o entrenament de la xarxa	57
	II.4.2.4 Regla delta generalitzada	57

III	Espectrometria a l'infrarroig proper (NIR)	61
III.1	Introducció	63
III.2	Instrumentació NIR	64
III.2.1	Font de radiació	65
III.2.2	Sistema per discriminar longituds d'ona	65
III.2.3	Dispositiu per ubicar la mostra	66
III.2.4	Detector	67
III.3	Mesures per reflectància a l'espectrometria NIR	68
III.4	Mesures per transmitància i transfectància a l'espectrometria NIR	70
III.5	Avantatges i inconvenients de l'espectrometria NIR	71
III.6	Paràmetres que afecten l'espectre NIR	73
III.7	Utilització de l'espectrometria NIR al control de qualitat	75
	OBJECTIUS	77
	IV METODOLOGIA I RESULTATS	81
IV.1	Determinació dels components al bany de fibra acrílica	84
IV.1.1	Determinació del tiocianat sòdic	87
IV.1.2	Determinació del copolímer	90
IV.1.3	Aplicació de PLS2 a la determinació de tiocianat sòdic i copolímer	91
IV.2	Determinació dels olis d'acabat	93
IV.3	Determinació d'un oli d'acabat	98
IV.3.1	Validació del model de calibratge per a la Determinació de l'oli d'acabat <i>B</i>	99
IV.4	Classificació de fibres acríliques segons el tipus d'oli d'acabat	101
IV.4.1	Classificació de fibres acríliques segons el tipus d'oli d'acabat per SIMCA	102
IV.4.2	Classificació de fibres acríliques segons el tipus d'oli d'acabat per ANN	103
IV.5	Determinació dels diferents olis d'acabat	105
IV.6	Determinació de l'aigua en fibres acríliques	107
IV.7	Correcció de no linealitats	114
IV.7.1	Models construïts amb la densitat lineal	117
IV.7.2	Models construïts amb el logaritme de la densitat lineal	118
	CONCLUSIONS	121
	ANEXOS	125

ANNEX I.	Use of near-infrared spectrometry in control analyses of acrylic fibre manufacturing processes	127
ANNEX II.	Determination of Finishing Oils in Acrylic Fibres by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy	137
ANNEX III.	NIR calibration in non-linear systems: different PLS approaches and artificial neural networks (ANN)	145
ANNEX IV.	Calibration in non-linear near infrared reflectance spectroscopy: a comparison of several methods	155
ANNEX V	Analytical control of finishing oils by Near-Infrared Spectroscopy	165

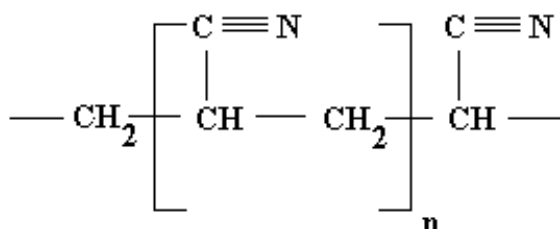
FIBRES ACRÍLIQUES

I. FIBRES ACRÍLIQUES

I.1 Descripció general i característiques

Al 1960, la Comissió Federal de Comerç dels Estats Units (Federal Trade Commission) va definir la fibra acrílica com una fibra sintètica on la cadena de polímer està composta, almenys, en un 85% per acrilonitril¹. Així mateix, una fibra modacrílica es definia com aquella que contenia entre un 35 i un 85% d'acrilonitril. A Europa, originàriament, es definia una fibra modacrílica com aquella que contenia entre un 50 i un 85% en pes d'acrilonitril, però al 1977 l'Organització Internacional per a l'Estandardització² (*International Organization for Standardisation*) va adoptar la definició més extensa que ja havia fet la *Federal Trade Commission*.

L'estructura majoritària bàsica d'una cadena de fibra acrílica ve donada per l'acrilonitril; es representa a la **Figura 1.1**.



La recerca en la producció de fibres sintètiques a partir de l'acrilonitril va començar a Alemanya a principis de la dècada dels trenta i poc després, de forma independent, als Estats Units. Els polímers acrílics amb un alt contingut en acrilonitril tenen un punt de fusió que és superior a la seva temperatura de descomposició tèrmica i, conseqüentment, la formació de filaments de fibra acrílica per fusió va quedar exclosa; un segon problema amb el qual van topiar els primers investigadors en el camp de la fibra acrílica fou la desconexença de solvents que permetessin la formació de filaments en solució. No fou fins a l'any 1938 quan H. Rein de I.G. *Farbenindustrie* (Alemanya) va descriure fibres obtingudes a partir del polímer dissolt en

¹ Rules and regulations Under the textile Fiber Products Identification Act, effective March 3, 1960, U.S. Federal Trade Commission, Washington, D.C., 1960, p.4

² Man-made fibres-Generic names, ISO-2076, 1977 (E), International Organization for Standardization, Switzerland.

solucions aquoses salines³; una d'aquestes sals era el tiocianat sòdic. Per altra banda, la companyia americana *Du Pont* va estudiar l'efectivitat de molt solvents i, finalment, al 1942 va produir una fibra acrílica per aplicacions militars⁴.

La primera fibra acrílica comercial va ser anunciada per la companyia *Du Pont* l'any 1949 sota el nom de *Orlon* i al 1952 la companyia Monsanto (aleshores *Chemstrand Corporation*) també va treure al mercat una fibra acrílica sota el nom de *Acrilan*.

L'estructura i morfologia dels polímers i fibres acríliques és dominada per les interaccions estèriques i físiques entre grups nitrils veïns al llarg d'una mateixa cadena de polímer i entre cadenes de polímer veïnes. El factor predominant en aquestes interaccions intra i intercadena és l'alt grau de polaritat del grup nitril⁵. Els grups nitril estan ordenats de manera pràcticament paral·lela al llarg de la cadena de copolímer i això fa que es repelleixin de manera important; aquestes repulsions intracadena fan que la configuració sigui helicoidal, donant a la molècula de poliacrilonitril una configuració de barra rígida amb un diàmetre de 0,6 nm⁶. Els grups nitrils es distribueixen aleatòriament al voltant d'aquesta barra amb alguns dels grups nitrils que s'estenen per sobre de la superfície de la barra; aquests grups nitril són els responsables de les interaccions intercadena.

Normalment, les fibres acríliques tenen una longitud d'entre 25 i 150 mm i una densitat lineal (massa per unitat de longitud) de 1 a 20 decitex, més conegut com dtex (decimilígrams per metre lineal de fibra).

L'elongació i recuperació elàstica de les fibres acríliques són molt semblants a les de la llana, i molt superiors a les del cotó; Així, per exemple, mentre que l'elongació del cotó és únicament d'un 10%, a la fibra acrílica es troba al voltant del 45% i mentre la recuperació elàstica és d'un 74% amb un 2% d'estirament, aquesta recuperació és del 99% amb la fibra acrílica.

Una de les excepcionals propietats de les fibres acríliques és la seva gran resistència a la degradació en estar exposades a l'aire lliure i a l'acció dels microorganismes. Aquesta propietat única ha donat una posició preferent a la fibra acrílica entre els teixits pensats a ser emprats en exteriors, com pot ser en tendes de campanya, tenderols o bosses de sorra posades a les vores dels rius per conduir el seu cabal.

³ U.S. Pat. 2, 140, 921 (Dec.20, 1938), H. Rein (to I.G. FarbenIndustrie)

⁴ R.C. Houtz, Text. Res. J. 20, 786, 1950.

⁵ W.R. Krigbaum and N. Tokita, J. Poly. Sci. 43, 467 1960. C.R. Bohn, J.R. Schaeffgen and W.O. Statton, J. Poly. Sci, 55, 531, 1961.

⁶ J.W.S. Hearle and R. Greer, Text. Prog. 2(4), 88, 1970.

Les fibres acríliques també presenten excel·lents propietats pel que fa a la seva resistència a l'escalfor i als agents químics. Aquesta propietat està relacionada amb els forts dipols creats per la presència dels grups nitril. Això fa que es creïn forces electrostàtiques repulsives entre grups nitrils adjacents i forts enllaços entre grups nitrils de cadenes veïnes. Aquests forts enllaços dipolars són els que s'haurien de trencar per tal que la fibra es fongués o es pogués dissoldre i, per tant, són els que fan que la fibra sigui resistent a l'escalfor. A més, aquestes mateixes forces repulsives intracadena degudes a la presència de grups nitril presenten una forta barrera a la seva rotació i encara que es puguin trencar els dipols hidrogen-nitril (dipols d'una fortalesa significativa però inferior a la interacció entre grups nitril), el guany en entropia és petit i per tant, les fibres basades en acrilonitril no són solubles en la majoria de solvents i calen solvents molt polars com dimetilformamida, dimetilsulfòxid, dimetilacetamida o solucions aquoses de tiocianat sòdic per tal de poder dissoldre i filar aquests polímers⁷. A la **Taula 1.1** es pot veure l'efecte que fan diverses famílies de solvents al damunt de la fibra acrílica.

Agent químic	Efecte
Àcid inorgànic feble	Lleu
Àcid inorgànic fort	Pot inflar-se. Es dissol en HNO ₃ o H ₂ SO ₄ cc.
Base feble	Lleu
Base forta	Es degrada amb bases concentrades i escalfor
Solvents orgànics	Menyspreable per als solvents més comuns
Agents oxidants	Lleu

Les fibres emprades en teixits cal que no s'incendiïn ràpidament després d'haver entrat en contacte amb una flama; és més, en cert tipus de materials, com poden ser catifes, roba de dormir, roba de llit i llenceria han de ser teixits on la flama s'apagui després d'haver allunyat la peça de roba del foc. Amb les fibres acríliques això s'aconsegueix amb un copolímer basat en compostos halogenats; el més emprat de tots és el clorur de vinildíed ja que és força barat, és fàcilment copolimeritzable i té un alt contingut en halogen. Així, mentre les fibres acríliques són d'aquelles que es cremen més fàcilment (després del cotó i el raió), les fibres acríliques amb un copolímer halogenat són de les més resistents a cremar-se i a més extingeixen la flama per elles mateixes. De la mateixa manera, mentre les fibres acríliques tenen l'índex limitant d'oxigen (LOI), que descriu el contingut mínim (en tant per cent) d'oxigen respecte de nitrogen per començar a inflamar-se en presència d'una flama, molt baix (només és superior al del cotó), els copolímers de fibra acrílica amb halogen presenten uns dels LOI més alts, inclús superior al niló⁸.

Com a característiques bàsiques per a la identificació de fibres acríliques davant d'altres tipus de fibra cal destacar-ne dues: la seva solubilitat en

⁷ G. Hinrichsen, *Angew. Makromol. Chem.* 20, 121, 1974.

⁸ J.I. Kroschwitz, *Polymers: Fibers and Textiles, A Compendium*, John Wiley & Sons, 1990.

dimetilformamida calenta i la banda característica del grup nitril a l'espectre infraroig a 2240 cm^{-1} aproximadament.

Degut a les propietats anteriorment esmentades, a la seva aparença i tacte semblants als de la llana i al baix cost de l'acrilonitril respecte de la fibra natural, la fibra acrílica es va implantar ràpidament al mercat. Així la producció mundial va passar de 130000 tones a l'any 1960⁹ (deu anys després de l'aparició de la primera fibra acrílica comercial) als 1,8 milions de tones de l'any 1982¹⁰. Als darrers anys aquest creixement ha disminuït tot i que la contribució de les fibres acríliques dins del camp de les fibres sintètiques continua sent el mateix.

A la **Figura 1.2**, es pot veure un esquema del procés de fabricació de la fibra acrílica que s'explicarà al llarg de tot l'apartat I d'aquesta tesi, donant detalls de quins són els trets fonamentals de cada etapa i els punts crítics i importància de cada etapa depenent de les característiques finals que es vulguin donar a la fibra.

Les etapes bàsiques en que es divideix el procés de fabricació de la fibra acrílica són: formació del copolímer, preparació de la solució prèvia a la formació dels filaments, formació dels filaments, establiment de la densitat lineal, aplicació de l'oli d'acabat i control del grau d'humitat.

I.2 Obtenció del copolímer

Durant el procés d'elaboració de la fibra acrílica, tant la polimerització com el procés de formació dels filaments ajuden a determinar quines seran les propietats finals de la fibra. Així, el procés de polimerització determina la composició i el pes molecular mig de la fibra acrílica i, per tant, és el que ens marca les propietats finals de la fibra acrílica així com el procediment de filat que cal seguir (a més pes molecular, el polímer és menys soluble i costa més de trobar un medi idoni per poder-lo filar).

Cal dir que la gran majoria de les fibres fetes amb acrilonitril incorporen un segon monòmer per millorar o modificar les propietats de l'acrilonitril. Els comonòmers més àmpliament emprats cauen en tres categories:

_ neutres: és el cas de l'acetat de vinil i el acrilat de metil, emprats, fonamentalment, per augmentar la solubilitat del polímer en la solució de filat (*spinning solution*) i millorar la velocitat de difusió dels pigments cap a l'interior de la fibra. Així, l'estructura final d'una fibra acrílica amb composició acrilonitril:acetat de vinil 90:10 (és l'emprada en aquesta tesi) es pot veure a la **Figura 1.3**.

⁹ ⁹ Textile Organon 32, 88, 1961.

¹⁰ ¹⁰ Textile Organon 47, 69, 1976.

Els catalitzadors més àmpliament emprats són diversos peròxids orgànics i compostos azo. La llum ultraviolada també pot ser emprada com a catalitzador¹¹.

El principal avantatge de la polimerització en solució és que la solució de copolímer es pot convertir directament en una solució que es pot filar eliminant, simplement, el monòmer que no ha reaccionat; tot i això, també té tot un seguit de desavantatges, que són:

_ És molt difícil aconseguir molècules d'un elevat pes molecular. Els solvents idonis són agents transmissors de cadena i com que la mobilitat de cadena és alta respecte la polimerització heterogènia, això fa que la terminació de cadena sigui més ràpida.

_ La incorporació de monòmers no volàtils com poden ser els monòmers sulfonats (àmpliament emprats com acceptadors de tints bàsics) és un altre problema. Aquests monòmers solen ser poc solubles en dissolvents orgànics i són difícils de recuperar per les tècniques de destil·lació emprades per a la recuperació de monòmers.

Un altre tipus de polimerització menys emprat és la polimerització a partir únicament del propi acrilonitril. Cal tenir en compte que l'acrilonitril té un elevat moment dipolar i fa que el polímer sigui insoluble en el propi medi; així doncs, mentre la reacció es va donant el polímer precipitat es manté dispers i dona al medi de reacció una aparença lletosa. El gran desavantatge d'aquesta reacció de polimerització és que és autocatalítica inclús sota condicions isotèrmiques i si es descontrola pot ser explosiva; és precisament aquest comportament autocatalític de la reacció el que la fa difícil de controlar; si a això hi afegim que la calor despresada per unitat de volum és molt elevada, fa que la reacció a nivell comercial sigui molt difícil d'implantar. Un requeriment imprescindible per què aquesta reacció es pugui donar és un sistema catalitzador patentat ^{12,13} que produeix una pasta de polímer-monòmer que és fàcilment agitable i de la qual el calor es pot eliminar fàcilment.

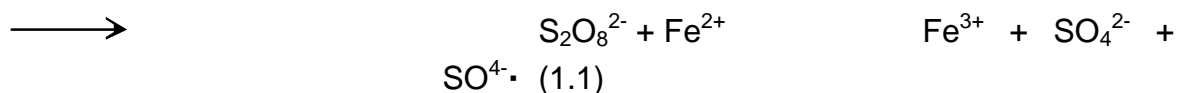
A continuació, es descriu el sistema d'obtenció del copolímer a partir del procediment més usualment emprat a la producció comercial de fibres acríliques: polimerització heterogènia emprant el sistema redox persulfat potàssic (oxidant) - bisulfid sòdic (reductor) i el sistema Fe(II)-Fe(III) com a catalitzador.

¹¹ ¹¹ H. Burger, V. Grobe, E. Peter and H. Schönherr. *Faserforsch. Textiletech.* 18, 503, 1967.

¹² ¹² U.S. Pat. 3, 787, 365 (Jan. 22, 1974), P.Melacini, L. Patron, A. Moretti and R. Tedesco (to Montefibre).

¹³ ¹³ U.S. Pat. 3, 821, 178 (June. 28, 1974), P.Melacini, L. Patron, A. Moretti and R. Tedesco (to Montefibre).

Aquesta sistema presenta com avantatge el poder generar radicals lliures en un medi aquós a temperatures relativament baixes. Les condicions de treball d'aquest sistema són temperatura entre 35 i 60°C i pH entre 2 i 4. Hi ha dues reaccions principals per a la formació de radicals^{14,15}:



i la reducció del ió Fe(III) per SO₂ ja sigui en forma d'àcid sulfurós o de bisulfít:



Els radicals sulfat i sulfonat formats reaccionen amb el monòmer per iniciar el creixement de la cadena polimèrica; si aquests radicals s'incorporen a la cadena polimèrica són emprats com a ancoratges per als tints.

Els ancoratges per als tints incorporats d'aquesta manera es troben sempre al final de la cadena; és per això que la facilitat amb què una fibra es pot impregnar de tint depèn en gran mesura en el pes molecular del polímer, el qual ha d'estar rigorosament controlat. Això es fa normalment aprofitant l'activitat de transferència de cadena que ens dóna el SO₂. El mecanisme d'aquesta reacció no és completament conegut però se suposa que és el següent:



El creixement de la cadena polimèrica pot tornar a ser activat per l'anió radical sulfonat, és a dir, SO₃^{·-}. Per tant, l'activitat deguda al radical és transferida d'una cadena a una altra sense això afectar a l'activitat radical global de la mescla reaccionant. A la pràctica, un excés de bisulfít sòdic (o una espècie semblant) s'afegeix al procés de polimerització per aconseguir tenir les posicions d'ancoratge de tints i pes molecular adequats.

I.3 Importància dels banys de copolímer

Des d'un punt de vista de procés, els polímers acrílics i modacrílics tenen punt de fusió superior a la seva temperatura de descomposició; això fa que els polímers que contenen acrilonitril com a element principal hagin de formar els filaments a partir d'una solució. Aquests dissolvents poden ser orgànics o

¹⁴ ¹⁴ W.M. Thomas and W.C. Mallison, *Pet. Refiner*, 40, 211, 1961.

¹⁵ ¹⁵ M. Bero, *J. Poly. Sci. 2A*, 5057, 1964., L.H. Peebles, *J. Appl. Polym. Sci.* 17, 113, 1973.

inorgànics. A la **Taula 1.2**, es pot veure una llista dels dissolvents majoritàriament emprats¹⁶, juntament amb el % de la producció mundial associada a cadascun d'ells i el mètode de filat emprat. Com s'explicarà posteriorment, el filat de les fibres es pot fer en sec o en humit; el filat en humit es fa quan el flux de polímer en solució s'extrueix a través d'un tub amb molts foradets en un medi líquid que actua de coagulant i que és soluble amb el dissolvent emprat; per altra banda, al filat en sec es produeix quan la formació dels filaments es dona per evaporació del dissolvent de la solució de copolímer.

Com es pot veure a la **Taula 1.2** el dissolvent orgànic més àmpliament emprat és la dimetilformamida (s'empra tant en el filat en sec com en humit) mentre que els solvents inorgànics més emprats són les solucions aquoses de tiocianat sòdic (mètode emprat en l'obtenció de les fibres acríliques estudiades en aquesta tesi) o bé el clorur de zenc. En aquests dos darrers casos, el filat es duu a terme en humit. Els dos tipus de filat esmentats (sec i humit) s'explicaran a l'apartat 1.4.

Els dissolvents apropiats per a l'acrilonitril cal que puguin trencar les fortes atraccions intermoleculares nitril-nitril; cal que siguin dissolvents apròtics i altament polars. La solubilitat i les propietats de la solució estan fortament afectades per la composició del copolímer i pel seu pes molecular mig. Així, la presència d'un 3 a un 10% de monòmer neutre incrementa la solubilitat del polímer acrílic i fa decreixer la viscositat de la solució. Així doncs, cal ajustar correctament el pes molecular de la fibra, la composició i la concentració de tots els components a la solució prèvia al filat per poder obtenir una fibra acrílica de les característiques desitjades. El procés de preparació de la solució prèvia a la formació dels filaments varia depenent de quin hagi estat el tipus de polimerització emprada.

Producció	Procés	
Solvent	mundial (%) filamentació	
Dimetilformamida	22	Sec
Dimetilformamida	11	Humit
Dimetilacetamida	23	Humit
NaSCN (aq)	23	Humit
HNO ₃ (aq)	12	Humit
ZnCl ₂ (aq)	4	Humit
Dimetilsulfòxid	3	Humit
Carbonat d'etilè	2	Humit

¹⁶ ¹⁶ W. Fester, Physical Constants of Polyacrylonitrile, in J. Brandrup and E.H. Immergut, eds., Polymer Handbook, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975, p. V38.

Als processos on s'empra la polimerització en solució, no calen passos intermedis de dissolució o rentat tot i que sí cal separar tot el monòmer que no ha reaccionat. En canvi, quan es treballa amb polimerització heterogènia sí que cal aplicar aquests passos intermedis.

A la polimerització heterogènia, cal distingir quan es treballa amb solvents inorgànics o orgànics; amb solvents inorgànics, la massa de copolímer es pot dissoldre directament al solvent; en canvi, quan es treballa amb solvents orgànics, cal aplicar un mètode de vaporització per a la preparació de la solució. En aquest cas, el polímer es dissol amb el solvent i, posteriorment, o bé es passa per un evaporador a baixa pressió per eliminar l'aigua i formar una solució o bé es passa a través d'un intercanviador de calor tubular per dissoldre el polímer i posteriorment per una zona de vaporització per eliminar l'aigua.

Les composicions típiques dels medis solvents emprats a la polimerització heterogènia es mostren a la **Taula 1.3**. El procés de filat emprat a les fibres acríliques objecte d'aquest treball és la solució de tiocianat sòdic al 40% aproximadament amb un contingut en copolímer al voltant del 13,5%. A continuació, es descriu quin és el procés de fabricació fins arribar a aquesta solució.

Polímer en Solvent	Procés de solució (%) filat	
Orgànic	25-32	Sec
Orgànic	20-28	Humit
40-55% NaSCN en aigua	10-15	Humit
55-65% ZnCl ₂ en aigua	8-12	Humit
65-75% HNO ₃ en aigua	8-12	Humit

En una primera etapa, es mescla la pasta de copolímer d'acrilonitril i acetat de vinil 90:10 (w/w) amb tiocianat sòdic al 55%; d'aquesta manera s'obté una dispersió aquosa del copolímer en aigua anomenada *Repulper*. En aquesta primera fase, no s'aconsegueix dissoldre el copolímer i únicament es produeix un inflament d'aquest. La composició aproximada del *Repulper* és un 27% de copolímer i un 22% de NaSCN. Posteriorment, s'afegeix més solució de NaSCN al 55%, escalfant lleugerament fins aconseguir la completa dissolució del copolímer; aquesta dissolució es coneix com a *Dope* i té una composició aproximada del 13.5% en copolímer i 40% en NaSCN. Arribats a aquest punt ja tenim la solució a la concentració idònia per poder-se formar els filaments de fibra acrílica.

Cal fer notar que *Dope* i *Repulper* són els noms amb que es coneix dins del sector tèxtil la dispersió aquosa del copolímer prèvia a la solubilització d'aquest i la

solució de copolímer una vegada aquest ja ha estat dissolt; aquests seran els noms amb que descriurem aquestes dues solucions al llarg d'aquesta tesi.

Òbviament, és de gran importància el control de la composició dels banys de *Repulper* i *Dope* ja que una incorrecta concentració de qualsevol dels components afectarà a la solubilitat (depenent de la concentració de NaSCN a la solució de *Repulper* o *Dope*) o a les pròpies característiques de la fibra acrílica (depenent de la concentració de copolímer al *Repulper* o *Dope*).

I.4 Formació dels filaments de fibra acrílica

Existeixen dos processos per filar les fibres acríliques a partir d'una solució: filat en humit (*wet spinning*) i filat en sec (*dry spinning*).

I.4.1. Filat en humit (*wet spinning*)

En un procés típic de filat en humit per polimerització heterogènia, el polímer acrílic es dissol en un solvent apropiat (dimetilacetamida, solució aquosa de NaSCN, ...) per formar una solució altament viscosa (*Dope*); per facilitar la dissolució uniforme del copolímer i evitar la formació de partícules gelatinoses de copolímer, hi ha una etapa intermèdia on es crea un llot afegint el solvent en fred al damunt del copolímer per tal que aquest es dispersi (*Repulper*); posteriorment, al damunt d'aquesta dispersió s'hi afegeix més solvent en calent i es remena per facilitar la dissolució del copolímer. Depenent del tipus de solvent, les solucions de *Dope* tenen concentracions de copolímer que varien entre el 8 i el 27%.

Si la solució de filat es prepara per polimerització en solució en un solvent apropiat, com pot ser dimetilsulfòxid o solució aquosa de clorur de zenc, tenim l'avantatge d'abolir les passes de separació del copolímer amb els conseqüents avantatges econòmics que això comporta (tot i això, també té importants inconvenients com ja s'ha comentat a l'apartat I.2)

Després d'obtenir-se la solució de *Dope*, aquesta es desaireja (per evitar que entrin bombolles d'aire que farien trencar-se o debilitar-se els filaments) i s'extrueix a través d'una filera submergida en el no solvent (aigua freda) per provocar la precipitació del copolímer; aquesta filera té molts foradets amb diàmetres que varien des de 0.05 a 0.38 mm; a continuació, es fa l'estirament de la fibra en varies etapes. Aquest estirament serà més o menys acusat depenent de la densitat lineal

(diàmetre) final que vulguem, que a la vegada depèn de l'aplicació final que vulguem donar a la fibra.

Posteriorment, els filaments coagulats són extrets de la solució a través d'uns rotlles. L'estirament dels filaments, és a dir, la relació entre la velocitat de la superfície del rotlle posterior a la formació del filament i la velocitat teòrica d'extrusió de la solució de *Dope* crea una tensió al filament sortint que dóna lloc a una primera orientació de les cadenes de copolímer; després de deixar aquest primer bany d'estirament, els filaments tornen a ser rentats i estirats (aquest segon estirament sol ser en calent). En aquest segon rentat és on es donen les propietats bàsiques de la fibra, les quals també depenen de les condicions amb que s'ha format el filament (concentració de solvent, temperatura, ...). Una vegada el filament ha passat les etapes de rentat i d'estirament en humit, se li aplica un oli d'acabat. Finalment, la fibra se seca i es formen les corresponents bales.

I.4.2. Filat en sec (dry spinning)

Al filat en sec, la formació de la fibra es dóna a mesura que el solvent s'evapora del corrent de solució de polímer que baixa a través d'un corrent de gas calent. La cel·la de filat consisteix en un cilindre vertical recobert amb la filera col·locada al centre. Aquesta cel·la té una allargada de 10 metres aproximadament i un diàmetre d'entre 13 i 23 cm. En un dels possibles modes d'operació, el gas entra per la part superior del cilindre juntament amb el copolímer i surt per un punt proper a la part inferior del cilindre¹⁷. En un altre procés la columna es divideix en tres zones d'escalfament amb el gas calent entrant a contracorrent per la part inferior i sortint per la part superior. El gas ric en dissolvent es refreda després de sortir de la torre per recuperar el solvent del gas inert reciclat. La velocitat dels filaments és controlada per la velocitat del rotlle de sortida i és en aquest punt on es marca la grossor d'aquests filaments.

A l'igual que al filat en humit, el procés d'optimització i la capacitat de producció depenen, fonamentalment, del diàmetre final de la fibra. La filera emprada al filat en sec pot tenir entre 300 i 900 forats col·locats en cilindres concèntrics; el nombre de forats està limitat per la necessitat de mantenir la separació entre filaments. La turbulència a l'interior de la torre es minimitza per evitar que els filaments es toquin prematurament i es fusionin. Altres paràmetres que cal controlar en el procés de filat en sec són la velocitat del flux de gas, la temperatura del gas i la relació gas-solvent.

¹⁷ 17 U.S. Pat. 2,954, 271 (Sept. 27, 1960), L. Cenzato (to E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.)

El principal solvent emprat en filat en sec, la dimetilformamida, té un punt d'ebullició de 153°C i l'eliminació completa d'aquest solvent és difícil a les velocitats de filament desitjades; depenent de la velocitat de sortida, la densitat lineal del filament i la llargada de la torre, el solvent residual a la fibra pot ser de fins al 50% en sortir de la torre.

La resta de passos (rentat, orientació, assecat i aplicació de l'oli d'acabat) són molt semblants que al filat en humit i ja han estat discutits anteriorment.

I.5 Importància i efectes de la densitat lineal

Existeixen dues unitats de mesura per a la densitat lineal: el denier i el tex (o dtex). El denier és el pes en grams de 9000 metres lineals de fibra i el tex és el pes en grams de 1000 metres lineals de fibra. Per treballar amb valors més manejables, se sol emprar el dtex (decitex), és a dir, els decimil·lígrams per metre lineal de fibra. Típicament, la densitat lineal de les fibres acríliques sol estar dins de l'interval 1-20 dtex, sortint només d'aquest interval per aplicacions especials.

La densitat lineal afecta principalment a la velocitat a la qual es poden fabricar els filaments de fibra acrílica i a l'aspecte final de la fibra.

La densitat lineal final dels filaments de fibra acrílica depèn de diversos paràmetres: densitat de la solució de *Dope*, % de copolímer a la solució de *Dope*, la velocitat de la solució a través dels orificis de la filera, de la velocitat del rotlle que estira els filaments just a la sortida de la filera i de l'estirament final que s'aplica als filaments.

El tacte final de la fibra és altament depenent de la seva densitat lineal; simplement en tocar la fibra es pot saber si aquesta té una densitat lineal baixa o alta. De la mateixa manera, la flexibilitat de la fibra també és funció de la seva densitat lineal (diàmetre). La qualitat en la fabricació de fibres lleugeres (de baixa densitat lineal) és especialment important ja que cal que la composició d'aquestes estigui perfectament controlada i que el procés de fabricació es faci en les condicions adequades per aconseguir una fibra final de la resistència adequada.

Cal destacar que mentre la densitat lineal de la fibra acrílica (i sintètiques en general) és molt constant, no ocorre el mateix amb les fibres naturals (cotó, llana) on la densitat lineal pot variar de manera molt important degut, precisament, al caràcter natural d'aquestes fibres.

