

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

P

P

E

Q

PPEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química
CEP. 50740-521 – Cidade
Universitária- Recife - PE
Telefaxes: 0-xx-81- 21267289



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MODELAGEM EMPÍRICA MULTIVARIADA
APLICADA A DADOS NO INFRAVERMELHO
MÉDIO PARA PREDIÇÃO DE
PROPRIEDADES MECÂNICAS DO
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET**

Viviane Fonseca Caetano

Recife/PE

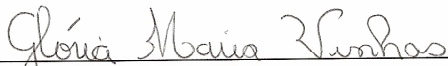
Março/2010

Livros Grátis

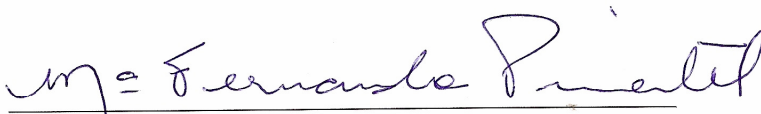
<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 22 de março de 2010 a Banca Examinadora constituída pelos professores:



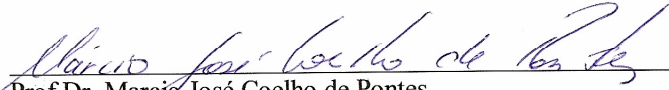
Profa.Dra. Glória Maria Vinhas
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa.Dra. Maria Fernanda Pimentel
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Profa.Dra. Yeda Medeiros Bastos de Almeida
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Marcio José Coelho de Pontes
Departamento de Química da UFRPE

MODELAGEM EMPÍRICA MULTIVARIADA APLICADA A DADOS NO INFRAVERMELHO MÉDIO PARA PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET

VIVIANE FONSECA CAETANO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Químicos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Fernanda Pimentel.

RECIFE – PE

MARÇO, 2010

C128m

Caetano, Viviane Fonseca.

Modelagem empírica multivariada aplicada a dados no infravermelho médio para predição de propriedades mecânicas do poli(tereftalato de etileno)-PET / Viviana Fonseca Caetano. - Recife: O Autor, 2010.

xiv 83 f., il : grafs., tabs., figs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

Inclui bibliografia.e anexos.

1. Engenharia Química 2. Espectroscopia MIR 2. Calibração multivariada 3. Poli(tereftalato de etileno). 4. Ensaio mecânicos . I. Título.

UFPE

660.2

CDD (22. ed.)

BCTG/2010-053

Aos meus pais e irmã

*“A sabedoria da vida não está em fazer aquilo
que se gosta, mas gostar daquilo que se faz.”*

Leonardo da Vinci

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela bolsa concedida durante o período da realização do mestrado.

Aos meus pais e avó que sempre deram amor, apoio e suporte durante toda a minha vida.

À minha irmã Simone pela amizade, apoio e por sempre estar ao meu lado.

À Prof^a. Dra. Maria Fernanda Pimentel por todo apoio, suporte científico e tecnológico, disponibilidade, paciência, críticas e sugestões.

À Prof^a. Dra. Glória Maria Vinhas pelo apoio, paciência, suporte, críticas, sugestões e pela oportunidade de realização deste trabalho

À Dra. Simone Simões pela paciência, disponibilidade, sugestões, críticas e suporte.

À Prof^a. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida pela orientação nos anos de Iniciação Científica dando assim suporte para a realização deste mestrado.

Ao Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco por realizar a irradiação das amostras de filmes de PET.

Aos meus amigos do Departamento de Engenharia Química pelo companheirismo e pela amizade, em especial a Ana Carolina, Iury, Jonathan, Léa, Luciana, Paulo Fernandes, Josemar, e Fernanda Vera Cruz.

À Flávia Ferreira do Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização por sua disponibilidade e apoio durante todo este trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Combustíveis.

RESUMO

Neste trabalho, foram construídos modelos empíricos multivariados empregando a espectroscopia MIR associada à calibração multivariada para determinação das propriedades mecânicas resistência à tração na ruptura (σ), módulo de elasticidade (E) e percentual de alongamento ($\% \epsilon$) do poliéster poli(tereftalato de etileno)-PET. As amostras de filmes de PET (92) foram coletadas de uma indústria de Pernambuco e submetidas a ensaios mecânicos na máquina universal de ensaio (método de referência). Com o objetivo de ampliar as faixas de variação destas propriedades, 48 destas amostras foram expostas à radiação gama nas doses de 25, 60, 120, 240 e 500 kGy. Os espectros foram obtidos pelas técnicas de transmissão direta (TD) e reflexão total atenuada (ATR), utilizando um espectrofotômetro FTIR, na faixa espectral de 600-4000 cm^{-1} , com resolução de 4,0 cm^{-1} e 8 varreduras. Os espectros foram submetidos a diversos pré-processamentos como suavização e derivadas pelo algoritmo Savitzky-Golay (SG), empregando-se diferentes tamanhos de janelas; variação normal padrão (SNV-*Standard Normal Variate*) e correção multiplicativa do sinal (MSC-*Multiplicative Scatter Correction*), como também combinações de algumas destas. Foram desenvolvidos modelos por Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS - *Partial Least Squares*), utilizando o algoritmo Jack-Knife para seleção dos fatores e por Regressão Linear Múltipla (MLR - *Multiple Linear Regression*), empregando o Algoritmo das Projeções Sucessivas (SPA - *Successive Projection Algorithm*) para seleção das variáveis espectrais. Para escolha do número de fatores (PLS) ou variáveis (MLR-SPA) foi usado a validação cruzada completa e para seleção dos conjuntos de calibração e validação externa foi empregado o algoritmo SPXY (*Sample set Partitioning based on joint x-y distances*). A capacidade preditiva dos modelos PLS e MLR foi avaliada de acordo com os erros de previsão (RMSEP) para o conjunto de validação externa. Sendo assim, os modelos construídos apresentaram desempenho semelhante para a σ , visto que os valores do RMSEP foram equivalentes à estimativa da repetitividade do método convencional. Para o módulo de elasticidade, apenas os modelos com espectros após derivação SG e combinação da derivada SG e SNV tiveram capacidade preditiva satisfatória para as técnicas de ATR e TD, respectivamente. Já para o $\% \epsilon$ não foi possível a construção de modelos com as técnicas utilizadas. Portanto, a espectroscopia MIR associada à calibração multivariada mostrou-se eficiente para previsão da σ e E do PET, com erros de previsão equivalentes à repetitividade do ensaio convencional.

