

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Utilização de Quimiometria na avaliação da influência de
diferentes níveis de circulação de ar na determinação de
umidade por secagem em estufa de ar forçado**

Natália Caroline Catani*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE PROFISSIONAL EM
QUÍMICA, área de concentração:
QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Orientador(a): Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho.

*** Vínculo Empregatício: PepsiCo do Brasil LTDA**

São Carlos - SP
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Natália Caroline Catani, realizada em 13/12/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho (UFSCar)

Profa. Dra. Marina de Géa Neves (UNI-DUE)

Prof. Dr. Luciano Fachin (PepsiCo)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Dedico esse trabalho a todos e todas que lutam diariamente pelo acesso igualitário a educação e saúde para os menos privilegiados e privilegiadas.

Felicidade?

Disse o mais tolo: "Felicidade não existe".

O intelectual: "Não no sentido lato".

O empresário: "Desde que haja lucro".

O operário: "Sem emprego, nem pensar".

O cientista: "Ainda será descoberta".

O místico: "Está escrito nas estrelas".

O político: "Poder".

A igreja: "Sem tristeza, impossível. Amém".

O poeta riu de todos, e, por alguns minutos,
foi feliz.

Sérgio Vaz

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os seres de bem e de luz que permitem que a vida seja levada com maior leveza e fluidez.

Aos meus pais, Sandra e Roberto, por todo amor, acolhimento e ensinamentos que me proporcionaram durante toda minha jornada, meu amor por vocês é infinito.

Ao meu irmão Felipe, por simplesmente existir e me ensinar todos os dias o real significado de amor, que nossa conexão seja eterna.

A minha avó Maria, minha matriarca preferida, por ser minha grande inspiração de vida.

A todos meus amigos e amigas que estiveram presentes e me apoiaram durante toda essa jornada, em especial: a Bruna por sempre me acolher e me acompanhar nas minhas maiores aventuras, nossa conexão vem de outras vidas; a Kamilla por ser meu exemplo de coragem e fortaleza, mostrando que nada pode nos impedir de chegar aonde queremos; a Mayra por me ensinar que as pessoas não tem a mesma frequência afetiva mas ainda assim o amor prevalece; a Priscila por ser uma grande inspiração e espelho, uma mulher incrível que me ensina e compartilha sua experiência com muita leveza, tendo um coração muito generoso; ao Gabriel pela parceria incrível e por tornar nossa jornada mais leve e divertida; ao Vinicius por ter um coração gigante e tornar meu dia a dia mais harmonioso, e a Ana, por todo seu companheirismo, parceria, acolhimento e apoio durante essa jornada. Sou grata todos os dias por terem vocês na minha vida.

Ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho, pela orientação, amizade e paciência. O melhor orientador que tive o prazer de trabalhar junto durante toda minha trajetória acadêmica, mostrando muita empatia e amor na sua profissão.

A PepsiCo, por me permitir e apoiar o desenvolvimento desse trabalho, em especial o time de Measurement Sciences, por estarem presentes me dando suporte para que eu conseguisse tornar meu grande sonho em realidade. Aos meus líderes Roberta, Kasha, Miguel e Alberto por me concederem a liberdade e autonomia para explorar esse caminho de forma tão bonita. Ao Luciano por topar fazer da reta final e somar forças nessa conquista.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Por fim, ao grupo GAIA, Departamento de Química e ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos.

LISTA DE ACRÔNIMOS

P&D – Pesquisa e Desenvolvimento

R&D – Research and Development

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

SINEC – Sistema Integral de Normas y Evaluación de la Conformidad

AACC – American Association of Cereal Chemists

FCC – Food Chemicals Codex

HSI – Imagem Hiperespectral

RF – Rádio Frequência

NMR – Nuclear Magnetic Resonance

ERH – Equilibrium Relative Humidity

aW – Water Activity

UR – Umidade Relativa

PCA – Principal Component Analysis

HCA – Hierarchical Cluster Analysis

PCR – Principal Component Regression

PLS – Partial Least Squares

KNN – k-Nearest Neighbor

SIMCA – Soft Independent Modelling of Class Analogy

PLS- DA – Partial Least Squares for Discriminant Analysis

DoE – Design of Experiments

ANOVA – Análise de Variância

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação entre produtos e método internacional utilizado.	14
Tabela 2. Matriz codificada e real do planejamento fatorial completo 2^2	15
Tabela 3. Coeficientes e Efeitos – Produto A.....	16
Tabela 4. ANOVA – Produto A.....	17
Tabela 5. Coeficientes e Efeitos – Produto B.....	18
Tabela 6. ANOVA – Produto B.....	19
Tabela 7. Coeficientes e Efeitos – Produto C.....	20
Tabela 8. ANOVA – Produto C.....	20
Tabela 9. Coeficientes e Efeitos – Produto D.....	21
Tabela 10. ANOVA – Produto D.....	22
Tabela 11. Coeficientes e Efeitos – Produto E.....	24
Tabela 12. ANOVA – Produto E.....	24
Tabela 13. Matriz X codificada e vetor y resposta – Produto A.....	27
Tabela 15. Matriz X codificada e vetor y resposta – Produto C.	35
Tabela 16. Matriz X codificada e vetor y resposta – Produto D.....	39
Tabela 17. Matriz X codificada e vetor y resposta – Produto E.....	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Métodos para determinação de umidade em sólidos	5
Figura 2. Vertentes da Quimiometria.....	11
Figura 3. Triagem das variáveis. Adaptação de PEREIRA, PEREIRA-FILHO (2018)..	13
Figura 4. Proposição de Modelos. Adaptação de PEREIRA, PEREIRA-FILHO (2018).	13
Figura 5. Superfície de Resposta e Modelo – Produto A.	17
Figura 6. Superfície de Resposta e Modelo – Produto B.	19
Figura 7. Superfície de Resposta e Modelo – Produto C.	21
Figura 8. Superfície de Resposta e Modelo – Produto D.	23
Figura 9. Superfície de Resposta e Modelo – Produto E.	25
Figura 10. Avaliação da Variação Explicada R^2 e $R^2_{m\acute{a}x}$ – Produto A.....	28
Figura 11. Avaliação da Regressão e Resíduos – Produto A.....	28
Figura 12. Avaliação dos Erros Residuais – Produto A.....	29
Figura 13. Avaliação dos Coeficientes da Regressão – Produto A.	29
Figura 14. Avaliação dos valores Previsto x Resíduos e Histograma de Resíduos – Produto A.	30
Figura 15. Avaliação dos valores Experimental x Previstos – Produto A.	30
Tabela 14. Matriz X codificada e vetor y resposta – Produto B.....	31
Figura 16. Avaliação da Variação Explicada R^2 e $R^2_{m\acute{a}x}$ – Produto B.....	32
Figura 17. Avaliação da Regressão e Resíduos – Produto B.....	32
Figura 18. Avaliação dos Erros Residuais – Produto B.....	33
Figura 19. Avaliação dos Coeficientes da Regressão – Produto B	33
Figura 20. Avaliação dos valores Previsto x Resíduos e Histograma de Resíduos – Produto B.	34
Figura 21. Avaliação dos valores Experimental x Previsto – Produto B.	34
Figura 22. Avaliação da Variação Explicada R^2 e $R^2_{m\acute{a}x}$ – Produto C.....	36
Figura 23. Avaliação da Regressão e Resíduos – Produto C.	36
Figura 24. Avaliação dos Erros Residuais – Produto C.....	37
Figura 25. Avaliação dos Coeficientes da Regressão – Produto C.	37
Figura 26. Avaliação dos valores Previsto x Resíduos e Histograma de Resíduos – Produto C.	38
Figura 27. Avaliação dos valores Experimental x Previstos – Produto C.	38
Figura 28. Avaliação da Variação Explicada R^2 e $R^2_{m\acute{a}x}$ – Produto D.....	40

Figura 30. Avaliação dos Erros Residuais – Produto D.....	41
Figura 31. Avaliação dos Coeficientes da Regressão – Produto D.....	41
Figura 32. Avaliação dos valores Previstos x Resíduos e Histograma de Resíduos – Produto D.	42
Figura 33. Avaliação dos valores Experimental x Previstos – Produto D.....	42
Figura 34. Avaliação da Variação Explicada R^2 e $R^2_{\text{máx}}$ – Produto E.....	44
Figura 35. Avaliação da Regressão e Resíduos – Produto E.....	44
Figura 36. Avaliação dos Erros Residuais – Produto E.....	45
Figura 37. Avaliação dos Coeficientes da Regressão – Produto E.	45
Figura 38. Avaliação dos valores Previsto x Resíduos e Histograma de Resíduos – Produto E.	46
Figura 39. Avaliação dos valores Experimental x Previstos – Produto E.	46

RESUMO

UTILIZAÇÃO DE QUIMIOMETRIA NA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES NÍVEIS DE CIRCULAÇÃO DE AR NA DETERMINAÇÃO DE UMIDADE POR SECAGEM EM ESTUFA DE AR FORÇADO

O teor de umidade é um dos parâmetros mais relevantes para os produtos PepsiCo, pois seu percentual pode afetar diretamente a qualidade e a segurança dos produtos. Um dos principais métodos utilizados para a determinação da umidade em alimentos é a secagem em estufa com circulação forçada de ar. Os equipamentos disponíveis no mercado atualmente possuem configurações que permitem o controle da porcentagem de ventilação do ar e a sua troca com o ambiente externo. Os métodos oficiais disponíveis não são atualizados com a rapidez com que novos equipamentos são lançados no mercado, portanto, as metodologias oficiais apresentam algumas oportunidades de melhoria, pois não possuem todas as informações necessárias sobre os parâmetros para realizar análises através da utilização de novos equipamentos. Por meio de ferramentas quimiométricas como desenho de experimento e análise de variância, foi possível determinar a importância e o impacto das variáveis relacionadas à ventilação do ar na determinação do teor de umidade. Cinco modelos foram propostos para os principais produtos da PepsiCo, permitindo determinar a configuração ideal da estufa para a determinação de umidade de cada matriz estuda. Este estudo teve um grande impacto para a companhia, pois permitiu a atualização da metodologia interna de determinação de umidade para os três laboratórios de P&D da América Latina.

ABSTRACT

USE OF CHEMOMETRICS TOOLS TO EVALUATE THE INFLUENCE OF DIFFERENT LEVELS OF AIR CIRCULATION ON THE DETERMINATION OF MOISTURE BY DRYING IN FORCED AIR OVEN

Moisture content is one of the most relevant parameters for PepsiCo products, because its percentage could directly affect the quality and safety of the products. One of the main methods used to determine moisture in foods is drying it in an oven with forced air circulation. Equipment available on the market nowadays have settings which allows the control of air ventilation percentage, and air exchange with the environment. The official methods available are not updated at as quickly new equipment is released on the market, therefore the official methodologies presented some improve opportunities, because it hasn't all necessary information about the parameters to perform analysis using new equipment. Using chemometric tools such as design of experiments and analysis of variance, it was possible to determine the importance and impact of the variables related to air ventilation in moisture content determination. Five models were proposed for main products, allowing the determination of the ideal configuration of oven settings for each product. This study had a big impact for the company, because its permitted the internal method update for three R&D laboratories in Latin America.

ÍNDICE

RESUMO.....	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. JUSTIFICATIVAS	3
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
4.1 Umidade	3
4.2 Métodos para a determinação de umidade	4
4.2.1 Métodos Diretos.....	6
4.2.1.1 Métodos Gravimétricos	6
4.2.1.2 Métodos Químicos	7
4.2.2 Métodos Indiretos	8
4.2.2.1 Métodos Ópticos	8
4.2.2.2 Métodos Dielétricos	8
4.2.2.3 Método Nuclear.....	9
4.2.2.4 Método Higrométrico.....	10
4.3 Quimiometria	10
4.3.1 Planejamento Fatorial.....	11
5. PROCEDIMENTOS E MATERIAIS	14
6. RESULTADOS	15
6.1. Produto A	15
6.2. Produto B	18
6.3. Produto C	20
6.4. Produto D	21
6.5. Produto E	23
7. CONCLUSÃO	25
8. IMPACTO PARA EMPRESA	26
9. APÊNDICE A.....	27
10. REFERÊNCIAS.....	47

1. INTRODUÇÃO

A PepsiCo é uma multinacional de grande porte que atua na produção e comercialização de alimentos e bebidas a nível mundial. Sua sede está localizada na cidade de Purchase em Nova York (Estados Unidos da América) e foi fundada em 1965 com a fusão da Pepsi-Cola e Frito-Lay. A PepsiCo possui marcas mundialmente conhecidas como Lay's, Gatorade, Pepsi-Cola e Quaker. Tais marcas somam forças com potências regionais para formar um portfólio abrangente e complementar, com produtos que fazem parte do dia a dia de milhões de consumidores. Em termos de receita, a companhia possui 23 marcas que superam, individualmente, o patamar de US\$ 1 bilhão em vendas anuais. Os produtos da PepsiCo são apreciados mais de um bilhão de vezes por dia por consumidores e consumidoras em mais de 200 países e territórios em todo o mundo, e gerou mais de US\$ 70 bilhões em receita líquida global em 2020. A PepsiCo tem um compromisso denominado "Vencendo com Propósito", que objetiva conciliar crescimento sustentável de longo prazo e consolidar uma marca positiva na sociedade e no meio ambiente. A companhia tem como meta transformar o portfólio e oferecer opções mais saudáveis, tornando o sistema alimentar sustentável e as comunidades mais prósperas (PepsiCo, 2021).

Sempre buscando a segurança e a qualidade dos seus produtos, a empresa investe amplamente em pesquisas para produzir alimentos inovadores e competitivos no mercado. Um dos principais atributos de qualidade de um alimento é sua porcentagem de umidade, pois grande parte dos processos de deterioração está associada ao ganho ou perda deste parâmetro. Variações descontroladas do conteúdo de umidade podem causar alterações físicas, químicas, microbiológicas e sensoriais (alteração de cor, sabor e textura). Para garantir a máxima estabilidade de um produto, a umidade deve ser monitorada e controlada em todas as fases da vida do produto, desde a seleção de ingredientes até o seu consumo (ANVISA, 2018).

Uma das principais formas de determinação de umidade aplicada a indústria de alimentos é a secagem por estufa. Basicamente existem três tipos de equipamentos capazes de realizar esse procedimento: estufa de secagem simples, estufa com circulação de ar forçada e estufa à vácuo. A aplicação de cada uma das técnicas depende da matriz que será analisada (ZAMBRANO et al. 2019).

Entidades internacionais como: *Sistema Integral de Normas y Evaluación de la Conformidad* (SINEC), *American Association of Cereal Chemists* (AACC) e *Food Chemicals Codex* (FCC), são algumas das responsáveis por propor métodos oficiais

para análise de alimentos. A PepsiCo como uma empresa global que preza pela qualidade e segurança dos seus produtos, faz uso desses métodos diariamente para garantir o cumprimento do seu padrão de qualidade.

A globalização pressionou as indústrias para que produzam cada vez mais em intervalos de tempo cada vez menores, portanto a procura pela aplicação de ferramentas que permitam otimizar o dia a dia de trabalho, como a utilização de ferramentas quimiométricas, vem crescendo muito nos últimos anos.

A Quimiometria é uma das áreas mais recentes da Química, que tem se destacado pela grande importância na interpretação e análise de dados obtidos pelos diversos métodos instrumentais disponíveis hoje em laboratório. Pode ser definida como a ciência que visa o desenvolvimento e a aplicação de métodos estatísticos e matemáticos no planejamento, otimização de procedimentos ou na obtenção de informações químicas através da análise de dados (VOGEL, et al. 2002). Através da utilização dessas ferramentas estatísticas foi possível realizar estudos da influência da porcentagem de ventilação de ar na análise de determinação de umidade por estufa de ar forçado em diferentes matrizes alimentícias.

2. OBJETIVOS

Esta dissertação de mestrado profissional teve como objetivo utilizar ferramentas quimiométricas como desenho de experimento, análise de variância e avaliação de erro e efeito para entender a influência de duas variáveis na determinação de umidade por secagem em estufa de circulação forçada de ar. Essas variáveis estão relacionadas com a porcentagem de ventilação e a porcentagem da abertura do orifício que permite o intercâmbio de ar entre os meios interno e externo da estufa.

Na avaliação dos alimentos, foram estudados cinco produtos diferentes, entre eles algumas matérias primas para fabricação de produtos PepsiCo e outros produtos terminados como, por exemplo, salgadinhos e biscoitos.

Com o intuito de assegurar a propriedade intelectual da companhia, os produtos utilizados assim como outras informações confidenciais, foram codificados. Entretanto, esta codificação não comprometeu a interpretação e entendimento final da dissertação. O texto da dissertação foi redigido de forma concisa, pois as informações são confidenciais. Assim, o texto trás as principais informações pertinentes ao desenvolvimento do projeto de mestrado profissional.

3. JUSTIFICATIVAS

Grande parte dos métodos internacionais existem há mais de 10 anos, e normalmente a atualização dos mesmos acontece em uma frequência menor que a proposição de novos equipamentos e tecnologias. Esse fato faz com que alguns métodos mais antigos se tornem deletérios na utilização de novos equipamentos.

Esse é o caso da análise de umidade por estufa de ar forçado. Os equipamentos mais antigos possuíam um orifício que permitia o intercâmbio de ar entre o interior e o exterior da estufa, porém não existia uma configuração automatizada para controlar essa abertura e, em muitos casos, não era possível configurar a porcentagem correta de ventilação que ocorria dentro dos equipamentos. Assim, muitas configurações adotadas eram oriundas da experiência prévia do operador. Com o avanço tecnológico já existem equipamentos que permitem tanto a configuração da porcentagem de ventilação, bem como da porcentagem de abertura desse orifício, entretanto os métodos oficiais ainda não foram atualizados com a informação de quais seriam os valores ideais para esses parâmetros ou como eles influenciam os resultados.