I.6. Olis d'acabat (*finishing oils*)

L'acabat d'una fibra tèxtil inclou, en el més ampli sentit de la paraula, qualsevol procés emprat per millorar les propietats finals d'aquesta. Degut a les grans diferències en les característiques físiques i químiques dels diferents tipus de fibra, els processos d'acabat varien àmpliament, i en una menor extensió, dins de cada tipus.

L'aplicació d'un o diversos olis d'acabat al damunt d'una fibra tèxtil, serveix per millorar diverses propietats i aplicacions¹⁸, entre les quals cal destacar:

_ facilitar l'acabat mecànic de la fibra; reïnes, ceres i olis són els compostos químics més emprats per aquest tipus d'aplicació. Un d'aquests casos és l'eliminació de l'electricitat estàtica.

_ millorar l'encant i l'atractiu de la fibra. Això s'aconsegueix millorant el tacte i l'aparença de la fibra. Per aconseguir aquests propòsit es fan servir agents suavitzants.

_ Millorar el processament de la fibra; els compostos químics que incrementen la resistència dels teixits a la fricció, a l'abradió i que milloren la penetració dels tints representen acabats d'aquest tipus.

_ Modificar les propietats físiques de la fibra; els compostos que donen resistència a l'aigua, resistència al foc i qualsevol nova propietat al material pertanyen a aquesta subdivisió.

_ Donar una millor sortida del producte al mercat; aquest tipus de productes d'acabat són emprats com atractius publicitaris, no solen aportar masses beneficis al consumidor últim i són emprats normalment per donar a un cost inferior, un tacte i una aparença similar a la de fibres de més qualitat i més cares.

D'entre totes aquestes propietats, les que són més importants i quasi bé sempre es tracten de millorar, són el processament de la fibra (fricció) i l'eliminació de l'electricitat estàtica. A continuació, s'explica la importància del control d'aquests dos paràmetres.

Fricció. El fet que la fibra passi per moltes superfícies i punts de gir al llarg dels diferents processos duts a terme per fabricar el teixit (o qualsevol que sigui l'aplicació posterior de la fibra), fa que aquestes hagin de portar un tractament que sigui resistent a la fricció. A més, el control de la fricció juga un paper clau ja que

¹⁸ H.C. Speel and E.W.K. Schwarz, Reinhold Publishing Corporation, 2^a Ed., p.112, 1957.

depenent del resistent que hagi estat la fibra durant tot el procés de fabricació del teixit, aquest tindrà un tacte final o un altre.

Electricitat estàtica. L'electricitat estàtica és un fenomen superficial i d'especial importància quan tenim cossos (filaments) que deixen d'estar en contacte ja que l'intercanvi de càrrega entre ells no és simètric quedant ambdós cossos elèctricament carregats amb la mateixa magnitud però amb signes oposats. Aquest fenomen és especialment important en els cossos aïlladors ja que els costa molt més dissipar la seva càrrega.

L'aparició d'aquesta electricitat estàtica dóna lloc a molt diversos problemes a la indústria; sens dubte, una de les indústries més afectades per aquest tipus de problema és la indústria tèxtil. Quasi bé tots els processos de la indústria tèxtil poden generar electricitat estàtica i l'increment de velocitat dels processos de fabricació encara incrementa més aquesta electricitat; òbviament, la disminució de la velocitat d'aquests processos no és una solució viable econòmicament ja que la productivitat disminuiria de manera dràstica. D'entre tots els problemes causats pel fenomen de l'electricitat estàtica a la indústria tèxtil cal destacar:

- _ Repulsió de filaments amb la mateixa càrrega.
- _ Atracció de filaments amb càrregues diferents.
- _ Xocs elèctrics i perill de foc i explosions.
- _ Altres inconvenients que causa l'aparició d'electricitat estàtica són que la peça de roba esdevé menys confortable, pèrdua de productivitat i menor qualitat del producte final.

Generalment, els problemes d'electricitat estàtica augmenten quan la humitat relativa disminueix (habitacions calentes, especialment en èpoques d'hivern, creen una atmosfera especialment apta per a l'aparició de fenòmens d'electricitat estàtica).

Els agents antiestàtics han d'actuar en un ambient amb una humitat relativa força baixa (si és possible per sota del 25% i si pot ser mai per sobre del 40%) i han de tenir una resistivitat elèctrica baixa (contràriament a l'alta resistivitat elèctrica de les fibres acríliques). Cal que formin una fina pel·lícula al damunt de la superfície de la fibra i se solen aplicar dispersats en un solvent barat (si és possible, aigua). Els agents antiestàtics poden actuar fent reduir la generació de càrregues¹⁹, eliminant més ràpidament la càrrega generada²⁰ o bé de les dues maneres al mateix temps. Els agents lubricants fan que disminueixi l'afinitat amb que dues fibres entren en

¹⁹ ¹⁹ J.Gayler, R.E. Wiggins and J.B. Arthur. Static Electricity, Generation, Measurement and Its Effects on Textiles, The School of Textiles, North Carolina State of the University of North Carolina at Raleigh, 1965.

²⁰ ²⁰ E.M. Ramer and H.R. Richards. Text. Res. J. 38, 28, 1968., N. Wilson, Text. Inst. Ind. 10, 235, 1972.

contacte (reducció de la generació de càrrega) i a més aporten el seu propi efecte lubricant (millor tacte de la fibra)²¹.

Normalment, els olis d'acabat són una mescla de components entre els quals poden haver-hi un lubricant (oli), un ester alifàtic de cadena llarga, un emulsionant, un agent antiestàtic, un bactericida i un antioxidant. També poden contenir condensats de polietilè units a cadenes alifàtiques, sals d'amoni quaternari de cadena llarga i alquilfosfats de cadena llarga. En el cas que es vulgui millorar la resistència de la fibra a elevades temperatures es pot emprar un recobriment de silicona.

Composicions típiques d'olis d'acabat són:

- mescla d'esters de l'àcid fosfòric i amina d'àcid gras o bé,
- mescla de compostos d'amoni quaternari (agents suavitzants) amb esters de sorbitol, oli etoxilat i derivats de l'àcid oleic.

Qualsevol que sigui l'oli d'acabat aplicat, aquest no ha d'interferir en els posteriors processos on es farà servir la fibra així com tampoc ha d'alterar ni el color ni l'olor desitjats per al producte final; també cal que no sigui un producte tòxic ni inflamable.

Els tractaments segons els quals s'apliquen els acabats a les fibres es poden dividir en dos grans grups: tractaments superficials i tractaments que suposen la formació d'un enllaç entre la fibra i l'oli d'acabat. Degut a la natura inert de les fibres sintètiques, la gran majoria de tractaments que s'apliquen sobre aquestes són superficials; en canvi, les fibres naturals, com la llana, són més reactives i poden formar enllaços més fàcilment amb l'oli d'acabat.

La duració dels tractaments superficials (sense formació d'enllaç químic) varia àmpliament d'un tractament a un altre però alguns d'ells presenten una gran durabilitat.

El procés d'aplicació del tractament superficial sol consistir en fer passar els filaments de fibra acrílica a través d'un bany on s'hi troba l'oli d'acabat dispers; en funció dels temps que està en contacte el filament amb la solució i en funció de la concentració d'oli d'acabat en aquesta, la fibra queda més o menys impregnada d'aquest oli.

²¹ ²¹ M. vom Hove, Text. Rundsch. 15, 109, 1960.

Com s'ha comentat anteriorment, durant el tractament d'acabat de la fibra acrílica es dóna especial atenció a la reducció de la fricció de les fibres i a l'eliminació de l'electricitat estàtica; la persistència d'aquests dos paràmetres una vegada s'ha aplicat el tractament d'acabat al damunt de la fibra depèn, bàsicament, de quatre factors:

1) el caràcter de la fibra, és a dir, les propietats físiques i químiques, densitat lineal, longitud, topografia de la seva superfície, etc.

1. de la construcció del fil.

3) les condicions a les quals s'ha fet el test, és a dir, velocitat del fil, humitat a l'ambient i temperatura. Per tant, és important reproduir a nivell de laboratori les condicions que es donaran durant el procés de fabricació per aconseguir uns resultats semblants als que s'obtidran a la realitat.

4) les característiques de l'oli d'acabat: la seva composició, quantitat i distribució, viscositat, canvi de la viscositat amb la temperatura, punt de fusió i mètode d'aplicació emprat.

La quantitat (concentració, normalment expressada en % en pes) de l'oli d'acabat al damunt de la fibra acrílica és d'especial importància per als posteriors processos de manufactura del teixit. Poc oli al damunt de la fibra no li donarà prou lubricació i/o protecció a l'electricitat estàtica, el qual resultarà en contínues parades de la línia de producció (pèrdues de productivitat) i l'aparença i tacte de la fibra tampoc seran els adequats; per l'altra banda, l'aplicació d'una quantitat excessiva d'oli d'acabat que resultarà en acumulacions d'oli en les superfícies que entren en contacte amb la maquinària de la línia de producció i tindrem uns costos incrementats degut a l'excés d'oli que s'està gastant i al temps que haurem de perdre netejant aquesta maquinària. Per tant, el control de la concentració d'oli d'acabat a la fibra tèxtil és un punt molt important per assegurar que es té un producte final de les característiques adequades.

I.7. El contingut d'aigua en fibres acríliques

El paper de l'aigua al procés de fabricació de la fibra acrílica és molt important ja que actua com a no solvent per a provocar la precipitació del copolímer i, com veurem a continuació, també actua com agent antiestàtic.

Molts compostos antiestàtics empen la conductivitat de l'aigua per a la dissipació de la càrrega; aquests agents s'asseguren la presència de l'aigua

(humitat) degut al seu caràcter higroscòpic. La quantitat d'humitat absorbida en equilibri amb atmosferes de diferents humitats relatives a una certa temperatura ens dóna una corba isoterma de l'absorció d'aigua per part de l'agent antiestàtic; una reducció de la humitat relativa representarà una menor efectivitat de l'agent antiestàtic per tal de minimitzar l'electricitat estàtica al damunt del substrat. Es creu que la presència d'una petita quantitat d'aigua absorbida és essencial per eliminar l'efecte de l'electricitat estàtica²².

A més, l'aigua és un excel·lent agent suavitzant²³ per a molts tipus de fibres. Així, s'empren agents humectants per ajudar a retenir aigua al damunt de la fibra; cal, però, tenir en compte que la suavitat que l'aigua proporciona a un teixit és temporal.

Les fibres capaces d'absorbir aigua, quan són exposades a un progressiu augment de la humitat relativa i posteriorment a la disminució d'aquesta, mostren corbes de recuperació i d'eliminació d'humitat que no són simètriques; l'àrea que hi ha entre aquestes dues corbes es relaciona amb la humitat retinguda per la fibra. Com que les propietats de les fibres i l'efectivitat dels agents d'acabat aplicats al damunt d'elles (agents antiestàtics, agents suavitzants, etc.) depenen altament de la humitat que han retingut, la indústria tèxtil ha seleccionat una humitat relativa del 65% i 21°C com a condicions estàndards per fer els tests de contingut en aigua i recuperació d'aigua²⁴ i així poder comparar les característiques de totes les fibres en les mateixes condicions.

Cal tenir en compte que la quantitat d'aigua típica remanent en una fibra acrílica oscil·la entre el 0.8 i el 1.2%. Com que les mostres de densitat lineal superior (més gruixudes) tenen una superfície efectiva inferior a la de fibres acríliques de densitat lineal inferior, sempre tindran una valors de contingut en humitat més baixos per fibres de les mateixes característiques que hagin estat sotmeses a les mateixes condicions.

Evidentment, aquest % d'aigua es ven com a fibra acrílica al fabricant de teixit i, per tant, es corre el risc que es pugui vendre una fibra amb un més alt contingut en humitat. Aquest excés de pes degut a la quantitat addicional d'aigua no podrà ser aprofitat per al fabricant de teixit, és a dir, estarà pagant aigua a preu de fibra. Per evitar que es puguin donar estafes d'aquest tipus, la ASTM ha publicat una llista

^{22 22} G.R. Ward, Am. Dyestuff Rep. 44, 220, 1955., J. Diemunsh and J. Chabert, Bull. Inst. Text. France, 102, 887, 1962.

^{23 23} G. Leffingwell and M. Lesser. Rayon Text. Mo. 26, 194, 1945.

^{24 24} Textile Test Methods, Federal Test Methods Standard No. 191, U.S. Government, Dec.14, 1968.

amb els % de recuperació (% d'aigua absorbida respecte del pes de fibra seca) acceptables en la comercialització dels diversos tipus de fibra tèxtil²⁵.

I.8 Mètodes de referència

Tot seguit, s'expliquen tots els mètodes de referència que s'han emprat en aquesta tesi per obtenir els valors de referència de tots els paràmetres que s'han intentat determinar.

I.8.1 Mètodes de referència en la determinació del copolímer i tiocianat sòdic.

Cal destacar que la determinació del tiocianat sòdic és la mateixa en ambdues solucions (*Repulper* i *Dope*) mentre que la determinació del copolímer difereix depenent del bany on ens trobem. Això es deu a que la determinació del copolímer en el *Repulper* es pot fer directament amb un residu sec filtrant prèviament la mostra però s'ha de canviar de mètrica quan es vol determinar al *Dope* ja que en aquest ja es troba dissolt i, per tant, és impossible determinar-lo fent directament un residu sec.

I.8.1.1 Determinació de copolímer al *Repulper*

Es pesa una petita quantitat de la dispersió de *Repulper* i es filtra en un gresol de placa porosa rentant amb abundant aigua calenta per eliminar completament el tiocianat que hagi pogut quedar retingut amb el copolímer precipitat. Es posa a l'estufa a 105°C fins arribar a pes constant; restant del pes inicial de mostra, se sap el % de copolímer.

I.8.1.2 Determinació de copolímer al *Dope*

Amb unes gotes de solució de *Dope* es forma una fina pel·lícula sobre una làmina de vidre i es pesa; mitjançant una corrent d'aire a pressió s'estenen les gotes

²⁵ ²⁵ E.R. Kaswell, Wellington Sears Handbook of Industrial Textiles, Pepperell Co., Inc., West Point, New York, 1963.

per formar una pel·lícula encara més fina i es fa passar un suau corrent d'aigua durant 30 minuts; d'aquesta manera, s'augmenta la concentració d'aigua i es disminueix la del tiocianat, donant lloc a la precipitació del copolímer. El residu que queda al damunt de la làmina de vidre es posa a l'estufa a 105°C fins a pes constant.

I.8.1.3 Determinació de tiocianat

Es pesa una petita quantitat de mostra (*Dope* o *Repulper*), es dilueix amb solució de HNO₃ 25 mM i es valora potenciomètricament amb AgNO₃ 0.1 M.

I.8.2. Determinació de la densitat lineal

Existeixen dos mètodes per a la determinació de la densitat lineal. El primer es basa en el principi de vibració d'un filament i és el mètode més pràctic per a la determinació de la densitat lineal individual d'un filament ja que la vibració d'aquest fil depèn de la seva massa. Així, sabent la longitud d'aquest filament, podem determinar la seva densitat lineal. Existeix un mètode de la Association of Standards and Testing Materials (ASTM) que descriu com mesura la densitat lineal a partir de la utilització del vibroscopi²⁶.

Tot i que es tracta d'una mesura molt precisa, a nivell industrial no es treballa amb aquesta tècnica sinó que s'agafen tot el conjunt de fibres que han sortit de la filera (se sap pel nombre de forats de la filera), es talla un tros de longitud perfectament coneguda, es pesa i es fa el càlcul de la densitat lineal mitja.

I.8.3. Determinació dels olis d'acabat

Tradicionalment, els olis d'acabat s'han determinat per espectrofotometria a l'infraroig (IR), sent necessari extreure'ls, prèviament, amb un dissolvent orgànic (normalment tetraclorur de carboni o tetracloroetilè); aquesta metodologia aprofita que amb l'extracció de l'oli d'acabat i emprant un dissolvent que no presenta absorció a la zona 2800-3000 cm⁻¹, l'única espècie absorbent que hi haurà en aquesta zona serà l'oli d'acabat i, per tant, es relaciona l'absorció en aquesta zona amb la concentració d'oli d'acabat amb una recta de calibratge anteriorment preparada amb

²⁶ ²⁶ Book of ASTM Standards, Parts 32 and 22, ASTM, Philadelphia, Pa., 1980.

mostres de concentració perfectament coneguda. Aquestes mostres cal que siguin preparades a partir d'un mètode de referència completament fiable; això s'aconsegueix dissolvent l'oli d'acabat amb el mateix solvent amb el qual es dissolen les mostres de producció (CCl_2CCl_2 o CCl_4) i, posteriorment, enlloc de determinar la concentració enregistrant l'espectre, aquesta es determina fent un residu sec; com a mètode gravimètric que és, ens donarà uns resultats exactes.

Existeix una segona metòdica basada en la reacció del grup fosfat, present en molts dels olis d'acabat actualment emprats; en aquest cas, es fa la determinació espectrofotomètrica del ió fosfat i es relaciona la concentració d'aquest amb la de l'oli d'acabat.

I.8.3.1 Limitacions en la determinació dels olis d'acabat

A continuació, es discuteixen els inconvenients bàsics fruit d'emprar qualsevol de les metòdiques anteriorment proposades per a la determinació dels olis d'acabat.

La determinació de l'oli d'acabat a través de l'extracció d'aquest en un solvent orgànic clorat i posterior enregistrament de l'espectre IR, presenta dos inconvenients bàsics:

— La normativa EPA cada vegada està sent més estricta amb la utilització dels solvents orgànics clorats.

— Cal fer una extracció prèvia de l'oli d'acabat amb el dissolvent orgànic; aquesta extracció es fa durant deu minuts, temps excessivament llarg per a una metòdica de control de qualitat on ens cal obtenir resultats en un espai de temps molt curt.

En els darrers anys, s'està començant a aplicar l'extracció d'aquests olis d'acabat de les fibres tèxtils amb fluids supercrítics²⁷, tot i que aquest sistema encara no s'aplica a nivell industrial i té tres inconvenients bàsics:

— L'extracció, segons el tipus d'oli d'acabat no és del 100%.

— El mètode continua sent massa lent per poder reaccionar de manera ràpida en cas de detectar qualsevol errada, ja que primer s'ha de fer l'extracció en CO_2 supercrític, després la solució va a l'espectrofotòmetre IR on es fa la mesura i

²⁷ ²⁷ C.H. Kirsner, S.L. Jordan and L.T. Taylor, Anal. Chem. 1994, 66, 882-887., S.G. Yocklovich, S.F. Sarner, J.M. Levy. Am. Lab. 21, 26, 1989.

posteriorment s'ha de determinar mitjançant una recta de calibratge prèviament construïda.

— Les condicions de treball són diferents per a cada tipus d'oli d'acabat.

Per tant, fent l'extracció en fluids supercrítics aconseguim evitar la utilització de solvents orgànics clorats però no aconseguim tenir un mètode d'anàlisi ràpid.

D'altra banda, cal dir que la determinació per reacció del grup fosfat, presenta com inconvenients bàsics que no tots els olis d'acabat presenten en la seva composició esters de l'àcid fosfòric (amb el qual aquesta mètdica només és vàlida per aquells olis d'acabat que contenen esters de l'àcid fosfòric) i que es tracta d'una mètdica força lenta.

Idealment, un mètode de control de qualitat hauria de permetre no treballar amb solvents orgànics clorats així com proporcionar-nos uns resultats fiables en l'espai de temps més curt possible.

I.8.4. Determinació de l'aigua

Per determinar el contingut en aigua, es pesa una quantitat coneguda de mostra i es porta a l'estufa durant una hora a 105°C. La diferència de pes respecte del pes original és el % d'aigua que conté la mostra.

QUIMIOMETRIA

II. QUIMIOMETRIA

II.1 Introducció

Actualment, quasi bé tots els anàlisis es fan emprant mètodes instrumentals ja que s'obtenen beneficis químics (augment de la sensibilitat i dels límits de detecció, possibilitat de determinar simultàniament diversos analits, ...) i econòmics (baix cost de l'anàlisi i rapidesa en l'obtenció de resultats podent-se corregir, per tant, les errades que es cometien en els processos productius en un breu espai de temps).

La utilització d'ordinadors acoblats a la moderna instrumentació analítica, permet recollir una gran informació en un espai de temps molt curt. La necessitat de poder tractar adequadament totes aquestes dades ha donat lloc al desenvolupament dels mètodes quimiomètrics. Així, la quimiometria es pot definir com la part de la química que emprant mètodes matemàtics, estadístics i de lògica formal, dissenya o selecciona procediments òptims i proporciona la màxima informació rellevant de les dades analítiques¹.

La quimiometria abraça un gran nombre de camps, sent de gran importància el dedicat als processos de calibratge. Per calibratge s'entén el conjunt d'operacions que estableixen la relació entre els valors indicats per un instrument de mesura o un sistema de mesura amb els corresponents valors coneguts del paràmetre mesurat. Una definició més genèrica dins el camp de treball d'aquesta memòria és: conjunt d'operacions que permeten obtenir una relació entre la mesura realitzada amb el paràmetre o paràmetres a determinar d'un conjunt de mostres. La fórmula matemàtica que relaciona les variables de resposta o senyals analítics amb els paràmetres mesurats (normalment concentracions) és l'anomenada equació o model de calibratge.

En un procés de calibratge es poden distingir les següents etapes:

– *Preparació del conjunt de calibratge.* És el conjunt limitat de mostres, representatiu de l'interval de concentració de treball així com de les possibles interferències i altres analits, tot i que no es vulguin a determinar. En el cas concret de l'espectroscòpia NIR, el conjunt de mostres ha de ser representatiu tant de les fonts de variació químiques (concentració de l'analit)

¹ ¹ Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Deming, S.N., Michotte, Y.; Kaufman, L. Chemometrics: A Textbook, Elsevier, Amsterdam, 1988.

com de les físiques ja que aquestes també afecten a l'espectre NIR (grandària de partícula, cristallinització, etc.).

– *Registre de la informació analítica.* La informació pot provenir de molt diverses fonts; en el nostre cas, les mostres són provinents de la planta de Courtaulds España, S.A. ubicada a El Prat de Llobregat.

– *Pretractament de les dades.* En aquesta etapa es minimitzen les contribucions no desitjades presents al senyal enregistrarat, que fan minvar l'exactitud i reproductibilitat del mètode, i que poden provocar que el sistema presenti certes característiques de no linealitat que donarien lloc a errades importants en la determinació d'aquestes mostres.

– *Construcció del model de calibratge.* Selecció del model que estableix la relació més simple i exacta possible entre la concentració de l'analit i el senyal analític. El calibratge pot tenir una base totalment empírica o bé estar suportat per una base teòrica que explica el fenomen físic o químic responsable del senyal analític.

– *Validació del mètode de calibratge.* Aplicació del model construït a un número de mostres de concentració coneguda, no emprades durant el calibratge, per verificar que el model construït es una correcta descripció del conjunt de dades experimentals.

– *Predicció de noves mostres.* Ús del model calculat i validat anteriorment per predir la concentració d'analit en mostres problema de concentració desconeguda de les quals s'ha enregistrarat prèviament el senyal analític.

II.2 Mètodes de calibratge amb reducció de variables

Els mètodes on el calibratge es duu a terme a partir d'una reducció del nombre de variables es fonamenten en que la informació continguda a les variables originals es pot reduir a un nombre significativament més petit de variables sense una pèrdua d'informació rellevant. Així, la regressió no es fa sobre les dades originals sinó sobre aquestes noves variables, simplificant-se el model de calibratge i la interpretació dels resultats.

Aquest tipus de mètodes de calibratge són d'espectre complert, és a dir, tenen la possibilitat d'emprar tot el conjunt de variables de l'espectre o mesura enregistrarats sense necessitat de fer-ne una selecció prèvia. A més, també pot determinar-se un sol component de la mostra que contribueixi al senyal sense necessitat de conèixer els altres components que influeixen en la mateixa, és a dir, són mètodes flexibles

de calibratge². D'aquesta manera, ens permeten superar alguns dels problemes que ens poden sorgir quan es vol determinar una matriu de concentracions Y a partir d'una matriu de dades espectrals X , tals com:

- falta de selectivitat, ja que les mesures poden veure's afectades per interferències físiques o químiques.
- colinealitats, és a dir, redundància de la informació espectral e inclús intercorrelacions.
- falta de coneixement del model que relaciona la matriu Y amb la matriu X . És possible que no es coneguin tots els components que modifiquen els valors de la matriu X o, encara coneixent-se, no es coneguin les seves interaccions.

Aquests mètodes, en treballar amb un gran nombre de dades, fan que cada mostra vingui definida per un conjunt de variables que es divideixen en dues matrius: X i Y .

A la matriu de dades espectrals X , cada fila és una mostra i cada columna és una d'aquestes variables; la dimensionalitat d'aquesta matriu, si s'ha enregistrat l'espectre de M mostres amb K variables cadascuna d'elles és $(M \times K)$. A la matriu de dades Y cada columna és un dels paràmetres a determinar i la dimensionalitat d'aquesta matriu per a M mostres i P analits és $(M \times P)$.

Així doncs, la informació espectral o els paràmetres a determinar (analits en cas de determinar concentracions) estan descrites en una fila mentre que cada columna conté la informació d'una variable per a tots els objectes presents.

Els mètodes de determinació tradicionalment més emprats mitjançant reducció de variables són la regressió en components principals (PCR) i la regressió parcial en mínims quadrats (PLSR).

² Vandeginste, B.G.M., *Multivariable Prediction and Calibration*, en *Scuola Europea de Chimimetria*. Garnano, Vol. 2, Ed. Forina M., Università di Genova, 1990.

II.2.1 Tractament previ de les dades

Com s'ha comentat anteriorment, els pretractaments de les dades permeten eliminar o minimitzar les fonts de variació del senyal no desitjades, és a dir, que no estan relacionades amb la variació del senyal degut al paràmetre a determinar en qüestió.

Els procediments de reducció de variables no se solen aplicar directament sobre les dades originals sinó que se solen realitzar pretractament de les dades, els efectes dels quals ja han estat àmpliament discutits a la bibliografia^{3,4}. Tenint en compte que per a una matriu de dades \mathbf{X} on cada fila és una mostra i cada columna una variable (x_{ik} és l'element de la matriu que està a la fila i i la columna k), existeixen els següents tipus de pretractament:

Centrat per columna. Es basa en calcular el valor mig de cada variable (k) del conjunt de calibratge i aquest valor es resta a cada punt (x_{ik}) de la columna. El valor mig correspon al centre del model i tots els valors de les variables estan ara referits a aquest centre. Aquest tractament permet seguir mantenint les unitats originals.

Autoescalat. Després de centrar cada columna, es divideix el resultat per la desviació estàndard de la mateixa, s_k . D'aquesta manera, la variància de cada variable és igual a la unitat. Cal emprar aquest tractament quan les variables originals estan expressades en unitats diferents o bé quan alguna de les variables presenta una variació molt més important que la resta i nosaltres volem que totes les variables tinguin la mateixa influència.

Normalització. L'espectre normalitzat és el resultat de dividir el valor espectral (x_{ik}) per la mitja dels valors espectrals d'aquella mostra a les k longitud d'ona:

on,

D'aquesta manera, aproximadament totes les dades estan dins de la mateixa escala.

*Derivada*⁵. El sistema més usual d'obtenir espectres derivats és mitjançant el mètode de la finestra segmentada. L'espectre que es vol derivar es divideix en segments (de 10 i 20 nm respectivament per als espectres de 1^a i 2^a derivada),

³ M. Blanco, R. Boqué, R. Cela, J. Coello, S. MasPOCH, M.C. Ortiz, J. Riba, X. Rius, A. Ruiz, L.A. Sarabia y X. Tomás, *Avances en Quimiometria Práctica*, Universidad de Santiago de Compostela, 1994.

⁴ D.M. Haaland y E.V. Thomas, *Anal. Chem.*, **60**, 1202, 1988. P. Geladi y B.R. Kowalski, *Anal. Chim. Acta*, **185**, 1, 1986.

⁵ *Near Infrared spectral Analysis Software. User's Guide* (NIRSystems Inc., Silver Spring, Maryland, 1990), p. A-1,21.

separats per a una finestra (0 en el nostre cas) i es calcula l'absorbància mitja de cada interval. La primera derivada, mesura del pendent de les dades d'absorbància, és la diferència entre l'absorbància mitja d'interval·ls adjacents. La segona derivada, mesura de la variació del pendent, és la diferència entre valors consecutius de la primera derivada.

Com és ben sabut, la utilització de la primera derivada permet eliminar aquells termes que són constants a cada longitud d'ona i la segona derivada, a més, permet eliminar tots aquells termes que varien d'una manera constant a totes les longituds d'ona.

*Multiplicative Scattering correction (MSC).*⁶ Aquesta transformació aïlla l'efecte additiu i multiplicatiu de la dispersió de la radiació; per aplicar aquest pretractament, cal tenir un espectre ideal o de referència (r_k). Aquest espectre s'aconsegueix fent la mitja de tots els espectres del conjunt de calibratge. A continuació, es fa la regressió de cada espectre respecte l'espectre mig de la matriu de calibratge. L'efecte de la dispersió és responsable per variacions al llarg d'una línia recta, mentre que les desviacions respecte d'aquesta recta són degudes a l'absorció dels components de la mostra.

Tal com es pot veure a l'equació 2.3, l'ordenada a l'origen (a_i) representa el desplaçament respecte l'espectre mig que està proporcionalment relacionat a l'efecte additiu de la dispersió; el pendent (b_i) representa l'amplificació mitja, que està relacionada a l'efecte multiplicatiu de la dispersió. Finalment, els residuals (e_{ik}), són representatius de la diferència entre l'espectre mig i l'espectre de la mostra en qüestió (atribuïts fonamentalment a la informació química de la mostra). L'espectre corregit s'obté com segueix:

Els espectres així corregits tenen una mitja diferent de zero i una variància relacionada al conjunt d'espectres emprats per calcular l'espectre mig.

Aquesta transformació presenta com a principal desavantatge que si el conjunt de dades originals es veu modificat, l'espectre de referència és diferent a l'espectre de referència original i cal recalculer totes les dades.