Palavras-chave: espectroscopia MIR; calibração multivariada; poli(tereftalato de etileno); ensaios mecânicos;

ABSTRACT

In this work, empirical models were built using middle infrared spectroscopy (MIR) associated with multivariate calibration to determine the mechanical properties of tensile strength at break (σ), modulus of elasticity (E) and elongation percentage ($\varepsilon\%$) of the polyester poly (ethylene terephthalate)-PET. Samples of PET films (92) were collected from an industry in the state of Pernambuco and subjected to mechanical tests in a universal test machine (reference method). In order to expand properties variation range, 48 of these samples were exposed to gamma radiation at doses of 25, 60, 120, 240 and 500 kGy. The spectra were obtained by the techniques of direct transmission (DT) and attenuated total reflection (ATR) using a FTIR spectrophotometer in the spectral range 600-4000 cm^{-1} with resolution of 4.0 cm^{-1} and 8 scans. The spectra were subjected to various pre-processing techniques such as: smoothing and derivatives employing the Savitzky-Golay (SG) algorithm, with different window sizes; SNV (Standard Normal Variate) and MSC (Multiplicative Signal Correction), as well as combinations of some of these. Models were developed using Partial Least Squares Regression (PLS) and the Jack-Knife algorithm for selection of the variables, and Multiple Linear Regression (MLR) employing the Successive Projections Algorithm (SPA) for spectral variables selection. Full cross-validation was used to select the number of PLS factors or variables (MLR-SPA). The calibration and external validation set were defined by the SPXY (Sample set Partitioning based on joint \mathbf{x} - \mathbf{y} distances) algorithm. The predictive ability of MLR and PLS models was evaluated according to the errors of prediction for the external validation set (RMSEP). The results demonstrate that both models based on PLS (with variables selected by the Jack-Knife algorithm) and MLR-SPA, employing either transmittance or ATR MIR spectra, can be used to estimate the properties tensile strength at break (σ), showing prediction errors similar to the repeatability of the conventional test. For modulus of elasticity (E), only models with spectra after preprocessing using SG first derivative (for transmittance) or SG first derivative and SNV (for ATR) presented satisfactory prediction errors. For the $\varepsilon\%$, it was not possible to build satisfactory models with the techniques used. In conclusion, the MIR spectroscopy associated with multivariate calibration was efficient for the prediction of σ and E of PET, with prediction errors similar to the repeatability of the conventional test.

Key-words: MIR spectroscopy, multivariate calibration, poly (ethylene terephthalate); mechanical tests;

Sumário

Lista de Tabelas.....	x
Lista de Figuras.....	xi
Lista de abreviaturas e símbolos.....	xiv
Capítulo 1 – Introdução.....	01
1.1. Objetivos.....	03
1.1.1. Objetivo geral.....	03
1.1.2. Objetivos específicos.....	03
Capítulo 2 – Poli(tereftalato de etileno).....	04
2.1. Propriedades mecânicas dos polímeros.....	07
2.2. Radiação ionizante em polímeros.....	08
Capítulo 3 - Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho.....	10
3.1. Espectrômetros com transformada de Fourier (FTIR).....	11
3.2. Técnicas para obtenção de espectros IR.....	12
3.2.1. Técnica de transmissão direta.....	13
3.2.2. Técnica de reflexão total atenuada – ATR.....	14
Capítulo 4 – Calibração Multivariada.....	17
4.1. Pré-tratamento de dados.....	20
4.2. Modelos Empíricos Multivariados.....	21
4.2.1. Análise por Componentes Principais (PCA).....	21
4.2.2. Regressão Linear Múltipla (MLR).....	22
4.2.3. Regressão por Componentes Principais (PCR).....	23