Com a aplicação da quimiometria foi possível entender qual é a influência dessas configurações para a determinação da umidade de diferentes matrizes.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Umidade

A água é o principal componente de muitos alimentos, e pode ser classificada como água livre ou de constituição. A água livre se encontra nos espaços intergranulares e no interior dos poros do alimento. Ela é mantida por forças de absorção de pouca intensidade. Este tipo de água apresenta grande mobilidade e pode ser facilmente retirada durante um processo de secagem. Suas moléculas não estão ligadas a nenhum componente do alimento, assim podem ser usadas para o crescimento microbiano e disponibilizadas para reações químicas. Já a água de constituição é aquela que está ligada quimicamente as moléculas da matriz da amostra (proteínas, carboidratos e minerais). Assim, não está disponível para o crescimento microbiano e nem para reações químicas. As ligações da água de constituição são mais fortes do que aquelas entre moléculas de água livre, fazendo com que elas fiquem mais próximas umas das outras e sua estrutura fique mais densa. A quantidade total de água, ou seja, a soma da

água livre com a água de constituição, é definida como umidade (ATHIÉ et al., 1998; MAKAWY; EL-SAYD, 2010).

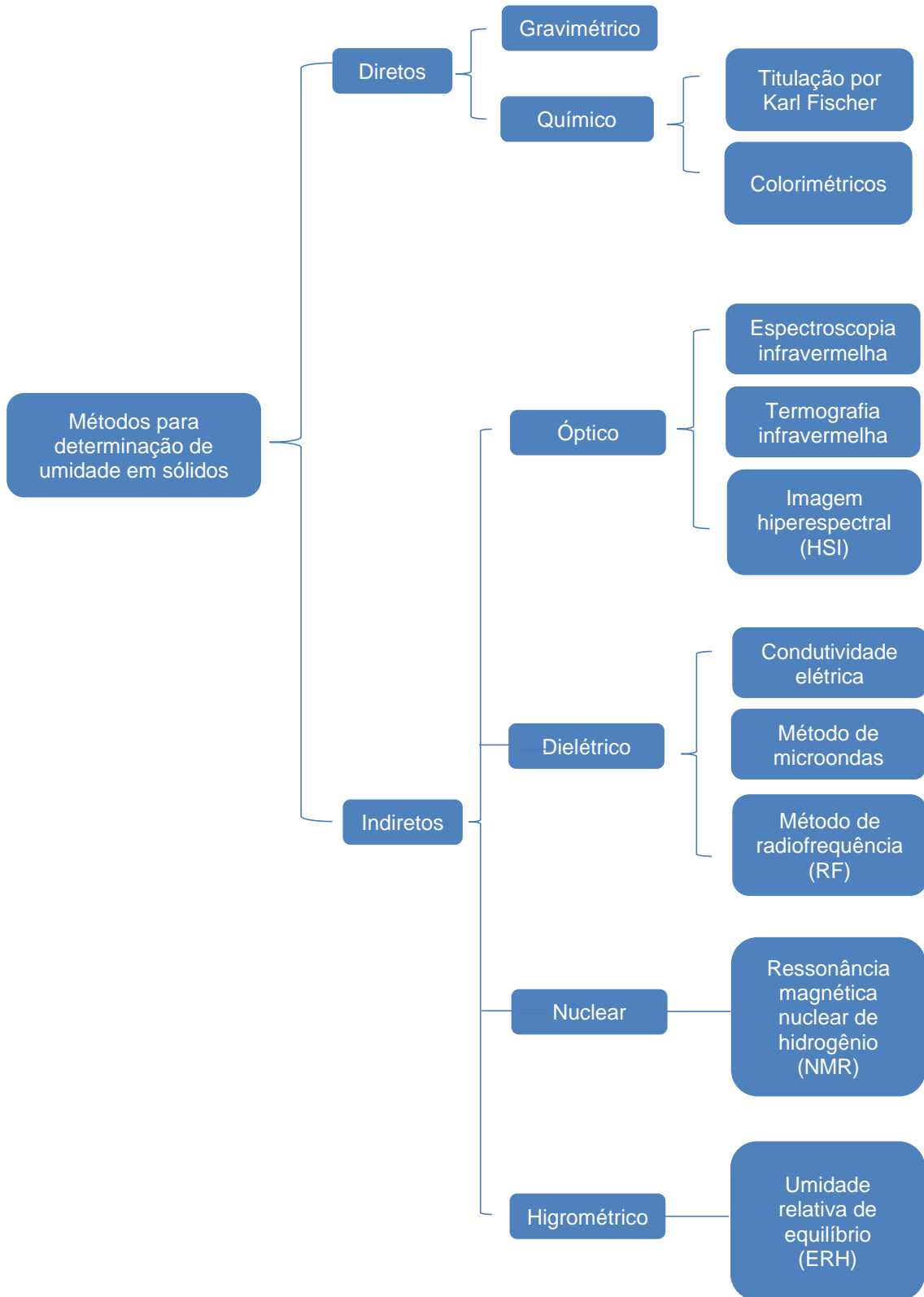
O conteúdo de umidade em alimentos é um parâmetro importante industrialmente por uma série de razões. É um dos fatores mais importantes no alimento por estar relacionado com a qualidade, preservação e resistência a deterioração. A matéria seca que permanece após a análise de umidade é comumente referida também como sólidos totais (NIELSEN, S. S. 2010).

Embora o teor de umidade não seja fornecido em um rótulo nutricional, deve ser determinado para calcular o teor de carboidratos total. O teor de umidade dos alimentos pode ser determinado por uma variedade de métodos que serão discutidos na seção 4.2, entretanto obter resultados exatos e precisos costuma ser um desafio dependendo da matriz estudada e o método escolhido (NIELSEN, S. S. 2010).

4.2 Métodos para a determinação de umidade

Atualmente existem diversos métodos capazes de determinar a umidade de um alimento, elas variam basicamente de acordo com sua aplicabilidade, resolução, precisão e custo. Na Figura 1 é possível observar esses diferentes métodos, que podem ser divididos em diretos ou indiretos (ZAMBRANO et al. 2019).

Figura 1. Métodos para determinação de umidade em sólidos



Os métodos diretos medem o teor de umidade sem uma variável intermediária, podendo ser realizados por pesagem ou titulação (NATH & RAMANATHAN, 2017; PYPHER, J. W. 1985).

Já os métodos de medição indireta são classificados como tal, pois determinam o teor de umidade mensurando a variação de uma propriedade física (por exemplo: temperatura, índice de refração ou pressão) em relação a uma linha de base ou ao longo do tempo. Esta propriedade, após ser transformada em um sinal, como por exemplo a mudança de comprimento de onda ou da corrente elétrica, sendo então correlacionada ao teor de umidade (NATH & RAMANATHAN, 2017; WERNECKE & WERNECKE, 2014).

Os métodos de medição de umidade direta e indireta podem ser usados em uma variedade de aplicações, incluindo laboratórios, linhas de processamento e no campo (KUPFER, K. 2005). No entanto, apenas métodos indiretos podem ser usados para automação e medição contínua (KARMAS, E. 1980).

4.2.1 Métodos Diretos

Os métodos diretos são normalmente conduzidos em laboratório, pois geralmente requerem condições ambientais específicas e equipamentos especializados. Devido ao alto nível de precisão desses métodos, os mesmos são utilizados como referência para os indiretos. Sua alta reprodutibilidade os torna úteis para padronização e caracterização de tipos de amostras ou equipamentos específicos (WERNECKE & WERNECKE, 2014). No entanto, podem ser listadas algumas desvantagens: baixa frequência de amostragem, destrutivos e requerem uma preparação extensiva de amostras (PANDE, A. 1975). Os métodos diretos que serão abordados são: 1) método gravimétrico e 2) método químico: titulação Karl Fischer.

4.2.1.1 Métodos Gravimétricos

O método gravimétrico é amplamente utilizado em uma variedade de indústrias, tais como alimentos, construção, têxteis, agricultura e química (BEHARI, J. 2005; WERNECKE & WERNECKE, 2014). A amostra é previamente pesada, passa por um processo de secagem que é geralmente configurado por um período indicado sob condições específicas de temperatura, podendo ou não ser utilizado o vácuo e posteriormente a amostra é pesada novamente. O teor de umidade é calculado com base nas massas inicial e final da amostra, que assume que toda perda em massa é

devido à remoção de água e ignora a perda de outros constituintes voláteis (BONNER, F. T. 1981; WROLSTAD et al., 2005). A preparação da amostra e as condições de secagem, tais como tempo, temperatura, tipo de forno, umidade e pressão, influenciam a eficiência da remoção de umidade. O tempo de secagem necessário para completar um teste pode variar de horas a dias (BRANDLEY, R. L 2010).

4.2.1.2 Métodos Químicos

Titulação Karl Fischer

O método de titulação Karl Fischer determina o conteúdo de umidade através de uma curva de calibração, que correlaciona o volume de reagente usado para titular a água presente em uma amostra. A amostra é completamente dissolvida em uma solução que consiste em um álcool primário (metanol) como solvente e uma base (piridina) como agente tampão. Em seguida, uma solução titulante marrom de dióxido de enxofre (SO_2) e iodo (I_2) é adicionada gota a gota à amostra. Ao reagir com a água o iodo perde sua coloração marrom. A solução titulante é adicionada até que a reação entre a água e o iodo se complete. Para detectar o ponto final da titulação a solução problema atinge coloração marrom devido a disponibilidade de iodo no meio reacional. A quantidade de água na solução da amostra original é determinada com base na quantidade de solução titulante adicionada antes que ocorra a re-coloração da solução. Uma limitação dessa técnica é o consumo razoável de solventes prejudiciais ao meio ambiente (BRADLEY, R. L. 2010).

Métodos colorimétricos

Métodos colorimétricos têm sido usados no monitoramento de umidade por muitos anos. Um exemplo comum disso é a incorporação de cloreto de cobalto (CoCl_2) em materiais dessecantes como um indicador do grau de absorção de água. Em sua forma não hidratada, o cloreto de cobalto (CoCl_2) é de cor azul claro. Como um di-hidrato, o cloreto de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) assume uma coloração roxa que se torna rosa quando o composto é hidratado ainda mais, gerando o hexa-hidrato ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Alguns dispositivos que usam como base reações colorimétricas vêm sendo empregados como uma forma de determinar a umidade de maneira semiquantitativa (ZAMBRANO et al. 2019).

4.2.2 Métodos Indiretos

Os métodos indiretos são amplamente utilizados nas indústrias para a determinação de diversas propriedades de um material, incluindo o teor de umidade. No entanto, precisam ser calibrados em relação a um método direto. Comparados com os métodos diretos, os indiretos podem ser mais rápidos e normalmente não são destrutíveis, porém podem ser sensíveis às condições ambientais como a temperatura e/ou a propriedades intrínsecas do material, como por exemplo a densidade (KUPFER, K. 2005; SUN, D. W. 2009). Os métodos indiretos incluem abordagens ópticas, dielétricas, nucleares e higrométricas, e são considerados métodos quantitativos.

4.2.2.1 Métodos Ópticos

De maneira geral, o princípio de medição de métodos ópticos é baseado na capacidade das moléculas e átomos de serem excitados pela absorção de luz em diferentes comprimentos de onda (FRADEN, J. 2016; HUANG et al., 2008). Os métodos de medição óptica normalmente possui limitação quanto a sua aplicação em produtos que não possuem uma superfície homogênea, entretanto esse fator não inviabiliza a utilização desses métodos nessas aplicações. Outro desafio é a profundidade de penetração da radiação eletromagnética, que é influenciada pelas características de absorção e reflexão do material. Tanto o material quanto o conteúdo de umidade influenciam o comprimento do caminho de radiação, tornando a calibração desses métodos específica para cada material (WERNECKE & WERNECKE, 2014). Métodos ópticos têm sido usados na indústria de alimentos para classificação de cores e detecção de defeitos de superfície, principalmente em grandes fábricas de processamento, além de ser amplamente utilizado para recepção de matérias primas e controle de qualidade de produtos (HUANG et al. 2008; SUN, D. W. 2009).

4.2.2.2 Métodos Dielétricos

As moléculas de água possuem uma alta constante dielétrica, ou permissividade relativa, devido ao seu dipolo permanente. A constante dielétrica é “a capacidade de um material de armazenar energia eletromagnética” (KIM et al., 2006). Em resposta a um campo eletromagnético aplicado, as moléculas de água rotacionam e alinham seus momentos de dipolo elétrico (BEHARI, J. 2005; SCHMUGGE, T. 2011). Essa reorientação produz um ruído de polarização elétrica que pode ser usado para medir as propriedades dielétricas (constante dielétrica e perda dielétrica) de um material e assim

determinar seu teor de umidade (VENKATESH, M. S.; RAGHAVAN, G. S. V, 2004). Isso é possível porque a constante dielétrica da água (aproximadamente 80) é muito maior do que a da maioria das substâncias (por exemplo, o ar a 25°C é 1, e a maioria dos materiais orgânicos está na faixa de 2–5). Portanto, pequenas variações no teor de água de um material produzem mudanças consideráveis em sua constante dielétrica (BRANDLEY, R. L. 2010; PYPER, J. W. 1985).

As propriedades dielétricas de um material dependem de sua composição, teor de umidade, condutividade iônica, temperatura, espalhamento devido à natureza de materiais heterogêneos (amostras de alimentos), variações de densidade e propriedades da frequência usada (MCKEOWN et al. 2012; VENKATESH, M. S.; RAGHAVAN, G. S. V, 2004), bem como a geometria da partícula e a orientação em relação ao campo elétrico aplicado (KUPFER, K. 2005). Dessa forma, as calibrações da constante dielétrica para determinar o conteúdo de umidade, são geralmente específicas para cada material (CATALDO et al. 2010).

4.2.2.3 Método Nuclear

O método nuclear para determinação de umidade é conhecido como: Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN, do inglês *Nuclear Magnetic Resonance – NMR*). É considerado um método laboratorial versátil e é amplamente utilizado nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética (WERNECKE & WERNECKE, 2014). O conteúdo de umidade é determinado com base no efeito da radiação eletromagnética no momento angular ou spin dos núcleos atômicos, sendo o próton do hidrogênio o mais comumente utilizado. O próton de hidrogênio possui números ímpares de prótons e nêutrons. Conforme as moléculas de água são carregadas por um campo magnético externo, um dipolo magnético é criado na direção do eixo de rotação, produzindo um momento magnético nuclear com uma magnitude que é igual à magnitude do dipolo criado. Esta magnitude é excitada por um campo alternado de baixa radio frequência, produzindo um pulso de ressonância de alta frequência detectável, geralmente entre MHz e GHz. O teor de umidade do material é diretamente proporcional à intensidade do sinal detectado (FRADEN, J. 2016; PATEL et al. 2015; PROIETTI et al. 2015; SCOTTER, C. N. G. 1997).

4.2.2.4 Método Higrométrico

Os métodos higrométricos são baseados na umidade relativa de equilíbrio (ERH) em vez do conteúdo de umidade. ERH é numericamente igual à atividade da água (*Water Activity* - aW), mas é expressa como uma porcentagem da quantidade real de água presente no ar *versus* a quantidade de água que o ar poderia reter na saturação (PRIOR, B. A. 1979).

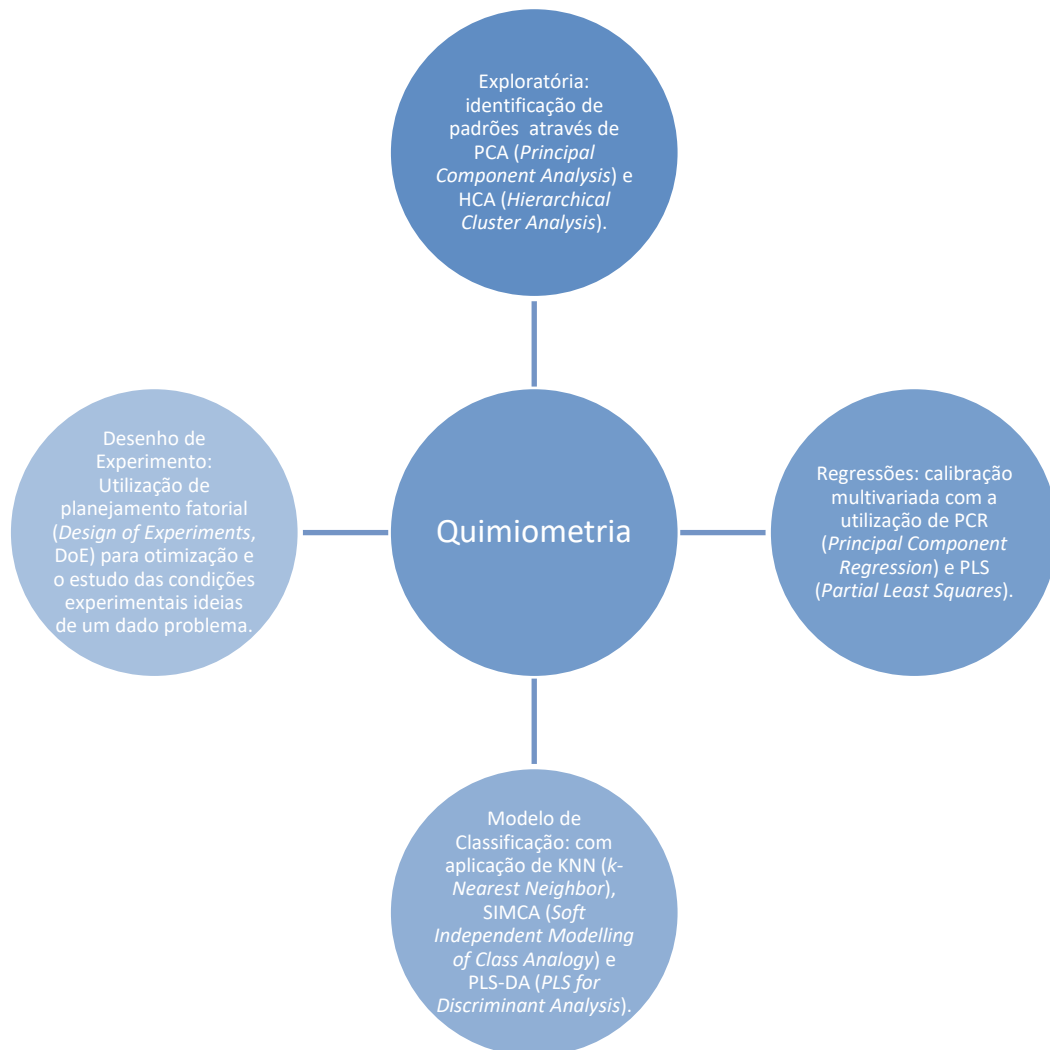
Sensores de umidade relativa (UR) são razoavelmente fáceis de usar como meio de avaliar a atividade de água de produtos alimentícios. Os sensores são normalmente baseados na capacitância ou resistência e operam em uma faixa de temperatura suficientemente ampla (normalmente de 0°C a 50°C) que é adequada para a maioria das aplicações. Sua faixa de medição é de aproximadamente 20% –90% UR, com uma precisão de ± 2 a 5% na faixa média, com variabilidade potencialmente maior nas extremidades da faixa de UR. A temperatura pode ser medida rotineiramente com uma precisão de $\pm 1,0$ a 1,5°C. Devido ao alto nível de dependência da pressão de vapor com a temperatura, esta é uma consideração importante na seleção de um medidor de umidade relativa (ZAMBRANO et al. 2019).