*Standard Normal Variate (SNV).*⁷ En aquest pretractament, en primer lloc se centren les dades espectrals (x_{ik}) restant de cadascuna d'aquestes dades l'absorbància mitja de l'espectre de la mostra. Aquests valors centrats són posteriorment escalats dividint per la desviació estàndard (s_i) calculada per a l'espectre individual de cada mostra. Llavors, els valors de l'espectre una vegada fet el pretractament SNV són:

⁶ T. Issakson and T. Naes, Appl. Spectrosc. 42, 1273 (1988).

⁷ R.J. Barnes, M.S. Dhanoa and S.J. Lister. Appl. Spectrosc. 43, 772 (1989).

Els espectres així corregits tenen mitja igual a zero i una variància igual a 1. L'avantatge del pretractament SNV sobre el MSC es fonamenta en que SNV pot ser aplicat a cada espectre individual sense haver de disposar d'un espectre ideal o de referència.

Dhanoa et al.⁸ han demostrat que els pretractaments SNV i MSC estan linealment relacionats.

Detrending.⁹ Aquest pretractament corregeix la línia base de l'espectre "fonamentant-se" en la seva no linealitat; per fer-ho, ajusta l'espectre de la mostra a una funció quadràtica (i_k),

i resta aquesta funció (línia base quadràtica) del valor espectral.

Aquesta transformació dóna un espectre resultant de mitjana igual a zero i variància diferent de 1. A l'igual que el pretractament SNV, aquesta transformació pot ser aplicada independentment a cada espectre sense necessitat de tenir un espectre ideal o de referència.

II.2.2 Anàlisi en components principals (PCA)

L'espectre d'una mostra registrat a k longituds d'ona pot ser descrit com un vector amb k coeficients. Tenint això amb compte, es pot considerar l'espectre de cada mostra com un punt en un espai de k dimensions. Si representem els espectres de m mostres en aquest espai de k dimensions, obtindrem un núvol de m punts dispersos, però si les mostres estan relacionades els m punts apareixeran agrupats.

L'anàlisi en components principals (PCA) és un mètode que busca les direccions segons les quals s'agrupen les m mostres dins l'espai de k dimensions (k longituds d'ona) amb l'objectiu de reduir la dimensió inicial del sistema de k a a dimensions ($a < k$), conservant la informació rellevant del sistema el més intacte possible. Geomètricament, és un canvi d'eixos amb el qual representem els punts en un nou sistema de coordenades amb menys eixos que l'inicial. El mètode busca les direccions ortogonals que expliquen la màxima variabilitat de les mostres i les empra com nous eixos de coordenades. Aquests nous eixos reben el nom de components principals (PCs). El primer component principal és la direcció que explica la màxima variabilitat. El segon s'escull de manera que sigui perpendicular al primer i que expliqui la màxima variabilitat una vegada s'ha eliminat la variabilitat explicada pel primer component principal i així, successivament. Per poder definir

⁸ M.S. Dhanoa, S.J. Lister and R.J. Barnes, J. Near Infrared spectrosc. 2, 43 (1994).

⁹ R.J. Barnes, M.S. Dhanoa and S.J. Lister. Appl. Spectrosc. 43, 772 (1989).

matemàticament aquests nous eixos s'empren els *loadings*, que són els cosinus dels angles que formen cadascun d'aquests nous eixos amb els originals. Les coordenades de les mostres en aquests nous eixos són els *scores*.

Matemàticament, la matriu de dades \mathbf{X} (dades espectrals) es descompon en el producte de dues matrius, \mathbf{T} (matriu dels *scores*) i \mathbf{P} (matriu dels *loadings*), més una matriu \mathbf{E} de residuals de \mathbf{X} :

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E}$$

Existeixen diferents algorismes de càlcul per obtenir les matrius \mathbf{T} i \mathbf{P} . El més conegut és l'algorisme NIPALS¹⁰ (*Nonlinear Iterative Partial Least Squares*) que ha estat molt emprat ja que permet no haver de calcular tots els components principals, sinó només una petita part.

Aplicant PCA, passem d'un conjunt de dades \mathbf{X} descrit per variables correlacionades a un conjunt de dades definits per components principals, que són variables no correlacionades en un nou sistema d'eixos ortogonals. Cal tenir en compte que els diferents components principals no contenen la mateixa informació; mentre els primers descriuen les fonts de variació més importants de les dades, que es poden associar a la informació més rellevant, els últims descriuen petites variacions entre les mostres que poden ser degudes al soroll instrumental o a errades experimentals i poden ser descartats, permetent així, una reducció important del nombre de variables.

II.2.2.1 Regressió en components principals (PCR)

La regressió en components principals (PCR, *Principal Component Regression*) és un anàlisi en components principals seguit d'una regressió per mínims quadrats.

L'espectre de cadascuna de les mostres ve donat per l'absorbància que aquesta presenta a cadascuna de les k longituds d'ona. Per tant, l'espectre d'una mostra es defineix per un vector \mathbf{x} que conté k variables independents ($\mathbf{x} = x_1, x_2, \dots, x_k$). Per altra part, si la mostra conté p analits, per a cada mostra tindrem p variables y_1, y_2, \dots, y_p referides a la concentració (o qualsevol altre paràmetre que vulguem determinar). Això permet definir un vector de concentracions \mathbf{y} , ($\mathbf{y} = y_1, y_2, \dots, y_p$) que descriu la concentració de cadascun dels p components de la mostra.

¹⁰ H. Wold, *Multivariate Analysis*, Ed. Krishnaiah, P.R. Academic Press, New York, 1966.

Quan es construeix un conjunt de calibratge amb m mostres, el sistema es pot descriure mitjançant dues matrius: una matriu \mathbf{X} , que conté dades espectrals (de dimensió $M \times K$) i una matriu \mathbf{Y} de concentracions (de dimensió $M \times P$).

El procediment de calibratge segueix diferents passes:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \mathbf{P}^T + \mathbf{E} = \sum_{a=1}^A \mathbf{t}_a \mathbf{p}_a^T + \mathbf{E}$$

– Es descompon la matriu \mathbf{X} mitjançant un anàlisi en components principals (PCA).

Posteriorment a la descomposició, es determina el número a de components principals òptim per descriure la matriu \mathbf{X} .

– Es porta a terme la regressió de la matriu \mathbf{Y} sobre \mathbf{T} per obtenir el valor de \mathbf{Y}_{calc} per als diferents components principals:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T} \mathbf{B}_{\text{calc}} + \mathbf{E}$$

on \mathbf{B}_{calc} és la matriu de regressors calculada per mínims quadrats partint de les

$$\mathbf{B}_{\text{calc}} = \left(\mathbf{T}^T \mathbf{T} \right)^{-1} \mathbf{T}^T \mathbf{Y}$$

dades de calibratge:

Una vegada establert el model de calibratge, per realitzar la predicció d'un nou conjunt de mostres, han de fer-se els següents càlculs:

– La matriu de dades espectroscòpiques del conjunt de mostres de predicció, \mathbf{X}^* , se centra o autoescaleta emprant els valors calculats a partir de la matriu de dades, \mathbf{X} , emprada al calibratge.

– Emprant la matriu de *loadings* \mathbf{P} calculada al calibratge, per a a components

$$\mathbf{T}^* = \mathbf{X}^* \mathbf{P}$$

òptims, es calculen els *scores* de les mostres de predicció, \mathbf{T}^* .

– Per últim, a partir d'aquesta matriu \mathbf{T}^* i la matriu de regressors \mathbf{B}_{calc} , es calcula la

$$\mathbf{Y}^* = \mathbf{T}^* \mathbf{B}_{\text{calc}}$$

concentració de les mostres de concentració desconeguda.

Un dels principals problemes amb PCR és que els components principals que millor representen la matriu de dades espectroscòpiques, \mathbf{X} , poden no ser els òptims per a la predicció de les concentracions dels analits que volem determinar. Per aquest motiu, s'ha desenvolupat una altra tècnica que intenta concentrar el màxim poder de predicció en els primers components principals, la regressió parcial en mínims quadrats, PLSR (*Partial Least Squares Regression*).

II.2.3 Regressió parcial en mínims quadrats (PLSR)

La regressió parcial en mínims quadrats o PLSR (*Partial Least Squares Regression*) va ser introduïda per H. Wold l'any 1975¹¹ com una modificació del PCR per trobar els components principals òptims que expliquen la màxima variabilitat de la matriu \mathbf{Y} . S'ha aplicat en quimiometria com una alternativa a la regressió per mínims quadrats per a la resolució de problemes que presenten colinealitats importants o on s'havien de calcular variables \mathbf{Y} correlacionades. Es va començar a aplicar dins del camp de la química analítica durant els anys 80¹² i des de llavors s'ha mostrat com una tècnica excel·lent per a la resolució de problemes que contenen un elevat nombre de variables \mathbf{x} i relativament poques mostres¹³, com és el cas de les tècniques espectroscòpiques.

El mètode PLSR té algunes característiques similars al PCR, ja que cadascuna de les matrius de calibrat, \mathbf{X} i \mathbf{Y} , es poden descompondre en el producte de dues altres matrius, anomenades *scores* i *loadings*. La diferència fonamental de PLSR respecte al PCR és que es pretén que els primers components principals continguin la màxima informació possible per a la correcta predicció de les mostres. Amb aquest objectiu, a l'etapa de calibratge, l'algoritme PLSR emprava tant la informació continguda a la matriu de dades espectroscòpiques (matriu \mathbf{X}), com la informació continguda a la matriu de concentracions (matriu \mathbf{Y}).

¹¹ H. Wold, *Soft Modeling by latent variables; the Non-linear Iterative Partial Least Squares Approach*, en "Perspectives in Probability and Statistics", Papers in Honour of M. S. Barlett, Ed. J. Gani, Academic Press, London, 1975.

¹² M. Sjöström, S. Wold, W. Lindberg, J. A. Persson y H. Martens, *Anal. Chim. Acta*, **150**, 61, 1983.

¹³ P. H. Garthwaite, *J. Am. Stat. Assoc.*, **89**, 122, 1994.

Existeixen diferents algorismes per al càlcul de PLSR, que són modificacions de l'original proposat per Wold; en aquesta memòria, s'ha emprat un algorisme iteratiu, implantat al paquet de software *The Unscrambler*¹⁴, que segueix l'algorisme desenvolupat per Martens i Naes¹⁵. En tots els algorismes, la relació entre les variables **X** e **Y**, s'estableix a partir d'unes variables auxiliars, anomenades **variables latents, factors** o **components PLS**, cadascuna de les quals és una combinació lineal de les variables x_1, x_2, \dots, x_K i que tenen una gran similitud amb els components principals que s'obtenien en fer un anàlisi en components principals (PCA).

El procediment emprat per l'algorisme PLSR pot resumir-se com:

1. Les matrius **X** i **Y** es centren o autoescalen a variància unitat com al cas de l'anàlisi en components principals (PCA).
2. Cadascuna de les matrius es descompon en una suma de A components, on $A < K$

$$\begin{aligned} \mathbf{X} &= \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} = \sum_{a=1}^A t_a \mathbf{p}_a^T + \mathbf{E} \\ \mathbf{Y} &= \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F} = \sum_{a=1}^A u_a \mathbf{q}_a^T + \mathbf{F} \end{aligned}$$

i K és el nombre de variables originals de la matriu **X**.

on **T** és la matriu de *scores*, **P** la de *loadings* i **E** la matriu de residuals per a la matriu de dades; per altra part, **U** és la matriu de *scores*, **Q** la matriu de *loadings* i **F** la matriu de residuals per a la matriu de concentracions.

Si tenim M mostres, A components, K variables i P analits, la dimensionalitat de les matrius és: **T** i **U** ($M \times A$), **P**^T i **Q**^T ($A \times K$) i ($A \times P$), respectivament. En aquest cas, els *loadings* no coincideixen exactament amb la direcció de màxima variabilitat de les mostres, com en el cas del PCA, ja que estan corregits per obtenir la màxima capacitat de predicció de la matriu **Y**.

La descomposició d'ambdues matrius no és independent, sinó que es realitza simultàniament, establint-se una relació interna entre els *scores* dels blocs **X** i **Y** de manera que, per a cada component a , es compleixi que:

$$u_a \mathbf{q}_a^T = b_a t_a$$

¹⁴ K.H. Norris y P.C. Williams, *Cereal Chem.*, **61**, 158, 1984.

¹⁵ N. Draper y H. Smith, "Applied Regression Analysis", Wiley, New York, 1981.

on el símbol $\hat{}$ indica que és una quantitat calculada i b_a és el coeficient de regressió per a cadascun dels components.

A partir d'aquí es calcula el valor de \mathbf{Y} emprant \hat{u}_h .

$$\mathbf{Y} = \mathbf{B}\mathbf{Q}^T + \mathbf{F}$$

on \mathbf{B} és la matriu dels regressors b_a , de dimensions $(A \times A)$, i \mathbf{F} és la matriu dels residuals de \mathbf{Y} .

Quan es calcula una única concentració de la matriu \mathbf{Y} , l'algoritme rep el nom de PLSR1 i es pot considerar una simplificació de l'algoritme global, també conegut com PLSR2.

Quan s'ha establert el model de calibratge correcte, s'han de fer uns càlculs semblants als efectuats en la construcció del model per dur a terme la predicció d'un nou conjunt de mostres:

1. La matriu de dades espectroscòpiques del conjunt de mostres de predicció, \mathbf{X}^* , es centra o autoescala emprant els valors calculats a partir de la matriu de dades, \mathbf{X} , emprada al procés de calibratge.

2. Si el model té A components, des de $a = 1$ fins a $a = A$, es porten a terme les següents operacions:

2.1. Càlcul dels *scores* de les mostres de predicció, \mathbf{t}^* , on w_a són els "pesos" de les dades del bloc \mathbf{X} de calibratge, calculats a l'algoritme. Aquests "pesos" no són un factor de ponderació clàssic sinó que han de considerar-se un pas intermedi abans de l'obtenció dels *loadings* del bloc \mathbf{X} al calibratge, \mathbf{p}_a^T . En el càlcul del primer component, $a = 1$, E_0^* són les dades originals centrades o autoescalades.

$$\mathbf{t}_a^* = \mathbf{E}_a^* - 1 \mathbf{w}_a$$

$$\mathbf{E}_a^* = \mathbf{E}_a^* - 1 - \mathbf{t}_a^* \mathbf{p}_a^T$$

2.2 El càlcul de les concentracions, \mathbf{Q} , es porta a terme mitjançant

$$\mathbf{Y} = \sum_{a=1}^A \mathbf{b}_a \mathbf{t}_a \mathbf{q}_a^T$$

Els valors calculats de \mathbf{Y} estan centrats o autoescalats i han de transformar-se de nou als valors originals.

Totes aquestes tècniques de calibratge multivariable postulen una relació lineal entre el paràmetre a determinar i la intensitat de les bandes d'absorció; no obstant, encara que pràcticament mai aquesta relació lineal no es compleix, tant la regressió

en components principals (PCR) com la regressió parcial en mínims quadrats (PLSR) proporcionen resultats correctes si la manca de linealitat no és massa acusada. Malgrat això, en situacions d'elevada no linealitat es produeixen importants errades i han d'emprar-se altres eines quimiomètriques per al calibratge.

L'esmentada manca de linealitat pot ser deguda a diversos factors: violacions de la llei de Lambert-Beer (mostra molt absorbent), resposta no lineal del detector, interaccions entre els diversos analits, etc.

En espectrometria NIR per reflectància difosa, la causa més freqüent de la manca de linealitat és l'incompliment de la llei de Lambert-Beer degut a l'efecte multiplicatiu originat per les variacions en el camí òptic efectiu depenent de la grandària de partícula de la mostra. Aquesta manca de linealitat es pot modelar tractant les dades originals de manera que es linealitzin, introduint relacions no lineals o aplicant diferents models matemàtics capaços de modelar una relació no-lineal. Alguns dels mètodes descrits a la bibliografia són les versions polinòmiques o quadràtiques de PCR i PLS, que passem a tractar a continuació^{16,17,18,19}.

II.2.4 PCR i PLSR modificats per corregir no linealitats

La denominació dels models matemàtics basats en PCR i PLSR que tractant les dades originals o bé introduint relacions no lineals permeten disminuir la manca de linealitat, es pot prestar a confusió; així, per exemple, les expressions PCR polinòmic o PLS polinòmic es poden entendre com algorismes PCR i PLS que empen relacions internes no lineals entre els *scores* de les matrius X i Y^{20} , casos on únicament s'introdueixen variables transformades a la matriu X^{21} o també es pot entendre com casos on s'ajusten polinomis quadràtics posteriorment a l'obtenció del model PCR o PLS. Per evitar la possible confusió entre les diferents estratègies emprades, S.Wold et al. han diferenciat les diverses versions polinòmiques PCR i PLSR existents²².

Així, es recomana emprar la denominació Polynomial-PCR i Polynomial-PLS quan entre els *scores* de les matrius X i Y s'estableix una relació polinòmica interna no

¹⁶ Oman, S.D.; Naes, T.; Zube, A. *J. Chemometrics*. **1993**, 7, 195-212.

¹⁷ Höskuldsson, A. *J. Chemom.* **1992**, 6, 307-334.

¹⁸ Wold, S. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1992**, 14, 71-84.

¹⁹ Naes, T.; Isaksson, T. *NIR News*. **1995**, 6(4), 4-5.

²⁰ Wold, S.; Kettaneh-Wold, N.; Skagerberg, B. *Chem. and Intel. Lab. Syst.* **1989**, 7, 53-65.

²¹ Gnanadesikan, R. *Methods for statistical Data Analysis of Multivariate Observations*. John Wiley & Sons. New York, 1977.

²² Wold, S.; Kettaneh-Wold, N.; Skagerberg, B. *Chem. and Intel. Lab. Syst.* **1989**, 7, 53-65.

lineal. A la majoria dels casos descrits a la bibliografia, aquesta funció és un polinomi quadràtic; en aquest cas, el model se sol anomenar Quadratic PLS (QPLS).

Per altra part, tal com ha proposat Gnanadesikan²¹, la manca de linealitat pot ser corregida ampliant la matriu X amb les variables de l'esmentada matriu al quadrat i productes creuats de les mateixes. Tot i que aquest sistema també proporciona bons resultats, s'incrementa de manera important el número de variables emprades, el càlcul és engorros i els resultats són difícils d'interpretar. Aquest tipus de regressió s'anomena Linear-Quadratic PCR (LIN-QPCR) o Linear-Quadratic PLS (LIN-QPLS) ja que manté una relació lineal interna entre els *scores* de les matrius X i Y .

Per últim, existeix la possibilitat de calcular un model inicial PCR o PLSR i ajustar posteriorment un polinomi per mínims quadrats a partir dels *scores*, els seus quadrats i productes creuats dels mateixos,

on t_i són els *scores* de la matriu de calibratge per al model PCR o PLS, b_i són els coeficients de regressió que hem de determinar i e és el terme degut a l'errada, que s'ajusta mitjançant una regressió per mínims quadrats. A l'igual que per a LIN-QPLS es manté una relació lineal interna entre els *scores* de la matriu X i Y .

Pràcticament a tots els estudis recollits a la bibliografia únicament s'empren els primers components principals (no s'acostuma a emprar-ne més de quatre)¹⁹; encara que, òbviament, poden introduir-se més components principals al model polinomial, el càlcul de l'equació de regressió resulta molt més complicat i els resultats obtinguts no són molt millors. Aquesta ha estat la versió polinòmica de PCR i PLS que s'ha emprat en aquest treball. La selecció dels termes del polinomi s'ha dut a terme mitjançant *stepwise* ascendent, afegint nous termes si aquests milloraven significativament el coeficient de correlació múltiple de les mostres del conjunt de calibratge. Així, a la unió del model PCR o PLS amb el polinomi quadràtic construït a partir dels *scores* de l'esmentat model se l'ha anomenat *Stepwise Polynomial-PCR* (SWP-PCR) o *Stepwise Polynomial-PLS* (SWP-PLS) depenent si s'ha treballat amb els *scores* del model PCR o PLS.

II.2.5 Construcció del model

L'objectiu del calibratge és obtenir uns paràmetres que permetin calcular la concentració de futures mostres de manera que, per a cada mostra i i variable j , el residual de les concentracions calculades, f_{ij} , sigui el més petit possible

on c_{ij} és la concentració calculada per a l'analític j de la mostra i .

De fet, el que realment es vol és minimitzar l'error de predicció mig per a la població sencera a la qual s'aplica el calibratge. Per avaluar aquesta capacitat de predicció se

sol emprar l'anomenat error quadràtic mig *MSE* (Mean Squared Error), on es fa la suma per a totes les mostres del residual de les concentracions al quadrat, $\sum (y - \hat{y})^2$.

Matemàticament, aquests valors són molt tractables; respecte al que es refereix a l'estimació pràctica i consideracions estadístiques teòriques però, se sol emprar l'arrel quadrada d'aquest valor degut a que té les mateixes unitats que el paràmetre mesurat y ; és l'anomenat *RMSE* (*Root Mean Squared Error*).

Per a la construcció del model se solen emprar dos grups de mostres, les pròpies mostres de calibratge i un altre conjunt de mostres independents a les emprades al calibratge, però representatiu del mateix i de les futures mostres a analitzar; aquest segon conjunt de mostres s'anomena *test set*. La concentració de les mostres del *test set* és coneguda i, per tant, podem comprovar com es comporta el model proposat per al càlcul de concentracions de mostres diferents a les emprades a la construcció del model. Quan s'empra aquest tipus de calibratge, per a cada component principal i analític, se sol calcular l'error quadràtic mig del conjunt de mostres de *test set*, *MSEP* (*Mean Squared Error of Prediction*):

on I_{pr} és el número de mostres de *Test Set* o del conjunt de predicció. De la mateixa manera, es pot definir el *MSEC*, emprant el nombre de mostres de calibratge, I_c (en alguns casos, per al calibratge no es divideix pel nombre de mostres sinó pels graus de llibertat reals, és a dir, per $I_c - 1 - a$, on a és el nombre de components principals pel qual s'està calculant el *MSEC*).

Com s'ha comentat anteriorment, se sol treballar amb l'arrel quadrada d'aquests valors per tenir les dades amb les mateixes unitats que les originals; així s'obté el *RMSEC* (*Root Mean Squared Error of Calibration*) i el *RMSEP* (*Root Mean Squared Error of Prediction*):

La utilització d'aquest error té com inconvenient que la seva magnitud s'ha d'associar a la dels paràmetres que estem mesurant per poder determinar si el model ajusta correctament les mostres; per solucionar aquest problema, es pot treballar amb l'error relatiu estàndard de predicció, *RSEP* (*Relative Standard Error of Prediction*):

Per poder treballar amb els conjunts de mostres de calibratge i *test set*, cal que tinguem un nombre important de mostres; per als casos on no es té un número elevat de mostres per poder-les dividir en els conjunts de calibratge i *test set*, cal emprar l'anomenada validació creuada (*Cross Validation*)²³, on s'empra mostres del conjunt de calibratge per comprovar la qualitat del model construït. Mitjançant aquest mètode, el conjunt de mostres de calibratge es divideix en diversos blocs o segments. El model es construeix tantes vegades com nombre de segments s'han

²³ Wold, S. *Technometrics* 1978, 20, 397.

escollit, emprant un dels segments com a bloc de dades per comprovar els resultats i la resta per construir el model, de manera que cada vegada es deixa un segment fora.

Així, per a cada component a es calcula l'error quadràtic mig corregit pels graus de llibertat de cadascun dels segments de la validació creuada. Si tenim M mostres per segment estudiat a la validació creuada, la variància de predicció amb el component a per a l'analit j s'obté mitjançant la següent equació:

on y és la concentració de referència i la concentració calculada. Per al component a , la suma de les variàncies de predicció de tots els segments de la validació creuada ($MSECV_a$, *Mean Squared Error of Prediction by Cross Validation*) proporciona una bona estimació del poder de predicció de les mostres del calibratge. Aquest càlcul es fa per a cada factor de manera que s'aconsegueixi una bona estimació del poder de predicció de les mostres de calibratge, obtenint-se, d'aquesta manera, el MSECV (*Mean Squared Error of Prediction by Cross Validation*) per a cada factor i analit:

on I_c és el número de mostres del conjunt de calibratge.

Per poder assegurar la qualitat d'un model en la predicció de mostres diferents a les emprades al calibratge, és necessari dur a terme una validació d'aquest model, és a dir, l'estudi quantitatiu dels resultats de l'aplicació del model construït amb les dades de calibratge a noves mostres. A la bibliografia²⁴ es diu que els models calculats per *test-set* han estat construïts per validació externa mentre que els models on s'ha treballat amb validació creuada han estat construïts per validació interna. Malgrat això, d'una manera o una altra, aquestes mostres s'han emprat per construir el model i, per tant, nosaltres emprarem un tercer conjunt de mostres per comprovar si els resultats no són significativament diferents als trobats per *test-set* o validació creuada.

II.2.6 Elecció del model òptim

Una vegada s'ha decidit quin és el tractament previ (si és que cal) de les nostres dades així com l'interval de longituds d'ona de treball més apropiat, l'elecció del número de components principals és el punt clau en qualsevol tècnica que es basa en una reducció de variables. S'han proposat nombroses maneres de determinar el nombre de components òptim; quasi bé totes es basen en el càlcul de l'error mínim de predicció obtingut en emprar diferent nombre de components principals.

²⁴ UNSCRAMBLER User's Guide, Computer Aided Modelling A/S, Trondheim, Norway, 1993.

Donat que la manera més habitual de construir models de calibratge és per validació creuada, una de les maneres més habituals d'escollir el nombre òptim de components principals és la suggerida per Wold²¹, que consisteix en representar el valor de MSECv davant del nombre de components principals i buscar el mínim d'aquesta representació davant del nombre de components principals. Aquest criteri es basa en la idea que l'error disminueix en augmentar el nombre de components que s'empren al model de calibratge, fins que arriba un moment que els nous components principals introduïts únicament expliquen soroll i, llavors, el MSECv augmenta degut al sobreajustament del model. Encara que és una idea raonable, el fet d'emprar únicament un nombre limitat de mostres (com a màxim totes les presents al conjunt de calibratge), fa que el mètode estigui subjecte a error i que generi un sobreajustament de les dades²⁵. Altres autors prefereixen emprar el primer mínim local d'aquesta representació però, en aquest cas, es pot produir l'error oposat, és a dir, un subajustament de les dades.

Un segon criteri per escollir el nombre de PCs òptim és el descrit per Haaland i Thomas²⁶. Emprant aquest criteri, primer es construeix el model mitjançant validació creuada i es calcula el valor del MSECv per a cada component principal. El mínim valor del MSECv vindrà donat per un nombre de factors que anomenem a^* . Cada valor de MSECv obtingut amb un menor número de PC's que a^* es compara amb el MSECv obtingut amb a^* mitjançant un criteri F. Amb això, el que es pretén és trobar el model amb el nombre de PC's mínim que compleixi que el MSECv obtingut per aquest nombre de PC's no sigui significativament més gran que l'obtingut amb a^* PC's, evitant-se, d'aquesta manera, el sobreajustament.

Una tercera alternativa és emprar l'error de predicció del conjunt de mostres extern (*RSEP, Relative Standard Error of Prediction*) on podem veure la qualitat del model en la predicció d'un conjunt de mostres extern; aquest sistema té l'inconvenient que cal estar segur de la qualitat i fiabilitat de les mostres del conjunt extern de predicció.

II.3 Classificació

Els mètodes de classificació poden ser definits com un conjunt de tècniques quimiomètriques mitjançant les quals es poden establir agrupacions de mostres en funció de característiques comuns que existeixin entre aquestes.

La nostra eina fonamental de reconeixement de pautes és l'ull: amb l'ull distingim tot tipus de persones i/o objectes. Aquesta facilitat de reconeixement es limita a un espai de tres dimensions; de la mateixa manera, amb els mètodes de classificació es tendeix en condensar tota la informació continguda a les k variables en només dues o tres dimensions, emprant-se un criteri estadístic que permeti discernir, amb

²⁵ D. W. Osten, *J. Chemometrics*, **2**, 39, 1988.

²⁶ Haaland, D.M.; Thomas, E.V. *Anal. Chem.* 1988, 60, 1193.

un determinat interval de confiança, si dos objectes són o no són iguals o si una mostra pertany o no a una determinada classe.

En funció si es coneix o no prèviament la pertinença d'una mostra a una determinada classe, els mètodes de reconeixement de pautes es poden classificar de la següent manera:

- *Mètodes no supervisats*: no es coneix prèviament la classe a la qual pertanyen les mostres. L'objectiu d'aquestes tècniques és el d'estudiar si en un conjunt gran de mostres existeixen grups diferenciats entre les mateixes, és a dir, si algunes mostres són més similars entre elles i, al mateix temps, diferents de la resta.
- *Mètodes supervisats*: es coneix prèviament a la classe on pertany cada mostra. L'objectiu és aconseguir separar aquestes classes i trobar procediments que permetin establir a quina classe pertany una mostra desconeguda.

Per establir les fronteres de les classes d'una manera objectiva, la majoria d'aquests mètodes es basen en la mesura de la similitud, paràmetre que ens indica fins a quin punt dues mostres o una mostra i una classe són iguals. La manera més usual d'expressar la similitud és a través de mesures de correlació o distància (la mesura de la distància més emprada és la distància euclídea).

Qualsevol mètode de classificació, a l'igual que per a la determinació, hauria de consistir en un conjunt de mostres de calibratge i un conjunt de mostres de validació. Per tant, és indispensable que durant l'etapa de l'aprenentatge s'esculli un nombre de mostres que sigui representatiu de tot el conjunt. A l'igual que per a la determinació, aquest és un pas clau ja que el mètode de reconeixement de pautes només pot reconèixer aquell tipus de variabilitat per la qual ha estat entrenat. Després que s'ha escollit un conjunt de mostres representatiu de tota la variabilitat espectral (diferents lots, mesures en diferents dies, mesures de mostres de diferent concentració i, si s'escau, de diferents propietats físiques, etc), el mètode de reconeixement de pautes s'entrena per poder discernir aquell tipus de variabilitat que se li ha introduït²⁷.

Un mètode de classificació cal que sigui senzill d'emprar i que permeti identificar correctament les mostres de procedència desconeguda i refusar les mostres inacceptables; d'aquesta manera, els tècnics poden decidir ràpidament si s'accepta o es refusa una matèria primera, permetent disminuir els costos, estalviar temps i augmentar la productivitat del procés químic en qüestió.

Existeixen gran varietat de mètodes de reconeixement de pautes; a continuació, es descriuran el mètode SIMCA (Soft Independent Modelling of Class

²⁷ Gemperline, P.J.; Boyer, R. B. *Anal. Chem.* 1995, 67, 160-166.