4.2.4. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).....	24
4.3. Detecção de amostras anômalas (<i>outliers</i>).....	26
4.4. Seleção de Variáveis.....	27
4.5. Seleção dos conjuntos de dados.....	28
4.6. Escolha do Número de Variáveis.....	29
4.7. Erro médio quadrático de validação cruzada e de previsão.....	30
Capítulo 5 – Metodologia.....	31
5.1. Obtenção das amostras de PET.....	31
5.2. Exposição dos filmes de PET à radiação gama.....	31
5.3. Determinação dos padrões de qualidade (Matriz Y).....	31
5.4. Obtenção dos espectros IR (Matrix X).....	32
5.5. Detecção de amostras anômalas (<i>outliers</i>).....	33
5.6. Pré-tratamento de dados.....	33
5.7. Construção dos modelos de calibração.....	33
5.8. Validação dos modelos.....	34
Capítulo 6 – Resultados e Discussão.....	35
6.1. Ensaio mecânicos dos filmes (Matriz Y).....	35
6.2. Espectros IR (Matriz X).....	39
6.2.1. Espectros obtidos pela técnica ATR.....	39
6.2.2. Espectros obtidos pela técnica de transmissão direta	40
6.3. Detecção de amostras anômalas (<i>outliers</i>).....	41
6.4. Determinação da resistência à tração na ruptura.....	42
6.4.1. Modelos com espectros obtidos por ATR.....	42
6.4.1.1. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – PLS.....	42
6.4.1.2. Regressão linear Múltipla- MLR.....	46

6.4.2. Modelos com espectros obtidos por transmissão direta.....	50
6.4.2.1. <i>Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – PLS</i>	50
6.4.2.2. <i>Regressão linear Múltipla- MLR</i>	54
6.5. Determinação do módulo de elasticidade.....	57
6.5.1. Modelos PLS com espectros obtidos por ATR.....	57
6.5.2. Modelos PLS com espectros obtidos por transmissão direta.....	60
6.6. Determinação do percentual de alongamento.....	63
Conclusão e Propostas Futuras.....	64
Referências Bibliográficas.....	66
Anexos.....	73

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Regiões espectrais do infravermelho.....	10
Tabela 6.1 – Faixa de parâmetro da indústria, faixa de variação e a repetitividade das propriedades mecânicas dos filmes de PET do método de referência.....	34
Tabela 6.2 – Faixa do parâmetro estendida após irradiação dos filmes, faixa de variação estendida e exigência da norma.....	35
Tabela 6.3 – Teste F para o modelo de predição do MLR para espectros obtidos por ATR.....	48
Tabela 6.4 – Teste F para o modelo de predição do MLR para espectros obtidos por transmissão direta.....	55
Tabela 6.5 - Erros médios quadráticos de validação externa (RMSEP), correlação (R) e números de fatores PLS (n) para previsão do % ϵ através de espectros obtidos por ATR.....	62

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Estrutura química do PET.....	04
Figura 2.2 – Aplicações do PET em relação ao cenário mundial.....	05
Figura 2.3 – Polimerização do PET.....	06
Figura 3.1 – Suporte para filmes.....	13
Figura 3.2 – Esquema óptico de um acessório ATR.....	14
Figura 3.3 - (a) Representação da propagação da radiação através do elemento de ATR; (b) Mecanismo ATR para uma amostra sólida.....	15
Figura 4.1 - Representação Gráfica da Equação Matricial.....	22
Figura 4.2 – Decomposição em variáveis latentes das matrizes X e Y para modelos PLS.....	24
Figura 5.1 – (a) Espectrofotômetro ABB-Bomem, modelo FTLH 2000-154; (b) Suporte para filmes; (c) Acessório ATR.....	32
Figura 6.1 – Valores da resistência à tração dos filmes de PET nas doses de 0, 25, 60, 120, 240 e 500 kGy.....	36
Figura 6.2 – Valores do módulo de elasticidade dos filmes de PET nas doses de 0, 25, 60, 120, 240 e 500 kGy.....	36
Figura 6.3 – Valores do percentual de alongamento dos filmes de PET nas doses de 0, 25, 60, 120, 240 e 500 kGy.....	37
Figura 6.4 – Espectro IR original obtido pela técnica ATR.....	38
Figura 6.5 – Espectros do PET obtidos por transmissão direta: (a) picos com absorções saturadas; (b) sem regiões, com absorções saturadas.....	39
Figura 6.6 – Espectros ATR sem pré-processamento e após primeira derivada.....	41
Figura 6.7 – Gráfico dos resultados obtidos pelo método de validação cruzada para o modelo PLS, utilizado para a escolha do melhor número de variáveis latentes para espectros obtidos por ATR para a resistência à tração na ruptura.....	42
Figura 6.8 – Espectro do PET obtido por ATR com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife para a resistência à tração na ruptura.....	43