4.3 Quimiometria

A Quimiometria é uma disciplina da área química que emprega métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada, além de fornecer o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos em laboratório (VANDEGINSTE, B. G. M 1987).

Para Pereira-Filho (2018, p.9-10), de forma geral a quimiometria pode ser dividida em quatro vertentes como mostrado na Figura 2:

Figura 2. Vertentes da Quimiometria



4.3.1 Planejamento Fatorial

Experimentos delineados em esquemas fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores, sendo denominados fatores as variáveis independentes ou preditoras, cujos níveis foram estipulados segundo o interesse do pesquisador (RODRIGUES, M.I; IEMMA, A. F, 2014).

O planejamento fatorial é de grande valia, pois permite que o pesquisador identifique dentre um número elevado de variáveis, aquelas que apresentam maior importância ou efeito sobre as respostas que estão sendo estudadas. Pode ser utilizado como um processo de triagem para possíveis eliminações de variáveis que não apresentam um efeito estatisticamente significativo.

Através de pesquisas bibliográficas o pesquisador poderá identificar as variáveis que serão testadas e quais são os níveis mais indicados e viáveis experimentalmente para cada uma delas.

O planejamento fatorial permite (ORTIZ, 2007):

- Identificar interações sinérgicas ou antagônicas entre as variáveis;
- Prever a resposta do sistema em estudo em uma condição que não foi testada na prática, desde que dentro do domínio experimental estudado;
- Ter conhecimento prévio da quantidade de experimentos que deverão ser realizados para alcançar determinado objetivo; e
- Gerar um número menor de resíduos químicos, o que contribui para os princípios da química verde e economia de tempo (BEACH, CUI & ANASTAS (2009), ZHENG *at al.* (2013) e TOBISZEWSKI *et al.* (2013)).

Existem diversos tipos de planejamentos experimentais, tais como: (1) planejamento fatorial completo, (2) planejamento fatorial fracionário, (3) planejamento fatorial composto central (CCD), (4) planejamento fatorial do tipo Doehlert (DD), (5) planejamento fatorial do tipo Box-Behnken (BBD), entre outros (RODRIGUES, M.I; IEMMA, A. F, 2014).

Segundo o manual de aplicação de planejamento fatorial utilizando programa computacional livre, proposto por PEREIRA, PEREIRA-FILHO (2018), alguns planejamentos fatoriais podem ser utilizados para triagem de variáveis, enquanto outros para preposições de modelo, de acordo com as Figuras 3 e 4 adaptadas.

Figura 3. Triagem das variáveis. Adaptação de PEREIRA, PEREIRA-FILHO (2018).

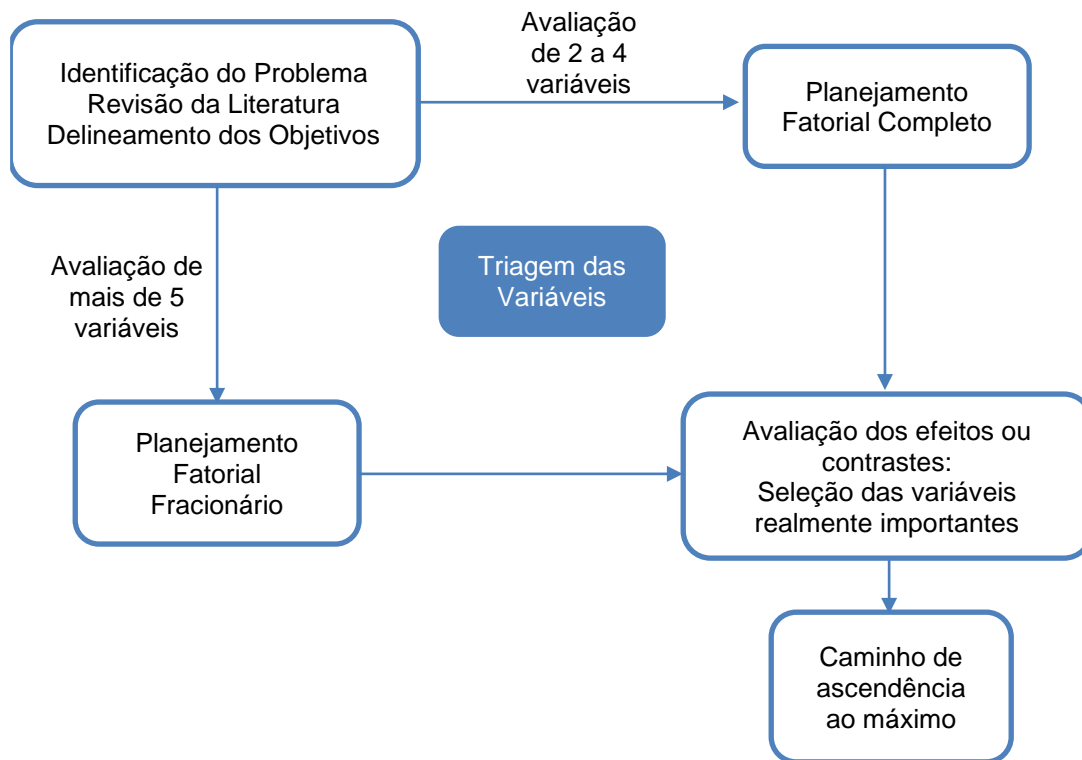
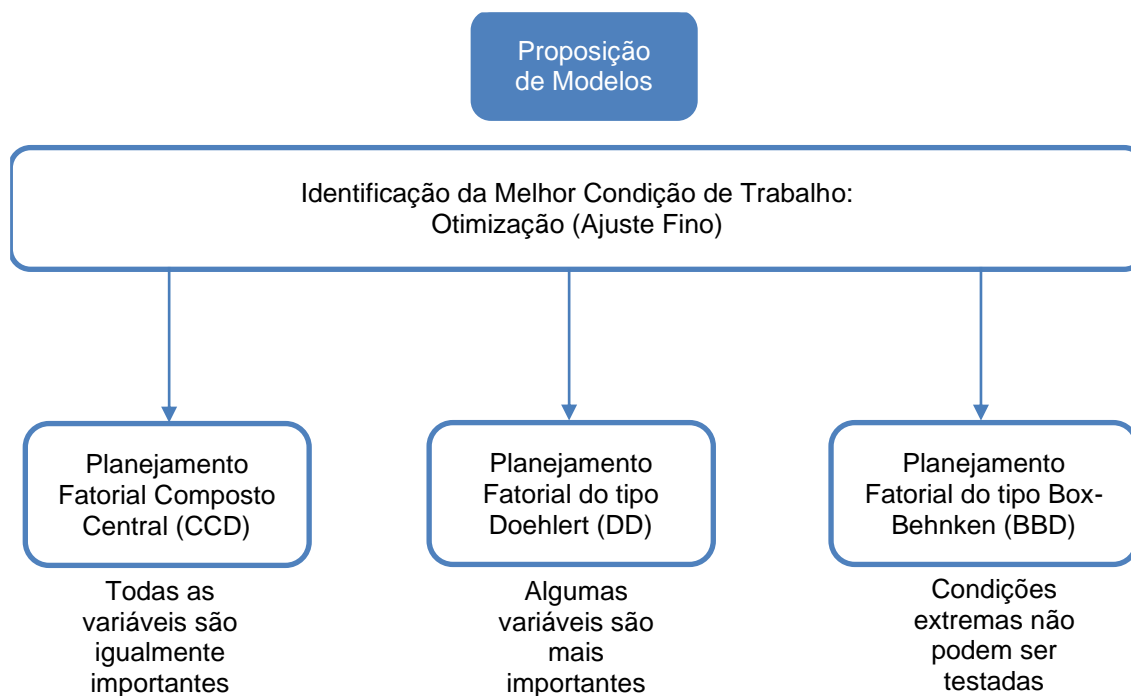


Figura 4. Proposição de Modelos. Adaptação de PEREIRA, PEREIRA-FILHO (2018).



5. PROCEDIMENTOS E MATERIAIS

Os ensaios para o desenvolvimento do projeto de pesquisa foram realizados nas instalações do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (Tech Center Brasil) da *PepsiCo* no município de Sorocaba/SP. O Tech Center apresenta equipamentos, infraestrutura e condições ideais para obtenção dos resultados com segurança e confiabilidade.

No total foram avaliados cinco produtos diferentes através da utilização da estufa da marca Memmert modelo UF75 Plus, seguindo as diretrizes do método internacional adequado para a determinação de umidade de acordo com o descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Relação entre produtos e método internacional utilizado.

MATRIZ CODIFICADA	MÉTODO INTERNACIONAL UTILIZADO
A	NOM-116-SSA1-1994
B	NOM-116-SSA1-1994
C	NOM-116-SSA1-1994
D	AACC 44-15 ^a
E	NOM-040-SSA1-1993

O tipo de desenho de experimento (DoE) escolhido para o presente trabalho foi o planejamento fatorial completo 2², considerando as seguintes variáveis:

- Variável 1: % de ventilação da estufa de ar forçado;
- Variável 2: % de abertura do orifício de intercâmbio de ar;

Na Tabela 2 é possível observar a matriz codificada e real do planejamento fatorial. O DoE foi reproduzido para cada um dos cinco produtos, sendo cada ensaio realizado em sextuplicata (n = 6).

Tabela 2. Matriz codificada e real do planejamento fatorial completo 2².

ENSAIOS	VARIÁVEL 1	VARIÁVEL 1	VARIÁVEL 2	VARIÁVEL 2
	COD.	REAL	COD.	REAL
1	-1	0%	+1	100%
2	+1	100%	+1	100%
3	-1	0%	-1	0%
4	+1	100%	-1	0%
5	0	50%	0	50%

Todos os resultados de umidade obtidos foram normalizados de acordo com a especificação de cada produto. O nível de confiança adotado para interpretação dos dados foi de 95% de confiança.

Os cálculos foram realizados com a utilização de rotinas computacionais fornecidas livremente no artigo de PEREIRA, PEREIRA-FILHO (2018), publicado na revista Química Nova.

6. RESULTADOS

Com intuito de apresentar os dados de uma maneira mais didática e fluída, os gráficos gerados pelo Octave, assim como as tabelas contendo as Matrizes **X** e vetores respostas **y** para cada produto estão disponíveis no Apêndice A.

6.1. Produto A

Os dados contidos na Matriz **X** foram inseridos no software Octave Versão 4.2.1 e através da utilização da rotina “**regression2**” compartilhada no artigo de PEREIRA, PEREIRA-FILHO (2018) foi possível realizar o cálculo dos coeficientes de contraste b_0 , b_1 , b_2 , b_{12} e ANOVA.

A Tabela 3 apresenta os valores dos coeficientes, seus efeitos e respectiva avaliação para o produto em questão. Para a determinar se um coeficiente é ou não estatisticamente significativo é avaliado se o seu valor se encontra próximo ao zero do eixo x no gráfico de probabilidade, para esse caso indicado na Figura 13. Quando esse valor está dentro do intervalo de confiança do efeito, próximo ao zero, esse coeficiente não é estatisticamente significativo, por outro lado quando o valor do coeficiente está fora desse intervalo ele é estatisticamente significativo.

Tabela 3. Coeficientes e Efeitos – Produto A.

Coeficientes		Limite inferior	Limite superior	Desvio padrão	Efeito	Avaliação
b0	88,57	88,26	88,87	0,31	-	Significativo
b1	1,42	1,07	1,76	0,34	2,84	Significativo
b2	0,21	-0,14	0,55	0,34	0,42	Não Significativo
b12	0,64	0,3	0,99	0,34	1,28	Significativo

Avaliando esses dados foi possível observar que apenas o coeficiente b2 (%abertura) não é estatisticamente significativo para essa matriz, entretanto não foi possível otimizar esse modelo desconsiderando essa variável pois a interação entre ela e a %ventilação foi estatisticamente significativo.

A rotina “**regression2**” também permitiu o cálculo da Análise de Variância para os dados avaliados. A Tabela 4 apresenta os valores da ANOVA, onde foi possível avaliar que a média quadrática da regressão ($MS_{\text{regression}}$) dividida pela média quadrática do resíduo (MS_{residual}) resulta no valor de F_{cal} , que é aproximadamente 10 vezes maior que o F_{tab} , indicando que o modelo possui regressão aceitável e estatisticamente válida (p valor < 0,05). Idealmente, a razão entre $MS_{\text{regression}}$ e MS_{residual} deveria ser alto para afirmar que o modelo calculado possui uma adequada condição estatística, permitindo a sua utilização para previsões. Para PEREIRA, PEREIRA-FILHO (2018) a razão entre F_{cal} e F_{tab} deveria ser superior a 10 em um cenário ideal.

Por outro lado, ao dividir a média quadrática da falta de ajuste ($MS_{\text{lack of fit}}$) pela média quadrática do erro puro ($MS_{\text{pure error}}$), foi obtido o F_{cal} que é maior que o F_{tab} , indicando que esses valores são diferentes estatisticamente e, portanto, o modelo apresenta falta de ajuste. Um modelo de regressão exibe a falta de ajuste quando ele falha em descrever adequadamente a relação funcional entre os fatores experimentais e a variável de resposta. A falta de ajuste pode ocorrer se termos importantes do modelo como interações ou termos quadráticos não estão incluídos. Ele também pode ocorrer se diversos resíduos atipicamente grandes resultarem do ajuste do modelo. Nesse caso, o erro aleatório cometido no laboratório é estatisticamente diferente da falta de ajuste. Segundo PEREIRA, PEREIRA-FILHO (2018), idealmente a razão entre F_{cal} e F_{tab} para esse cenário deveria ser menor que 1, pois isso seria um indicativo que a média quadrática da falta de ajuste se confunde com a média quadrática do erro puro. Mesmo

que o modelo apresente oportunidades devido a falta de ajuste, ainda é um bom modelo e permite que seja realizado previsões, pois a regressão é estatisticamente válida.

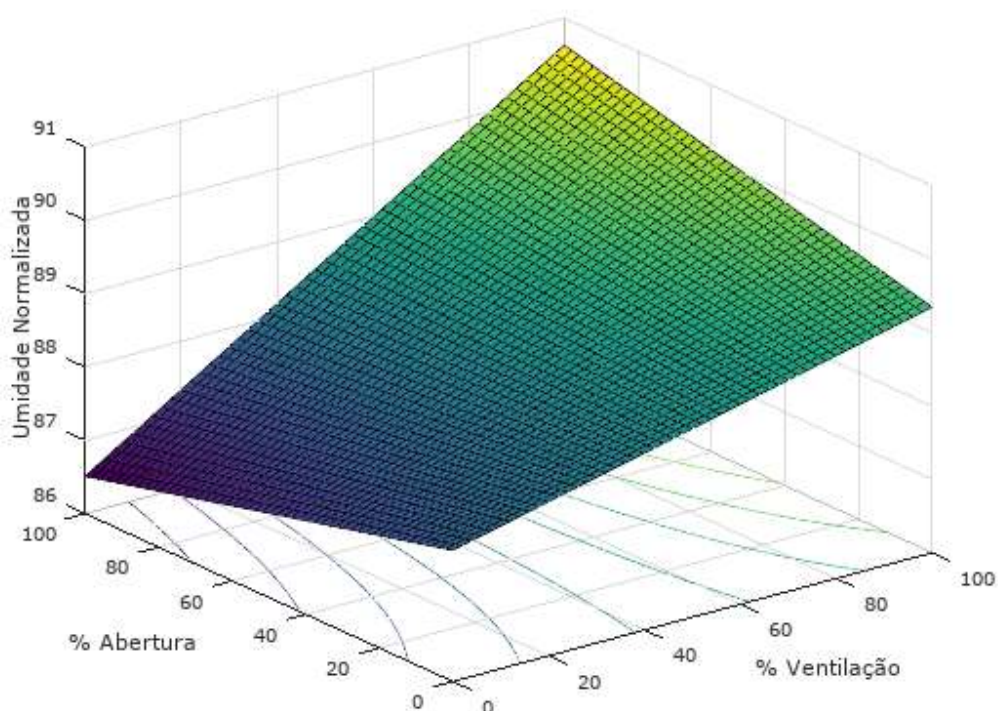
Por fim, o cálculo da ANOVA permite também avaliar a variação explicada (R^2) e máxima variação explicável (R^2_{max}), onde os valores ideais deveriam ser próximos a 1 para ambos os fatores.