Analogy) i les xarxes neuronals artificials, que són els mètodes de classificació supervisats que s'han emprat en aquesta tesi.

II.3.1 Soft Independent Modelling of Class Analogy (SIMCA)

Tot i que el PCA no pot ser considerat un mètode de classificació ja que no estableix fronteres entre diferents classes ni aplica cap criteri estadístic que permeti diferenciar aquestes classes, s'empra en moltes ocasions com a pas previ en diversos mètodes de classificació per veure com es distribueixen les mostres a l'espai després d'haver reduït la dimensionalitat de la matriu de dades originals.

Així, SIMCA construeix un model PCA per a cadascuna de les classes que es vol definir. El criteri de decisió es duu a terme a partir de la distància estadística dels *scores* obtinguts amb el model PCA per a les mostres que pertanyen a una mateixa classe respecte del centre del model d'aquesta classe. Per això, el paràmetre que s'empra és la suma dels quadrats de l'espectre residual, és a dir, la diferència entre l'espectre original de la mostra i l'espectre reproduït pel model PCA. Amb aquest paràmetre es calcula el valor de F segons:

on $S_p(q)^2$ és la variància residual de l'espectre p , ajustat a la classe q ; $S_o(q)^2$ és la variància de la classe q , N_q és el nombre d'espectres emprats al conjunt de calibratge per definir la classe q i N_c és el nombre de components principals emprats al model de la classe q . En funció del nivell de probabilitat amb el qual es treballi, el valor obtingut de F determina la classificació de les mostres.

II.4 Xarxes neuronals artificials

II.4.1. Introducció

Les xarxes neuronals artificials són descripcions matemàtiques senzilles del que es coneix sobre l'estructura física i el mecanisme de coneixement i aprenentatge biològic. Dit d'una manera més senzilla, les xarxes neuronals artificials intenten simular el sistema nerviós humà.

El teixit nerviós dels éssers vius es compon d'unes unitats de transmissió anomenades neurones. Aquestes neurones reben un senyal d'entrada a través d'uns canals anomenats dendrites. En un determinat moment, aquest senyal pot

passar un determinat valor provocant que la neurona transmeti, a través de l'axó, un altre senyal a una altra neurona. La unió per la qual es transfereix un senyal d'una neurona a una altra s'anomena sinapsis (punts finals de l'axó i de les ramificacions d'aquest), i la magnitud i característiques d'aquest senyal és la força sinàptica.

A les xarxes neuronals artificials, la neurona artificial (se sol anomenar neurona o node) intenta simular la neurona biològica; la sinapsi es presenta per una connexió entre dues neurones i la força sinàptica per un pes associat a aquesta connexió (un nombre real).

La neurona és l'estructura bàsica de la xarxa i per formar una xarxa neuronal artificial, s'empren un conjunt de neurones unides a través de connexions; és el que s'anomena arquitectura d'una xarxa neuronal. Les neurones se solen agrupar en capes donant lloc a les anomenades arquitectures d'una sola capa o arquitectures de múltiples capes. La capa de neurones que rep els senyals d'entrada és la capa d'entrada; aquesta capa no es considera com una capa activa ja que en aquesta capa no es fa cap tipus de càlcul i s'empra únicament per introduir les dades a la xarxa i passar-les a la primera capa activa. La capa que conté les neurones amb les respostes finals és la capa de sortida. Entre aquestes dues capes (entrada i sortida) poden existir una o varies capes ocultes, anomenades així degut a que no reben ni extreuen directament informació de la xarxa.

Els pesos de les connexions entre neurones determinen les propietats computacionals de la xarxa, i l'aprenentatge o entrenament d'una xarxa s'aconsegueix modificant aquests pesos de manera adequada mitjançant certs algorismes.

Existeixen molts diferents tipus de xarxes neuronals i se n'empren unes o altres depenent del tipus de problema que volem resoldre. Totes es defineixen pels tres elements anteriorment esmentats : els elements de càlcul (neurones), l'arquitectura de la xarxa (distribució i connexió entre neurones) i la regla d'entrenament emprada. Entre els tipus de xarxa més importants, podríem destacar els següents:

- Xarxa de Hopfield: És un tipus de xarxa d'una sola capa, el nombre de dades d'entrada és igual als de sortida i són de tipus binari. Fan auto-associació, és a dir, regeneren una imatge a partir de dades parcials o, en certa manera, deteriorades. És una xarxa poc emprada.
- Xarxa de Kohonen. També és una xarxa d'una sola capa. Són emprades per reduir la dimensionalitat de les dades, és a dir, passar objectes d'un espai m-dimensional a un altre espai n-dimensional, amb $n < m$. Han estat emprades en aplicacions de classificació i en combinació amb altres tipus de xarxes.

- Xarxes de retropropagació. Realment, no es tracta d'un tipus de xarxa sinó que es tracta d'un tipus d'aprenentatge, un sistema de correcció de pesos. De fet, són xarxes multicapes classificades a la bibliografia com *feed-forward networks*, diferenciades pel tipus d'aprenentatge emprat. Aquest tipus de xarxa és tan important que molts autors empren el nom general de xarxes neuronals per referir-se a aquest tipus de xarxa. Han estat emprades en processos de determinació i classificació. Els pesos són corregits a partir de l'última capa i propagats endarrera (*backward*, d'aquí ve el seu nom).

Una descripció detallada d'aquests tipus de xarxes es fa al llibre publicat per Zupan i Gasteiger²⁸, així com diverses aplicacions químiques i àmplia bibliografia.

A l'igual que amb qualsevol altra tècnica quimiomètrica, amb les xarxes neuronals cal determinar, en primer lloc, quin problema es té i, posteriorment, veure quin és el tipus de xarxa més adequada.

La majoria d'aplicacions químiques poden ser resoltes emprant *feed-forward networks* i l'algoritme de retropropagació²⁹. Aquest tipus d'algoritme és ideal degut a la seva clara aplicació a l'aprenentatge supervisat, és a dir, a la seva habilitat per aprendre a partir d'una sèrie de dades amb respostes conegudes, i després predir la resposta d'una altra sèrie de dades. Aquest sistema d'aprenentatge és especialment atractiu per aquells casos on la manca de teoria o de solucions numèriques necessiten un bon modelatge que permeti obtenir bones prediccions; això ha fet que siguin aquest tipus de xarxes el més utilitzat, amb molta diferència, respecte d'altres tipus de xarxa.

Entre les seves aplicacions dins del camp de la classificació cal destacar la classificació de sucres a partir de dades de ressonància magnètica nuclear³⁰ i de grups funcionals a partir d'espectroscòpia d'infrarojos³¹. En aplicacions quantitatives cal destacar la determinació de components farmacèutics a partir de dades UV-Vis³² i en la determinació de components en mostres de carn de porc³³.

Diferents autors^{34,35,36} han comparat la utilització de les xarxes de retropropagació com mètodes de calibratge multivariable, amb altres mètodes

²⁸ Zupan, J.; Gasteiger, J. *Neural Networks for Chemists; An Introduction*; VCH: Weinheim, 1993.

²⁹ Rumelhart, D.E.; Hilton, G.E.; Williams, R.J. In *Parallel Distributed Processing*; Rumelhart, D.E., McClelland, J.L., Eds.; MIT Press: Cambridge, MA, 1986; Vol.1, p. 318-62.

³⁰ Thomsen, J.U.; Mayer, B. J. *Magn. Res.* 1989, 84, 212.

³¹ Munk, M. E. *Mikrochim. Acta II*, 1991, 505.

³² Gemperline, P.J.; Long, J.R.; Gregoriou, V.G. *Anal. Chem.* 1991, 63, 2313.

³³ Borggard, C.; Thodberg, H. H. *Anal. Chem.* 1992, 64, 545.

³⁴ Naes, T.; Kvaal, K.; Isaksson, T.; Miller, C. J. *Near Infrared Spectrosc.* 1993, 1, 1.

³⁵ Walczak, B.; Wegscheider, W. *Anal. Chim. Acta* 1993, 283, 508.

³⁶ Blank, T. B.; Brown, S. D. *Anal. Chem.* 1993, 65, 3081.

clàssics de càlcul com PCR i PLS. En diversos casos, s'ha assenyalat que poden ser una bona alternativa a aquells mètodes, sobretot quan la presència de no linealitats entre les dades d'entrada i les de sortida és important. Una de les limitacions que assenyalen és la gran quantitat de temps necessària per aconseguir un bon model, limitació que es pot reduir realitzant un anàlisi en components principals (PCA) previ de les dades originals i utilitzant els *scores* d'aquest model com a dades d'entrada a la xarxa.

A dos dels treballs realitzats en aquesta tesi s'empren les xarxes neuronals artificials; al primer d'ells es fa una determinació de la densitat lineal en fibres acríliques i en el segon es porta a terme la classificació de fibres acríliques en funció de l'oli d'acabat que contenen. La introducció de les dades a la xarxa neuronal es farà tant amb les dades originals com amb els *scores* del model prèviament construït mitjançant PCA. A continuació, es descriu de manera més detallada aquest tipus de xarxes.

II.4.2 Xarxes de retropropagació

En aquest tipus de xarxa, la informació va de les dades d'entrada a les dades de sortida a través d'unes variables intermèdies. Les dades d'entrada \mathbf{X} són introduïdes a la xarxa a través de la capa d'entrada, tenint aquesta tantes neurones o nodes com dades a introduir (és a dir, si les dades d'entrades fossin espectres registrats a k longituds d'ona, aquesta capa d'entrada tindrà k neurones, una per a cada longitud d'ona). Aquestes dades es relacionaran amb les dades de sortida \mathbf{Y} (per exemple, la concentració d'un o diversos analits), referits com a capa de sortida, a través d'una o varies capes de neurones ocultes.

II.4.2.1 Neurona o node

La neurona es pot definir com una entitat on hi arriben una sèrie de dades d'entrada, cadascuna de les qual té associat un pes, i una dada de sortida que representa el valor de resposta que dona aquesta neurona, i que pot ser introduït a les neurones de la següent capa, o pot ser directament el valor de resposta esperat si la neurona és de la capa de sortida. El símbol x_i s'empra per representar les diferents entrades a una neurona j , w_{ij} representa el pes associat a la connexió a través de la qual el senyal x_i entra a la neurona j , i o_j és el valor de sortida d'aquesta neurona. A la neurona tenen lloc dues passes matemàtiques. Al primer pas, s'avalua la suma de tots els senyals ponderats que entren a la neurona, donant la suma neta ($Neta_j$):

on el paràmetre b_j (bias) representa una constant no nul·la i es tracta com un altre pes. Aquest valor també s'ajustarà durant tot el procés d'aprenentatge (el seu valor per a les dades d'entrada és 1).

El segon pas és l'avaluació del valor de sortida de la neurona. Aquest valor de sortida, o_j , no ha de ser necessàriament el valor Net_{a_j} , emprant-se una funció de transferència per relacionar aquests dos valors. La funció més emprada és la funció sigmoidea, però poden ser emprades altres funcions com la funció sinus o una simple funció lineal.

El valor de sortida o_j emprant la funció sigmoidea vindrà donat per:

Les úniques condicions que han de complir aquestes funcions són:

- a) ha de ser diferenciable en tots els punts del domini de la funció i,
- b) ha de créixer de manera monotònica, és a dir, només créixer o decreixer en tot el domini de la funció.

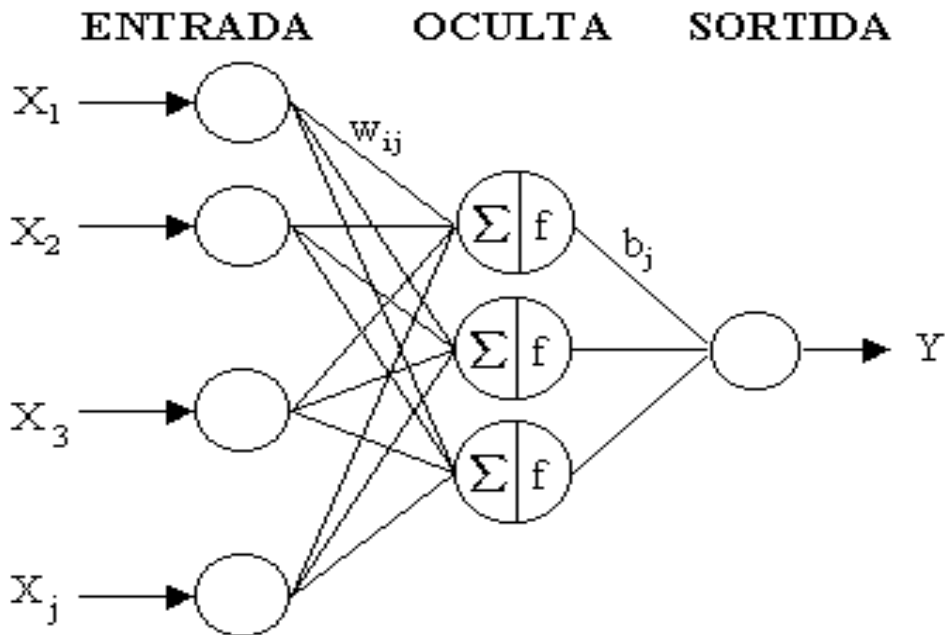
La utilització d'una funció de transferència no lineal en una xarxa neuronal de multicapes és el que permet modelar relacions no lineals; per això, aquestes funcions són molt adequades per al modelatge de senyals on no es coneix el tipus de resposta existent (lineal, logarítmica, exponencial, etc.) ja que tot i que la resposta sigui lineal ens pot seguir proporcionant bons resultats. Wythoff³⁷ dóna molts detalls dels efectes que produeixen el canvi dels pesos w_{ij} i dels *bias* a la funció sigmoidea, explicant com poden ser ajustades relacions no lineals a través d'aquesta funció.

II.4.2.2 Xarxa neuronal

Com ja s'ha indicat anteriorment, les neurones s'agrupen en vàries capes; en cada capa les J neurones tenen el mateix nombre d'entrades I , i, per tant, el mateix nombre de pesos w_{ij} ($i=1, \dots, I; j=1, \dots, J$). Totes les neurones d'una certa capa reben un senyal X (x_1, \dots, x_I) d'una sèrie de I neurones de la capa anterior (en el cas de la capa d'entrada són les dades a introduir a la xarxa i hi haurà una neurona per a cada dada a introduir); les J sortides o_j d'una capa s'avaluen simultàniament. A l'arquitectura de multicapes, aquestes J sortides es passen a la següent capa que conté K neurones; així, la capa en qüestió rep J entrades, amb el qual té $J \times K$ pesos i proporcionarà K sortides (és a dir, tantes com neurones) que seran passades a la següent capa. El valor de sortida de la xarxa són els valors de sortida de l'última

³⁷ Wythoff, B.J. Chemom. Int. Lab. Syst. 1993, 18, 115.

capa. Això es pot veure més clarament a la **Figura 2.1**, on es representa una xarxa neuronal amb tres capes (capa d'entrada, una capa oculta i la capa de sortida).



La capa d'entrada conté j neurones, la capa oculta en conté tres i la capa de sortida conté una única neurona (serà aplicable al cas on determinem un sol analít). Els pesos de la capa de sortida s'han representat com b_j per diferenciar-los d'aquells de la capa oculta (w_{ij}); el segon subíndex, degut a que hi ha una única neurona a la capa de sortida, s'ha suprimit (seria 1).

El nombre de capes i el nombre de neurones de cadascuna d'elles dependrà de cada aplicació i ha de ser optimitzat durant el procés de calibratge. L'arquitectura de la xarxa neuronal la podem descriure com (i, h_1, o) , on i és el número de neurones de la capa d'entrada, h_1 és el número de neurones de la capa oculta i o és el número de neurones de la capa de sortida. Així, l'exemple de l'arquitectura anterior es pot escriure com una arquitectura $(j,3,1)$. Altres autors fan servir altres tipus de simbologia com és indicar el tipus de funció de transferència que s'ha emprat; en aquesta tesi, es farà servir el primer tipus de nomenclatura i sempre treballarem amb la funció sigmoidea a la capa oculta i a la capa de sortida emprarem la funció de transferència lineal.

II.4.2.3 Aprenentatge o entrenament de la xarxa

L'aprenentatge d'una xarxa neuronal té per objectiu obtenir uns valors de sortida Y' que siguin el més semblants possibles als valors Y coneguts a partir d'un vector de senyals d'entrada X . Això vol dir que s'ha de disposar d'una sèrie de dades d'entrada i de sortida (X_h, Y_h) on X_h podria ser un espectre de l'infraroig proper (NIR) i Y_h la concentració d'un o diversos principis actius d'un preparat farmacèutic i h es referiria a una certa mostra.

Durant l'aprenentatge, es calcularà un Y'_h per a cada X_h i es compararà amb el valor conegut Y_h . Després d'aquesta comparació, es corregiran els pesos de manera que aquests pesos corregits donin una millor concordança entre Y_h i Y'_h . La presentació de totes les parelles (X_h, Y_h) una sola vegada representa una iteració del procediment. Això es repetirà tantes vegades com sigui necessari fins que s'obtinguin una bona concordança de totes les parelles (X_h, Y_h) amb els valors de sortida calculats per la xarxa, Y'_h .

Per anar fent la correcció dels pesos en cadascuna de les iteracions es poden emprar diferents regles, encara que, tal com es farà en aquesta tesi, se sol emprar la *regla delta generalitzada*.

II.4.2.4 Regla delta generalitzada

Aquesta regla proposa que la correcció dels pesos W hauria de ser proporcional a un paràmetre (proporcional a l'error) i al vector d'entrada X . Una vegada corregit el vector de pesos, el senyal de sortida per aquest X hauria de ser més proper al valor correcte (conegut). La regla delta es coneix amb la següent forma:

on η és una constant de proporcionalitat anomenada velocitat d'aprenentatge, que determina la velocitat a la qual es van variant els pesos i δ és la constant de correcció que es busca.

Mitjançant aquest tipus de regla inicialment s'agafen valors aleatoris per als pesos i es calcula a partir d'un vector d'entrada $X (x_1, \dots, x_l)$ les sortides de la capa oculta segons:

on f pot ser la funció sigmoidea o qualsevol altra funció com s'ha indicat anteriorment. Cadascun dels valors o_j seran les entrades a les neurones de les següents capes, calculant-se, novament, altres o_j per aquesta nova capa, i així successivament fins a l'última capa. En aquesta última capa s'obindrà un valor o_j^{ult} , on el superíndex *ult* indica l'última capa, que és el valor de resposta donat per la xarxa. En aquest moment, es calcula l'error entre el valor obtingut o_j^{ult} i el conegut

y_j . Si la funció de transferència emprada és lineal (com sol ser en el cas de la capa de sortida), aquest error ve donat per la següent equació:

Si la funció sigmoidea és la funció de transferència emprada, aquest error és com l'anterior però multiplicat per la derivada de la funció sigmoidea, $o_j^{ult} (1 - o_j^{ult})$ (si s'empra una altra funció diferent a la sigmoidea, hauríem d'emprar la seva derivada per a la correcció de pesos)²⁷.

Calculant l'error per a totes les neurones de l'última capa, es corregeixen tots els pesos de l'última capa, w_{ij}^{ult} :

on es pot observar que per a la correcció dels pesos en aquesta última capa es té en compte el valor de sortida d'aquesta última capa, o_j^{ult} (està inclòs dins de o_j^{ult}), i el valor de sortida de la capa interior, o_i^{ult-1} (que és el valor d'entrada a aquesta capa).

Podem observar que aquesta equació és la fórmula de la regla delta a la qual s'hi ha addicionat un segon terme; en aquest terme apareix la constant α (*momentum*) multiplicada per la correcció dels pesos duta a terme en la iteració anterior (entre parèntesi superíndex *prèvia*); aquest segon terme és emprat per prevenir casos bruscos de variació en la direcció a la qual s'estan efectuant les correccions, podent evitar que el moment es pari en un mínim local.

Consecutivament, es calculen els errors δ_j^l per a cadascuna de les capes ocultes, des de $l=(última - 1)$ fins a $l=1$:

on r indica el número de neurones a la capa $l+1$.

A continuació, es corregeixen tots els pesos w_{ij}^l de la capa l :

Tot aquest procés es repeteix amb una nova parella (X,Y).

La constant de la velocitat d'aprenentatge és molt important, ja que determina la velocitat a la qual canvien els pesos; a valor més gran, major canvi dels pesos per a cada iteració tot i que si aquests pesos canvien de forma massa ràpida, el procediment pot finalitzar en un mínim local o l'error de predicció pot oscil·lar i créixer. Si és massa petit, la velocitat d'aprenentatge de la xarxa pot ser massa lenta i els càlculs es faran molt enutjosos.

No hi ha un valor òptim per aquest paràmetre i dependrà en particular del cas a resoldre, l'arquitectura definida, el número de mostres, etc. De la mateixa manera, tampoc es pot donar un valor òptim per a la constant α , el qual dependrà del valor de la constant d'aprenentatge.

**ESPECTROMETRIA A
L'INFRAROIG PROPER**

III. ESPECTROMETRIA A L'INFRAROIG PROPER (NIR)

III.1 Introducció

La regió de l'infraroig proper o NIR va ser descoberta per William Herschel el 1800¹, però no va ser fins a la dècada dels 50 del segle XX quan s'inicia l'aplicació d'aquesta tècnica, amb el desenvolupament de mètodes analítics per reflectància per a la determinació de la humitat, proteïnes i grasses en productes agrícoles². A partir d'aquell moment, el NIR va començar a ser acceptat com a tècnica analítica gràcies a l'escassa o nul·la preparació prèvia de la mostra per dur a terme l'anàlisi, a la vegada que es mostrava com una tècnica ràpida, sensible i fiable per a l'anàlisi de productes orgànics. En aquests últims anys, l'espectrometria NIR ha experimentat una important expansió en camps industrials molt diversos, majoritàriament dins el camp alimentari^{3,4} però també en altres camps com el tèxtil o farmacèutic⁵.

Els avenços en la instrumentació emprada⁶ i la utilització de mètodes quimiomètrics per al tractament de senyals complexes, han fet que l'espectrometria NIR sigui cada vegada més emprada com a tècnica analítica. Diversos textos⁷ i revisions⁸ permeten l'aproximació a l'espectrometria NIR des del punt de vista analític.

Un espectre NIR és el resultat de l'absorció de radiació per part de les molècules orgàniques a la regió espectral de 780 a 2500 nm (12820-4000 cm^{-1}) segons la definició de la *American Society for Testing and Materials*, ASTM⁹. Les bandes d'absorció en aquesta regió espectral són degudes principalment a sobretons i bandes de combinació de vibracions fonamentals que tenen lloc a l'infraroig mig o MIR (4000-400 cm^{-1}). A la bibliografia poden trobar-se extenses recopilacions de l'assignació de bandes a diferents grups funcionals¹⁰,

¹ W. Herschel, Philos. Trans. R. Soc. London, 90(XIII), 255,1800.

² G. S. Birth, Agricul. Mark., 2, 2, 1957.

³ B. G. Osborne y T. Fearn, "Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis", Longman Scientific&Technical, Harlow, Essex, UK, 1986.

⁴ P. Williams y K. H. Norris, "Near Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries", American Association of Cereal Chemist, St. Paul, Minnesota, 1987.

⁵ J. Workman Jr., J. Near Infrared Spectroscopy, 1, 221, 1993.

⁶ W. Fred McClure, Anal. Chem., 66(1), 43A, 1994.

⁷ E. W. Ciurczak, "Handbook of Near-Infrared Analysis", Practical Spectroscopy Series Vol.13, Ed. D.A. Burns y E. W. Ciurczak, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.

⁸ M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. Maspocho y C. de la Pezuela, Analyst, 123, 135R, 1998.

⁹ American Society for Testing and Materials (ASTM), designación E 1655-97, Standard Practices for Infrared, Multivariate, Quantitative Analysis, bajo la jurisdicción del comité E-13 sobre espectroscopia molecular y responsabilidad directa del subcomité E13.11, 1997.

¹⁰ R. F. Goddu, "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation", Ed. Reilly Ch. N, Interscience, New York, 1960.

tot i que cal considerar que l'espectre NIR és complex i tant la intensitat com la posició de les bandes estan afectades per molt diversos factors.

Els principis bàsics de l'absorció de radiació a l'infraroig proper (NIR) estan àmpliament descrits a diferents publicacions¹¹. Des del punt de vista pràctic, és important destacar que la majoria de bandes observades a l'espectre NIR són sobretons i bandes de combinació d'enllaços d'hidrogen (C-H, N-H, O-H y S-H). La petita massa de l'àtom d'hidrogen i la gran constant de força dels seus enllaços són els responsables que les seves vibracions tinguin altes freqüències, provocant que els primers sobretons apareguin a la regió NIR. Per tant, les bandes d'absorció a la regió del NIR són de baixa intensitat, ja que aquesta decreix immediatament quan s'incrementa l'ordre del sobreto; en presentar-se també aquests sobretons i bandes de combinació en mostres sòlides, la tècnica NIR presenta com a gran avantatge analitzar substàncies directament en forma sòlida sense necessitat de dur a terme una preparació prèvia de la mostra.

La dependència del senyal NIR de la composició química i característiques físiques de la mostra donen lloc a un espectre complex format per múltiples bandes i superposicions de bandes. El desenvolupament de procediments matemàtics per al tractament de senyals complexos ha permès no únicament la identificació dels compostos, sinó la caracterització global de les mostres i la determinació de paràmetres químics i no químics amb precisió comparable a la de tècniques convencionals.

III.2 Instrumentació NIR

Tots els instruments NIR estan basats en la mesura de l'atenuació de la radiació emergent, sigui per transmissió o sigui per reflexió. Els seus components bàsics són: font de radiació, sistema de discriminació de longituds d'ona, dispositiu per ubicar la mostra i detector. A les darreres dècades, l'estructura bàsica dels instruments no ha canviat significativament, però sí que s'han produït avenços significatius en el desenvolupament de nous mètodes per establir la temperatura, subministrar energia de manera més estable, etc. La disminució del nivell de soroll ha contribuït a la millora de la sensibilitat i l'exactitud de la tècnica.

III.2.1 Font de radiació

¹¹ B. G. Osborne y T. Fearn, "Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis", Longman Scientific&Technical, Harlow, Essex, UK, 1986.

La font de radiació més comú en NIR per a tot tipus d'instruments és la llàntia halogen de quars amb filament de wolfram. Aquesta llàntia té potència suficient i estabilitat a la regió espectral 360-3000 nm.

A les mesures per reflectància difosa, la llum difusament reflectida surt de la superfície reflectint en totes les direccions i, en general, altament atenuada. En mesures per transmissió, el feix de llum ha de ser capaç de travessar la mostra. Per tant, en tots els casos, la mostra ha de ser intensament il·luminada i la llum recollida amb un angle sòlid gran per aconseguir una relació senyal/soroll adequada.

III.2.2 Sistema per discriminar longituds d'ona

Per tal d'aconseguir una elevada sensibilitat i minimitzar desviacions de la llei de Beer cal disposar d'un sistema adequat de discriminació de longituds d'ona de la radiació emesa per la llàntia. La situació és òptima quan es té una amplada de banda de radiació petita respecte de la banda d'absorció que es mesura.

Existeixen cinc tècniques per dur a terme la selecció de longituds d'ona, basades en l'ús de: filtres, xarxes de difracció, fotodiodes selectius de diodes en línia (PDA), interferòmetres i filtres/sistemes opto-acústics (AOTF). El primer instrument desenvolupat per mesurar llum reflectida emprava filtres per definir l'amplada de banda¹²; actualment, s'empen filtres d'interferència d'una amplada de banda de 2-5 nm en instruments de control de processos, on un petit nombre de longituds d'ona és suficient. El fet de cobrir un nombre molt limitat de longituds d'ona és un dels principals inconvenients ja que provoca limitacions en la seva aplicació.

A nivell de laboratoris, s'empen, bàsicament, dos tecnologies d'espectre complet: xarxes de dispersió i interferòmetres. Paràmetres importants com la sensibilitat, la rapidesa de lectura, el soroll de fons, la intensitat de la radiació que arriba a la mostra, l'amplitud de l'espectre de longituds d'ona o la seva exactitud, varien en funció de la tecnologia emprada i dels diferents models i marques.

Els instruments dispersius són els més habituals per generar el feix monocromàtic. Les xarxes de difracció hologràfiques han substituït les antigues xarxes que estaven gravades mecànicament ja que tenen més eficàcia i menys defectes. L'estabilitat de les longituds d'ona s'assegura mitjançant l'ús d'estàndards interns. Aquest sistema presenta com inconvenient el desgast mecànic del mecanisme, que pot comportar errades en la precisió i exactitud de les mesures efectuades.

¹² A.H. Taylor, J.Opt.Soc.Am., 4, 9, 1919.

A la darrera dècada, la utilització d'instruments basats en interferòmetres ha estat proposada com una alternativa als espectrofotòmetres dispersius tradicionals. Aquests instruments són coneguts com FT-NIR degut a la utilització de la transformada de Fourier (FT). Els principals avantatges que ofereixen els instruments FT-NIR són una elevada reproduïbilitat a l'escala de freqüències (gràcies a l'ús d'un làser de referència), menor sensibilitat als canvis mecànics i una considerable reducció dels costos del hardware. El seu principal inconvenient és una relació senyal/soroll més petita.

Darrerament, també s'han desenvolupat altres sistemes per a la selecció de les longituds d'ona. Els PDA (fotodiodes selectius de díodes en línia) poden ser la solució ideal en processos de control ja que pot obtenir-se l'espectre complet amb un dispositiu robust i sense parts mòbils.

Per altra banda, s'han desenvolupat els AOTF (interferòmetres i filtres/sistemes opto-acústics), basats en l'ús d'un cristall birrefractant de diòxid de tellur. Aquests dispositius no presenten parts mòbils però tenen l'inconvenient que només poden emprar un sol ample de banda i tenen un camp de visió molt estret (poc útil quan la informació òptica és dèbil); a més, no es disposa de dades que permetin conèixer la variabilitat entre cristalls de diferents sistemes o la transferència de calibratges.

III.2.3. Dispositiu per ubicar la mostra

A la regió NIR, es poden realitzar mesures per reflectància, transmitància i, inclús, per una combinació de les dues, transflectància. Com es veurà més endavant (apartat III.3 i III.4), la diferència bàsica entre les mesures per reflectància i transmitància és la posició de la mostra respecte de la font d'emissió i del detector.