Figura 6.9 – Gráficos dos modelos PLS dos valores previstos em função dos valores de referência para resistência à tração na ruptura para as amostras de: (a) calibração e (b) validação externa, para espectros obtidos por ATR.....	44
Figura 6.10 – Espectros ATR sem pré-processamento e após suavização e SNV...	45
Figura 6.11 – Espectro do PET obtido por ATR com as variáveis selecionadas pelo APS para a resistência à tração na ruptura.....	46
Figura 6.12 – Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para resistência à tração na ruptura das amostras de validação externa para o modelo MLR com espectros obtidos por ATR.....	47
Figura 6.13 – Espectros por transmissão direta sem pré-processamento e após primeira derivada e SNV.....	49
Figura 6.14 – Gráfico dos resultados obtidos pelo método de validação cruzada utilizado para escolha do melhor número de variáveis latentes do PLS para espectros obtidos por transmissão direta para a resistência à tração na ruptura.....	50
Figura 6.15 – Espectro do PET obtido por transmissão direta com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo Jack-Knife para a resistência à tração na ruptura.....	51
Figura 6.16 – Gráficos dos modelos PLS valores previstos em função dos valores de referência para resistência à tração na ruptura para as amostras de: (a) calibração e (b) validação externa, para espectros por transmissão direta.....	52
Figura 6.17 – Espectros por transmissão direta sem pré-processamento e espectros após suavização e SNV.....	53
Figura 6.18 – Espectro do PET obtido pela técnica de transmissão direta com as variáveis selecionadas pelo APS para a resistência à tração na ruptura.....	54
Figura 6.19 – Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para resistência à tração na ruptura utilizando amostras de validação externa para o modelo MLR com espectros por transmissão direta.....	55
Figura 6.20 – Gráfico dos resultados obtidos pelo método de validação cruzada utilizado para escolha do melhor número de variáveis latentes do PLS para espectros obtidos por ATR nos modelos para previsão do módulo de elasticidade.....	56
Figura 6.21 – Espectro do PET obtido por ATR com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo Jack-Knife para o módulo de elasticidade.....	57

Figura 6.22 – Gráficos dos modelos PLS valores previstos em função dos valores de referência para o módulo de elasticidade: (a) conjunto de calibração e (b) conjunto de validação externa, para espectros por ATR.....	58
Figura 6.23 – Gráfico dos resultados obtidos pelo método de validação cruzada utilizado para escolha do melhor número de variáveis latentes do PLS para espectros obtidos por transmissão direta para o módulo de elasticidade.....	59
Figura 6.24 – Espectro do PET obtido por transmissão direta com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo Jack-Knife para o módulo de elasticidade.....	60
Figura 6.25 – Gráficos dos modelos PLS valores previstos em função dos valores de referência para o módulo de elasticidade: (a) conjunto de calibração e (b) conjunto de validação externa, para espectros por transmissão direta.....	61

Lista de Abreviaturas e símbolos

$\% \varepsilon$	Percentual de alongamento
APS	Algoritmo das Projeções Sucessivas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> (Reflectância Total Atenuada)
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared</i> (Infravermelho com Transformada de Fourier)
IR	Infravermelho
JK	Algoritmo Jack-Knife
KS	Algoritmo Kennard-Stone
E	Módulo de elasticidade
MIR	<i>Middle Infrared</i> (Infravermelho médio)
MLR	<i>Multiple Linear Regression</i> (Regressão Linear Múltipla)
MSC	<i>Multiplicative Signal Correction</i> (Correção multiplicativa de sinal)
NIR	<i>Near Infrared</i> (Infravermelho próximo)
PC	<i>Principal Component</i> (Componente principal)
PCA	<i>Principal Components Analysis</i> (Análise por Componentes Principais)
PCR	<i>Principal Components Regression</i> (Regressão por Componentes Principais)
PLS	<i>Partial Least Squares</i> (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais)
RMSEP	<i>Root Mean Square Error of Prediction</i> (Erro médio quadrático de previsão)
RMSECV	<i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i> (Erro médio quadrático de validação cruzada)
σ	Resistência à tração na ruptura
SG	Savitzky-Golay
SNV	<i>Standard Normal Variate</i> (Variação normal padrão)
SPXY	<i>Sample set Partitioning based on joint x-y distances</i>
TD	Transmissão direta

Capítulo 1

Introdução

Devido ao mercado competitivo das indústrias de polímeros, as mesmas são motivadas a buscar sempre o aumento da produção, a alta qualidade do produto e a minimização dos custos. Estes desafios podem ser alcançados através de técnicas de otimização de processos.

Das propriedades dos polímeros, encontram-se as mecânicas que possuem grande importância e interesse científico e tecnológico. São determinadas a partir de testes padronizados e são especialmente úteis para fins de controle da qualidade e especificações, devido aos requisitos que os polímeros devem atender na maior parte de suas aplicações. Valores de propriedades mecânicas tais como resistência à tração na ruptura, módulo de elasticidade, percentual de alongamento, entre outros podem servir como base de comparação do desempenho mecânico de diferentes polímeros (CANEVAROLO JR., 2004).

Uma técnica muito promissora que pode ser utilizada para acompanhar estas propriedades é a espectroscopia de infravermelho associada à modelagem empírica multivariada. Para isto, deve-se inicialmente construir um modelo usando a matriz dos dados espectrais com uma matriz de uma dada propriedade do polímero. O modelo desenvolvido é validado e as propriedades passam a ser monitoradas e avaliadas em função de seus espectros.

A principal vantagem desta estratégia é a diminuição do tempo das análises realizadas em laboratório e o custo das mesmas, uma vez que a rapidez aliada à eficiência nas determinações da qualidade do material torna-se imprescindível no controle de qualidade em processos industriais. Assim, os modelos empíricos, relacionando o espectro de infravermelho com propriedades dos polímeros, viabilizam a

implementação no futuro de rotinas de controle, em linha de produção, das principais propriedades dos polímeros.