Tabela 4. ANOVA – Produto A.

ANOVA					
FONTE	DF	SS	MS	Fcal	Ftab
REGRESSION	3	59,43	19,81	29,6	2,97(pvalue<0,05)
RESIDUAL ERROR	26	17,4	0,67		
LACK OF FIT	1	13,51	13,51		
PURE ERROR	25	3,89	0,16	86,83	4,24(pvalue<0,05)
TOTAL	29	76,83	2,65		
R^2	0,77				
R^2 MAX	0,95				

Por meio da utilização da rotina “**super_fabi**”, também disponível no artigo de PEREIRA, PEREIRA-FILHO (2018), foi possível obter a superfície de resposta do modelo do produto. A Figura 5 mostra a superfície de resposta e o modelo proposto para este produto.

Figura 5. Superfície de Resposta e Modelo – Produto A.



$$Umidade = 88,57 \pm 0,31 + 1,42 \pm 0,34ventilação + 0,64 \pm 0,34ventilação \times abertura$$

Avaliando a superfície de resposta e o modelo proposto foi possível observar que para atingir valores maximizados de umidade para o Produto A, a recomendação seria trabalhar nos maiores níveis tanto para abertura quanto para ventilação, onde encontra-se a região de maiores valores de umidade e estão mais próximos ao 100% de umidade normalizada.

6.2. Produto B

Através das rotinas computacionais abordadas anteriormente foi possível calcular os coeficientes, efeitos e respectiva avaliação para o Produto B, disponíveis na Tabela 5, além da ANOVA disponível na Tabela 6.

Tabela 5. Coeficientes e Efeitos – Produto B.

Coeficientes		Limite inferior	Limite superior	Desvio padrão	Efeito	Avaliação
b0	101,03	100,12	101,94	0,91	-	Significativo
b1	2,48	1,46	3,49	1,02	4,96	Significativo
b2	2,48	1,47	3,5	1,02	4,96	Significativo
b12	1,73	0,72	2,75	1,02	3,46	Significativo

Diferente do Produto A, para o Produto B todos os coeficientes foram estatisticamente significativos.

Avaliando os resultados da ANOVA, presentes na Tabela 6, foi possível observar que o F_{cal} é aproximadamente 7 vezes maior que o F_{tab} , indicando que o modelo não possui uma regressão ideal, entretanto é aceitável e estatisticamente válida (p valor < 0,05). No entanto, avaliando o F_{cal} versus o F_{tab} da falta de ajuste e do erro puro, observou-se que F_{cal} é maior que o F_{tab} , o que indica que esses valores são diferentes estatisticamente e, assim como para o Produto A, o modelo apresenta falta de ajuste.

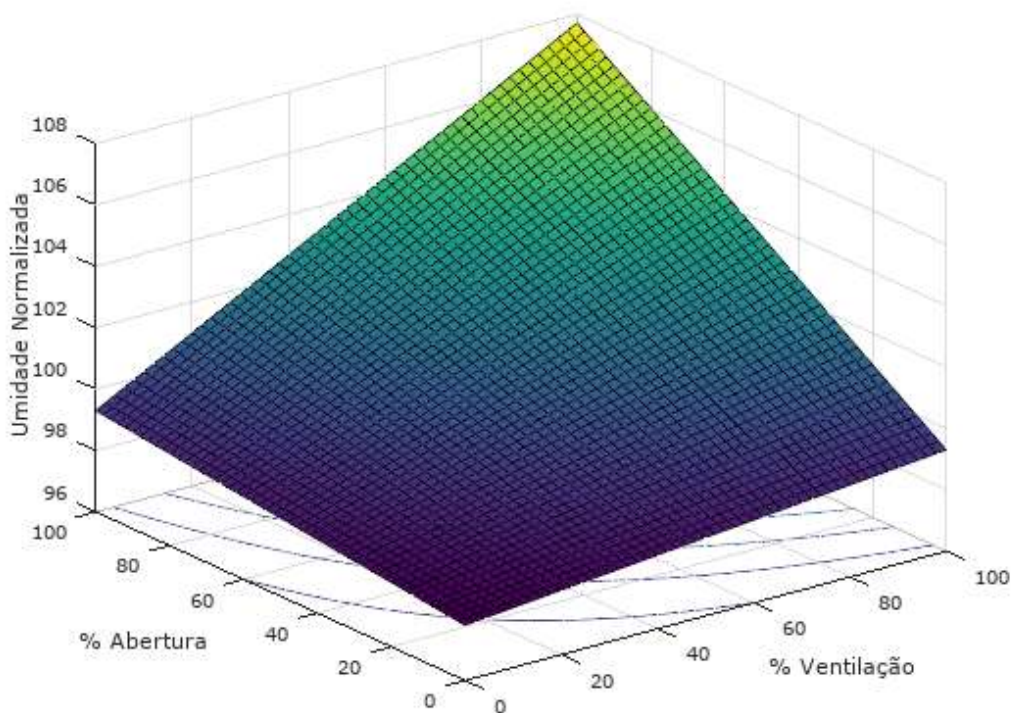
Tabela 6. ANOVA – Produto B.

ANOVA

FONTE	DF	SS	MS	Fcal	Ftab
REGRESSION	3	368,03	122,68	21	2,97(pvalue<0,05)
RESIDUAL ERROR	26	151,9	5,84		
LACK OF FIT	1	112,9	112,9		
PURE ERROR	25	39	1,56	72,37	4,24(pvalue<0,05)
TOTAL	29	519,93	17,93		
R ²	0,71				
R ² MAX	0,92				

A Figura 6 mostra a superfície de resposta e o modelo proposto para este produto.

Figura 6. Superfície de Resposta e Modelo – Produto B.



$$Umidade = 101,83 \pm 0,91 + 2,48 \pm 1,02ventilação + 2,48 \pm 1,02abertura + 1,73 \pm 1,02ventilação \times abertura$$

Para esse produto, buscando valores próximos ao 100% de umidade normalizada, a recomendação seria de trabalhar na região dos pontos centrais para ambas as variáveis.

6.3. Produto C

A Tabela 7 mostra os coeficientes, efeitos e respectiva avaliação para este produto, e a Tabela 8 apresenta os resultados da ANOVA.

Tabela 7. Coeficientes e Efeitos – Produto C.

Coeficientes		Limite inferior	Limite superior	Desvio padrão	Efeito	Avaliação
b0	84,41	83,06	85,76	1,35	-	Significativo
b1	1,31	-0,19	2,82	1,51	2,62	Não Significativo
b2	2,87	1,36	4,38	1,51	5,74	Significativo
b12	4,27	2,76	5,78	1,51	8,54	Significativo

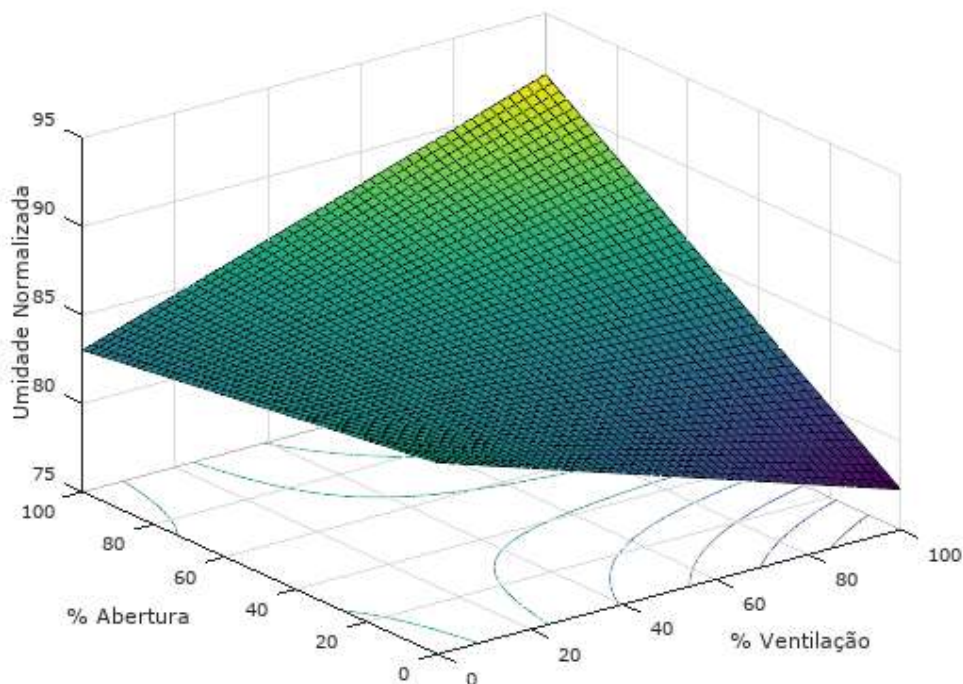
Para o produto em questão a % ventilação (coeficiente b1) não foi estatisticamente significativa.

Tabela 8. ANOVA – Produto C.

ANOVA					
FONTE	DF	SS	MS	Fcal	Ftab
REGRESSION	3	676,33	225,4	17,51	2,97(pvalue<0,05)
RESIDUAL ERROR	26	334,77	12,88		
LACK OF FIT	1	232,09	232,09		
PURE ERROR	25	102,68	4,11	56,51	4,24(pvalue<0,05)
TOTAL	29	1011,1	34,87		
R ²	0,67				
R ² MAX	0,9				

Os resultados da ANOVA para esse produto mostram que o modelo apresentou uma regressão razoável, pois Fcal é aproximadamente 6 vezes maior que o Ftab. E assim como nos demais produtos o modelo também apresentou falta de ajuste. A Figura 7 mostra a superfície de resposta e o modelo proposto para o produto em questão.

Figura 7. Superfície de Resposta e Modelo – Produto C.



$$Umidade = 84,41 \pm 1,35 + 2,87 \pm 1,51abertura + 4,27 \pm 1,51ventilação \times abertura$$

Avaliando a superfície de resposta para o produto em questão, é possível observar que para obter resultados de umidade mais próximos ao 100% do parâmetro normalizado, a região ótima de trabalho seria nos níveis +1 tanto para a porcentagem de ventilação quanto para a porcentagem de abertura.

6.4. Produto D

A Tabela 9 mostra os coeficientes, efeitos e respectiva avaliação para este produto, e a Tabela 10 apresenta os resultados da ANOVA.

Tabela 9. Coeficientes e Efeitos – Produto D.

Coeficientes		Limite inferior	Limite superior	Desvio padrão	Efeito	Avaliação
b0	90,27	89,72	90,82	0,55	-	Significativo
b1	0,74	0,12	1,35	0,62	1,48	Significativo
b2	-1,08	-1,69	-0,46	0,62	-2,16	Significativo
b12	1,06	0,45	1,68	0,62	2,12	Significativo

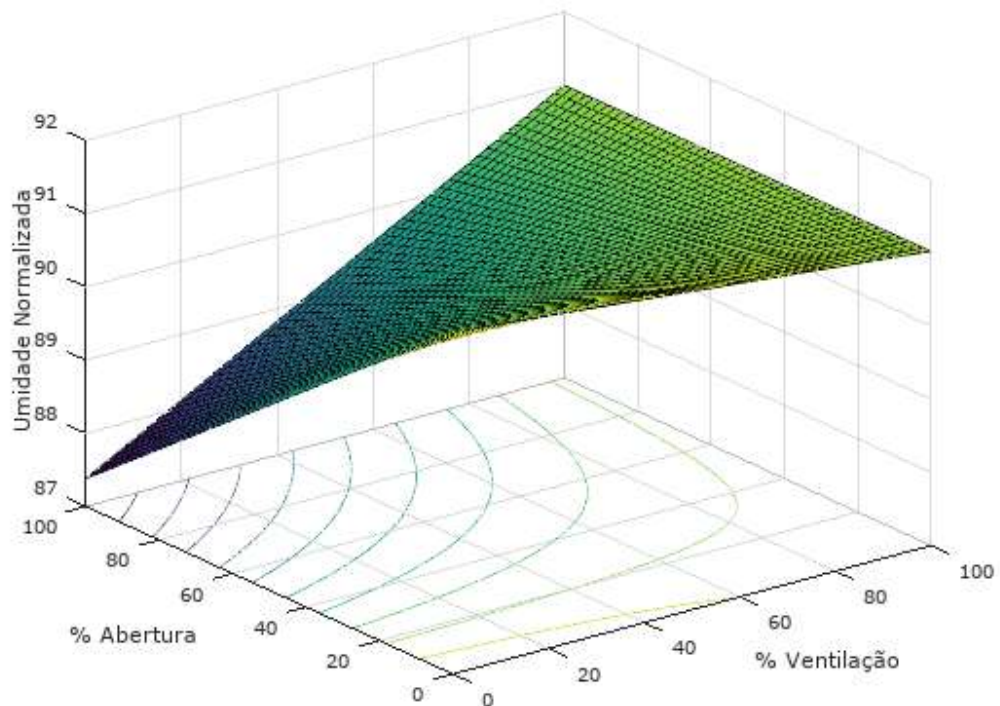
Para esse produto todos os coeficientes foram estatisticamente significativos. Notou-se também que o coeficiente b2 (%abertura) apresentou um efeito negativo, ou seja, quanto maior o nível de abertura menor o resultado de umidade. Esse efeito negativo pode estar correlacionado com as particularidades do produto avaliado. Este produto possui tamanho de partículas um pouco maior do que os demais, e também característica mais vítrea, sendo necessário estudos complementares para entender melhor o motivo desse efeito negativo.

Tabela 10. ANOVA – Produto D.

ANOVA					
FONTE	DF	SS	MS	Fcal	Ftab
REGRESSION	3	68,35	22,78	10,58	2,97(pvalue<0,05)
RESIDUAL ERROR	26	56	2,15		
LACK OF FIT	1	6,72	6,72		
PURE ERROR	25	49,28	1,97	3,41	4,24(pvalue>0,05)
TOTAL	29	124,35	4,29		
R²	0,55				
R² MAX	0,6				

Os resultados da ANOVA para esse produto mostram que o modelo apresentou uma regressão razoável, pois Fcal é aproximadamente 4 vezes maior que o Ftab. Diferentemente dos modelos dos demais produtos, para esse o Fcal da falta de ajuste e erro puro foi menor que o Ftab, mostrando que o modelo é bem ajustado. A Figura 8 mostra a superfície de resposta e o modelo proposto para o produto em questão.

Figura 8. Superfície de Resposta e Modelo – Produto D.



$$Umidade = 90,27 \pm 0,55 + 0,74 \pm 0,62ventilação - 1,08 \pm 0,62abertura + 1,06 \pm 0,62ventilação \times abertura$$

Como a porcentagem de abertura apresentou um efeito negativo, para que seja possível alcançar valores de umidade mais próximos ao 100% a recomendação é de trabalhar no menor nível para essa variável (-1). Com relação a porcentagem de ventilação, buscando também maximizar o resultado de umidade, recomenda-se trabalhar no nível -1, entretanto os resultados foram satisfatórios em todos os níveis para essa variável.

6.5. Produto E

A Tabela 11 mostra os coeficientes, efeitos e respectiva avaliação para este produto, e a Tabela 12 apresenta os resultados da ANOVA.

Tabela 11. Coeficientes e Efeitos – Produto E.

Coeficientes		Limite inferior	Limite superior	Desvio padrão	Efeito	Avaliação
b0	48,03	44,03	52,03	4	-	Significativo
b1	11,87	7,4	16,34	4,47	23,74	Significativo
b2	-4,66	-9,13	-0,19	4,47	-9,32	Significativo
b12	5,01	0,54	9,48	4,47	10,02	Significativo

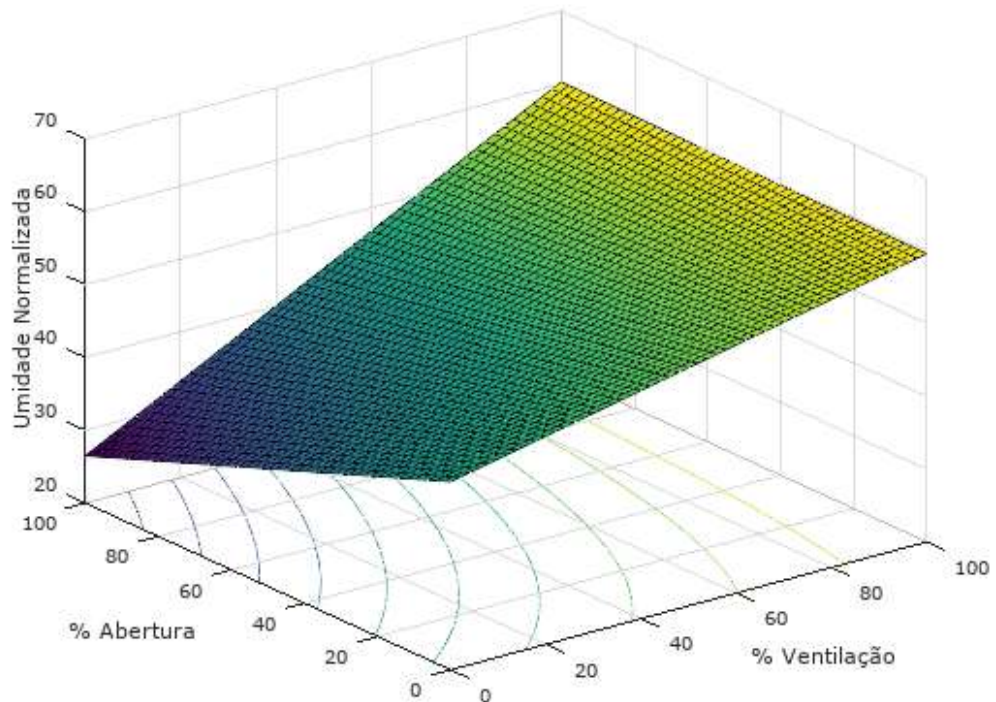
Para esse produto todos os coeficientes foram estatisticamente significativos. Assim como para o Produto D, notou-se também que o coeficiente b2 (%abertura) apresentou um efeito negativo. Acredita-se também que esse efeito negativo pode estar correlacionado com o tamanho de partícula e característica vítrea da amostra, pois o Produto E se assemelha muito ao Produto D em ambos os quesitos.