Els instruments NIR més usuals són de mostreig intercanviable (modular), que permeten opcions extremadament diferents per acollir tot tipus de mostres i, per tant, realitzar diferents tipus de mesures i analitzar mostres de característiques físiques molt diverses.

En mesures per reflectància difosa se sol emprar un mòdul de cubeta rotatòria (*spinning*) o un mòdul de fibra òptica. El mòdul de cubeta rotatòria es col·loca en un compartiment de l'instrument i permet registrar l'espectre mentre la cubeta rotatòria està girant i després d'un nombre predeterminat de registres s'obté l'espectre mig. Amb aquest sistema es redueixen els efectes de les possibles heterogeneïtats de la mostra que estem mesurant.

Mentre aquest mòdul pertany a l'espectrofotometria convencional (visible, IR, etc.) on la mostra es col·loca en un compartiment especialment dissenyat per ella a l'interior de l'instrument, la sonda de fibra òptica permet registrar l'espectre de la mostra prescindint del compartiment de mostra a l'interior de l'instrument. El principi de funcionament de la fibra òptica es basa en la transferència de la radiació des de l'espectrofotòmetre a la mostra via fibra òptica, i el retorn de la radiació per la mateixa fibra òptica després de l'absorció de radiació per part de la mostra. Les fibres òptiques són, normalment, de quars¹³. L'avantatge de la fibra òptica és la possibilitat de separar la localització de l'espectrofotòmetre de la mostra i així poder fer les mesures directament al recipient on està ubicada la mostra.

Cal dir que en aquesta tesi s'han obtingut millors resultats amb el mòdul de cubeta rotatòria degut a que el senyal de l'analit era molt feble i el mòdul de cubeta rotatòria ens proporcionava una millor relació senyal/soroll.

Pel que fa a les mesures per transmissió amb líquids se solen fer amb una cubeta, de manera molt semblant a com es fan al visible; a l'igual que a la regió del visible, també es poden emprar cubetes de camí òptic diferent en funció de l'absorció de l'analit.

III.2.4. Detector

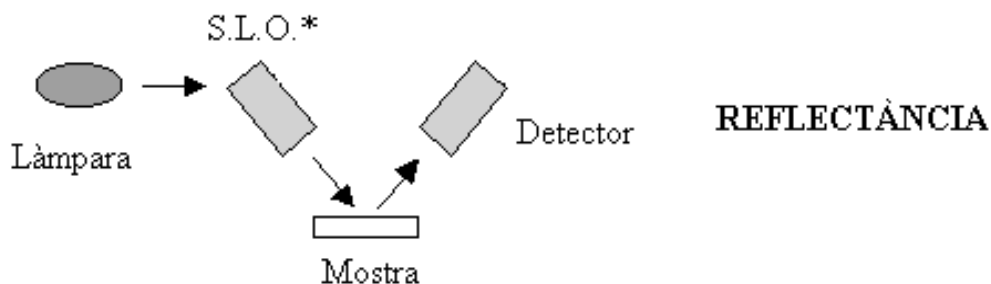
Per a mesures de reflectància difosa, el detector més emprat en espectrofotometria NIR és el de sulfur de plom, dispositiu semiconductor amb sensibilitat adequada de 900 a 2600 nm a temperatura ambient, amb la possibilitat d'ampliar l'interval de treball baixant la temperatura. Per fer mesures per transmissió, s'empra un detector d'arseniur d'indi i gal·li (InGaAs), operatiu de 600 a 1900 nm, que es col·loca directament sota la mostra per maximitzar la quantitat de llum recollida. L'exposició a la llum visible degrada l'estabilitat i nivell de soroll d'aquests detectors, pel qual s'han de protegir d'aquesta radiació per aconseguir respostes òptimes.

III.3 Mesures per reflectància a l'espectrometria NIR

En espectrometria per reflectància, s'estudia la radiació reflectida per la superfície d'una mostra que ha estat prèviament il·luminada; la radiació reflectida consta d'una component especular i d'una altra difosa. La reflectància especular, descrita per les lleis de Fresnel ens aporta nul·la informació sobre la composició de la mostra; això fa que la seva contribució al senyal final es minimitzi jugant amb la posició del detector respecte de la mostra, tal com es pot veure a la **Figura 3.1**.

¹³ P. Herbrechtsmeier, Chem. Ing. Tech., 59, 637, 1987.

La radiació reflectida difusament conté la informació química desitjada i és la base de les mesures d'aquesta tècnica. La reflectància difosa té lloc en totes les direccions de la superfície com a conseqüència dels processos d'absorció i dispersió i predomina quan els materials de la superfície reflectant són dèbilment absorbents a la longitud d'ona incident i la penetració és gran en relació a la longitud d'ona.



La reflectància difosa es descriu per la teoria de Kubelka-Munk¹⁴, l'equació de la qual fou establerta per a una capa infinitament gruixuda d'una mostra opaca, quan l'absorció és dèbil i s'ignoren els efectes de dispersió anòmal, obtenint:

on $f(R_{\bar{n}})$ és la funció de Kubelka-Munk, $R_{\bar{n}}$ es la reflectància absoluta de la mostra (fracció de radiació incident que és reflectida) i k i s els coeficients d'absorció i dispersió, respectivament. Aquests coeficients descriuen l'atenuació de la llum que passa a través de la mostra. Com pot observar-se, la reflectància difosa és funció de la relació de dues constants, k i s , i no dels seus valors absoluts.

L'equació de Kubelka-Munk requereix mesurar la reflectància absoluta, que només pot realitzar-se emprant una esfera integradora i fent la mesura amb molta cura. A la pràctica, enlloc d'emprar la reflectància absoluta s'empra la reflectància relativa (R) que és la relació entre la intensitat de llum reflectida per la mostra i la d'un estàndard.

L'estàndard és un material estable, amb una reflectància absoluta elevada i relativament constant a la regió NIR, tal com el tefló, sulfat de bari, òxid de magnesi o plaques ceràmiques d'òxids de terres rares.

En anàlisi quantitativu, l'equació (3.1) pot re-escrivir-se en funció de la concentració de l'analít absorbent (c) i de la reflectància relativa (R), obtenint:

on a és la absortivitat.

Tot i això, s'accepta que l'equació de Kubelka-Munk, com la llei de Beer, és una equació límit que només pot aplicar-se a bandes dèbilment absorbents (o quan el producte de l'absortivitat per la concentració és baix) en una matriu no absorbent a les mateixes longituds d'ona que l'analít; aquestes dues premisses difícilment es

¹⁴ P. Kubelka y F. Munk, Z. Tech. Physik, 12, 593, 1931.

compleixen en NIR, el que habitualment dóna lloc a desviacions de la llei de Kubelka-Munk. Des del punt de vista pràctic, l'alternativa més emprada és l'aplicació d'una relació empírica entre la concentració i la reflectància relativa, anàloga a la llei de Beer.

Per a radiació monocromàtica el $\log R_{\text{estàndard}}$ és constant i l'equació pot escriure's com:

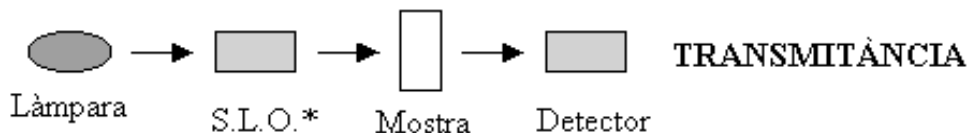
on A és l'absorbància aparent (habitualment denominada absorbància) i a' una constant de proporcionalitat. Aquesta expressió, que no té la base teòrica de Kubelka-Munk, proporciona resultats molt satisfactoris a les condicions en què es donen moltes de les aplicacions pràctiques de l'espectrofotometria de reflectància difosa.

La baixa absortivitat molar de les bandes d'absorció a la regió del NIR, amb valors entre 0.01 y $2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, es una limitació des del punt de vista de la sensibilitat de la tècnica, però permet treballar en mode reflectància amb el conseqüent avantatge que es pot registrar l'espectre de mostres sòlides.

III.4 Mesures per transmitància i transflectància a l'espectrometria NIR

L'absorció de la radiació NIR segueix la llei de Beer i, com a tal, poden emprar-se les mesures per transmissió per dur a terme mesures quantitatives. Per tant, pot definir-se com:

on I_0 és la intensitat de la radiació incident i I és la intensitat de la radiació detectada després de passar el feix de llum per la mostra. Aquesta metodologia és anàloga als espectrofotòmetres convencionals, i el senyal pot ser presentat directament com absorbància (A). A la **Figura 3.2**, es pot observar la posició de la mostra respecte de la font d'emissió i el detector, disposició molt semblant a la d'un espectrofotòmetre UV-Visible.

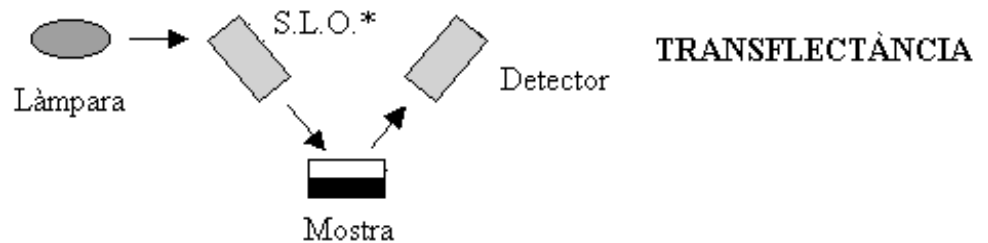


Malgrat això, es poden produir desviacions del compliment de la llei per causes com canvis als enllaços per ponts d'hidrogen, complexació, etc ... de la mateixa manera que es produeixen a la regió del visible o del MIR. Quan s'analitzen mostres sòlides per transmissió, no pot assumir-se que qualsevol sistema pugui seguir la llei de Beer, ja que per efecte de la dispersió part de la radiació pateix reflectància difosa, i en aquest cas $\log 1/T_{\text{no}}$ representa l'atenuació de la radiació per absorció. De tota manera, la instrumentació emprada en aquest tipus de mesura

està dissenyada per minimitzar els efectes de dispersió de la radiació i, per tant, el senyal analític depèn, fonamentalment, de l'absorbància de la mostra, sent la component difosa de l'espectre poc significativa, inclús en ocasions menyspreable.

Una variació de les mesures per transmitància són les mesures per transflectància, el disseny instrumental de les quals es pot veure a la **Figura 3.3**.

En aquest cas, la mesura de la transmitància es fa després que la radiació hagi travessat la mostra per dues vegades,



la segona després que un reflector col·locat al costat de la mostra provoqui que el feix de llum passi una segona vegada a través de la mostra abans no arriba al detector.

III.5 Avantatges i inconvenients de l'espectrometria NIR

Els principals avantatges de la tècnica NIR són:

- _ Tècnica no destructiva i no invasiva.
- Mínima o nul·la preparació de la mostra. La possibilitat de fer mesures en estat sòlid permet minimitzar la manipulació prèvia de la mostra per part de l'analista i inclús eliminar-la si es treballa amb el mòdul de mesura apropiat.
- Rapidesa de mesura i obtenció de resultats. El mínim pretractament necessari així com la utilització d'un calibratge prèviament establert permeten analitzar mostres en pocs minuts i, per tant, realitzar un elevat nombre d'anàlisis en un breu espai de temps; això permet prendre decisions ràpidament i, per tant, és un aspecte molt important dins del control de qualitat.
- Baix cost d'anàlisi. L'absència de reactius i materials per a la preparació de mostres fa que els costos d'aplicació de la tècnica siguin mínims. Per altra banda, en ser un anàlisi de gran rapidesa i que, en certes ocasions, pot ser

automatitzat, produeix un augment de la capacitat analítica del laboratori. Aquestes raons fan que la inversió inicial sigui ràpidament amortitzada.

- Determinació de diversos analits a la mateixa mostra sense haver de seguir una metòdica d'anàlisi diferent per a cadascun d'ells.
- Possibilitat de determinar paràmetres no químics (físics) en una mostra ja que els espectres NIR, com es veurà posteriorment, estan afectats per alguns paràmetres físics que no tenen necessàriament que estar relacionats amb la concentració dels analits a la mostra.
- La resistència dels materials emprats i l'absència d'elements mòbils al sistema de detecció fan que sigui una tècnica idònia per a processos de control en planta. Aquesta aplicació es veu afavorida per la gran tendència a la miniaturització i compactació que està patint aquesta instrumentació.
- La introducció de la sonda de fibra òptica com element transmissor del senyal proporciona a la tècnica un sensor remot resistent i dur, apte per al control de producció *in-line*, *on-line* i *at-line*.
- L'exactitud de la tècnica NIR és comparable en molts camps a la d'altres tècniques analítiques, i generalment la precisió és millor degut al quasi bé nul tractament de la mostra.

Tot i aquests avantatges, com qualsevol tècnica d'anàlisi també presenta inconvenients:

_ Degut a la complexitat de l'espectre NIR, és necessari aplicar tècniques quimiomètriques que permetin modelar les dades i així poder determinar les mostres problema.

- És imprescindible fer un calibratge previ o disposar d'una biblioteca d'espectres per poder obtenir resultats ja que no existeix cap llei matemàtica que descriu la interacció de la radiació amb un medi dispersant que conté una distribució heterogènia d'espècies absorbents.
- Una altra conseqüència empírica de l'anàlisi per espectrofotometria NIR és la impossibilitat d'analitzar tipus de mostra que presentin una variabilitat (física o química) no contemplada al calibratge; això fa que calgui emprar diferents calibratges per determinar el mateix analit en diferents matrius.

- El procediment de construcció del model de calibratge és complicat ja que cal disposar de mostres que ens permetin ampliar l'interval de concentració de mostres problema (que habitualment presenten un interval de concentracions massa estret). A més, en cas que es preparin mostres al laboratori, aquestes han de presentar característiques físiques i químiques semblants a les mostres reals.
- La dependència de la tècnica NIR d'un anàlisi a través d'una segona tècnica; per poder modelar el sistema i obtenir resultats fiables, cal que el conjunt de mostres de calibratge i d'entrenament (validació) siguin prèviament analitzades per un mètode de referència.
- Tècnica poc sensible, sobretot en mesures per reflectància difosa, que en general impossibilita l'anàlisi de components minoritaris.
- Dificultat per dur a terme transferències de calibratges entre instruments, ja que petites diferències entre els aparells donen lloc a errors elevats en els resultats obtinguts. Això pot fer que sigui necessari preparar un calibratge diferent en cada instrument, amb la important pèrdua de temps que això suposa.
- Elevat cost d'adquisició de l'espectròmetre NIR.

III.6 Paràmetres que afecten l'espectre NIR

L'espectre NIR depèn de les característiques físiques i químiques de la mostra i, a més, del tractament previ que se li hagi fet a la mostra abans de registrar l'espectre. Aquests factors han de ser tinguts en compte en emprar aquesta tècnica, ja que els efectes sobre l'espectre d'alguns d'ells poden ser minimitzats o, inclús, eliminats.

Els principals factors que afecten l'espectre són:

- temperatura: aquest paràmetre ha de ser especialment controlat en mesures de líquids, encara que per a l'anàlisi de sòlids també ha de ser tinguda en compte sobretot quan la mostra presenta bandes d'aigua, ja que aquestes són molt sensibles a la variació de temperatura. A efectes pràctics, una diferència de pocs

graus centígrads, pot provocar substancials canvis a l'espectre¹⁵, pel qual és aconsellable tenir l'instrument en una habitació a temperatura controlada.

- referència: en mesures de reflectància difosa la referència és relativa a un estàndard i, per tant, només podran comparar-se espectres registrats amb un mateix estàndard. De la mateixa manera ocorre per a mesures de líquids, on només podran comparar-se espectres de mostres que s'hagin registrat amb un mateix dissolvent com a referència.
- humitat i dissolvents residuals: en mostres sòlides, la humitat absorbida per la mostra, aigua d'hidratació i la presència de dissolvents residuals no degudament eliminats poden contribuir a l'espectre. El primer d'aquests efectes es pot minimitzar manipulant mínimament la mostra i mantenint l'instrument en una habitació d'humitat controlada.
- grandària de partícula: en mesures per reflectància, la penetració de la radiació ha estat estimada entre 0 i 5 mm depenent del tipus de mostra; a la pràctica, s'aconsella treballar amb mostres d'un gruix mínim de 1 cm¹⁶ per obtenir espectres reproduïbles.
- propietats físiques de la mostra: en mostres sòlides, propietats físiques tant de la superfície com del conjunt de la mostra poden ser les responsables de la major variació espectral entre mostres. El grau de compactació, granulat o brillantor de la superfície poden causar diferències espectrals significatives que poden provocar distorsions espectrals.

La dispersió, que depèn de manera important de les característiques físiques de la mostra, té un efecte multiplicatiu sobre l'absorció de llum per part de la mostra, que s'afegeix a altres efectes additius com desplaçaments de línia base o absorcions químiques; per reduir o eliminar l'efecte de la dispersió, els espectres poden ser tractats matemàticament abans d'establir el model¹⁷.

- polimorfisme: variacions a l'estructura cristal·lina d'una mostra influeixen en el seu espectre i, per tant, polimorfs i sòlids amorfs presenten espectres NIR diferenciats. Si coexisteixen diferents polimorfs, hem d'assegurar-nos que la distribució de polimorfs és sempre la mateixa o bé que el model establert és capaç de discriminar-los.
- heterogeneïtat de la mostra: en mostres que no són completament homogènies, ha de registrar-se l'espectre d'una quantitat important de mostra o registrar l'espectre

¹⁵ S. R. Delwiche, K. H. Norris y R. E. Pitt, Appl. Spectrosc., 46, 782, 1992.

¹⁶ W. L. Yoon, R. D. Jee y A. C. Moffat, Analyst, 123, 1029, 1998.

¹⁷ M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. MasPOCH y C. de la Pezuela, Appl. Spectrosc., 51(2), 240, 1997.

de vàries aliquotes de la mateixa mostra. De tota manera, encara que es tracti de mostres homogènies, el soroll de fons de l'aparell i les petites variacions del producte, com el seu contingut en aigua, grandària de partícula, etc. fan que dos espectres d'un mateix producte tinguin freqüentment petites variacions.

- presentació de la mostra: s'ha establert que l'empaquetament de la mostra sòlida per fer la seva mesura és una font de variació que pot causar canvis espectrals¹⁸. Els mètodes habituals de preparació de la mostra previ a la mesura són l'ompliment del recipient, la compactació de la mostra i donar una sèrie de copets a la mostra (acció que en anglès es coneix amb el nom de *tapping*). S'aconsella¹⁹ no fer *tapping* abans de registrar l'espectre de la mostra per no produir estratificacions segons les característiques físiques.

III.7 Utilització de l'espectrometria NIR al control de qualitat

De tots els punts que han estat tractats en aquesta introducció referents a l'espectrometria NIR, incloent avantatges i inconvenients, es poden extreure les conclusions bàsiques per dir les raons per les quals aquesta tècnica ha esdevingut àmpliament emprada dins del camp del control de qualitat.

Qualsevol tècnica que s'empri en control de qualitat ha de permetre, bàsicament, que l'espectre es pugui registrar en un curt espai de temps, que el tractament previ de la mostra sigui pràcticament nul i que el resultat s'obtingui en un curt espai de temps; aquests tres punts són completament assolits amb la tècnica NIR ja que l'espectre de la mostra es pot registrar en molt poc temps (el temps necessari per enregistrar els espectres de les mostres emprades en aquesta memòria ha estat de 30 segons), el tractament previ de la mostra és pràcticament nul (no ha calgut fer cap pre-tractament de les mostres emprades en aquesta memòria abans d'enregistrar el seu espectre) i els resultats s'obtenen de manera immediata (en aquesta tesi, el resultat de la quantificació d'una mostra es podia obtenir dos minuts després d'haver enregistrarat l'espectre).

Òbviament, la tècnica té alguns inconvenients que ja s'han destacat anteriorment i que per superar-los cal un temps previ que, a vegades, pot ser de mesos; aquest és el cas de la construcció del model de calibratge on hi ha casos que han calgut mesos per poder obtenir resultats exactes i reproduïbles. Per això, cal preparar una matriu de calibratge que tingui totes les fonts de variabilitat que ens puguem trobar posteriorment (interval de concentracions de treball, mostres de diferent grandària de partícula, mostres amb diferent grau d'humitat, etc.) i que ens

¹⁸ H. L. Mark y D. Tunnel, Anal. Chem., 57, 1449, 1985.

¹⁹ B. R. Buchanan, E. W. Ciurczac, A. Q. Grunke y D. E. Honigs, Spectroscopy, 3, 54, 1988.

evitin haver de refer un calibratge. Per poder superar aquest inconvenient, cal analitzar, periòdicament, mostres per un mètode de referència absolut i determinar-les amb el nostre model de calibratge per assegurar que aquest és tan vàlid com el primer dia.

Especialment atent cal estar en que s'ha tingut en compte totes les interferències que poden provocar errades en les nostres quantificacions així com estar atents a noves interferències que puguin aparèixer en el futur. Per això, és molt important tenir mostres a la matriu de calibratge que hagin sortit del propi procés productiu. També cal estar molt alerta en la transferència de calibratges entre aparells, com s'ha comentat anteriorment, ja que petites diferències entre instruments faran que mostres que es determinaven correctament amb un aparell es determinin incorrectament en un altre instrument NIR emprant exactament la mateixa matriu de calibratge.

OBJECTIUS

OBJECTIUS

L'objectiu d'aquesta tesi és la determinació de diversos paràmetres claus durant el procés de fabricació de les fibres acríliques, des de l'inici del procés amb els diferents components en solució fins als darrers additius que s'afegeixen a la fi del procés productiu.

Els paràmetres que s'intentaran determinar són:

- components del bany de fibra acrílica previs a la formació dels filaments.
- seguiment de la reacció de polimerització.
- gruix dels filaments de fibra acrílica.
- determinació del grau d'humitat a la fibra acrílica acabada.
- determinació dels diferents olis d'acabat que s'afegeixen a la fi del procés productiu per millorar les propietats de la fibra acrílica.
- classificació dels diferents olis d'acabat.

Aquestes determinacions s'intentaran dur a terme per espectrometria NIR i amb l'ajut de tècniques de calibratge multivariable.

En cas d'aparició de fenòmens de dispersió de la radiació, típic de l'espectrometria NIR, caldran aplicar-se pretractaments matemàtics de les dades per eliminar o minimitzar aquesta interferència.

Totes les mesures s'intentaran fer directament al damunt de la mostra per tal d'aconseguir mètodes d'anàlisi ràpides, característica fonamental per als mètodes de control de qualitat en la indústria.

Les mostres amb les quals treballarem són de diferents característiques fisicoquímiques: densitat lineal, color, tipus d'oli d'acabat, grau d'humitat, etc. Totes aquestes característiques s'intentaran tenir en compte per tal d'aconseguir models que siguin el més representatiu possible del conjunt de mostres. A més, la baixa selectivitat i sensibilitat de la tècnica NIR, unida a la presència d'olis d'acabat de composició molt semblant i a baixa concentració farà que haguem d'estar especialment atents al control de totes les fonts de variabilitat per evitar que fonts de variabilitat no contemplades al calibratge ens donin resultats erronis per a les mostres de predicció.

METODOLOGIA i RESULTATS

IV. METODOLOGIA I RESULTATS

Al llarg de tot aquest apartat, es descriuran les diverses metodiques d'anàlisi que s'han dissenyat per poder controlar els diversos punts d'interès analític i/o industrial existents al llarg del procés de fabricació de la fibra acrílica; aquests estudis s'aniran presentant amb idèntic ordre a com es donen al llarg del procés de fabricació de la fibra acrílica.

Tal com s'ha pogut veure a la **Figura 1.2**, el primer paràmetre que es podia haver seguit és la reacció de polimerització; òbviament, per tal de fer aquest seguiment calia fer mesures in-line, o, com a mínim, mesures on-line; aquest tipus de mesura no es van poder fer en aquesta tesi ja que la indústria d'on es van prendre les mostres no disposava d'un espectrofotòmetre NIR i a nosaltres tampoc ens era possible portar l'equip a peu de procés productiu.

El primer procés del qual sí que es va fer un seguiment és la quantificació dels components majoritaris presents en el bany de fibra acrílica previ a la formació dels filaments de copolímer. En aquest treball, prenia especial importància la correcta determinació del copolímer i del tiocianat sòdic ja que depenent de la proporció d'aquests dos components obtindríem una fibra d'unes o altres característiques.

Un altre dels paràmetres més crítics durant el procés de fabricació de la fibra acrílica és el control de la correcta adició de l'oli d'acabat damunt de la fibra acrílica. Aquests olis d'acabat són essencials per poder donar a la fibra les propietats finals desitjades, aspecte molt important des del punt de vista de màrqueting (suavitat, resistència a la inflamabilitat, eliminació d'electricitat estàtica, etc.). Inicialment, es va fer un estudi per poder comprovar la correcta quantificació d'un oli d'acabat al damunt d'un mateix substrat, però posteriorment aquest estudi es va ampliar intentant, en primer lloc, poder classificar els diversos olis d'acabat (ja que depenent de l'aplicació final de la fibra, se n'addiciona un o un altre) i posteriorment poder determinar aquest oli d'acabat a partir del model de calibratge corresponent a aquest oli.

Per últim, també s'exposa un mètode per a la determinació de la humitat present a la fibra, una vegada aquesta ja ha estat fabricada i està a punt de ser embalada. La quantificació de l'aigua també és important ja que depenent de la concentració d'aquesta la fibra té unes o altres característiques.

Per altra part, un dels treballs experimentals d'aquesta tesi ens ofereix la possibilitat de comprovar la potencialitat de les tècniques quimiomètriques per resoldre problemes de manca de linealitat. Tot i que la densitat lineal (gruix dels filaments de fibra acrílica) no és un paràmetre d'interès analític durant el control del

procés de fabricació de la fibra acrílica ja que aquesta mesura pot resultar molt precisa mitjançant una simple pesada, sí que és un excel·lent exemple per tal de veure com es poden corregir no linealitats.

A fi i efecte d'evitar repetir en cadascun dels treballs que es descriuran a continuació quin ha estat l'instrumental i *software* emprats, aquests es descriuran tot seguit; l'únic que es detallarà en cadascun dels treballs, és el mòdul emprat per mesurar la mostra ja que en treballar-se amb mostres en estat líquid o sòlid, hem emprat mòduls de mesura diferents.

L'equip experimental emprat a tots els treballs d'aquesta memòria, ha consistit en un espectrofotòmetre NIR, model NIRSystems 6500 acoblat al *software* NSAS (Near-Infrared Spectral Analysis Software) v. 3.50, també de NIRSystems, el qual permet l'enregistrament de l'espectre de la mostra i el processament matemàtic del mateix (espectre mig, obtenció de derivades, ...). L'espectre s'obté després de fer la mitja de 32 scans a l'interval de longituds d'ona 1100-2500 nm en un interval de 2 nm; abans de registrar l'espectre de la mostra cal fer un blanc amb una placa de porcellana.

IV.1 Determinació dels components al bany de fibra acrílica

Per tal que el copolímer sintètic d'adició acrílonitril:acetat de vinil 90:10 (p:p) sigui manejable cal seguir dues etapes bàsiques: a la primera, la pasta de copolímer es barreja amb tiocianat sòdic al 55% per obtenir una dispersió aquosa del copolímer anomenada *Repulper*. En aquesta primera fase, no s'aconsegueix dissoldre el copolímer i únicament es produeix un inflament d'aquest; el *Repulper* conté, aproximadament, un 27% de copolímer i un 22% de NaSCN.

A la segona etapa, s'afegeix més solució de NaSCN al 55% i s'escalfa lleugerament. Amb l'adició de més tiocianat sòdic (solució on el copolímer és soluble) i amb l'ajut de la temperatura, s'aconsegueix una perfecta dissolució del copolímer obtenint-se una solució anomenada *Dope*.

Tal com ve àmpliament recollit a la bibliografia, l'espectre de dispersions aquoses (mostres de la fase *Repulper*) presenta importants desplaçaments de línia base a conseqüència de la dispersió de la radiació; amb l'objectiu d'eliminar o minimitzar aquest desplaçament, tradicionalment s'han aplicat diversos

pretractaments matemàtics, d'entre els quals els més destacats són els tractaments de 2^a derivada¹.

Tot i que aquesta tècnica ha estat emprada en aquest estudi, també s'ha emprat el tractament SNV (Standard Normal Variate)², que s'ha descrit i pensat per corregir l'efecte de la dispersió quan es treballa amb mostres sòlides per reflectància; tot i no emprar-se mostres sòlides en aquest treball, també s'ha volgut provar la capacitat d'aquest pretractament espectral per resoldre problemes de desviació de línia base.

Un dels principals avantatges de la tècnica NIR és la possibilitat de determinar paràmetres físics^{3,4} i, inclús com es tractarà de fer en aquest treball, determinar compostos que no absorbeixen directament a la regió NIR. Així, s'intentarà fer la determinació de NaSCN a través de la influència d'aquest en la posició de les bandes d'absorció de l'aigua; això es deu a que l'electròlit (NaSCN) s'interposa entre les molècules d'aigua impeding que aquestes formin ponts d'hidrogen i, per tant, l'enllaç O-H és més fort i les bandes d'absorció apareixen a longituds d'ona inferiors a les que apareixen les bandes d'absorció de l'aigua pura⁵; d'entre els diversos estudis que s'han fet en aquest camp, cal destacar la determinació de NaCl⁶, NaOH⁷, salinitat de l'aigua marina⁸ o determinació simultània de diversos electròlits en solució aquosa⁹.

En aquest primer treball, s'intenta determinar els components d'una solució típica del bany de fibra acrílica (copolímer i tiocianat sòdic) enregistrant els espectres NIR per transflectància amb fibra òptica emprant una placa de porcellana com superfície reflectora. Com a tècnica quimiomètrica per a la construcció dels models hem emprat la regressió parcial en mínims quadrats (PLS), tant per a la determinació d'un únic component (PLS1) com per a la determinació simultània dels dos components amb un únic model de calibratge (PLS2).

Un dels inconvenients d'aquest estudi ha estat obtenir mostres que ens cobrissin tot l'interval de concentracions; cal recordar que durant el procés de

¹ Hildrum, K.I.; Isaksson, T.; Naes, T.; Tandberg, A. *Near Infra-red Spectroscopy*; Ellis Horwood: Chichester, **1992**. Davies, A.M.C. *NIR News*, **1993**, 4(4), 10-11.