O polímero estudado neste trabalho é o poli(tereftalato de etileno) de uma indústria do estado de Pernambuco. O polímero PET é atualmente um dos mais importantes termoplásticos da engenharia, podendo ser empregado na fabricação de uma grande variedade de produtos de embalagens para envase de refrigerantes, águas, sucos e óleos comestíveis; além de uma vasta gama de artigos injetados, termoformados e extrusados. Seu emprego nestes diferentes segmentos industriais deve-se principalmente ao excelente balanço de propriedades mecânicas, térmicas e de barreira a gases, aliadas a um custo relativamente baixo da matéria-prima.

Neste estudo foram obtidos espectros MIR do PET por transmissão direta e Reflexão Total Atenuada (ATR). Os espectros foram submetidos a diversos pré-processamentos, tais como suavização e derivadas pelo algoritmo Savitzky-Golay (BEEBE, 1998; CERQUEIRA et al., 2000), empregando-se diferentes tamanhos de janelas; variação normal padrão (FEARN et al, 2009) e correção multiplicativa do sinal (BEEBE, 1998), como também combinações de algumas destas. Posteriormente, foram desenvolvidos modelos empíricos multivariados utilizando a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (SENA et al., 2000) e a Regressão Linear Múltipla (BRERETON, 2000) para previsão das propriedades mecânicas para o PET. Além disso, na construção dos modelos, foi utilizado o algoritmo Jack-Knife (HONORATO et al., 2007) para seleção dos fatores correspondentes aos coeficientes significativos do PLS e o Algoritmo das Projeções Sucessivas (ARAÚJO et al, 2001) para seleção das variáveis espectrais do MLR.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de modelos empíricos multivariados para predição de propriedades mecânicas através da espectroscopia na região do infravermelho médio associado à calibração multivariada.

1.1.2. Objetivos Específicos

- ❖ Avaliação das técnicas Reflexão Total Atenuada e Transmissão direta para obtenção dos espectros de infravermelho do PET;
- ❖ Construção de modelos empíricos multivariados utilizando as técnicas Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) e Regressão linear Múltipla (MLR) em função das propriedades mecânicas (resistência à tração na ruptura, percentual de alongamento e módulo de elasticidade).

Capítulo 2

Poli(tereftalato de etileno)

O poli(tereftalato de etileno) é um termoplástico produzido pela policondensação de um ácido dicarboxílico e um glicol ou um bifenol (álcool diidroxilados) com eliminação de água e metanol, respectivamente. É um polímero de cadeia heterogênea, aromática e que tem um grupo éster constituinte (R-CO-O-R'). A sequência alifática, aberta não cíclica e o oxigênio na cadeia principal são responsáveis pela flexibilidade à temperatura ambiente. A presença do grupo benzênico fornece a rigidez observada nestes polímeros, além da razoável interação eletrônica entre os anéis benzênicos vizinhos (WIEBECK & HARADA, 2005).

O PET é comercializado sob os nomes de Dacron, Teryleno e Mylar (Figura 2.1). Este polímero apresenta uma excelente combinação de rigidez e tenacidade, alta resistência ao calor, estabilidade química e dimensional e capacidade de isolamento elétrico, além da possibilidade de se apresentar no estado amorfo (transparente), parcialmente cristalino e orientado (translúcido) e altamente cristalino (opaco), permitindo assim várias aplicações (SOLOMONS & FRYHLE, 2006; WIEBECK & HARADA, 2005).

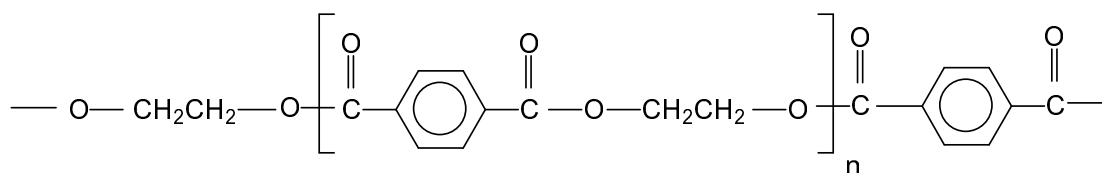


Figura 2.1 – Estrutura química do PET.

As aplicações do PET são na produção de fibras têxteis, na indústria automobilística; filmes e placas para radiografia, fotografia e reprografia (fotocópias, por exemplo); como reforço (fibras) em materiais de construção civil, na produção de peças injetadas de grande porte e mais recentemente na produção de filmes e embalagens para alimentos e cosméticos finos. Para o setor de embalagens, este polímero possui duas importantes características como baixa permeabilidade aos gases CO₂ e O₂, e elevada relação leveza/resistência, fatores decisivos para a sua aplicação neste setor (WIEBECK & HARADA, 2005).

Atualmente, o PET é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo, alcançando no final da década de 90 uma produção mundial em torno de $2,4 \times 10^{10}$ kg. As aplicações do PET são: fibras têxteis, embalagens processadas por injeção-sopro, filmes biorientados e polímeros de engenharia, como é ilustrado na Figura 2.2. O sucesso deste material deve-se à sua excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas e o custo de produção (ROMÃO et al, 2009).