Tabela 12. ANOVA – Produto E.

ANOVA					
FONTE	DF	SS	MS	Fcal	Ftab
REGRESSION	3	4512	1504	13,31	2,97(pvalue<0,05)
RESIDUAL ERROR	26	2937,7	112,99		
LACK OF FIT	1	52,76	52,76		
PURE ERROR	25	2884,9	115,4	0,46	4,24(pvalue>0,05)
TOTAL	29	7449,3	256,88		
R ²	0,6				
R ² MAX	0,6				

Os resultados da ANOVA para esse produto também foram muito similares aos resultados do Produto D, mostrando que o modelo apresentou uma regressão razoável, pois o Fcal é aproximadamente 5 vezes maior que o Ftab. Além disso, esse produto não possui falta de ajuste, pois Fcal foi menor que o Ftab. A Figura 9 mostra a superfície de resposta e o modelo proposto para o produto em questão.

Figura 9. Superfície de Resposta e Modelo – Produto E.



$$Umidade = 48,03 \pm 4,00 + 11,87 \pm 4,47ventilação - 4,66 \pm 4,47abertura + 5,01 \pm 4,47ventilação \times abertura$$

Esse produto foi o que apresentou as maiores variações nos resultados de umidade, isso provavelmente deve-se ao fato que os resultados foram extremamente baixos, levando assim a uma maior variabilidade nos dados de maneira geral. Para a %abertura recomenda-se trabalhar no menor nível (-1) buscando atingir maiores valores de umidade. Já para a %ventilação recomenda-se trabalhar na região de maior nível (+1) para obter os maiores valores de umidade.

7. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos foi possível observar que as porcentagens de ventilação e de abertura, são parâmetros que influenciam na determinação de umidade por estufa de circulação forçada de ar. Para alguns produtos (A e C) as variáveis isoladas não apresentaram um efeito estatisticamente significativo, entretanto a interação entre elas foi significativa, o que comprova que ambas são importantes na determinação de umidade pela técnica mencionada.

Para cada tipo de produto foi possível criar um modelo estatístico de previsão, considerando suas particularidades.

O Produto E apresentou grande variabilidade nos dados, provavelmente por possuir umidade muito baixa, e mostrou um efeito negativo para a %abertura, assim como o Produto D. Portanto, buscando atingir resultados de umidade mais próximos ao 100%, para esses dois produtos, recomenda-se trabalhar no menor nível para % de abertura (-1) e no maior nível para a % de ventilação (+1).

Para o Produto B, recomenda-se trabalhar nos pontos centrais para ambas as variáveis, buscando atingir os melhores resultados de umidade.

Por fim, para os Produtos A e C, recomenda-se trabalhar nos maiores nível (+1) para ambas as variáveis, resultando assim em umidades mais próximas ao 100%.

8. IMPACTO PARA EMPRESA

Esse estudo teve um impacto extremamente positivo para a PepsiCo, pois antes do desenvolvimento desse trabalho de mestrado profissional não existia um direcionamento sobre quais configurações deveriam ser consideradas para essas duas variáveis na análise de umidade por estufa de ar forçado.

A presente dissertação permitiu a avaliação dos 5 principais produtos (matrizes) analisados no laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento, e com isso foram definidas as configurações ideais de %ventilação e %abertura para cada um dos produtos.

Essa atualização de metodologia foi implementada nos três laboratórios de Pesquisa e Desenvolvimento da América Latina (Sorocaba – Brasil, Monterrey – México e Cidade do México – México).

9. APÊNDICE A

9.1. Produto A

Tabela 13. Matriz **X** codificada e vetor **y** resposta – Produto A.

MATRIZ X (30:4)				
b0	b1	b2	b12	Vetor y
1	-1	1	-1	86,39
1	-1	1	-1	86,15
1	-1	1	-1	86,29
1	-1	1	-1	86,47
1	-1	1	-1	86,51
1	-1	1	-1	86,45
1	1	1	1	90,84
1	1	1	1	90,86
1	1	1	1	91,08
1	1	1	1	90,24
1	1	1	1	89,87
1	1	1	1	90,16
1	-1	-1	1	86,68
1	-1	-1	1	86,91
1	-1	-1	1	87,77
1	-1	-1	1	87,38
1	-1	-1	1	87,65
1	-1	-1	1	87,14
1	1	-1	-1	88,37
1	1	-1	-1	88,10
1	1	-1	-1	89,27
1	1	-1	-1	89,50
1	1	-1	-1	88,85
1	1	-1	-1	88,73
1	0	0	0	89,90
1	0	0	0	89,64
1	0	0	0	90,08
1	0	0	0	90,08
1	0	0	0	89,56
1	0	0	0	90,22

Figura 10. Avaliação da Variação Explicada R^2 e R^2_{\max} – Produto A.

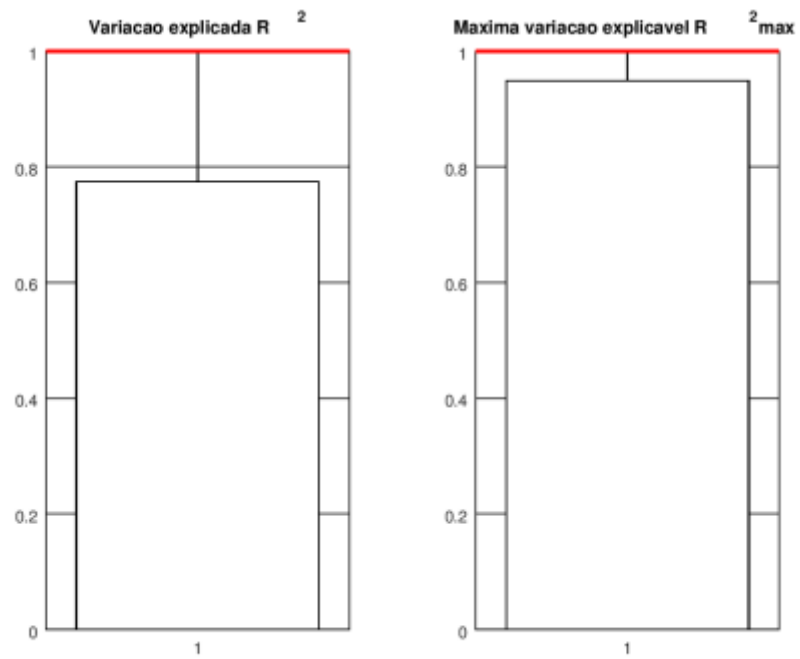


Figura 11. Avaliação da Regressão e Resíduos – Produto A.

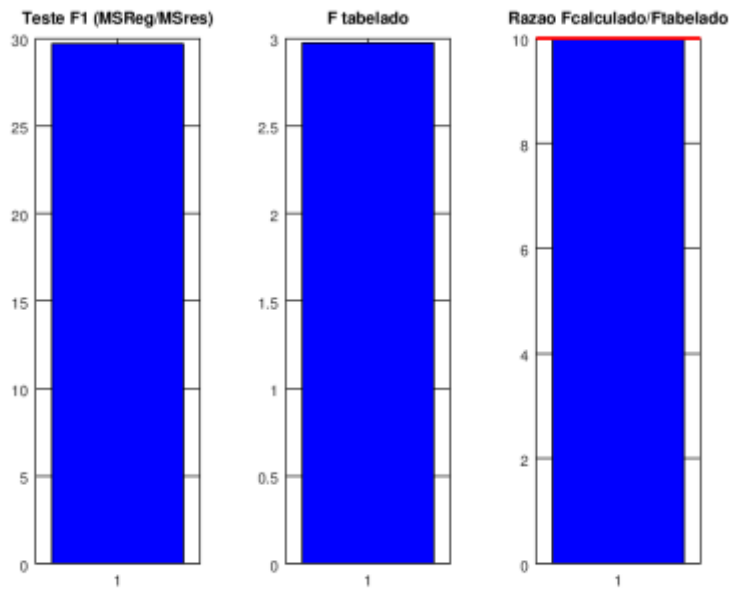


Figura 12. Avaliação dos Erros Residuais – Produto A.

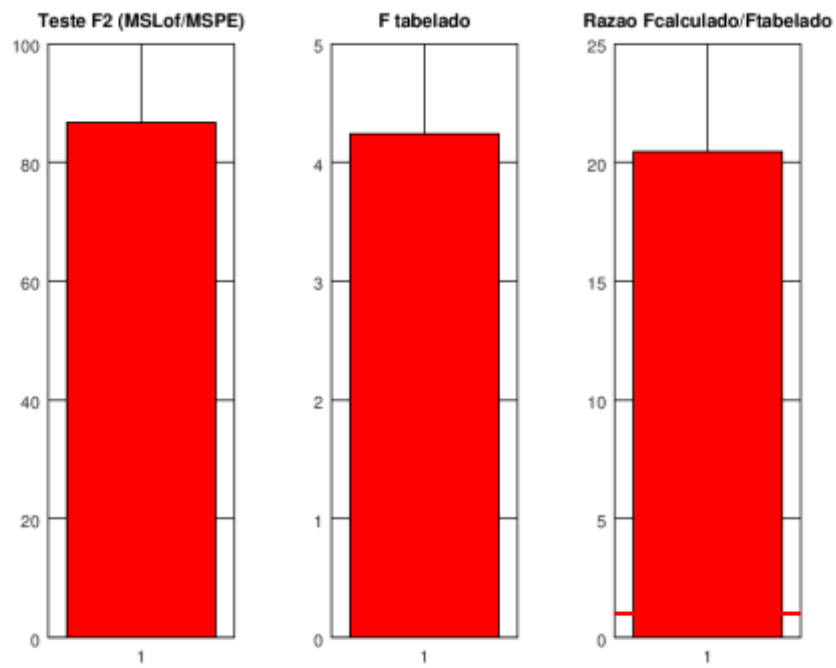


Figura 13. Avaliação dos Coeficientes da Regressão – Produto A.

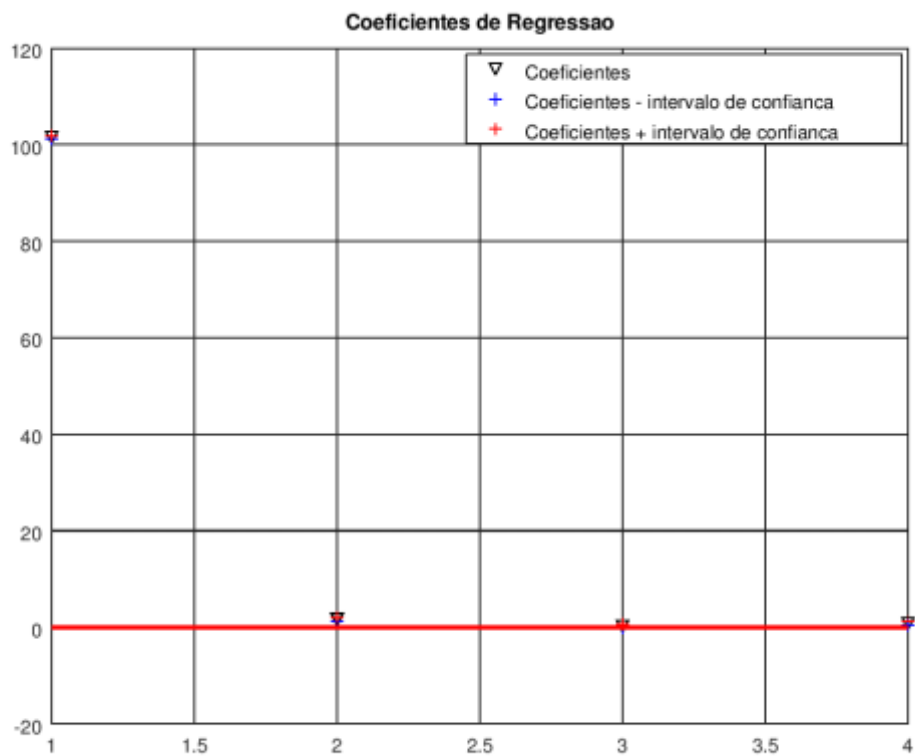


Figura 14. Avaliação dos valores Previsto x Resíduos e Histograma de Resíduos – Produto A.

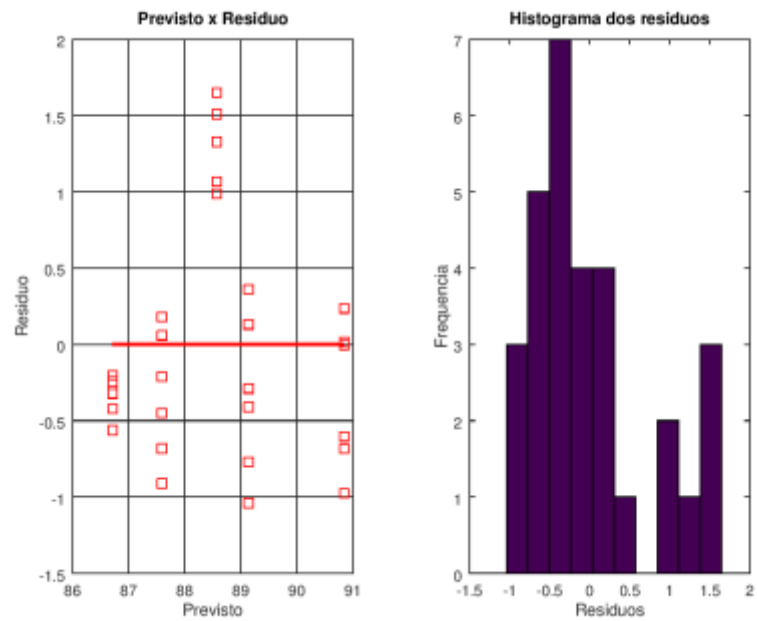
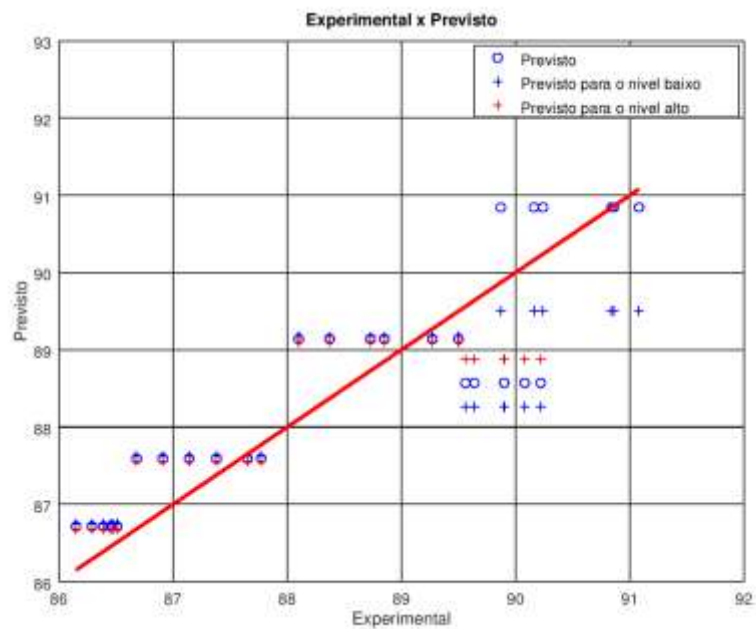


Figura 15. Avaliação dos valores Experimental x Previstos – Produto A.



9.2. Produto B

Tabela 164. Matriz X codificada e vetor y resposta – Produto B.

MATRIZ X (30:4)				
b0	b1	b2	b12	Vetor y
1	-1	1	-1	98,22
1	-1	1	-1	97,54
1	-1	1	-1	99,83
1	-1	1	-1	98,76
1	-1	1	-1	97,61
1	-1	1	-1	98,07
1	1	1	1	109,75
1	1	1	1	107,86
1	1	1	1	106,38
1	1	1	1	104,84
1	1	1	1	107,81
1	1	1	1	103,96
1	-1	-1	1	98,14
1	-1	-1	1	96,76
1	-1	-1	1	96,66
1	-1	-1	1	96,30
1	-1	-1	1	95,25
1	-1	-1	1	97,92
1	1	-1	-1	98,08
1	1	-1	-1	98,55
1	1	-1	-1	98,88
1	1	-1	-1	98,07
1	1	-1	-1	98,27
1	1	-1	-1	98,09
1	0	0	0	107,06
1	0	0	0	105,18
1	0	0	0	103,96
1	0	0	0	104,50
1	0	0	0	104,74
1	0	0	0	104,00

Figura 17. Avaliação da Variação Explicada R^2 e R^2_{\max} – Produto B.

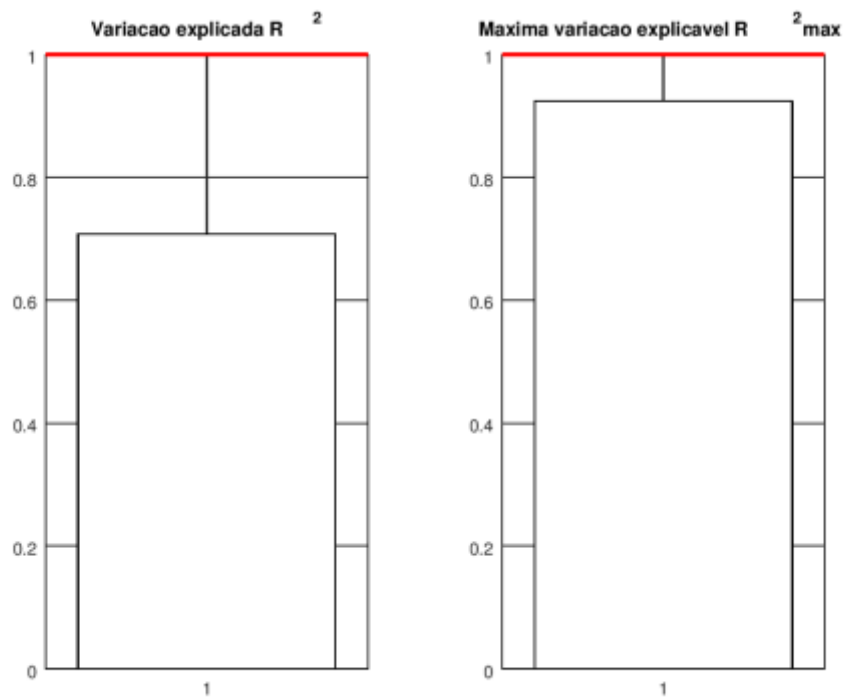


Figura 18. Avaliação da Regressão e Resíduos – Produto B.