² Dhanoa, M.S.; Lister, S.J.; Barnes, R.J. *Appl. Spectrosc.* **1995**, 49, 765-772. Dhanoa, M.S.; Lister, S.J.; Sanderson, R.; Barnes, R.J. *J. Near Infrared Spectrosc.* **1994**, 2, 43-47.

³ Bull, C.R. *Analyst*, **1991**, 116, 781.

⁴ Blanco, M.; Coello, J.; Iturriaga, H.; MasPOCH, S.; de la Pezuela, C. *Appl. Spectrosc.* **1997**, 51, 240.

⁵ Buijs, K.; Choppin, G.R. *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 2035-2042.

⁶ Lin, J.; Brown, Ch.W. *Appl. Spectrosc.* **1989**, 46(12), 1809-1815.

⁷ Phelan, M.K.; Barlow, C.H.; Kelly, J.J.; Jinguji, T.M.; Callis, J.B. *Anal. Chem.* **1989**, 61(13), 1419-1424.

⁸ Lin, J.; Brown, Ch.W. *Appl. Spectrosc.* **1993**, 47(2), 239-241.

⁹ Lin, J.; Brown, Ch.W. *Anal. Chem.* **1993**, 65(3), 287-292.

fabricació es poden aconseguir tres tipus de mostra: tiocianat sòdic (que porta un cert contingut en impureses), *Repulper* (que conté, aproximadament, un 27% de copolímer i un 22% de tiocianat sòdic) i *Dope* (que conté, aproximadament, un 13,5% de copolímer i un 40% de tiocianat sòdic).

Amb l'objectiu de treballar amb un adequat interval de concentracions al calibratge, al laboratori s'han preparat diverses mostres sintètiques per mescla de mostres de *Dope* i *Repulper* o per dilució de les mateixes amb tiocianat sòdic al 55%. D'aquesta manera, el contingut en copolímer de les mostres varia entre el 0 i el 27% i el contingut en tiocianat sòdic entre el 21,5 i el 55%.

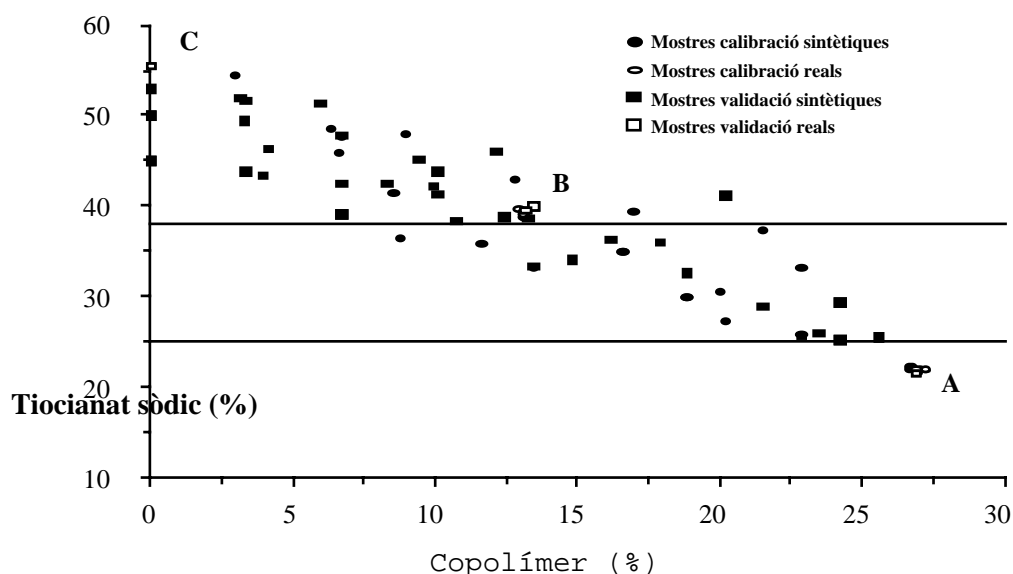
Així, es van preparar un total de 87 mostres. Aquestes mostres es van dividir en dos conjunts: 38 mostres es van emprar per preparar el model de calibratge i 49 mostres van ser emprades per validar el model anteriorment construït.

Per tal d'obtenir el millor model de calibratge, es va optimitzar el mode espectral de treball, l'interval de longituds d'ona i el número de factors emprats amb l'objectiu de minimitzar l'error de predicció de les mostres de validació.

La selecció de les mostres emprades al calibratge i a la validació del model es va fer tenint en compte que ambdós conjunts cobrissin de manera homogènia l'interval de concentració estudiat del copolímer i tiocianat; així mateix, per preparar aquestes mostres es van emprar solucions de *Dope*, *Repulper* i NaSCN 55% fabricades i analitzades en un interval de tres mesos, per incorporar al calibratge la variabilitat del procés de fabricació i d'anàlisi.

A la **Figura 4.1** s'han representat les mostres emprades al conjunt de calibratge i validació.

El registre dels espectres s'ha dut a terme per transfectància col·locant la sonda de fibra òptica verticalment i, per sobre de la mateixa, una càpsula de Petri on s'introdueix una petita quantitat de mostra i un disc de ceràmica, idèntic als emprats als espectrofotòmetres NIR per a l'enregistrament de l'espectre de la referència amb els mòduls de cubeta rotatòria o fibra òptica.

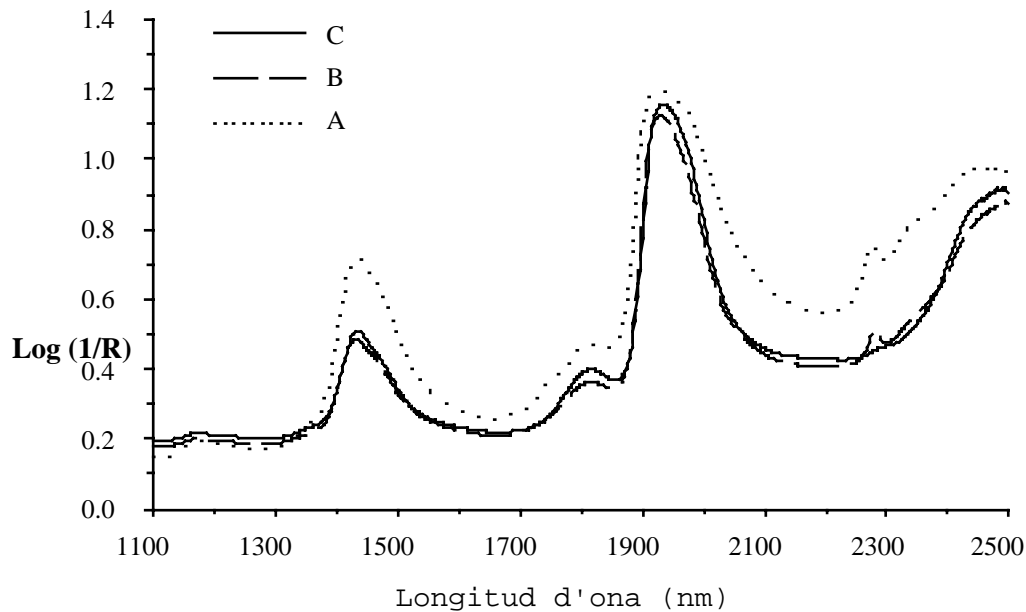


IV.1.1 Determinació del tiocianat sòdic

El tiocianat sòdic presenta una lleugera absorptància a 2100 nm i una intensa banda d'absorció a 2400 nm aproximadament. Tot i això, aquesta banda d'absorció es troba a una zona espectral on el soroll associat a la mesura és molt important i on també hi ha una forta absorció per part del copolímer.

A la **Figura 4.2** s'han representat els espectres NIR de les tres mostres que s'obtenen del procés de producció (tiocianat sòdic 55%, *Dope* i *Repulper*); com es pot veure, la absorció de l'aigua (cua de la banda d'absorció a 3400 cm^{-1} de l'enllaç O-H a la regió de l'infraroig) i la petita banda a 2300 nm degut a la combinació de l'enllaç C-H fan que la quantificació del tiocianat en aquesta zona també sigui difícil.

Per tant, el tiocianat sòdic és una espècie que pràcticament no absorbeix a la regió del NIR i, per tant, únicament es pot associar la seva concentració a la solvatació de les molècules d'aigua i al conseqüent desplaçament de les bandes d'absorció d'aquesta.



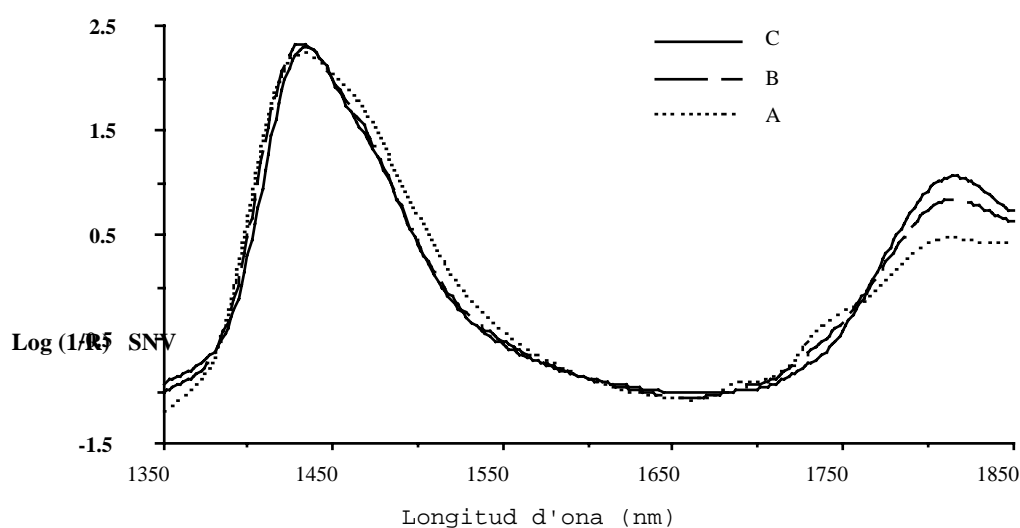
Inicialment, s'ha intentat fer una quantificació del tiocianat sòdic amb l'interval complet de longituds d'ona (1100-2500 nm) per tal de veure si es pot quantificar tenint en compte la seva influència sobre totes les bandes d'absorció de l'aigua. Així, es van construir models PLS en mode absorbància, 2^a derivada i SNV. Com es pot veure a la **Taula 4.1**, tot i que s'obtenien errors de validació del 1,4%, calia treballar amb un nombre elevat de factors i es va intentar fer la quantificació en un interval més reduït de longituds d'ona.

La banda d'absorció més intensa de l'aigua apareix a 1920 nm (regió espectral 1750-2100 nm), però malgrat l'elevada absorció de l'aigua en aquesta regió espectral seguia sent necessari un elevat nombre de factors i la capacitat de predicció era semblant a l'obtinguda treballant amb l'interval complet de longituds d'ona (1100-2500 nm).

Per altra part, a 1350-1850 nm es troba el primer sobreto de la banda de vibració de l'enllaç O-H (al voltant de 1440 nm) i també hi ha una petita banda deguda a l'absorció dels grups O-H (al voltant de 1800 nm) que es troben solvatant als ions d'electròlit (tiocianat sòdic).

Interval de longituds d'ona	Mode	Factors	RSEC (%)	RSEV (%)
1100-2498	Absorbància	6	0.97	1.58
	2 ^a Derivada	7	0.73	1.59
	SNV	8	0.40	1.33
1350-1850	Absorbància	4	1.17	2.15
	2 ^a Derivada	4	1.29	1.57
	SNV	2	1.00	1.69

A la **Figura 4.3** es mostren els espectres NIR en mode absorbància-SNV de la solució de tiocianat sòdic, *Dope* i *Repulper* a l'interval 1350-1850 nm. En aquesta regió espectral s'obté un model més simple amb una bona capacitat de predicció ja que minven els errors obtinguts per a les mostres de validació (RSEV%).



Tal com es pot veure a la **Taula 4.1**, amb absorbància i 2^aderivada s'obtenen resultats correctes treballant amb l'interval 1350-1850 nm amb 4 factors però els millors models s'obtenen en mode absorbància-SNV on només ens calen 2 factors i la capacitat de predicció és semblant a la dels models construïts en absorbància i 2^aderivada.

Per als tractaments de 2^aderivada i SNV, els resultats obtinguts en ambdós intervals (1100-2500 i 1350-1850 nm) són molt semblants en la seva capacitat de predicció (al voltant del 1,65%) però l'interval 1350-1850 nm dona lloc a models més simples ja que ens calen un número inferior de factors per aconseguir aquesta capacitat de predicció, especialment en mode absorbància-SNV.

IV.1.2 Determinació del copolímer

De la mateixa manera que s'ha determinat el tiocianat sòdic, s'intenta determinar el copolímer; així, inicialment, s'ha treballat a l'interval 1100-2498 nm amb els tres modes espectrals emprats (absorbància, 2^aderivada i absorbància-SNV). Tot i que no s'obtenen RSEV% massa elevats (al voltant del 3,5%), tal com es pot veure a la **Taula 4.2**, s'estudiaran altres intervals de longituds d'ona on hi hagi una absorció significativa per part del copolímer.

La banda més significativa del copolímer és la que es presenta a l'interval 2200-2460 nm deguda a la banda de combinació de l'enllaç C-H. Tot i que aquesta regió espectral presenta més soroll en mesurar-se amb fibra òptica, s'ha intentat determinar el copolímer en aquest interval de longituds d'ona. Tal com es pot comprovar a la **Taula 4.2**, els millors resultats s'obtenen en mode absorbància-SNV i 6 factors amb un RSEV del 3,94%; la principal causa d'aquest elevat nombre de factors i aquest elevat RSEV és que aquesta banda es desplaça en funció de la concentració de NaSCN i aquest efecte no pot ser modelat per PLS.

Aquest desplaçament de la banda d'absorció no és tan acusat a la regió 1600-1780 on es produeix el primer sobreto de la freqüència de vibració del C-H stretching, obtenint-se models amb millor capacitat de predicció com es pot veure a la **Taula 4.2**. Tot i que el tractament de 2^aderivada arriba a l'òptim amb només 3 factors i un RSEV del 3,9%, amb mode absorbància-SNV, tot i caldre 6 factors per corregir correctament la dispersió de la radiació, obtenim un RSEV del 2,6%; per això, aquest darrer model es va elegir com a òptim.

<i>Interval de Factors</i>	<i>Mode RSEC (%)</i>	<i>RSEV (%)</i>		
<i>longituds d'ona</i>	<i>Espectral</i>			
	Absorbància	8	1.63	3.33
1100-2498	2 ^a Derivada	7	2.02	3.93
	SNV	6	1.80	3.49
	Absorbància	8	1.15	4.03
2200-2460	2 ^a Derivada	3	3.81	5.82
	SNV	6	1.83	3.94
	Absorbància	6	3.58	3.87
1600-1780	2 ^a Derivada	3	3.67	3.90
	SNV	6	2.66	2.64

IV.1.3 Aplicació de PLS2 a la determinació de tiocianat sòdic i copolímer

Tal com es pot veure a la **Figura 4.1**, els dos analits que hem determinat estan altament correlacionats; l'aplicació de PLS2 a sistemes que estan altament correlacionats pot conduir a models amb una major capacitat de predicció; amb aquest objectiu, s'ha aplicat PLS2 al sistema que estem estudiant treballant amb els intervals que ens han donat millors resultats per a la determinació del tiocianat sòdic (1350-1850 nm) i per a la determinació del copolímer (1600-1780 nm); a l'igual que en treballar amb PLS1, en ambdós intervals els millors resultats s'obtenen en mode absorbància-SNV.

A la **Taula 4.3** es poden veure els resultats obtinguts; degut a que l'efecte del tiocianat al damunt de les bandes de l'aigua és més intens que la banda d'absorció del copolímer a la regió 1350-1850 nm, el tiocianat es pot determinar correctament (RSEV inferiors al 2%) mentre que el RSEV del copolímer és més elevat(3,38%); el fet d'autoescalar les dades per donar el mateix pes a totes les longituds d'ona tampoc millora els resultats obtinguts.

En canvi, a l'interval 1600-1780 nm, el senyal degut a l'aigua i a la interacció d'aquesta amb el tiocianat sòdic no és tan intensa, de manera que se segueix produint una correcta determinació del tiocianat sòdic (RSEV inferior al 2%) i es millora de manera important la determinació del copolímer (passem d'un RSEV del 3,38 al 2,64%) amb 6 factors.

<i>Interval de</i>	<i>RSEC(%)</i>		<i>RSEV(%)</i>		
<i>Factors</i>					
<i>longituds d' ona</i>	<i>Tiocianat</i>	<i>CopolímerTiocianat</i>			
<i>Copolímer</i>					
1600-1780	6	0.94	2.69	1.50	2.64
1350-1850	7	0.90	2.49	1.78	3.38

Per últim, i per avaluar la capacitat de predicció dels models PLS1 i PLS2 anteriorment construïts, es va emprar un tercer grup de 44 mostres. Aquestes mostres eren exclusivament mostres del procés de producció: *Dope* i *Repulper*, 22 de cada tipus. Aquest conjunt de mostres s'ha anomenat mostres de predicció externa i corresponen a lots de producció fabricats varis mesos després d'haver-se preparat el model de calibratge. La capacitat de predicció es va avaluar a partir del càlcul del RSEEP% (error relatiu estàndard de predicció de les mostres externes), que es calcula de la mateixa manera que el RSEV%. A la **Taula 4.4** es poden observar els resultats obtinguts.

<i>Analit</i>	<i>Model de</i>	<i>Interval de</i>	<i>Factors</i>	<i>RSEEP(%)</i>
	<i>Regressió</i>	<i>longituds d' ona</i>		
<i>Tiocianat</i>	PLS1	1350-1850	2	0.94
<i>Copolímer</i>	PLS1	1600-1780	6	2.03
<i>Tiocianat</i>	PLS2	1600-1780	6	1.18
<i>Copolímer</i>	PLS2	1600-1780	6	2.04

Els errors obtinguts, tant per als models PLS1 com PLS2, són molt semblants als RSEV anteriorment obtinguts i, per tant, podem assegurar que disposem de models amb bona capacitat de predicció i adequats per implantar-los a l'anàlisi de control de fabricació de fibres acríliques.

IV.2 Determinació dels olis d'acabat

Al damunt de les fibres acríliques emprades en aquest estudi, s'hi apliquen cinc diferents olis d'acabat; el nostre propòsit serà fer un model de calibratge que ens permeti quantificar tots aquests olis.

A diferència de quan s'ha dut a terme la determinació dels components del bany de fibra acrílica, on la mesura es feia a través de la transfectància de la radiació al damunt d'una placa de porcellana, en fer la determinació dels olis d'acabat s'ha treballat amb el mòdul de cubeta rotatòria per al registre dels espectres NIR ja que ens permet anar enregistrant l'espectre mentre la cubeta va girant, fet que ens ajuda a que l'espectre sigui representatiu de tot el conjunt de la mostra.

Per preparar els models de calibratge hem treballat amb PLSR; per establir el model de calibratge s'ha estudiat l'interval de longituds d'ona, el mode espectral i el número de factors emprats per obtenir el mínim error de predicció.

Per a la preparació del model de calibratge, es va partir del següent conjunt de mostres pertanyents a cadascun d'aquests cinc olis, que anomenarem *A*, *B*, *C*, *D* i *E*.

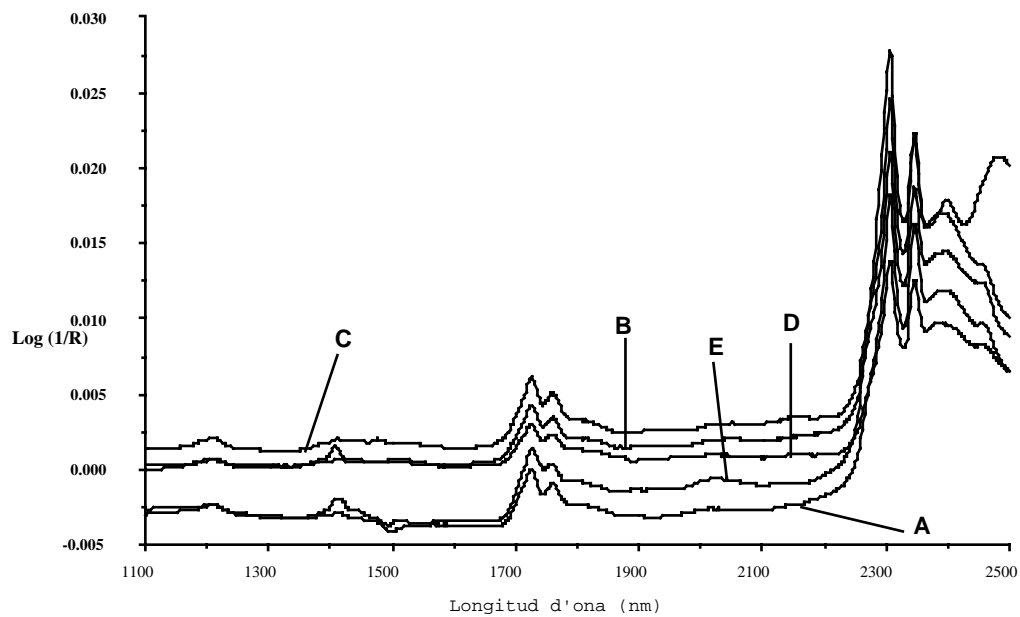
Classe <i>A</i> :	208
Classe <i>B</i> :	136
Classe <i>C</i> :	110
Classe <i>D</i> :	83
Classe <i>E</i> :	50

El contingut en oli d'acabat va des del 0.15% a 0.70%.

Per quantificar els olis d'acabat amb un únic model es van dividir les 587 mostres en dos grups: 103 mostres per a la calibratge i 484 mostres per al conjunt de test-set. Òbviament, tant a la matriu de calibratge com al conjunt de mostres de test-set hi estaven representats els cinc olis d'acabat.

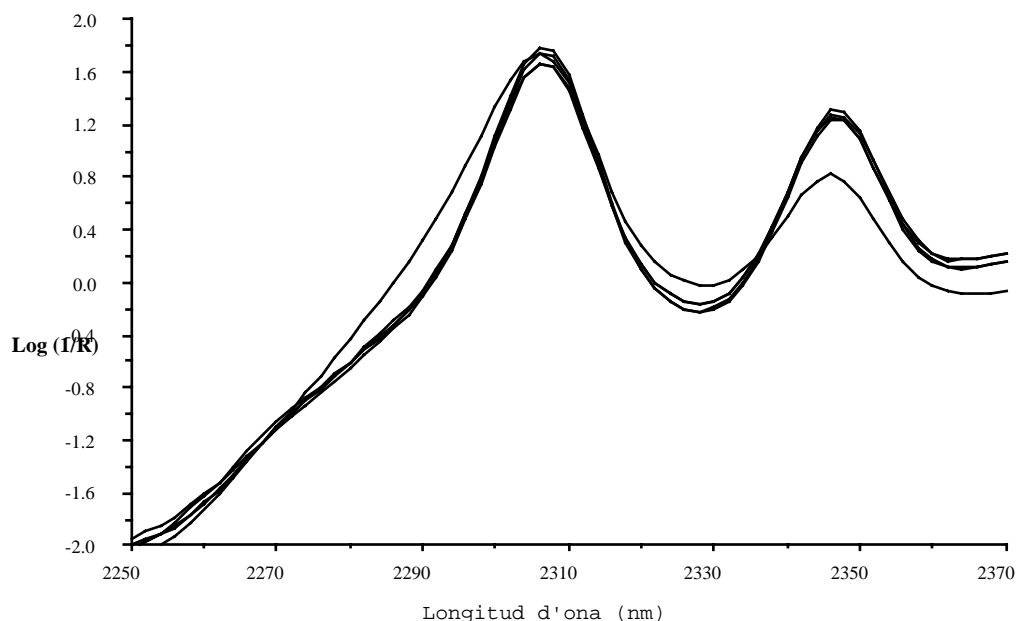
A la matriu de calibratge s'hi van introduir 15 mostres de l'oli *A*, 63 mostres de l'oli *B*, 10 mostres de l'oli *C*, 10 mostres de l'oli *D* i 5 mostres de l'oli *E*.

A la **Figura 4.4** es pot veure l'espectre NIR dels cinc olis d'acabat extrets en tetraclorur de carboni; com es pot observar, els olis d'acabat únicament presenten una absorció significativa a les regions 1700-1800 i 2250-2370 nm; l'absorció a la regió espectral 1700-1800 nm és dèbil i, a més, queda emmascarada pel senyal degut al copolímer de fibra acrílica. Per tant, únicament s'ha treballat amb la banda de 2250-2370 nm per establir el model de calibratge ja que la resta de bandes NIR dels olis d'acabat no són d'intensitat prou significativa per poder dur a terme la determinació.



Així mateix, a la **Figura 4.5**, s'ha representat l'espectre NIR dels cinc olis d'acabat estudiats a l'interval 2250-2370 nm en mode absorbància-SNV; com es pot veure en aquesta figura, els espectres NIR dels olis d'acabat són pràcticament idèntics, a excepció de l'espectre de l'oli *E* que, tot i que presenta les mateixes bandes d'absorció que els altres olis, la banda que apareix a 2350 nm és d'una intensitat inferior.

Aquesta semblança entre els espectres NIR dels diferents olis d'acabat dóna esperances a l'hora de poder treballar amb un únic model que sigui capaç de quantificar correctament mostres corresponents als diferents olis d'acabat; per altra banda, però, aquesta gran semblança entre aquests espectres ens pot portar dificultats si volem diferenciar els olis.



D'entre els inconvenients que ens trobarem a l'hora de quantificar els olis d'acabat, cal destacar la variabilitat deguda a la diferent densitat lineal (paràmetre que té un efecte molt semblant al de la grandària de partícula en productes granulats i que mesura el gruix dels filaments), molt superior a la variabilitat espectral deguda a la diferent concentració d'oli d'acabat. L'interval de densitat lineal amb el qual es treballa és de 1.0 a 5.4 dtex (recordem que un dtex és un decimilígram per metre lineal de fibra).

A aquest inconvenient, cal afegir-hi l'alta absorció de la matriu de la mostra (copolímer d'acrilonitril i acetat de vinil) i que la concentració té un petit marge de variació (amb quasi bé totes les mostres a l'interval de concentració 0,3-0.6%) i, dins d'aquest marge, moltes de les mostres estan dins d'un interval del 0.1% (entre 0.35 i 0.45%).

Així, la selecció de les mostres de la matriu de calibratge s'ha fet de manera que s'inclouin totes les fonts de variabilitat que contenen els espectres amb l'objectiu d'aconseguir una matriu de calibratge que sigui el màxim representativa de tota la població de mostres, procurant que les mostres estiguessin regularment repartides dins de l'interval de concentració de l'oli d'acabat (0.15-0.70%) i que també cobrissin tot l'interval de densitat lineal (1.0-5.4 dtex). També s'han tingut en compte altres fonts de variabilitat que, teòricament, són menys importants com són el color de la fibra i la seva brillantor.

Els modes espectrals emprats en aquest estudi són els mateixos que s'han emprat en l'estudi anterior, és a dir, absorbància, 2^aderivada i absorbància-SNV; la

diferència respecte de l'anterior és que la contribució dels analits al senyal espectral és molt inferior. A la **Taula 4.5** es poden veure els resultats obtinguts.

Mode espectral	Factors	RSEC (%)	RSETS (%)
Absorbància	10	9.54	18.32
2 ^{on} Derivada	12	9.42	19.26
Absorbància- SNV	7	9.01	15.04

Treballant amb els espectres en mode absorbància ($\log 1/R$), el millor model s'obté amb 9 factors. En aquest model, el primer factor explica el 99.8% de la variància de la matriu X (espectres); això es deu a que aquest factor està explicant la variància deguda a la diferent densitat lineal de les mostres de la matriu de calibratge que constitueix la major font de variabilitat dels espectres; amb els espectres en 2^aderivada, el primer factor ens explica el 99.7% de la variància de la matriu dels espectres. Treballant amb el model de 2^aderivada aconseguim un mínim RSETS del 19,26% amb 12 factors (**Taula 4.5**), és a dir, ens calen més factors i, a més, obtenim un RSETS més elevat. Això es deu a que la relació senyal/soroll disminueix, punt especialment crític per aquest estudi on l'absorció de l'analit és molt dèbil. Tot això va fer que no es plantegés seguir treballant amb derivades.

Una vegada vist que amb 2^aderivada no s'obtenien bons resultats, vam passar a treballar amb els espectres en mode absorbància-SNV. En treballar-se en mode absorbància-SNV, s'aconsegueix una important correcció del desplaçament de línia base causat per la diferent densitat lineal de les mostres. Així, al model construït en mode absorbància-SNV, el primer factor únicament explica el 38.5% de la variància de la matriu dels espectres mentre que el 2^{on} i el 3^{er} n'expliquen el 33.5 i el 21.5% respectivament. Aquesta disminució de la variància explicada pel primer factor de la matriu X es deu a que ja s'ha minimitzat la variància deguda a la diferent densitat lineal i, per tant, la variància entre els espectres ha disminuït de manera important.

Així, els millors resultats s'obtenen en mode absorbància-SNV, amb set factors com a òptim i un RSEC del 9.01% i un RSETS del 15.04%.

A mode d'exemple, direm que la variància mitja per longitud d'ona dels espectres en mode absorbància de cinc mostres amb densitat lineal que varia entre 1,0 i 5,4 dtex és de $16,2 \cdot 10^{-4}$ mentre que la variància mitja per longitud d'ona dels espectres en mode absorbància-SNV és $4,4 \cdot 10^{-4}$, és a dir, pràcticament quatre vegades més petita. En reduir-se l'efecte de la densitat lineal i no disminuir la relació senyal/soroll aconseguim reduir el número òptim de factors fins a set i millors RSETS que en mode absorbància. Així, es va agafar absorbància-SNV com el

pretractament matemàtic òptim ja que redueix el número de factors respecte del mode absorbància sense perdre capacitat de predicció.

Cal dir que els RSE que s'obtenen amb les mostres analitzades per duplicat amb el mètode de referència és del 8.39%; per tant, estem obtenint RSE que, a més de ser molt elevats, són clarament superiors als del mètode de referència i, per tant, hem de dir que no estem obtenint un model satisfactori.