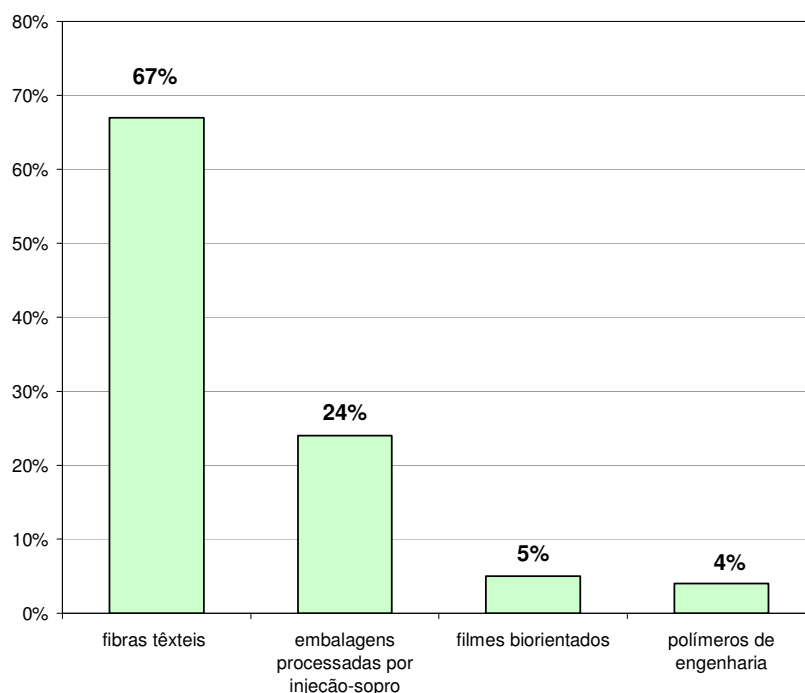


Figura 2.2 – Aplicações do PET em relação ao cenário mundial.

No Brasil, a principal aplicação do PET é na indústria de embalagens (71%). O segmento do mercado nacional da indústria alimentícia e de embalagens corresponde

a 32% do mercado brasileiro de polímeros envolvendo diretamente o uso do PET para embalagens de bebidas carbonatadas (ROMÃO et al, 2009).

A produção industrial do PET (ROMÃO et al, 2009) pode ser realizada em três etapas: pré-polimerização, policondensação e polimerização no estado sólido (Figura 2.3). A etapa de pré-polimerização consiste na fabricação do oligômero tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno) - BHET. Nesta etapa, o poliéster pode ser fabricado por duas rotas distintas: a) esterificação direta; e b) transesterificação. Na segunda etapa, de policondensação, o BHET é gradualmente aquecido a 280°C após a sua síntese na etapa de pré-polimerização. Durante o aquecimento, a pressão interna do reator é reduzida para valores abaixo de $1,3 \times 10^2$ Pa e, conseqüentemente, o grau de polimerização é elevado para 100. O tempo reacional total (2 etapas preliminares) pode variar de 5 a 10 horas e o etileno glicol é obtido como subproduto. A última etapa é feita a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão, sendo utilizada para a produção de PET com alta massa molar ($>30.000 \text{ g.mol}^{-1}$).