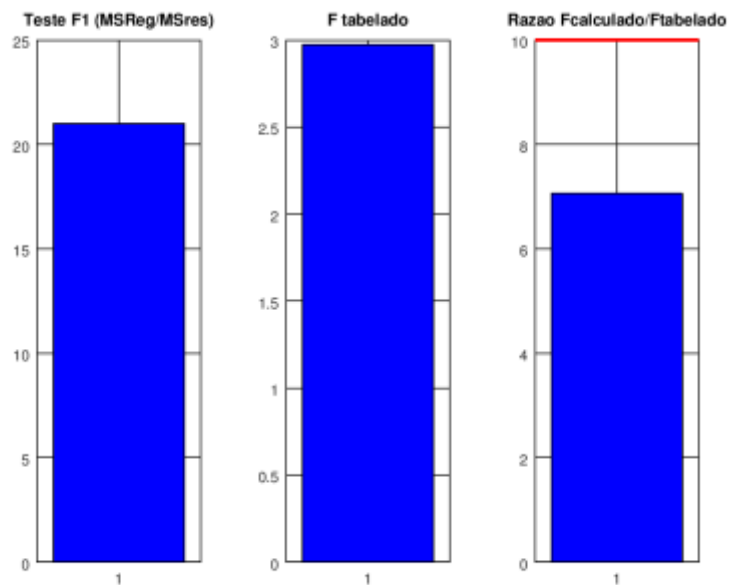


Figura 198. Avaliação dos Erros Residuais – Produto B.

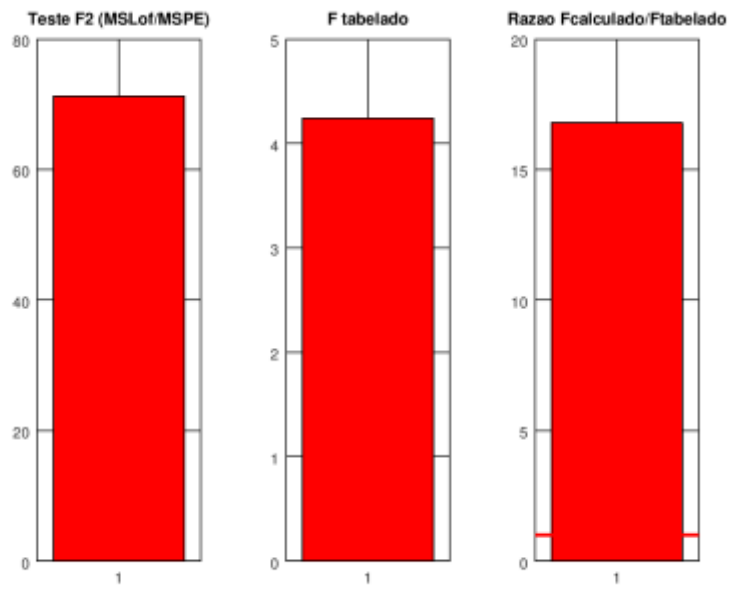


Figura 1920. Avaliação dos Coeficientes da Regressão – Produto B

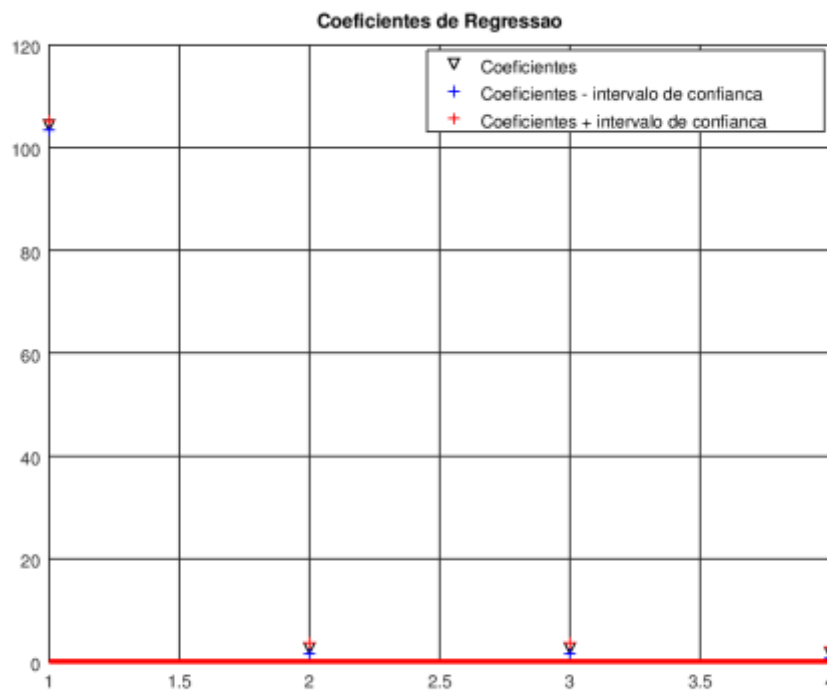


Figura 210. Avaliação dos valores Previsto x Resíduos e Histograma de Resíduos – Produto B.

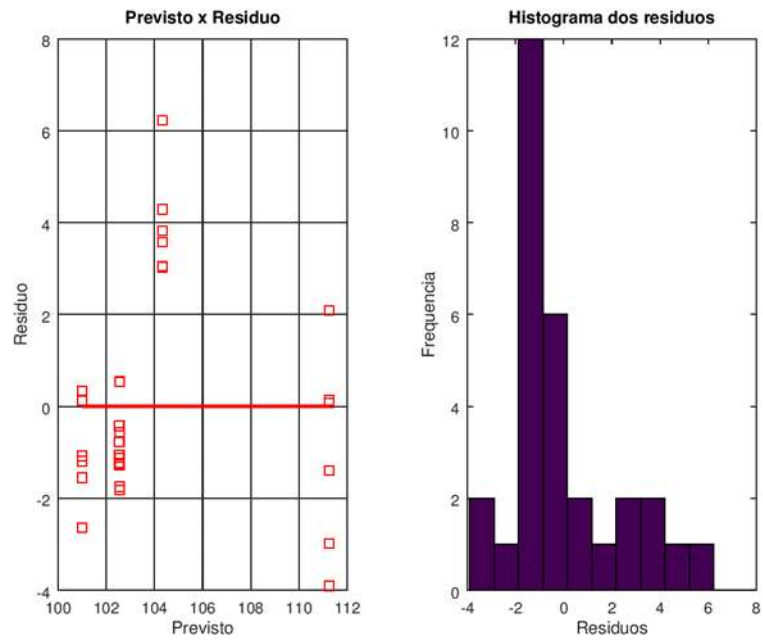
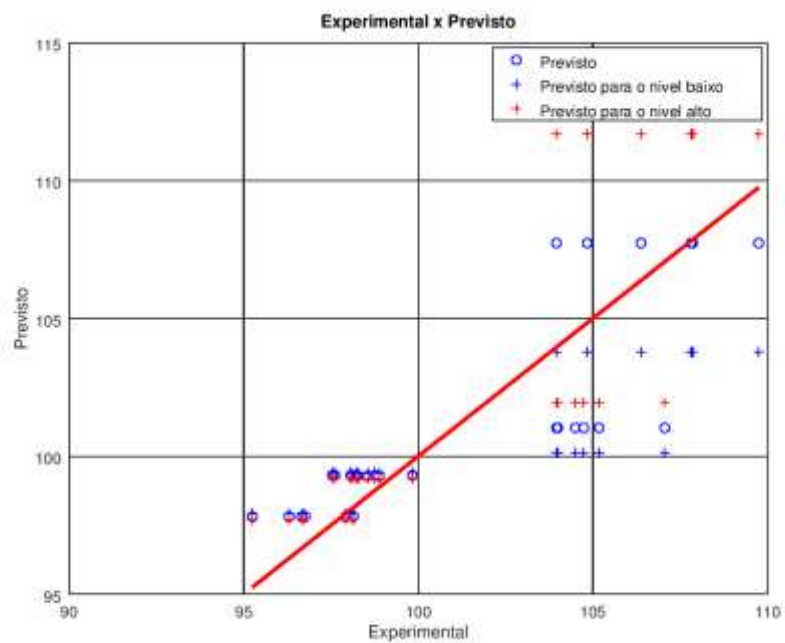


Figura 22. Avaliação dos valores Experimental x Previsto – Produto B.



9.3. Produto C

Tabela 14. Matriz X codificada e vetor y reposta – Produto C.

MATRIZ X (30:4)

b0	b1	b2	b12	Vetor y
1	-1	1	-1	81,74
1	-1	1	-1	79,64
1	-1	1	-1	78,04
1	-1	1	-1	82,04
1	-1	1	-1	78,16
1	-1	1	-1	82,21
1	1	1	1	96,03
1	1	1	1	93,08
1	1	1	1	90,95
1	1	1	1	89,62
1	1	1	1	89,44
1	1	1	1	89,69
1	-1	-1	1	86,67
1	-1	-1	1	84,38
1	-1	-1	1	82,11
1	-1	-1	1	79,76
1	-1	-1	1	81,88
1	-1	-1	1	83,82
1	1	-1	-1	76,69
1	1	-1	-1	76,14
1	1	-1	-1	76,69
1	1	-1	-1	76,60
1	1	-1	-1	77,87
1	1	-1	-1	79,16
1	0	0	0	88,49
1	0	0	0	91,69
1	0	0	0	92,14
1	0	0	0	88,44
1	0	0	0	88,51
1	0	0	0	90,55

Figura 23. Avaliação da Variação Explicada R^2 e R^2_{\max} – Produto C.

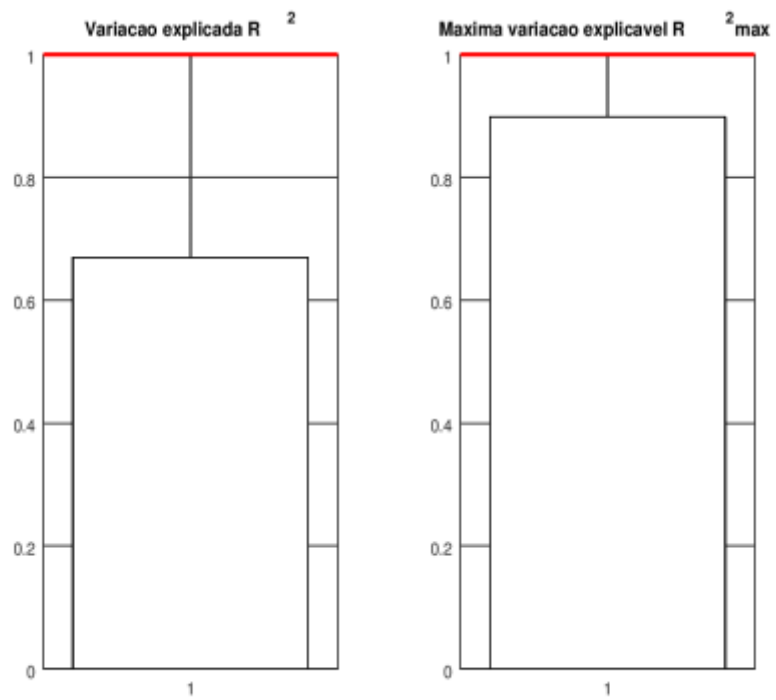


Figura 24. Avaliação da Regressão e Resíduos – Produto C.

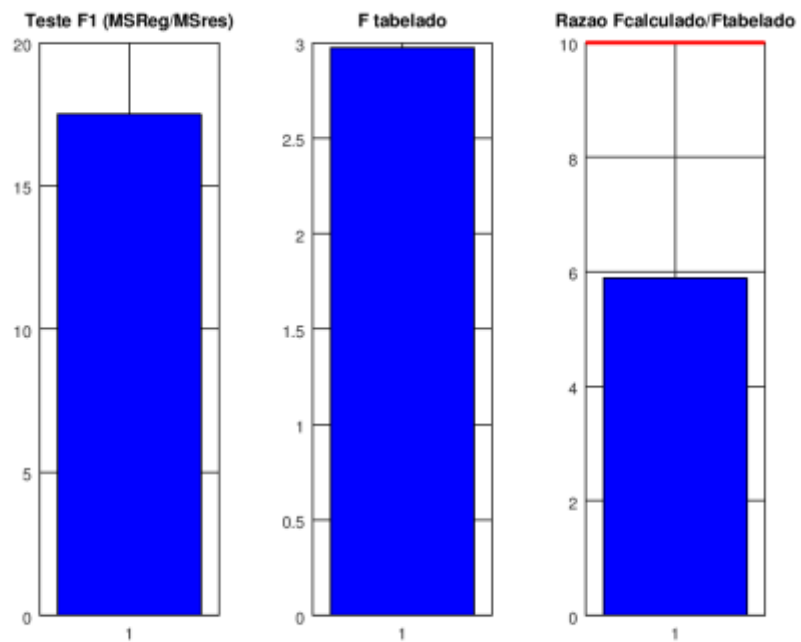


Figura 254. Avaliação dos Erros Residuais – Produto C.

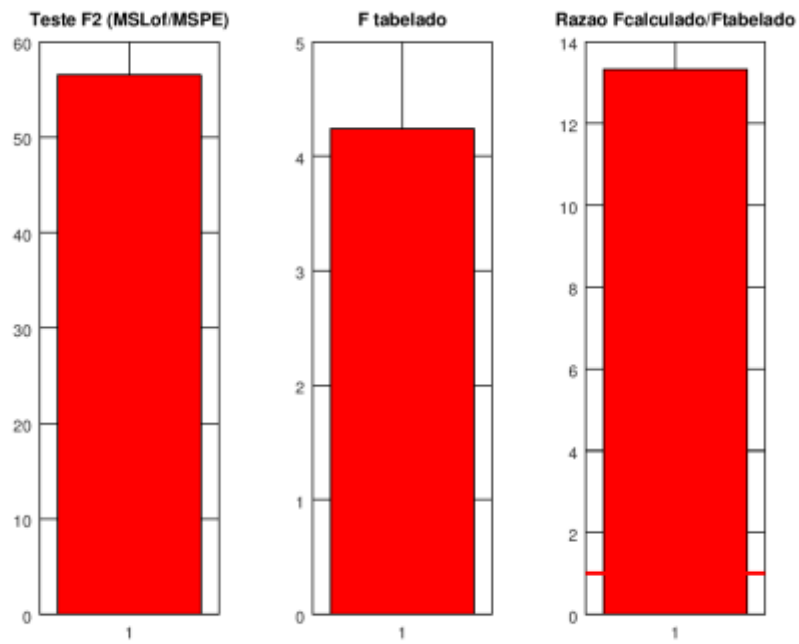


Figura 265. Avaliação dos Coeficientes da Regressão – Produto C.

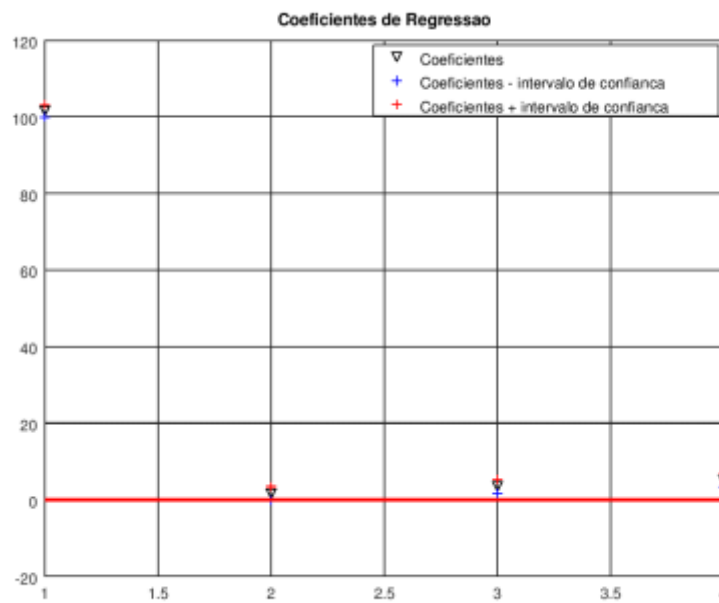


Figura 276. Avaliação dos valores Previsto x Resíduos e Histograma de Resíduos – Produto C.