Per intentar millorar aquests resultats es van canviar mostres de les matriu de calibratge, introduint-hi mostres d'aquells olis que donaven errors més alts però les posteriors quantificacions seguien donant RSETS superiors al 15%. Així mateix, també es van provar altres intervals espectrals com 2200-2500 per agafar tota la banda d'absorció de l'oli d'acabat però en cap cas es van aconseguir RSETS inferiors al 15%; a mode d'exemple, treballant amb l'interval 2200-2500 nm en mode absorbància-SNV s'aconseguia l'òptim amb 10 factors (dos més que amb l'interval 2250-2370 nm) però el RSETS era del 15.89%.

Davant la impossibilitat de poder quantificar correctament tots els olis d'acabat amb un únic model de calibratge, a continuació es descriurà el model de calibratge que es va dissenyar per quantificar un d'aquests olis d'acabat, en concret l'oli d'acabat *B*. Aquesta metodologia podria ser seguida de manera idèntica per preparar i validar un model de calibratge per a qualsevol de la resta dels olis d'acabat estudiats en aquesta memòria.

IV.3 Determinació d'un oli d'acabat

Per preparar el model de calibratge, a l'igual que a la quantificació conjunta de tots els olis d'acabat, s'ha treballat amb PLSR, escollint-se com interval de longitud d'ona de treball 2250-2370 nm i el mode espectral absorbància-SNV ja que és el que proporcionava millors resultats.

En aquest estudi hem quantificat l'oli d'acabat *B* però es podia haver quantificat qualsevol altre; es va triar aquest ja que era de l'oli del qual es disposava d'un major nombre de mostres i aquestes presentaven una elevada variabilitat, tant de color, brillantor com de densitat lineal.

El contingut amb oli d'acabat de les mostres estudiades va des del 0.22 al 0.62% en pes.

Per establir el model de calibratge, es va disposar de 177 mostres que es van dividir en dos conjunts: un primer conjunt de 83 mostres va ser emprat per fer el calibratge i un segon conjunt de 94 es va emprar per avaluar la capacitat de

predicció del model anteriorment construït. Tots els models que s'han construït ha estat per validació creuada agafant únicament una mostra per a cada segment.

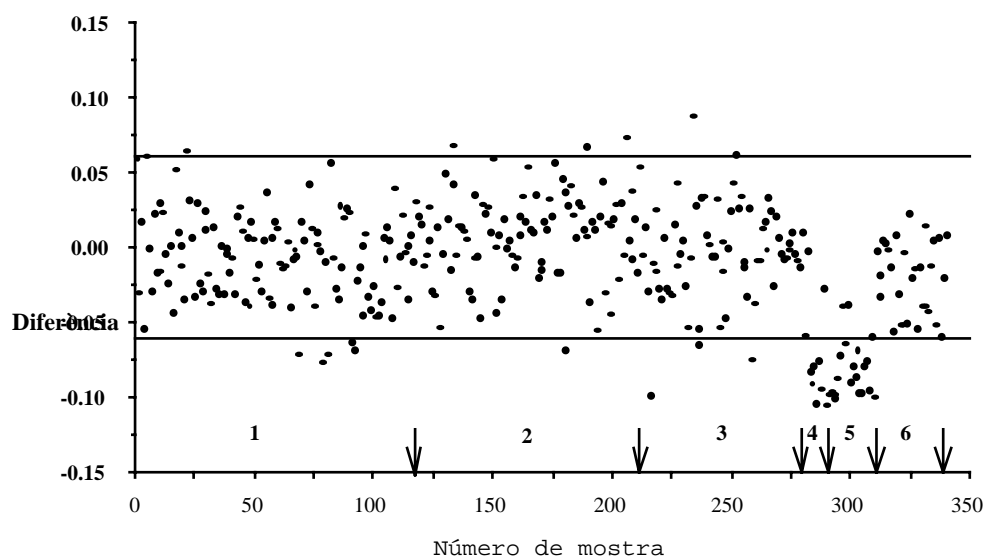
Tot i que els resultats inicials obtinguts amb aquest model eren acceptables, es va observar que totes les mostres negres o de tonalitat intensa es quantificaven amb un error absolut elevat, superior a 0.06. Això ens va fer veure que l'absorció dels pigments i colorants a l'interval de longituds d'ona de treball fa necessària la introducció a la matriu de calibratge de mostres que cobreixin de manera homogènia tot l'espectre de colors i intensitats de color; a més, revisant-se les mostres que havíem introduït a la matriu de calibratge, vam veure que no s'hi havia inclòs cap mostra amb aquestes característiques. Un intercanvi de mostres entre les matrius de calibratge i test-set (deixant, igualment, 83 mostres al calibratge i 94 al conjunt de test-set) va donar lloc a un nou model amb un RSETS del 6.28% per a 7 factors; aquesta disminució en el RSETS era deguda, precisament, a que havíem aconseguit determinar correctament les mostres negres i de tonalitat intensa.

Tot i que els valors de RSE obtinguts no són petits, cal recordar que els RSE que s'obtenen amb les mostres analitzades per duplicat amb el mètode de referència és del 8.39%; per tant, inclús estem obtenint RSE que són lleugerament inferiors als del mètode de referència.

IV.3.1 Validació del model de calibratge per a la determinació de l'oli d'acabat *B*

Una vegada hem aconseguit un model vàlid per aquest oli d'acabat, el següent pas és comprovar que el model continua sent vàlid al llarg del temps ja que es poden produir petites variacions en el procés productiu que poden fer que el model deixi de ser vàlid degut a que aquestes fonts de variabilitat no havien estat inicialment introduïdes.

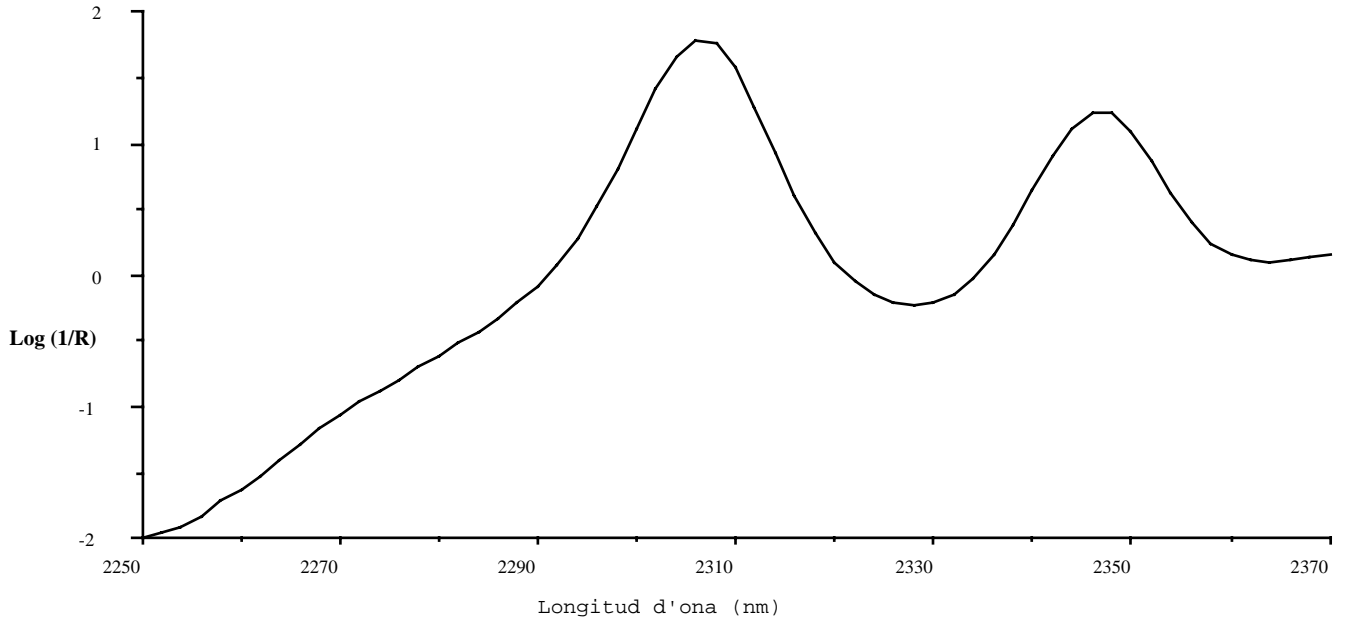
A la **Figura 4.6** es poden veure els resultats obtinguts a la quantificació de 340 mostres de fibra acrílica que contenen el mateix oli d'acabat *B* que les mostres de la matriu de calibratge i test-set; aquests mostres van començar a recollir-se just després d'haver-se preparat el model de calibratge, recollint-se un conjunt per mes durant sis mesos. El valor de referència d'aquestes mostres només correspon a una mesura feta pel mètode de referència. A més, aquestes mostres foren recollides per persones que no havien tingut res a veure amb aquest estudi i que, per tant, desconeixien la problemàtica generada per la diferent densitat lineal o diferent color de les mostres.



Tal com es pot veure a la **Taula 4.6**, als tres primers lots es van obtenir errors de predicció molt semblants als obtinguts per a les mostres de test-set; tot i això, per als lots 4^{rt} i 5^è, ens apareix un error sistemàtic per defecte important que fa que els RSEEP (Relative Standard Error of External Prediction) augmentin considerablement. Curiosament, aquest error sistemàtic per defecte desapareix al 6^è lot.

Lot	2250 - 2370 nm		2280 - 2370 nm	
	Mostres	SNV	SNV	SNV
1	119	6.52	7.46	
2	93	8.33	9.27	
3	66	8.70	7.82	
4	10	17.56	7.75	
5	22	14.58	8.15	
6	30	7.74	6.78	8.

A la **Figura 4.7** s'ha representat l'espectre NIR de l'oli d'acabat B en mode absorbància a l'interval 2250-2370 nm; com es pot veure en aquesta figura, la regió espectral on l'oli d'acabat presenta una absorció significativa és 2280-2370 nm.



Així, es va decidir tornar a refer el model de calibratge amb les mateixes mostres de calibratge, test-set i predicció externa, però treballant en mode absorbància-SNV a l'interval espectral 2280-2370 nm. Aquest nou model presenta un error mínim per a les mostres de test-set amb 8 factors i, tal com es pot veure a la **Taula 4.6**, s'aconsegueixen bons resultats a la predicció del conjunt de mostres externes.

A fi i efecte de poder determinar la qualitat del model establert, es van comparar els resultats obtinguts amb el nostre model i els obtinguts amb el mètode de referència; l'aplicació d'un criteri *t* al conjunt de mostres aparellades va demostrar que no existien diferències significatives per a un nivell de confiança del 95%.

IV.4 Classificació de fibres acríliques segons el tipus d'oli d'acabat

Una vegada vist que no és possible determinar tots els olis d'acabat amb una única matriu de calibratge però sí que és possible fer-ho individualment, intentarem fer una classificació prèvia dels mateixos per posteriorment poder determinar cadascun dels olis amb el seu model de calibratge.

Per dur a terme aquesta classificació, es van dividir les 587 mostres de les quals disposàvem en tres conjunts: un primer conjunt que contenia 40 mostres de cada oli d'acabat es va emprar com a conjunt de calibratge; un segon conjunt de 133 mostres on hi havia 40 mostres dels olis d'acabat *A* i *B*, 30 mostres de l'oli

d'acabat *C*, 18 mostres de l'oli *D* i 5 mostres de l'oli *E* es va emprar com el conjunt de test-set i les 254 mostres restants, constituïdes per 128 mostres de la classe *A*, 56 mostres de la classe *B*, 40 mostres de la classe *C*, 25 mostres de la classe *D* i 5 mostres de l'oli *E* van ser el conjunt de validació externa, emprat per determinar la capacitat de predicció dels models construïts.

A l'igual que quan s'han determinat els olis d'acabat, s'ha treballat amb l'interval de longituds d'ona 2250-2370 ja que és l'interval espectral on l'oli d'acabat presenta una absorció més important i en mode absorbància-SNV ja que és el pretractament espectral que minimitza de manera més important la contribució de la diferent densitat lineal de les mostres a l'espectre NIR de les mateixes.

Les tècniques quimiomètriques emprades per dur a terme aquesta classificació són SIMCA (Supervised Independent Modelling of Class Analogy) i les xarxes neuronals artificials (ANN); amb SIMCA sempre s'ha treballat a partir dels scores del model PCA prèviament construït, mentre que amb les xarxes neuronals, s'ha treballat directament amb les dades o bé a partir dels scores del model PCA prèviament construït; en aquest últim cas, diem que treballem amb PC-ANN.

En preparar-se els primers models, tant per SIMCA com ANN, es va poder veure que les mostres dels olis *A* i *D* es classificaven indistintament a la seva classe i a la classe de l'altre oli d'acabat i que per als olis *B* i *C* ocorria exactament el mateix. En anar-se a comprovar quina era la composició d'aquestes parelles d'olis es va poder veure que presentaven una composició molt semblant. Així, per exemple, mentre que l'oli *A* és una única espècie, l'oli *D* és una barreja de dos components però un d'aquests components és el mateix que per a l'oli *A* i s'hi troba en un 85%. Això va fer que aquests olis no es poguessin distingir i vam haver de reduir a tres les classes amb les quals treballàvem. Aquestes tres noves classes són:

Classe *AD*: conté els olis *A* i *D*.

Classe *BC*: conté els olis *B* i *C*.

Classe *E*: conté l'oli *E*.

Cal dir que una vegada s'han ajuntat les mostres en tres classes, s'ha seguit treballant amb les mateixes matrius de calibratge, test-set i predicció externa, agrupant únicament les mostres pertanyents als dos parells d'olis d'acabat que s'han unit en una única classe.

A fi i efecte d'avaluar la capacitat de predicció dels models que es construïran, hem calculat el % de mostres correctament classificades per als tres conjunts, escollint-se com a model òptim aquell que ens proporcionava un menor nombre d'errors per al conjunt de mostres de test-set.

IV.4.1 Classificació de fibres acríliques segons el tipus d'oli d'acabat per SIMCA

Per al disseny òptim amb SIMCA, s'ha construït primerament un model PCA per a cadascuna de les tres classes, agafant-se per aquest motiu les mostres pertanyents a aquella classe de les 200 mostres de la matriu de calibratge; per tant, per a les classes *AD* i *BC* tenim 80 mostres i 40 per a la classe *E*. S'ha fet exactament el mateix amb les mostres de test-set.

En fer-se la classificació per SIMCA, els millors resultats s'obtenen amb 6 components principals de les classes *AD* i *BC* i 4 components principals per a la classe *E*; amb aquest model tenim 9 mostres incorrectament classificades per a la classe *AD*, 6 mostres per a la classe *BC* i 1 mostra de la classe *E* del conjunt de validació extern.

IV.4.2 Classificació de fibres acríliques segons el tipus d'oli d'acabat per ANN

Cal dir que sempre s'ha treballat amb la funció sigmoidea com a funció de transferència no lineal ja que ens proporcionava errors molt inferiors als obtinguts amb altres funcions com poden ser la tangencial o la lineal.

Per poder associar el resultat obtingut per a cada mostra amb la seva classe, s'han identificat les mostres amb un valor numèric per a cadascuna de les classes; així una mostra de la classe *AD* s'identifica com (1, 0, 0), una mostra de la classe *BC* com (0, 1, 0) i una mostra de la classe *E* com (0, 0, 1). Com a criteri per establir que una mostra s'ha quantificat correctament cal que el valor associat a la seva classe sigui superior a 0.6 (així considerem la similitud a la seva classe) i la seva divisió pel següent valor més proper ha de ser superior a 1.5 (d'aquesta manera, eliminem la possibilitat que una mostra es confongui entre dues classes).

A la **Taula 4.7** es poden veure els resultats obtinguts, tant quan es treballa directament amb les variables (ANN) com quan es treballa a partir dels scores del model PCA prèviament construït (PC-ANN). Quan es treballa sobre les dades directament, els millors resultats s'obtenen amb 5 neurones a la capa oculta mentre que en treballar-se a partir dels scores del model PCA prèviament construït els millors resultats s'obtenen amb 11 components principals i tres neurones a la capa oculta. En el cas de treballar amb els components principals, a més d'optimitzar el número de neurones a la capa oculta, ens ha calgut optimitzar el número de

components principals utilitzats; tal com es pot veure a la **Taula 4.7**, emprant menys de 11 components principals, els resultats obtinguts són pitjors.

Com es pot veure en aquesta taula, el nombre de mostres incorrectament classificades és lleugerament superior quan es treballa amb els *scores* del model PCA que quan es treballa directament amb les variables; això es deu a la informació que es perd en aplicar el mètode de reducció de variables (PCA).

Si es comparen els resultats obtinguts en treballar-se amb SIMCA i amb ANN, es pot veure que amb ANN els resultats són molt millors, fet que ens indica la potencialitat de les xarxes neuronals com a eines de classificació; així, treballant-se amb la xarxa d'arquitectura 6 1,5,3 únicament s'obtenen tres errors per a la classe AD, tres errors per a la classe BC i cap error per a la classe E per a les mostres de validació externa; això fa un total de sis errors davant dels 16 errors obtinguts amb SIMCA.

Classe	Calibratge	Test-set	Validació externa
AD	100% (80)	94.8% (58)	96.7% (153)
BC	95% (80)	92.9% (70)	96.9% (96)
E	100% (40)	80% (5)	100% (5)
AD	97.5%	98.3%	98.0%
BC	96.3%	94.3%	96.9%
E	95%	80%	100%
AD	98.8%	93.1%	95.4%
BC	96.3%	92.9%	97.9%
E	90%	80%	100%
AD	96.3%	98.3%	94.1%
BC	97.5%	95.7%	96.9%
E	87.5%	80%	100%

Una vegada vist que les xarxes neuronals ens permeten classificar correctament les mostres en les tres classes estudiades, es va intentar fer el mateix reduint la matriu de calibratge de 200 a 100 mostres, posant les cent mostres restants al conjunt de validació externa. D'aquesta manera avaluem la capacitat del model per explicar la variabilitat de cada classe amb un menor nombre de mostres. Així, ens vam quedar amb 40 mostres de les classes AD i BC i 20 mostres de la classe E a la matriu de calibratge.

D'entrada, en treballar-se amb un menor nombre de mostres ens ha calgut un major nombre de components principals per poder explicar la variabilitat del sistema en estudi (passem de 11 a 15 components principals); això es deu a que en tenir

menys mostres ens calen més components principals per explicar la variabilitat del sistema en estudi.

Malgrat la introducció de més components principals, els errors obtinguts són clarament superiors a quan treballàvem amb 200 mostres a la matriu de calibratge. El mateix passa si els models es construeixen directament a partir de l'interval espectral seleccionat (2250-2370 nm). Així, els millors resultats s'aconsegueixen amb l'arquitectura 15,5,3 on s'obtenen 17 errors per a la classe AD, 9 errors per a la classe BC i 1 error per a la classe E per al conjunt de mostres de validació externa. Això fa un total de 27 errors davant dels sis errors obtinguts amb l'arquitectura 61,5,3 en treballar amb 200 mostres a la matriu de calibratge.

Així, com a model òptim s'escollí la xarxa neuronal on treballàvem directament amb l'interval espectral, 200 mostres a la matriu de calibratge i l'arquitectura 61,5,3

IV.5 Determinació dels diferents olis d'acabat

Una vegada hem demostrat que és possible classificar les diferents mostres de fibra acrílica en funció de l'oli d'acabat que contenen i hem determinat quin és el model òptim per dur a terme aquesta classificació, el següent pas és intentar determinar l'oli d'acabat en cada mostra independentment de quin sigui l'oli d'acabat que s'ha aplicat al damunt de la fibra acrílica. A l'igual que vam fer amb l'oli d'acabat B, treballarem amb regressió parcial en mínims quadrats (PLSR) per aconseguir la millor determinació de l'oli d'acabat en cadascuna de les tres classes.

Per decidir quin és el model òptim, operarem de la mateixa manera que hem fet quan hem construït el model òptim per a l'oli d'acabat B, és a dir, el model òptim serà aquell que ens condueixi a un RSE mínim per a les mostres de test-set. A la **Taula 4.8** es poden veure els resultats obtinguts. Entre parèntesi figuren el nombre de mostres que pertanyen a cada conjunt.

Classe	Interval concentració	Factors RSEC (%)	RSETS (%)
AD	0,16-0,48	610.39 (89)	12.84 (337)
BC	0,22-0,62	75.95 (83)	10.63 (163)
E	0,25-0,70	67.25 (35)	7.79 (22)

A la classe AD, estem treballant amb un interval de concentracions bastant estret i amb uns continguts en oli força baixos; això fa que per a aquest model únicament expliquem el 39.7% de la variància de la matriu Y mentre que per al model de la classe BC (interval de concentració més ample i continguts en oli més

alts) s'explica el 83.8% de la variància. Això també provoca que el RSETS obtingut per a la classe *AD* sigui superior al de la classe *BC*.

Com es pot veure a la **Taula 4.8**, els errors obtinguts amb la classe *E* són bastant inferiors als obtinguts amb les classes *AD* i *BC*. Això es deu a que les mostres de la classe *E*, a més de presentar un interval de concentració força ample, totes són de color blanc i pràcticament totes tenen densitat lineal 1,7 dtex; en canvi, les mostres de les classes *AD* i *BC* presenten una variabilitat deguda a la densitat lineal, al color i van ser obtingudes amb un interval de temps molt més ample. Aquestes variacions, que en alguns casos són molt superiors a les degudes a la diferent concentració d'oli d'acabat, donen lloc a errors més elevats als obtinguts amb la classe *E*.

Per últim, es van agafar les 19 mostres que havien sortit incorrectament classificades treballant amb la xarxa neuronal d'arquitectura 61,5,3 i 200 mostres a la matriu de calibratge. Aquestes 19 mostres es van determinar amb la classe on la xarxa neuronal havia calculat que pertanyien i sis d'elles es van determinar correctament. Això ens indica que s'havia comès algun error en assignar aquestes sis mostres a un tipus d'oli d'acabat.

Les 13 mostres restants que van resultar incorrectament determinades en predir-se amb la classe on havien estat assignades pel model ANN, pot ser degut a:

- una font de variabilitat desconeguda. Cal destacar que la mateixa indústria que ens va proporcionar les mostres, fabrica fibra acrílica amb una relació entre acrilonitril:acetat de vinil diferent a 90:10 (p/p), en concret les relacions per aquestes altres mostres són 92,5:7,5 (p/p) i 93,3:6,7 (p/p).

- mostres que corresponen a l'arrancada d'una nova producció i que presenten una relació de concentracions entre el nou oli d'acabat i el de la fabricació anterior semblants (contaminació creuada); això fa que tinguem dificultats per poder distingir a quina de les dues classes pertany aquesta mostra.

En ambdós casos, resulta molt difícil la classificació i/o quantificació d'aquestes mostres ja que no es poden assignar a cap classe ni determinar-se amb cap dels tres models de calibratge.

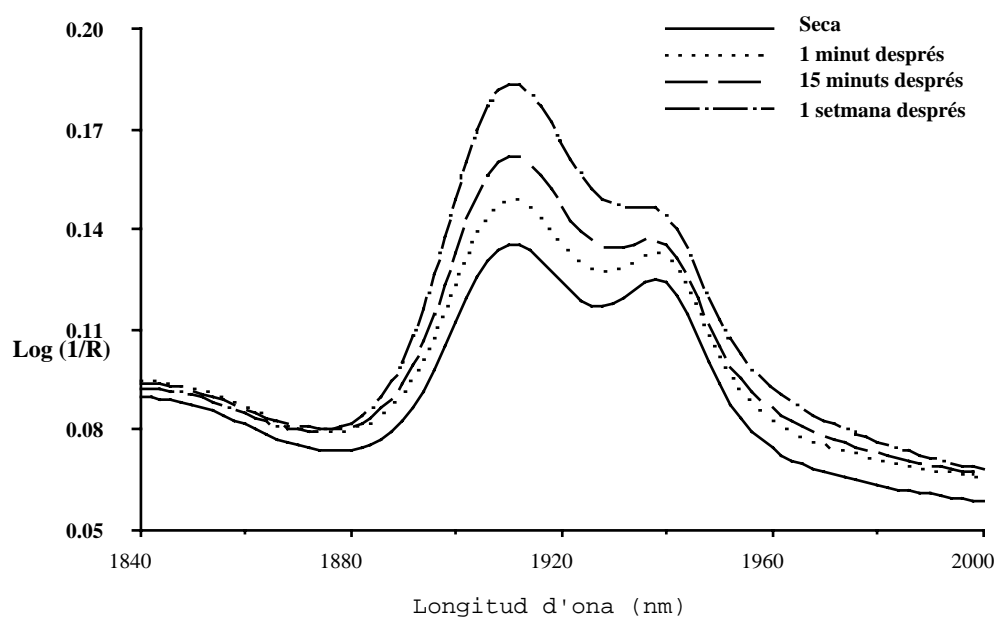
IV.6 Determinació de l'aigua en fibres acríliques

Si tornem a observar la **Figura 1.2**, podem veure que posteriorment a l'aplicació de l'oli d'acabat, la fibra ja no se sotmet a cap altra tractament; tot i això, encara queda un últim pas, que és l'assecat de la fibra.

L'espectre de l'aigua presenta cinc bandes d'absorció a la regió de l'infraroig proper (NIR) amb màxims a 760, 970, 1190, 1450 i 1920 nm; aquestes bandes es desplacen degut a variacions de temperatura o a interaccions entre els ponts d'hidrogen de l'aigua i la resta de components de la mostra. Les bandes que apareixen a 1450, 970 i 760 nm corresponen al primer, segon i tercer sobreto de l'enllaç O-H *stretching* i les bandes de 1920 i 1190 nm són bandes de combinació de l'enllaç O-H *stretching* i *bending*. La baixa intensitat d'absorció de les bandes de 760, 970 i 1190 nm fa que no presentin interès analític al procés de determinació de l'aigua; no obstant això, les bandes de 1450 i 1920 nm sí que permeten determinar l'aigua en mostres de matriu complexa, tot i que cal tenir en compte que la banda situada a 1920 nm és molt més intensa i susceptible a les interaccions amb la matriu de la mostra i, per tant, sol presentar problemes de linealitat. Cal recordar que a aquesta font de no linealitat s'hi haurà d'afegir la no linealitat deguda a la diferent densitat lineal de les mostres estudiades.

Com ja s'ha comentat a la introducció, les fibres acríliques tenen un contingut típic en aigua que oscil·la entre el 0.8 i el 1.2%. Amb l'objectiu d'ampliar l'interval de concentracions estudiat, algunes de les mostres es van sotmetre a condicions d'humitat elevades i d'altres es van sotmetre a un ambient sec. Així, les mostres amb concentració elevada d'aigua es van aconseguir deixant-les en un recipient tancat que contenia un vas de precipitats ple d'aigua durant temps que van oscil·lar dels 20 minuts als 4 dies i les mostres amb un contingut baix en humitat es van aconseguir introduint-les a un dessecador amb perclorat magnèsic durant temps que van oscil·lar dels 30 minuts als 3 dies. D'aquesta manera vam ampliar l'interval de concentració del 0.12 al 3.58%. Per determinar el contingut en aigua de cada mostra, es va fer per assecat a l'estufa a 100°C una vegada ja s'havia enregistrat l'espectre de la mostra.

A la **Figura 4.8**, es pot veure com la banda a 1920 nm que presenta una mostra de fibra acrílica que havia estat sotmesa a un ambient extraordinàriament sec (dessecador amb perclorat magnèsic) augmenta ràpidament la seva intensitat quan la mostra és apartada d'aquest ambient.



El mateix procés ocorre quan la fibra acrílica és sotmesa a unes condicions d'elevada humitat i, posteriorment, és deixada a condicions ambientals; en aquest cas, la fibra acrílica evapora l'aigua que ha adsorbit mentre ha estat sotmesa a un ambient molt humit.

Com es pot veure a la **Figura 4.8**, la rapidesa del procés de sorció-desorció d'aigua fa difícil establir amb certesa el valor de referència, especialment per aquelles mostres que han estat exposades durant un llarg període de temps a un ambient humit o sec ja que perden l'aigua adsorbida o recuperen l'aigua perduda mentre estem enregistrant l'espectre. Tot i que el procés de mesura i pesada de la mostra es van fer tan ràpid com fou possible, cal dir que els valors de referència no presenten una exactitud elevada.

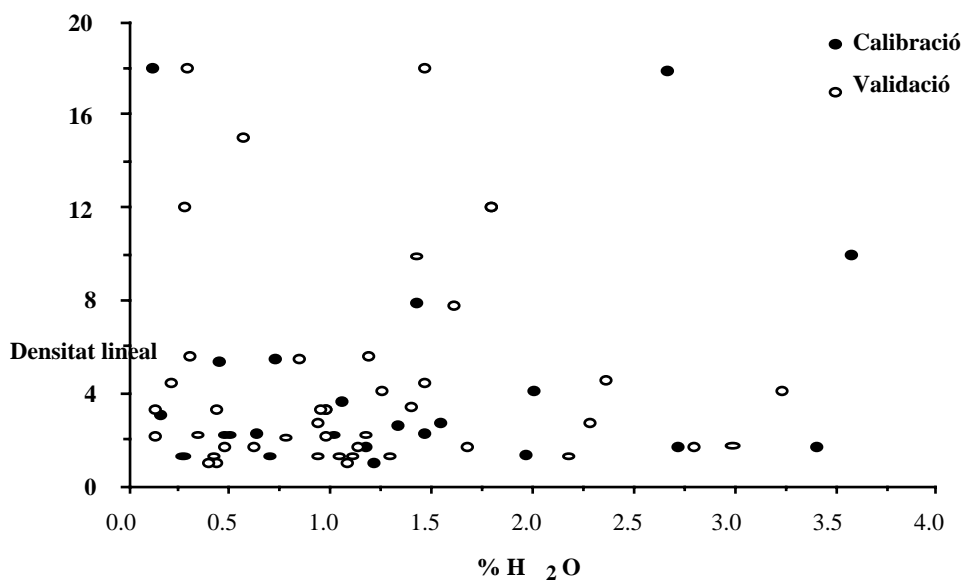
Les mesures de les mostres han estat dutes a terme amb el mòdul de cubeta rotatòria, fent-se 32 registres per a cada mostra, tot i que no s'ha pogut fer la mitja de tres aliquotes de cada mostra ja que com s'ha vist anteriorment la pèrdua o recuperació d'aigua per part de la fibra era rapidíssima i haguéssim comès errades molt importants en el càlcul dels valors de referència.