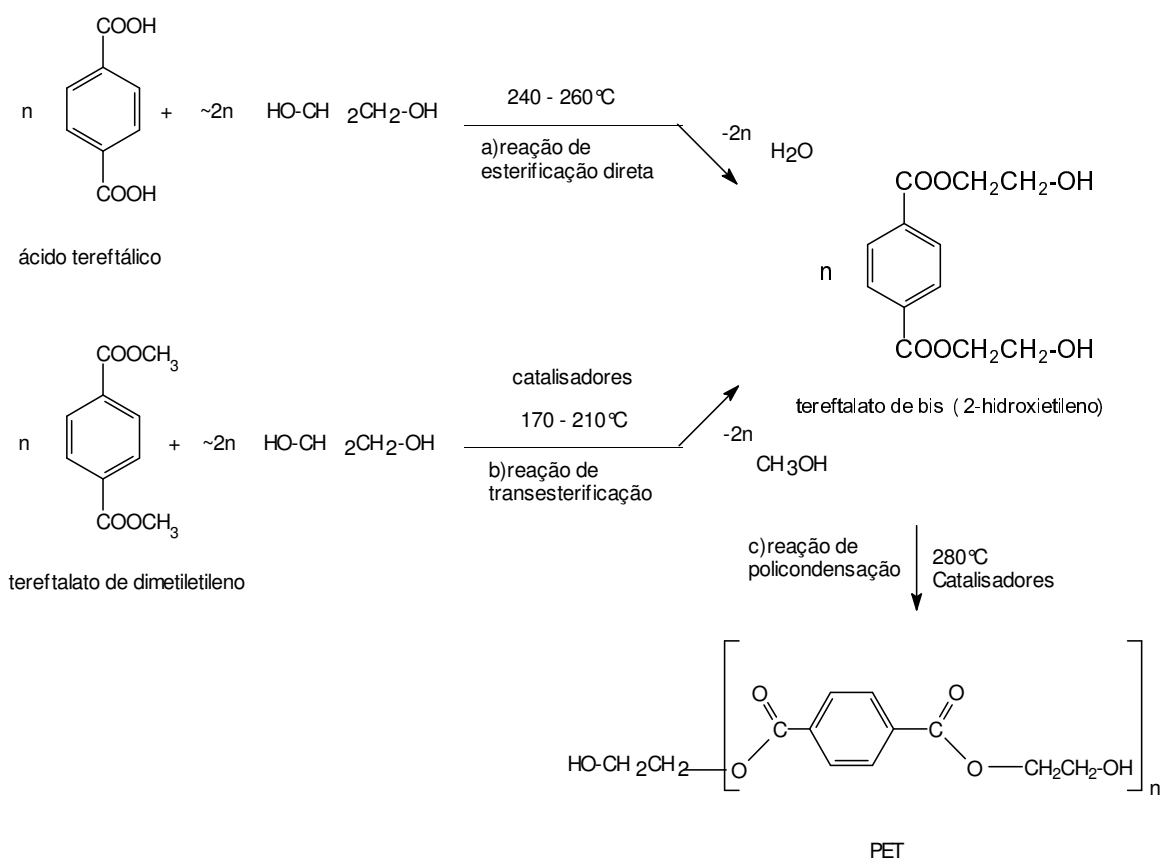


Figura 2.3 – Polimerização do PET (ROMÃO et al, 2009).

2.1. Propriedades mecânicas dos polímeros

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são de grande importância e interesse tecnológico, devido aos requisitos e/ou exigências que os diversos polímeros existentes devem atender na maior parte de suas aplicações. Valores de propriedades mecânicas tais como resistência à tração, módulo de elasticidade, percentual de alongamento, entre outros, podem servir como base de comparação do desempenho mecânico dos diferentes polímeros, como também para avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (reforços, cargas, aditivos, plastificantes), para fins de especificações e outros (CANEVAROLO, JR., 2004).

O comportamento mecânico do polímero está diretamente relacionado com as diferenças na estrutura e nas ligações atômicas e moleculares. Os polímeros apresentam ligações primárias covalentes entre os átomos da cadeia principal e ligações secundárias fracas com baixa energia de ligação entre as cadeias poliméricas, tais como forças de Van der Waals, interações entre dipolos, ligações de hidrogênio, etc. (CANEVAROLO, JR., 2004).

Atualmente, os valores das propriedades mecânicas são obtidos através de ensaios mecânicos que são realizados na Máquina Universal de Ensaio (método convencional). Este equipamento consiste basicamente de um arranjo constituído por duas travessas (uma delas fixa e outra móvel), uma célula de carga, um mecanismo de direcionamento, acessórios de afixação dos corpos de prova, extensômetros e as máquinas mais sofisticadas possuem um micro-computador provido de um software para programação, aquisição e tratamento de dados acoplados ao equipamento (CANEVAROLO, JR., 2004). O ensaio mecânico possui como desvantagem o fato de ser um método destrutivo, além de ser demorado, quando comparado com outras técnicas de análises, sendo assim é de interesse científico e tecnológico o desenvolvimento de novas alternativas para determinação destas propriedades mecânicas.

2.3. Radiação ionizante em polímeros

Segundo Canevaloro Jr (2002), a degradação pode ser definida como o conjunto de reações que envolvem a quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero, e formação de outras, com consequente mudança da estrutura química e redução da massa molar.

Durante a degradação dos polímeros, as propriedades da maioria dos mesmos são modificadas como consequência de algumas reações químicas que ocorrem em suas moléculas, como: cisão da cadeia principal; reticulação; formação de diferentes grupos químicos proveniente das reações de oxidação; e degradação ou eliminação de aditivos presentes nos polímeros (FECHINE, 2001).

A radiação ionizante é um dos tipos de degradação, pois ao interagir com polímeros, transfere energia aos átomos da cadeia polimérica, provocando modificações permanentes na sua estrutura físico-química. Tais modificações podem resultar na reticulação ou na cisão das cadeias poliméricas, que são processos simultâneos e concorrentes, e cuja preponderância de um ou outro depende principalmente da estrutura do polímero estudado (EVORA et al, 2005).

A utilização do processamento por irradiação em materiais poliméricos está em constante crescimento devido à capacidade da radiação de provocar reações químicas que ocasionam a modificação da estrutura do polímero e consequentemente as suas propriedades (ARTEL, 2010), ocasionado assim uma maior diversidade de suas aplicações, como por exemplo, proporcionar uma maior variabilidade dos valores das propriedades mecânicas.

O termo “radiação ionizante” é usado geralmente para designar radiação eletromagnética, como as radiações emitidas por núcleos radioativos naturais ou artificiais, como os raios gama (γ) e as partículas alfa (α) e beta (β) ou feixes de partículas aceleradas (elétrons, nêutrons, prótons, dêuterons, produtos de fissão, entre outros) e raios X (SANTOS, 2008).