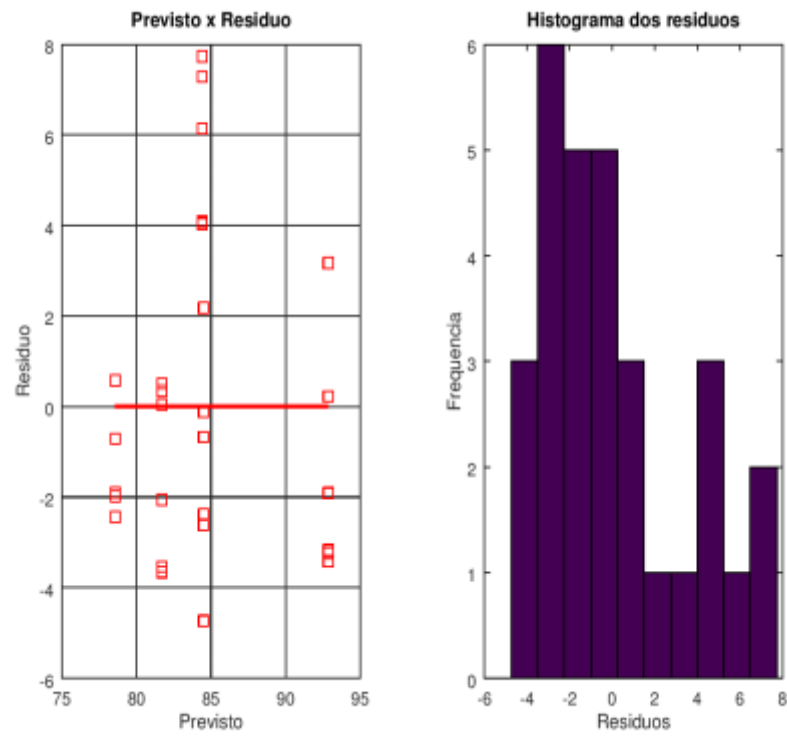
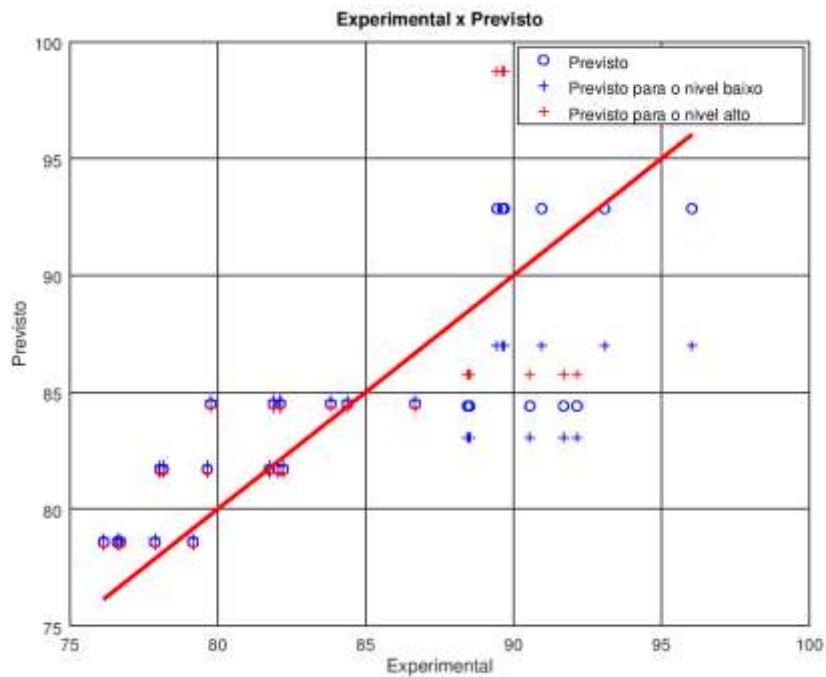


Figura 287. Avaliação dos valores Experimental x Previstos – Produto C.



9.4. Produto D

Tabela 15. Matriz X codificada e vetor y resposta – Produto D.

MATRIZ X (30:4)

b0	b1	b2	b12	Vetor y
1	-1	1	-1	86,88
1	-1	1	-1	86,79
1	-1	1	-1	87,59
1	-1	1	-1	87,45
1	-1	1	-1	87,33
1	-1	1	-1	86,87
1	1	1	1	92,12
1	1	1	1	90,90
1	1	1	1	90,49
1	1	1	1	90,75
1	1	1	1	90,33
1	1	1	1	90,01
1	-1	-1	1	91,02
1	-1	-1	1	90,90
1	-1	-1	1	89,89
1	-1	-1	1	97,23
1	-1	-1	1	89,84
1	-1	-1	1	89,78
1	1	-1	-1	91,72
1	1	-1	-1	90,54
1	1	-1	-1	90,76
1	1	-1	-1	90,73
1	1	-1	-1	90,84
1	1	-1	-1	90,11
1	0	0	0	92,50
1	0	0	0	91,72
1	0	0	0	90,88
1	0	0	0	91,04
1	0	0	0	90,75
1	0	0	0	90,43

Figura 298. Avaliação da Variação Explicada R^2 e R^2_{\max} – Produto D.

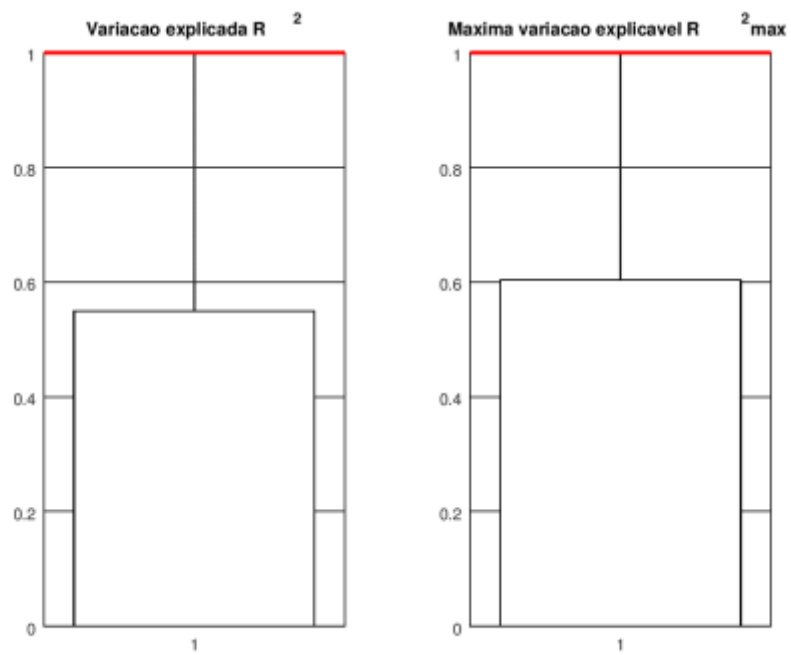


Figura 29. Avaliação da Regressão e Resíduos – Produto D.

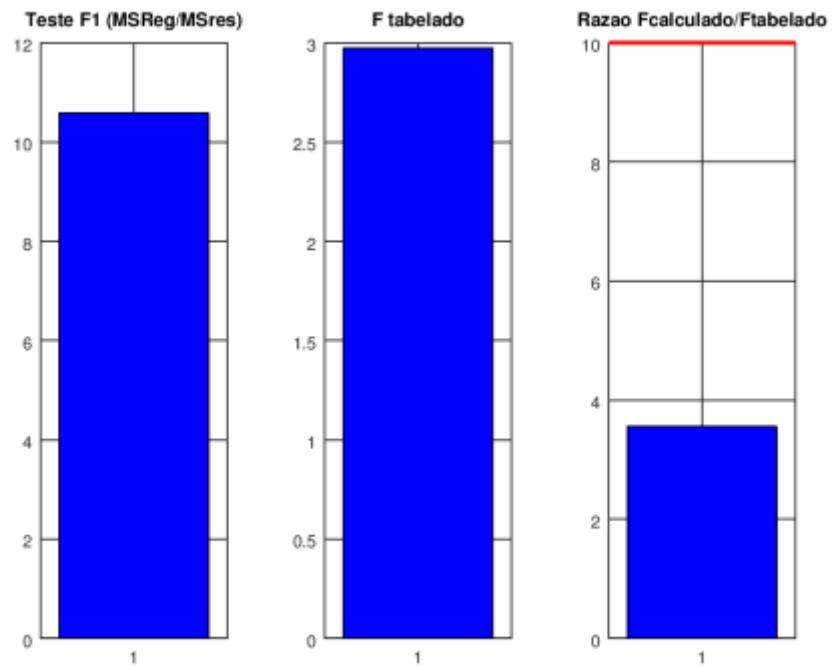


Figura 300. Avaliação dos Erros Residuais – Produto D.

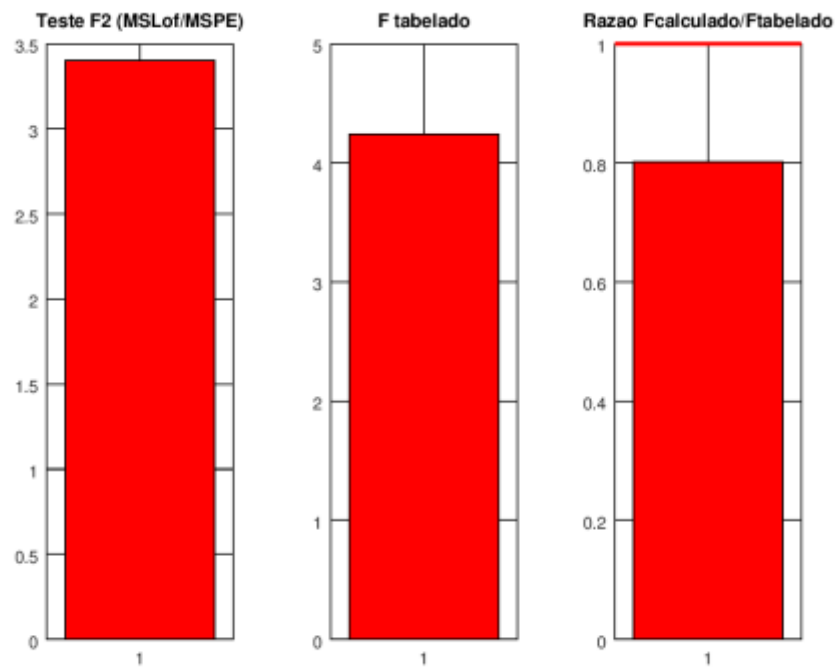


Figura 31. Avaliação dos Coeficientes da Regressão – Produto D.

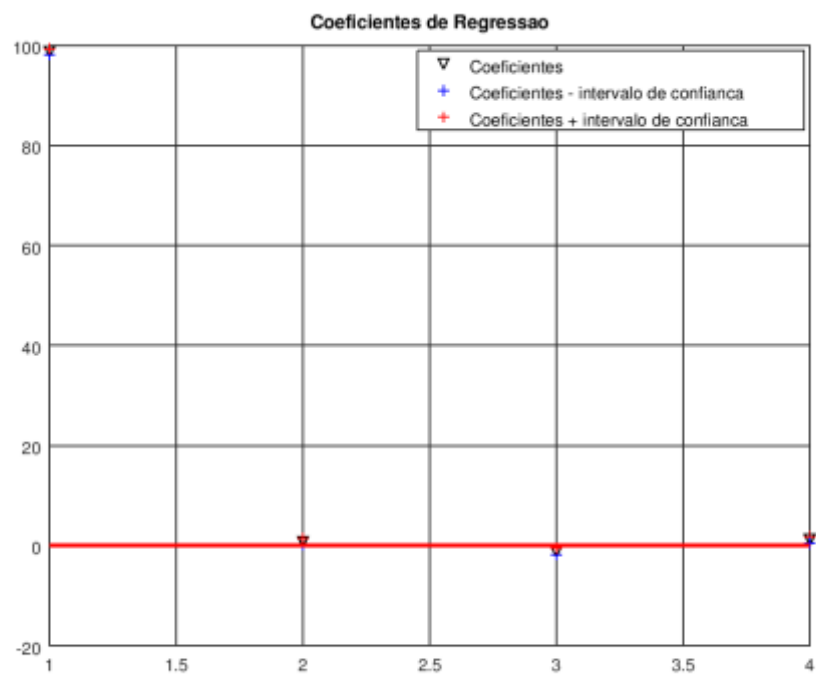


Figura 32. Avaliação dos valores Previstos x Resíduos e Histograma de Resíduos – Produto D.

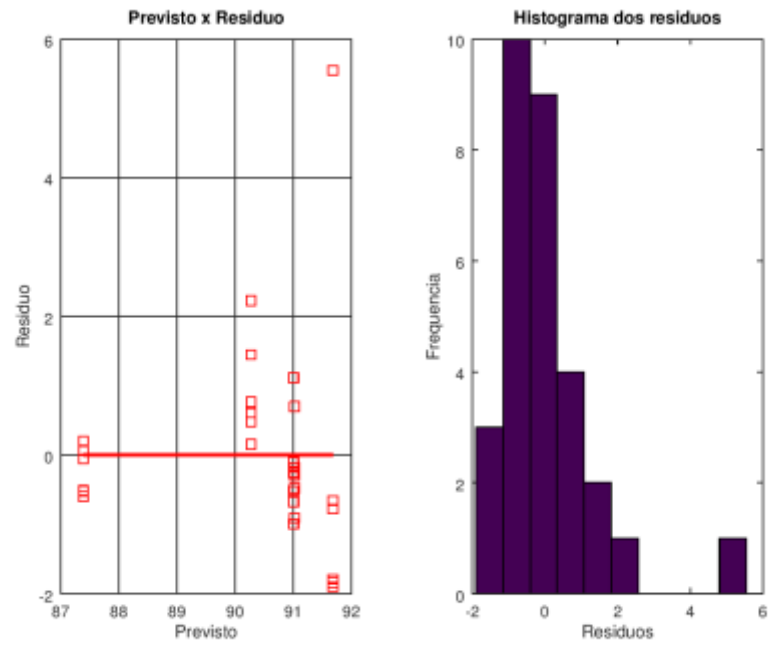
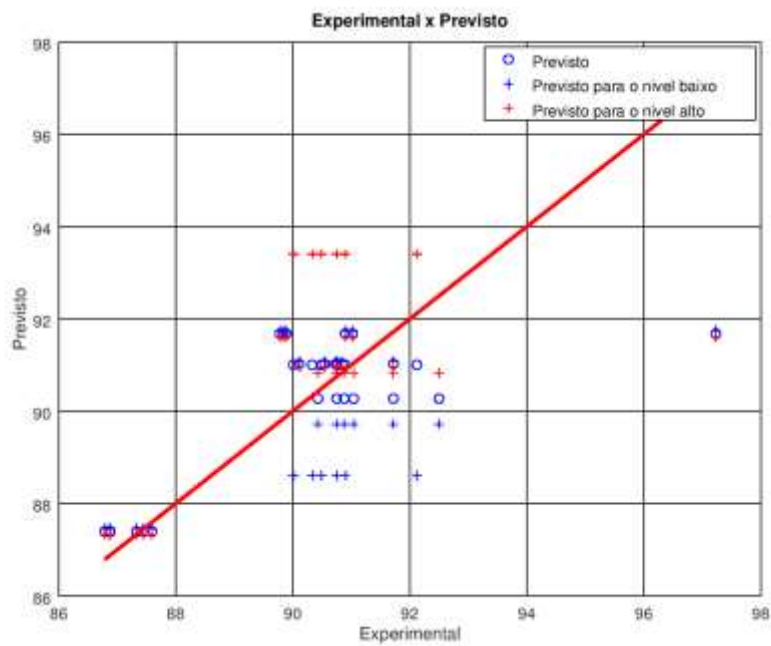


Figura 33. Avaliação dos valores Experimental x Previstos – Produto D.



9.5. Produto E

Tabela 16. Matriz **X** codificada e vetor **y** resposta – Produto E.

MATRIZ X (30:4)				
b0	b1	b2	b12	Vetor y
1	-1	1	-1	21,34
1	-1	1	-1	33,34
1	-1	1	-1	28,03
1	-1	1	-1	28,02
1	-1	1	-1	26,71
1	-1	1	-1	25,36
1	1	1	1	50,57
1	1	1	1	46,45
1	1	1	1	74,58
1	1	1	1	69,72
1	1	1	1	71,01
1	1	1	1	53,19
1	-1	-1	1	51,88
1	-1	-1	1	52,54
1	-1	-1	1	48,02
1	-1	-1	1	45,93
1	-1	-1	1	47,23
1	-1	-1	1	33,35
1	1	-1	-1	89,32
1	1	-1	-1	58,62
1	1	-1	-1	44,03
1	1	-1	-1	65,29
1	1	-1	-1	50,64
1	1	-1	-1	53,41
1	0	0	0	62,64
1	0	0	0	50,75
1	0	0	0	46,58
1	0	0	0	41,38
1	0	0	0	33,43
1	0	0	0	37,50

Figura 34. Avaliação da Variação Explicada R^2 e R^2_{\max} – Produto E.

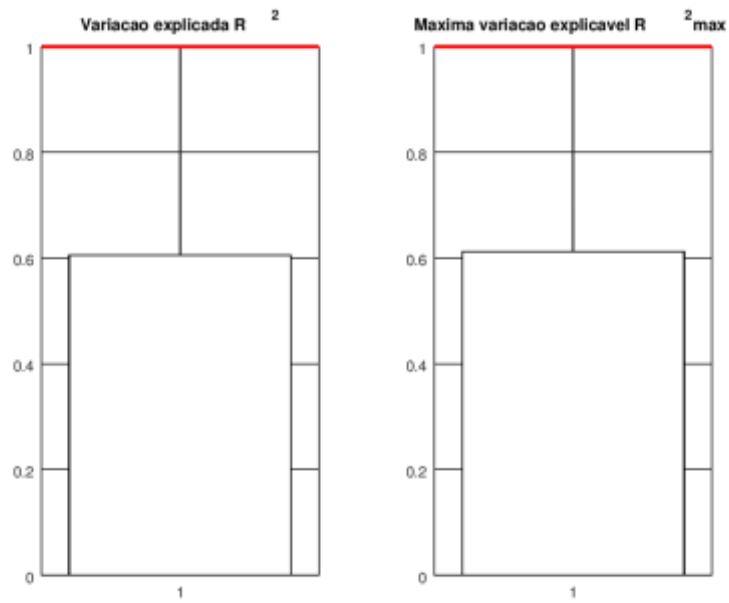


Figura 35. Avaliação da Regressão e Resíduos – Produto E.