Es va treballar amb un total de 67 mostres dividides en dos conjunts: el primer conjunt (24 mostres) es van emprar al calibratge i un segon conjunt de 43 mostres es van emprar per validar els diferents models construïts (**Figura 4.9**).

La selecció de les mostres dels dos conjunts es va dur a terme tenint en compte que recollissin tant la variabilitat del % d'humitat com de la densitat lineal ja

que la diferent densitat lineal és una font de variabilitat molt important. Tal com es pot veure a la **Figura 4.9**, a partir del conjunt de mostres seleccionades en ambdós conjunts, no existeix cap tipus de correlació entre ambdós paràmetres.

La intensa absorció de l'aigua a 1450 i 1920 nm ens ha conduït a preparar models de calibratge emprant cadascuna d'aquestes dues bandes, comparant-se els resultats obtinguts amb cadascuna d'elles. Per a la primera banda d'absorció s'ha treballat amb l'interval 1380-1520 nm i per a la segona amb l'interval 1840-2120 nm.



A l'igual que en tots els estudis anteriorment realitzats, s'ha començat treballant amb la regressió parcial per mínims quadrats (PLSR) i per intentar minimitzar l'efecte de la densitat lineal s'ha utilitzat la 2^a derivada i el mode absorbància-SNV. Tots els models PLS s'han construït per validació creuada, escollint-se com a model òptim aquell que conduïa a un menor RSE% per a les 43 mostres del conjunt de validació.

Tal com es pot veure a la **Taula 4.9**, els valors de RSEC i RSEV obtinguts són molt elevats en treballar amb mode absorbància degut a l'efecte de la dispersió de la radiació provocat per la diferent densitat lineal de les mostres amb les quals s'ha treballat (s'ha treballat amb mostres de densitat lineal des de 1.0 dtex fins a 18 dtex).

A la mateixa **Taula 4.9**, es pot veure que en aplicar el pretractament de 2^a derivada també s'obtenien errors molt elevats en ambdós intervals de longituds d'ona degut a que la 2^a derivada no permet reduir l'efecte multiplicatiu provocat per la diferent densitat lineal de les mostres.

Interval	Mode	Factors	RSEC(%)	RSEV(%)
longituds d'ona	espectral			
1380-1520	absorbància	3	10.92	14.88
1380-1520	2 ^a derivada	2	11.00	14.17
1380-1520	absorbància-SNV	1	6.84	7.27
1840-2120	absorbància-SNV	2	6.35	9.27

Per fer-nos una idea de l'important que és la contribució de la diferent densitat lineal a la variabilitat espectral, s'ha comparat la variabilitat espectral a una longitud d'ona on l'aigua no presenta absorció (1850 nm) amb la d'una longitud d'ona de màxima absorció de l'aigua (1910 nm), per a les 24 mostres de la matriu de calibratge. Mentre quan treballem amb mode absorbància la variància a 1850 nm és 0.002 (deguda a l'efecte de la dispersió de la radiació) i 0.008 a 1910 nm (deguda a l'absorció de l'aigua i a la dispersió de la radiació) i, per tant, es pot veure que la contribució de la densitat lineal al senyal espectral és molt gran, després d'aplicar el pretractament SNV, treballant a les mateixes longituds d'ona, la variància és 0.001 a 1850 nm i 0.111 a 1910 nm; com es pot veure, en treballar en mode absorbància-SNV, s'ha reduït molt significativament la contribució de la dispersió de la radiació al senyal espectral.

Així, per a l'interval 1380-1520nm, mentre el primer factor explica només el 38.7% de la variància de la matriu de concentracions quan treballem en mode absorbància i el 67.0% treballant amb mode 2^aderivada, aquest % augmenta fins al 97.6% en treballar amb mode absorbància-SNV; això fa que obtinguem models més simples i errors inferiors; així, en mode absorbància-SNV, el model òptim s'assoleix amb un sol factor i un RSEV del 7,27% a l'interval 1380-1520 nm i 2 factors i un RSEV del 9.27% a l'interval 1840-2120 nm (**Taula 4.9**). En canvi, els RSEV obtinguts en mode absorbància i 2^aderivada són molt més elevats i, a més, ens calen un major nombre de factors per aconseguir l'òptim.

Tot i que els errors obtinguts poden semblar elevats cal tenir en compte que moltes de les mostres presenten un baix contingut en humitat i, per tant, petites diferències entre el valor de referència i el valor obtingut per PLS provoquen que el RSE% augmenti ràpidament; a més, cal tenir en compte que els valors de referència

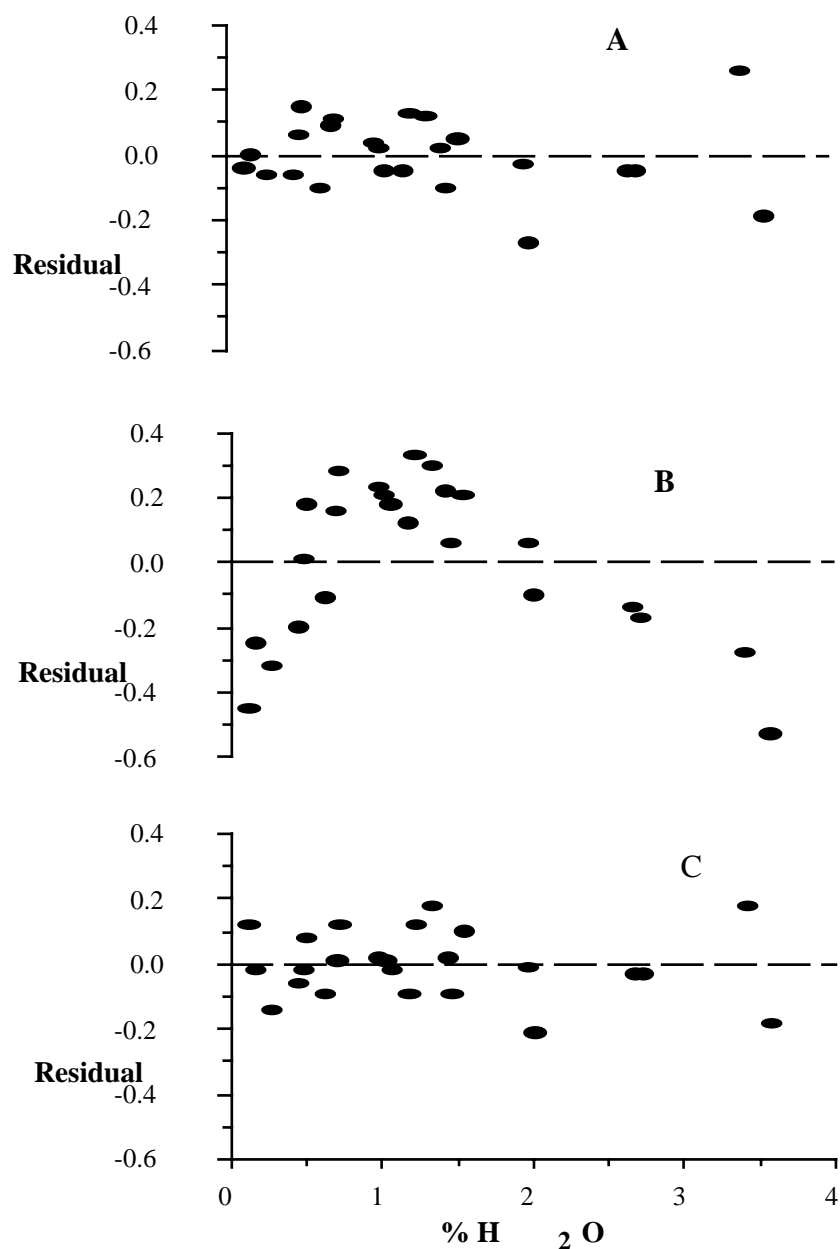
obtinguts no eren massa exactes degut a que les mostres recuperaven o perdien l'aigua fàcilment.

A la **Figura 4.10** es poden veure els residuals per a un factor treballant a l'interval 1380-1520 nm (**A**), un factor a l'interval 1840-2120 nm (**B**) i 2 factors a l'interval 1840-2120 nm (**C**) emprant-se, en tots els casos, el mode absorbància-SNV.

Tal com es pot veure en aquesta figura, el comportament no lineal pràcticament no existeix a l'interval 1380-1520 nm; en canvi, aquest comportament no lineal apareix clarament a l'interval 1840-2120 nm (**Figura 4.10.b**); la introducció del segon factor a l'interval 1840-2120 nm (**Figura 4.10.c**) permet corregir aquesta manca de linealitat, tot i que en introduir soroll al sistema no permet que els RSEV obtinguts siguin tan bons com en treballar amb l'interval 1380-1520 nm (**Taula 4.9**).

Amb l'objectiu de comprovar si podíem millorar els resultats obtinguts, es van aplicar models de calibratge per corregir no linealitats. Tot i que només s'observa un clar comportament no lineal quan es treballa al'interval 1840-2120 nm (**Figura 4.10.b**), s'ha estudiat l'aplicació d'aquests mètodes en ambdós intervals de longituds d'ona.

A fi de comparar els resultats obtinguts amb els obtinguts mitjançant PLS, es van fer servir les mateixes mostres de calibratge i validació. Els resultats es van comparar treballant en mode absorbància i absorbància-SNV.



Les tècniques quimiomètriques que s'han emprat per resoldre no linealitats són LIN-QPLS, QPLS i PC-ANN (treballem a partir dels scores del model PCA).

Treballant en mode absorbància, per a ambdós intervals espectrals s'obtenen millors resultats quan es treballa amb LIN-QPLS i PC-ANN que en treballar amb PLS; en canvi, l'aplicació de QPLS no millora els resultats obtinguts amb PLS. Treballant amb aquest mode espectral, els millors resultats per a les mostres de validació s'obtenen a l'interval 1840-2120 nm emprant una xarxa neuronal d'arquitectura 3,3,1 amb un RSEV del 7.69%; malgrat això, continuen sent millors

els resultats obtinguts treballant amb PLS i mode absorbància-SNV a l'interval 1380-1520 nm (**Taula 4.9**).

Treballant en mode absorbància-SNV, els resultats obtinguts milloren a l'interval 1840-2120 nm, especialment quan treballem amb LQ-PLS i PC-ANN, on aconseguim RSEV inferiors als obtinguts en el millor model construït mitjançant PLS. En canvi, a l'interval 1380-1520 nm, únicament millorem els resultats obtinguts en PLS aplicant PC-ANN, passant d'un RSEV del 7.27% a 6.72% (**Taula 4.10**). A l'interval 1380-1520 nm, els resultats obtinguts amb LINQ-PLS i QPLS són lleugerament pitjors als obtinguts amb PLS.

Malgrat que en treballar amb xarxes neuronals i mode absorbància-SNV millorem lleugerament els resultats obtinguts amb PLS a l'interval 1380-1520 nm, s'ha escollit el model PLS com a òptim ja que no suposa tanta dificultat a l'hora de fer els càlculs i, a més, ens proporciona uns errors molt semblants als obtinguts amb la xarxa neuronal.

Interval	Model	Paràmetres	RSEC(%)	
RSEV(%)				
longituds d'ona				
1380-1520	LQ-PLS	5 ^a	5.15	7.54
	QPLS	2 ^a	6.53	7.34
	PC-ANN	1,5,1 ^b	6.38	6.72
1840-2120	LQ-PLS	3 ^a	5.60	7.05
	QPLS	3 ^a	7.66	7.53
	PC-ANN	3,3,1 ^b	5.67	7.08

^aFactors, ^bArquitectura de la xarxa

IV.7 Correcció de no linealitats

Tal com s'ha demostrat anteriorment, l'elevada contribució a la variabilitat espectral deguda a la diferent densitat lineal de les mostres de fibra acrílica ha fet necessària l'aplicació del pretractament matemàtic SNV (Standard Normal Variate) per poder determinar correctament els olis d'acabat i la humitat en les mostres de fibra acrílica.

L'efecte de la diferent densitat lineal de les mostres de fibra acrílica és pràcticament idèntic a l'efecte de la diferent grandària de partícula dels productes granulats. Aquest és, doncs, un cas experimental on es pot estudiar un comportament clarament no lineal, amb l'important avantatge respecte a la determinació de la grandària de partícula en productes granulats o en pols, que la distribució de la densitat lineal és molt homogènia al llarg de tota la mostra. Això fa que la representació de l'absorbància a qualsevol longitud d'ona posi molt clarament de manifest una relació senyal-analit no lineal amb una mínima dispersió dels punts i que, independentment del problema concret, pugui ser presa com un bon exemple d'un sistema real que presenta una resposta no lineal sense que existeixi un model teòric que permeti preveure una solució analítica per a la seva linealització.

Cal dir clarament que l'interessant d'aquest estudi no roman en la determinació de la densitat lineal de les fibres acríliques ja que això es pot fer d'una manera molt més simple i precisa agafant un conjunt de fibres de longitud coneguda, pesant-los i dividint-ho per la seva longitud i el número de filaments, sinó que roman amb quin procediment podem seguir a l'hora d'intentar corregir no linealitats.

Les tècniques de calibratge multivariable clàssiques (PCR i PLSR), postulen una relació lineal entre el paràmetre a determinar i la intensitat de les bandes d'absorció; tot i això, si la manca de linealitat no és massa acusada, proporcionen resultats correctes. Tanmateix, en situacions on la manca de linealitat és important cal emprar altres tècniques.

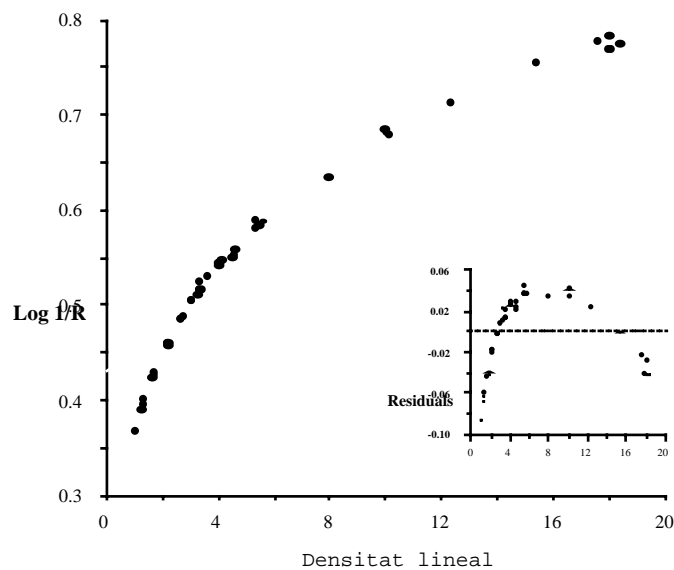
Així, la manca de linealitat es pot modelar tractant les dades originals de manera que es linealitzin, introduint relacions no lineals entre les dades o bé aplicant diferents models matemàtics, capaços de modelar relacions no lineals; d'entre aquests mètodes cal destacar les versions polinòmiques i quadràtiques de PCR i PLS i les xarxes neuronals artificials (ANN).

Per dur a terme aquest estudi, es va disposar d'un total de 125 mostres procedents de la planta de producció i que presentaven diferents propietats físiques (color, densitat, brillantor, grau d'humitat, etc.); aquestes mostres es van separar en tres grups i tots els models es van construir per test-set com a mètode de validació externa; es va fer un grup de 43 mostres per al calibratge, 26 mostres per al test-set i un últim conjunt de 56 mostres es va emprar per avaluar la capacitat de predicció del model construït. L'interval de densitat lineal amb el qual s'ha treballat és 1-18 dtex i les mostres de cada conjunt s'han escollit de manera que en els tres conjunts estigués suficientment representada la variabilitat de les característiques físiques de les fibres.

Com que l'efecte de la densitat lineal és dóna al llarg de tot l'espectre NIR, s'ha treballat amb tot l'interval de longituds d'ona (1100-2500 nm); així mateix, com que qualsevol tractament matemàtic ens minimitzarà l'efecte de la dispersió de la

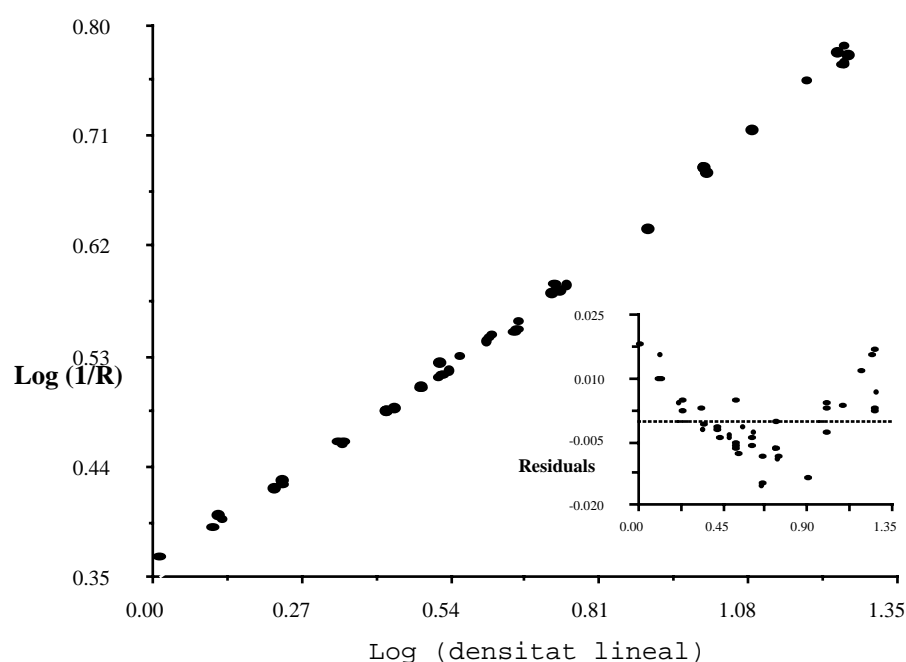
radiació, s'ha treballat amb mode absorbància ($\log 1/\text{Reflectància}$) ja que és el mode espectral on es pot veure més clarament l'efecte de la densitat lineal.

Per fer-nos una idea de quina és la manca de linealitat deguda a la diferent densitat lineal de les fibres, a la **Figura 4.11** s'ha representat l'absorbància de les mostres de calibratge a 2270 nm davant de la seva densitat lineal; aquest efecte és molt similar a totes les longituds d'ona.



Com es pot veure en aquesta figura, la manca de linealitat és molt important, especialment per a les mostres de densitat lineal més elevada (a partir de 7,8 dtex)

Per altra part, a la **Figura 4.12** es mostra la relació existent a la mateixa longitud d'ona entre el valor de l'absorbància i el logaritme de la densitat lineal; s'observa que en transformar les dades al seu logaritme decimal augmenta la relació lineal amb un coeficient de correlació bastant superior al cas anterior.



Per poder comparar els resultats obtinguts amb els diferents models de calibratge estudiats (PCR, PLSR, SWP-PCR, SWP-PLS i ANN), s'ha emprat l'error relatiu estàndard de les mostres de test-set (RSETS%).

A les següents taules es poden veure els resultats obtinguts. Així, a la **Taula 4.11** es poden veure els resultats obtinguts emprant aquests models treballant directament amb el valor de la densitat lineal i a la **Taula 4.12** es poden veure els resultats que s'obtenen quan es treballa amb el logaritme de la densitat lineal. Per últim, a la **Taula 4.13** es presenten els paràmetres de les rectes calculades davant dels valors de referència per a les mostres de test-set dels diferents models construïts.

IV.7.1 Models construïts amb la densitat lineal

Tal com es pot veure a la **Taula 4.11**, en treballar-se amb PCR i PLSR els resultats obtinguts són molt semblants, explicant, en ambdós casos, el primer component principal el 94,7% de la variància de la matriu Y; per al model PCR l'òptim s'obté amb cinc components principals i amb PLS s'aconsegueix amb 6 factors. En ambdós casos, però, el RSETS és superior al 9%.

Model	Densitat lineal			
	Paràmetres	RSEC(%)	RSETS(%)	RSEEV(%)
PCR	5	10.64		10.6815.95
PLSR	6	8.99		9.0812.85
SWP-PCR	t_1, t_1^2, t_3	2.97		3.67 3.61
SWP-PLS	t_1, t_1^2, t_4	3.21		4.29 4.80
PC-ANN	3,3,1	2.17		2.55 2.58

En treballar-se amb un únic component principal, es pot veure clarament la manca de linealitat del sistema que es corregeix parcialment afegint més components principals al model de calibratge; tot i això, en afegir aquests components principals també s'està introduint soroll al sistema en estudi i, per tant, els errors obtinguts segueixen sent importants.

Quan s'ha treballat amb SWP-PCR i SWP-PLS, s'ha fet una regressió per mínims quadrats mitjançant stepwise amb els *scores* del model de calibratge PCR o PLSR anteriorment construïts; així, es va ajustar un polinomi amb els *scores* de les mostres de la matriu de calibratge, els seus quadrats i productes binaris dels *scores*, escollint-se com a millor model aquell que ens conduïa a un menor RSETS(%).

Tal i com es pot veure a la **Taula 4.13**, els resultats milloren significativament respecte dels obtinguts amb PCR i PLSR, tot i que cal dir que ni el valor de l'ordenada a l'origen ni el del pendent inclouen el 0 i el 1, respectivament, per a les mostres de test-set per a un nivell de confiança del 95%, el qual vol dir que els models construïts segueixen sense corregir completament la manca de linealitat.

En introduir-se els *scores* del model PCR a una xarxa neuronal (PC-ANN), els millors resultats s'han obtingut amb l'arquitectura (3,3,1); la introducció de més de tres components principals a la capa d'entrada o la introducció de més de tres nodes a la capa oculta no feia disminuir el RSETS i únicament ens allargava el temps de càlcul.

Tal com es pot veure a la **Taula 4.11**, els errors obtinguts amb PC-ANN són lleugerament inferiors als obtinguts per SWP-PCR i SWP-PLS; tanmateix, per a un nivell de confiança del 95% l'ordenada a l'origen tampoc inclou el zero i el pendent tampoc inclou el 1 (**Taula 4.13**). Per tant, treballant directament amb la densitat lineal, PC-ANN tampoc ens permet corregir completament la manca de linealitat del sistema estudiat quan es treballa directament amb la densitat lineal.

IV.7.2 Models construïts amb el logaritme de la densitat lineal

En transformar-se les dades de la densitat lineal en els seus logaritmes decimals, s'aconsegueix un mínim RSETS% tant per als models PCR com PLSR amb cinc factors. La pràctica linearització que es produeix de les dades fa que s'expliqui un 99,7% de la variància de la matriu *Y* amb aquests cinc factors (treballant amb la densitat lineal s'explicava un 97,4% d'aquesta variància amb 6 factors) i que es millori considerablement la capacitat de predicció tal com es pot veure a la **Taula 4.12**. Tot i això, encara s'observen desviacions sistemàtiques de la linealitat entre els valors calculats i els de referència tal com es pot veure a la **Taula 4.13**. Cal dir que a les dades que es mostren a la **Taula 4.12** i **Taula 4.13**, els resultats ja estan expressats havent desfet prèviament el logaritme de les dades.

Model	Log (Densitat lineal) ^a			
	Paràmetres	RSEC(%)	RSETS(%)	RSEEV(%)
PCR	5	3.11		4.80 4.20
PLSR	5	3.07		4.73 4.24
SWP-PCR	t_1, t_1^2, t_3	3.37		2.89 2.74
SWP-PLS	t_1, t_1^2, t_2	3.20		2.71 2.52
PC-ANN	3,5,1	2.24		2.49 2.30

^a Aquests valors han estat obtinguts després de desfer la transformació logarítmica

En treballar-se amb SWP-PCR i SWP-PLS, s'obtenen equacions de regressió molt semblants, introduint-se com a termes en l'equació el primer *score* i el primer *score* al quadrat (t_1 i t_1^2). El tercer terme que s'hi introdueix permet acabar de modelar el sistema tot i que els resultats obtinguts amb els dos primers termes ja proporcionen RSE% acceptables; mentre el tercer terme de l'equació obtinguda per al SWP-PCR no és el segon component principal sinó que és el tercer, per al SWP-PLS, aquest tercer terme sí que és el segon *score*, fet lògic ja que el PLS va introduint els factors que expliquen una major variabilitat de la matriu *Y*, a diferència del PCR on la matriu *Y* no es té en compte a l'hora de buscar el model òptim.

Model	Densitat lineal		Log (Densitat lineal) ^a		
	Ordenada origen	Pendent	r ²	Ordenada origen	
	<i>Pendent</i>	<i>r²</i>			
PCR	-0.19 Å 0.36	0.945 Å 0.057	0.953	-0.10 Å 0.08	1.038
	Å 0.013	0.998			
PLSR	-0.13 Å 0.29	0.956 Å 0.047	0.969	-0.09 Å 0.08	1.038
	Å 0.013	0.998			
SWP-PCR	0.09 Å 0.07	0.967 Å 0.011	0.998	0.01 Å 0.07	0.988
	Å 0.010	0.999			
SWP-PLS	0.03 Å 0.09	0.963 Å 0.014	0.997	-0.01 Å 0.06	0.993
	Å 0.010	0.999			
PC-ANN	0.08 Å 0.06	0.981 Å 0.009	0.999	0.01 Å 0.06	0.995
	Å 0.009	0.999			

^a Aquests valors han estat obtinguts després de desfer la transformació logarítmica

Amb SWP-PLS, s'aconsegueix una recta de regressió que passa pel zero en l'ordenada a l'origen i la pendent conté el 1 per a un nivell de confiança del 95% i, tot i que, amb SWP-PCR, el pendent no passa per 1 en ambdós casos s'obtenen errors molt semblants amb RSETS que no arriben al 3%.

A l'igual que quan s'ha treballat directament amb la densitat lineal, els millors resultats amb PC-ANN s'obtenen introduint a la xarxa els tres primers *scores*; en aquest cas, el mínim RSETS s'obté amb cinc nodes a la primera capa oculta. Per tant, malgrat que en treballar amb el logaritme decimal de la densitat lineal la manca de linealitat no és tan acusada, no es pot disminuir el nombre de nodes a la capa oculta; tot i això, els càlculs segueixen sent molt ràpids. Els valors de RSE% són molt semblants als obtinguts per SWP-PCR i SWP-PLS, aconseguint-se, a l'igual que amb SWP-PLS, que l'ordenada a l'origen passi per 0 i el pendent per 1 per a un nivell de confiança del 95%.

CONCLUSIONS

De la present memòria, es poden extreure les següents conclusions:

- S'estableix la idoneïtat de la tècnica NIR per al control de qualitat de diversos paràmetres físico-químics característics del procés de fabricació de fibra acrílica. S'assoleix l'objectiu gràcies al nul pretractament de la mostra i a la rapidesa en el registre de l'espectre.
- S'estableixen els mètodes quimiomètrics més adients tant pel que fa al modelatge de les dades, constituïdes per sistemes lineals i no lineals, com pel que fa a la classificació de les mostres.
- Es construeixen models per a la determinació dels següents paràmetres: tiocianat sòdic i copolímer en la solució de filat de la fibra, olis d'acabat així com la seva classificació, humitat i densitat lineal.
- Els millors models per a la determinació del tiocianat sòdic i del copolímer s'aconsegueixen en mode absorbància-SNV. La reducció de l'interval de longitud d'ona permet eliminar fonts de variabilitat no desitjades, aconseguint-se models més robustos amb una major capacitat de predicció. Els resultats obtinguts amb PLS2 són molt semblants als obtinguts amb PLS1.
- Tot i que els models PLS1 per al copolímer i PLS2 necessiten d'un elevat número de factors (6 en ambdós casos), la robustesa d'aquests models queda assegurada per la correcta determinació de mostres fabricades posteriorment a la preparació del model de calibratge.
- La variació en el camí òptic, provocat per la diferent densitat lineal de les mostres, produeix un desplaçament de línia base dels espectres que causa importants desviacions de la linealitat i una variabilitat espectral que, en molts casos, és superior a la variabilitat deguda a la diferent contingut en oli d'acabat o aigua de les mostres.
- Es mostra la importància de l'adequada selecció de la matriu de calibratge, de l'interval de longitud d'ona i del pretractament espectral en la construcció del model correcte per a la determinació de olis d'acabat, on la contribució del mateix al senyal espectral és molt minsa.
- La semblança dels espectres NIR dels olis d'acabat no ha permès la completa

diferenciació de les fibres tractades amb aquests olis encara que s'han emprat els mètodes més potents.

- Les xarxes neuronals artificials han permès la classificació dels olis d'acabat en tres classes, tot i que hi ha hagut dos parells d'olis d'acabat que degut a la seva composició tan semblant n

o poden ser diferenciats i s'agrupen en una sola classe. Degut a aquesta gran semblança, es fa necessari treballar amb les variables directes per aconseguir correctes classificacions de les mostres.

- Posteriorment a la classificació de cada mostra, es pot determinar el seu contingut en oli d'acabat a partir del model de calibratge construït per a la seva classe.
- La determinació de la concentració de l'aigua en les mostres es pot realitzar emprant les dues bandes d'absorció (1450 i 1920 nm) que donen lloc a dos models de característiques diferents. El primer d'aquests dos models mostra un comportament lineal, es construeix emprant l'interval 1380-1520 nm, en mode absorbància-SNV i els resultats obtinguts són satisfactoris. El segon model s'ha construït en el interval 1840-2120 nm, i mostra un comportament no lineal que dóna lloc a un ajust insatisfactori que fa que els resultats obtinguts siguin pobres. La utilització d'un sistema de calibratge no lineal com es ANN permet modelar satisfactòriament les dades i obtenir una capacitat de predicció comparable a la del model construït a l'interval 1380-1520 nm.
- Les importants desviacions de la linealitat produïdes per la dispersió de la radiació deguda a la diferent densitat lineal de les mostres no pot ser corregida per tècniques quimiomètriques tradicionals (PCR i PLSR) i cal aplicar altres tècniques, com SWP-PCR i SWP-PLS. Tot i això, aquestes desviacions de la linealitat només són modelades correctament en aplicar una tècnica intrínsecament no lineal com són les xarxes neuronals sent, a més, necessari aplicar un pretractament de les dades (transformació logarítmica) abans d'introduir-les a la xarxa neuronal per modelar completament aquesta no linealitat.
- L'aplicació de les tècniques no lineals de modelatge ha permès la determinació de la densitat lineal de les fibres. El conjunt de calibratge utilitzat constitueix un magnífic exemple de sistema no lineal que pot emprar-se com a model per contrastar nous algorismes de modelatge no lineal.