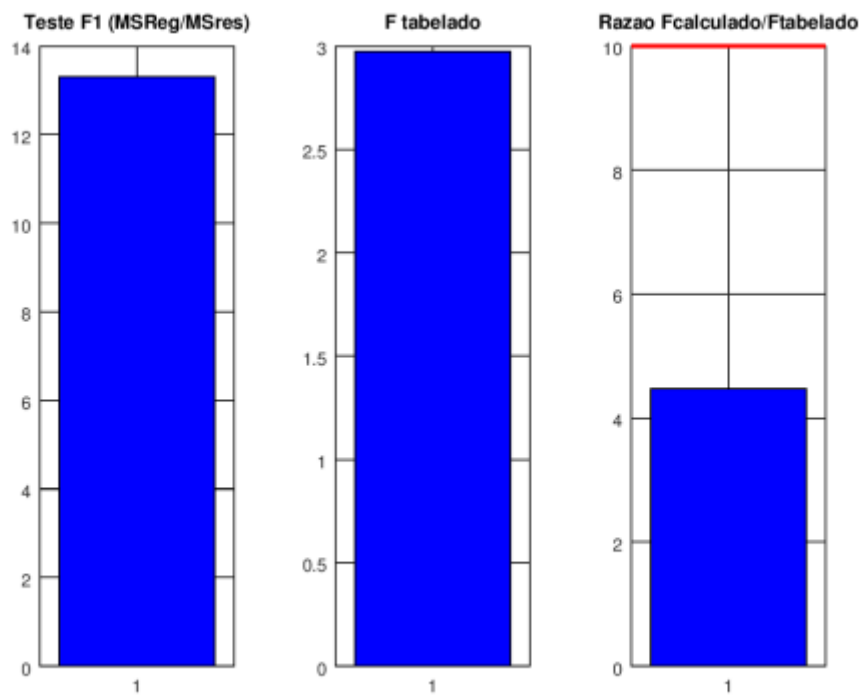


Figura 36. Avaliação dos Erros Residuais – Produto E.

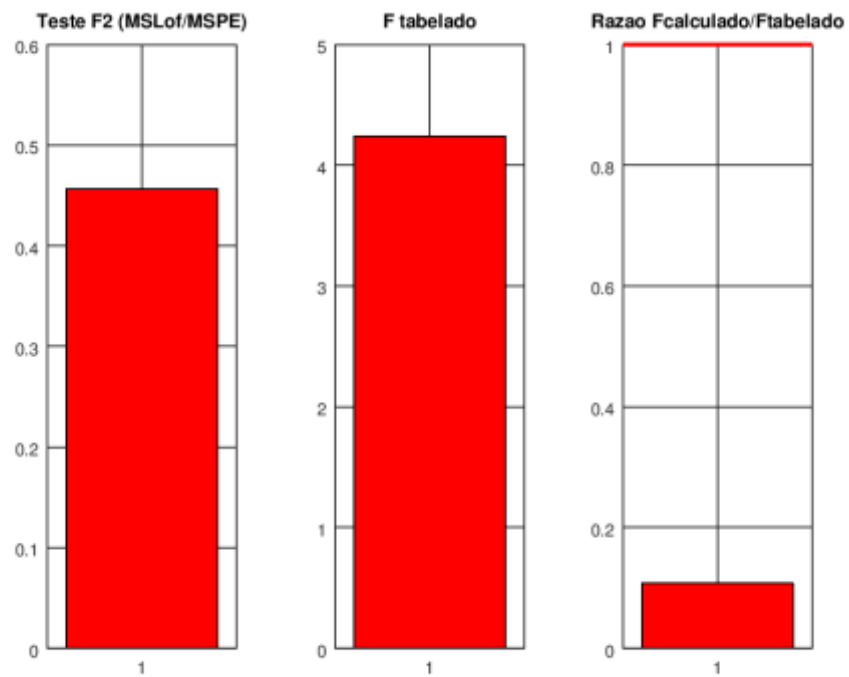


Figura 37. Avaliação dos Coeficientes da Regressão – Produto E.

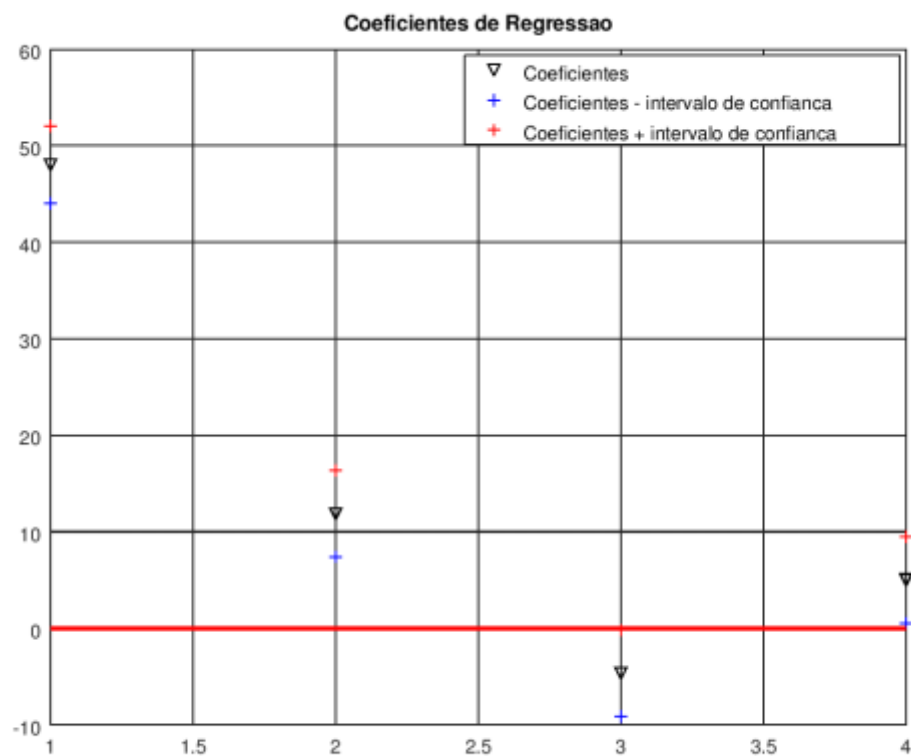


Figura 388. Avaliação dos valores Previsto x Resíduos e Histograma de Resíduos – Produto E.

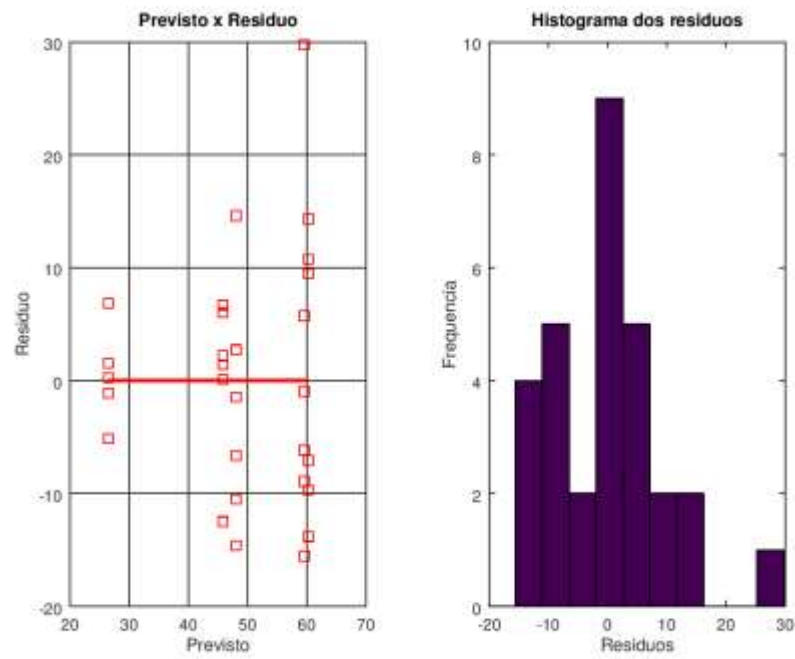
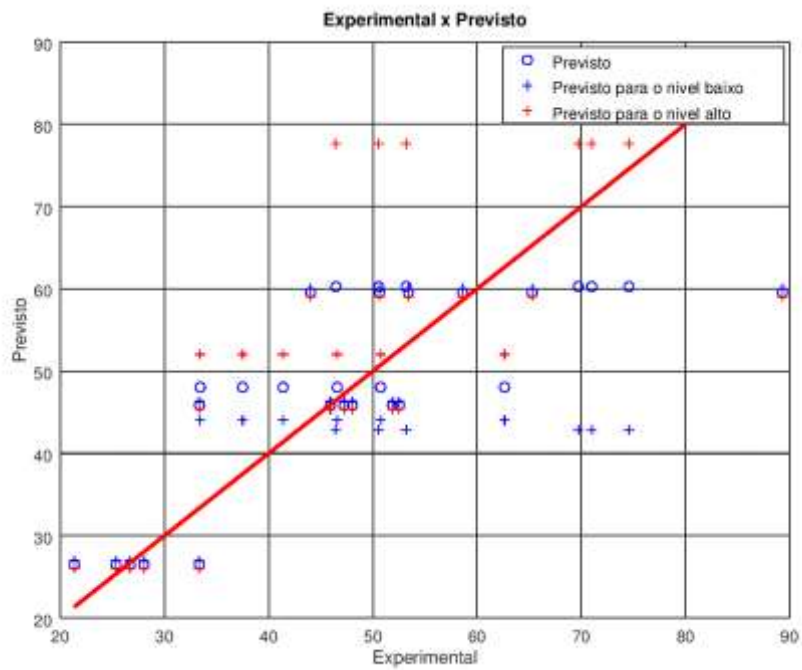


Figura 39. Avaliação dos valores Experimental x Previstos – Produto E.



10.REFERÊNCIAS

ATHIÉ, I.; CASTRO, M. F. P. M.; GOMES, R. A. R.; VALENTINI, S. R. T. **Conservação de grãos**. Campinas: Fundação Cargill, 1998.

ANVISA. Guia para determinação de prazos de validade de alimentos. **Alterações que podem ocorrer durante o processamento do alimento**. p.13. 2018.

BEACH, E. S; CUI, Z.; ANASTAS, P.T. Green chemistry: a design framework for sustainability. **Energy and Environmental Science**. V.2, p. 1038-1049, 2009.

BEHARI, J. **Microwave dielectric behaviour of wet soils**. Springer, New York (2005).

BONNER, F. T. **Measurement and management of tree seed moisture**. (Research paper No. so-177). Forest Service, New Orleans, Louisiana (1981). Disponível em: https://www.srs.fs.usda.gov/pubs/rp/rp_so177.pdf. Acesso em: 10 abr. 2021.

BRANDLEY, R. L. **Moisture and total solids analysis**. S. Nielsen (Ed.), Food analysis (4th ed.), Springer, Boston, MA (2010), pp. 85-104. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1478-1_6 Acesso em: 10 abr. 2021.

CATALDO, A.; TARRICONE, L.; VALLONE, M.; CANNAZZA, G.; CIPRESSA, M. **TDR moisture measurements in granular materials: From the siliceous sand test case to the applications for agro-food industrial monitoring**. Computer Standards & Interfaces, 32 (3) (2010), pp. 86-95. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.csi.2009.11.002>. Acesso em: 10 abr. 2021.

FRADEN, J. **Handbook of modern sensors: Physics, designs, and applications [electronic resource]**. (5th ed.), Springer, Cham (2016). Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19303-8>. Acesso em: 10 abr. 2021.

HUANG, M.; WANG, Q.; ZHANG, M.; ZHU, Q. **Prediction of color and moisture content for vegetable soybean during drying using hyperspectral imaging technology**. Journal of Food Engineering, 128 (1) (2014), pp. 24-30.

KARMAS, E. **Techniques for measurement of moisture content of foods** Food Technology, 34 (4) (1980), pp. 52-59. Disponível em: <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US8100120>. Acesso em: 10 abr, 2021.

KIM, K. B.; PARK, S. G.; KIM, J. H.; LEE, C. J.; KIM, M. S. **Measurement of moisture content in powdered food using microwave free-space transmission technique.** Key Engineering Materials, 321 (2006), pp. 1196-1200. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.321-323.1196>. Acesso em: 10 abr. 2021.

KUPFER, K. **Electromagnetic aquametry: Electromagnetic wave interaction with water and moist substances**, Springer, Berlin (2005).

MAKAWY, M. M.; EL-SAYD, N. I. Comparison of Methods for Determination of Moisture in Food 1. **Research Journal of Agriculture and Biological Sciences**, v. 6, n. 6, p. 906–911, 2010.

MCKEOWN, M. S.; TRABELSI, S.; TOLLNER, E. W.; NELSON, S. O. **Dielectric spectroscopy measurements for moisture prediction in Vidalia onions.** Journal of Food Engineering, 111 (3) (2012), pp. 505-510. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.02.034>. Acesso em: 10 abr. 2021.

NATH, K. D., RAMANATHAN, R. Non-destructive methods for the measurement of moisture contents – a review. Sensor Review, 37 (1) (2017), pp. 71-77. Disponível em: <https://doi.org/10.1108/SR-01-2016-0032>. Acesso em: 10 abr, 2021.

NIELSEN, S. S. (2010) **Determination of Moisture Content**. In: Nielsen S.S. (eds) Food Analysis Laboratory Manual. Food Science Texts Series. Springer, Boston, MA. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1463-7_3. Acesso em: 10 de abr. 2021.

ORTIZ, M.C. Teaching chemometrics. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v. 388, p. 1557 -1560, 2007.

PANDE, A. **Handbook of moisture determination & control: Principles, techniques, applications**. Dekker, New York (1975).

PATEL, K. K.; KHAN, M. A.; KAR, A. **Recent developments in applications of MRI techniques for foods and agricultural produce – an overview**. Journal of Food Science & Technology, 52 (1) (2015), pp. 1-26. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13197-012-0917-3>. Acesso em: 10 abr. 2021.

PEPSICO. <https://www.pepsico.com.br/sobre/sobre> Acessado em 07 de Agosto de 2021.

PEREIRA, Fabíola; PEREIRA-FILHO, Edenir. APLICAÇÃO DE PROGRAMA COMPUTACIONAL LIVRE EM PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS: UM TUTORIAL. **Química Nova**, [S.L.], v. 41, n. 9, p. 1061-1071, 28 jun. 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170254>. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/NT20180130.pdf>. Acesso em: 25 maio 2021.

PEREIRA-FILHO, E. R. Introdução. **Planejamento Fatorial em Química – Maximizando a obtenção de resultados**. ed 2018. São Carlos, SP: EDUFSCAR. p.9-10.

PRIOR, B. A. **Measurement of water activity in foods – a review**. Journal of Food Protection, 42 (8) (1979), pp. 668-674. Disponível em: <http://foodprotection.org/doi/pdf/10.4315/0362-028X-42.8.668?code=fopr-site>. Acesso em: 10 abr. 2021.

PROIETTI, N.; CAPITANI, D.; DI TULLIO, V.; OLMI, R.; PRIORI, S.; RIMINESI, C.; ROSINA, E. **MOdihMA at Sforza Castle in Milano: Innovative techniques for moisture detection in historical masonry**. L. Toniolo, M. Boriani, G. Guidi (Eds.), Built heritage: Monitoring conservation management [electronic resource], Springer, Cham (2015), pp. 187-198. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-08533-3>. Acesso em: 10 abr. 2021.

PYPER, J. W. **The determination of moisture in solids: A selected review.** *Analytica Chimica Acta*, 170 (1985), pp. 159-175. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)81740-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)81740-7). Acesso em: 10 abr, 2021.

RODRIGUES, M.I; IEMMA, A. F. Noções sobre experimentos fatoriais. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos.** 3ª ed. Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2014. p. 95-123.

SCHMUGGE, T. **Microwave remote sensing of soil hydraulic properties.** M. Shukla (Ed.), *Soil hydrology, land use and agriculture: Measurement and modelling*, CABI, Cambridge, MA (2011), pp. 415-426

SCOTTER, C. N. G. **Non-destructive spectroscopic techniques for the measurement of food quality** *Trends in Food Science & Technology*, 8 (9) (1997), pp. 285-292. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(97\)01053-4](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(97)01053-4). Acesso em: 10 abr. 2021.

SUN, D. W. *Infrared spectroscopy for food quality analysis and control* (1st ed.), Academic Press/Elsevier, Boston (2009). Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374136-3.X0001-6>. Acesso em: 10 abr. 2021.

TOBISZEWSKI, M.; TSAKOVSKI, S.; SIMEONOV, V.; NAMIESKNIK, J. Application of multivariate statistics in assessment of green analytical chemistry parameters of analytical methodologies. **Green Chemistry**. V.15, p. 1615-1623, 2013.

VANDEGINSTE, B. G. M.; *Top. Curr. Chem.* 1987, 141, 1.

VENKATESH, M. S.; RAGHAVAN, G. S. V. **An overview of microwave processing and dielectric properties of agri-food materials.** *Biosystems Engineering*, 88 (1) (2004), pp. 1-18. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2004.01.007>. Acesso em: 10 abr. 2021.

VOGEL, A.I., et al. **Análise Química Quantitativa.** 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002. p. 77

WERNECKE, R., WENECKE, J. Industrial moisture and humidity measurement: A practical guide, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2014). Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9783527652419>. Acesso em: 10 abr, 2021.

WROLSTAD, R. E.; ACREE, T. E.; DECKER, E. A.; PENNER, M. H.; REID, D. S.; SCHWARTZ, S. J. **Handbook of food analytical chemistry**, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ (2005).

ZAMBRANO, MARINA VERA et al. Assessment of moisture content measurement methods of dried food products in small-scale operations in developing countries: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 88, p. 484-496, Jun 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.04.006>. Acesso em: 10 abr. 2021.

ZHENG, H.; CLAUSEN, M. R.; DALSGAARD, T.K.; MORTENSEN, G.; BERTRAM, H.C. A time-saving design of experiment protocol for optimization of LC-MS data processing in metabolomics approaches. **Analytical Chemistry**. V.85, p. 7109-7116, 2013.