Segundo Artel (2010), o uso da radiação ionizante em polímeros vem crescendo cada vez mais devido às grandes possibilidades de modificação de suas propriedades, sem a formação de resíduos. Os polímeros variam grandemente em sua interação com a radiação ionizante. Assim, a dose necessária para produzir os mesmos efeitos significativos em dois polímeros diferentes varia de valores tão baixos, tais

como, 4×10^2 Gy em politetrafluoretileno até os 10^7 Gy em poliestireno (Gy, símbolo de Gray, que é a dose de radiação ionizante absorvida uniformemente por uma porção de matéria, à razão de 1 joule por quilograma de sua massa). Os efeitos causados pela radiação, por vezes em pequenas doses, afetam profundamente o material, pois, às vezes, uma única mudança em uma molécula já pode afetar as suas propriedades. Os principais efeitos da radiação ionizante em polímeros são:

1 – A reticulação que causa a formação de ligações químicas entre as cadeias moleculares formando estruturas tridimensionais interligadas no polímero irradiado. Este fenômeno provoca o aumento da resistência mecânica e térmica dos polímeros devido ao aumento destas redes tridimensionais.

2 - A cisão que tem como consequência a redução do peso molecular. Pode estar relacionada com a ausência de átomos de hidrogênio terciário, uma ligação mais fraca que a C-C média ou com a presença de ligações não usuais fortes (como C-F) em algum outro local da molécula.

Capítulo 3

Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

A espectroscopia é um termo geral empregado para designar a ciência que trata das interações dos diversos tipos de radiação com a matéria. Esta radiação pode interagir com a matéria em três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento de radiação (CANEVAROLO JR., 2004).

Entre as espectroscopias, tem-se a vibracional que estuda a transição das vibrações moleculares, e é compreendida por duas técnicas: absorção no infravermelho e espalhamento Raman (CANEVAROLO JR., 2004).

A região espectral do infravermelho compreende a radiação com número de onda que varia de cerca de 12.800 a 10 cm^{-1} ou com comprimento de onda de 0,78 a 1.000 μm . O espectro IR é usualmente subdividido em infravermelho próximo (NIR – do inglês, Near Infrared), médio (MIR – do inglês, Middle Infrared) e distante (FIR – do inglês, Far Infrared). A Tabela 3.1 apresenta os limites aproximados para cada região espectral (HOLLER *et al*, 2009).

Tabela 3.1 – Regiões espectrais do infravermelho

<i>Região</i>	<i>Comprimento de onda (λ) – (μm)</i>	<i>Número de onda ($\bar{\nu}$) – (cm^{-1})</i>	<i>Frequência (ν) – (Hz)</i>
NIR	0,78 a 2,5	12.800 – 4.000	$3,8 \cdot 10^{14}$ a $1,2 \cdot 10^{14}$
MIR	2,5 a 50	4.000 - 200	$1,2 \cdot 10^{14}$ a $6,0 \cdot 10^{12}$
FIR	50 a 1.000	200 - 10	$6,0 \cdot 10^{12}$ a $3,0 \cdot 10^{11}$

As absorções no NIR correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia fundamental ($v = 0$) e os níveis de energia de ordem superior ($v = 2,3,4,\dots$), e/ou a combinação de uma transição com outras harmônicas. Geralmente, são vibrações envolvendo átomos leves (CH_n , $n = 1, 2, 3$ e XH , $\text{X}=\text{N}, \text{S}$ ou O), que apresentam bandas fundamentais fortes. No NIR, a intensidade relativa da banda harmônica de ordem superior torna-se mais fraca a medida em que se aumenta a ordem da harmônica. Neste caso, costuma-se aumentar a espessura da amostra para aumentar a intensidade relativa das bandas (CANEVAROLO JR., 2004).

Na região do MIR, localizam-se as frequências vibracionais fundamentais, que correspondem às transições vibracionais entre o nível de energia vibracional fundamental ($v = 0$) e o primeiro nível vibracional excitado ($v = 1$). A região do MIR referente à faixa espectral de 400 a 1800 cm^{-1} é conhecida como a região da impressão digital do espectro IR, pois nesta região aparece a maior parte das frequências vibracionais fundamentais ($\Delta v = 1$) que são bem características das moléculas (CANEVAROLO JR., 2004).

A radiação IR não é suficientemente energética para promover transições eletrônicas. A molécula para absorver este tipo de radiação, deve sofrer uma variação no momento de dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional.

As vibrações podem ser classificadas nas categorias de estiramento e deformação. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. Já as vibrações de deformação são caracterizadas por uma variação do ângulo entre duas ligações e são dos tipos: deformação simétrica no plano, deformação assimétrica no plano, deformação simétrica fora do plano e deformação assimétrica fora do plano (HOLLER et al, 2009).

3.1. Espectrômetros com transformada de Fourier (FTIR)

Para obtenção dos espectros IR são utilizados equipamentos como espectrofotômetros dispersivos, que empregam monocromador baseado em rede de difração; espectrômetros com transformada de Fourier (FTIR), que empregam um interferômetro; e fotômetros não dispersivos, que empregam um filtro ou um gás absorvente, que são usados para análises de gases atmosféricos em comprimentos de onda específicos.

Até os anos 1980, os instrumentos mais amplamente empregados para medidas do IR eram os espectrofotômetros dispersivos. Hoje, entretanto, este tipo de instrumento para medidas no IR médio e no IR distante tem sido substituído principalmente por espectrômetros com transformada de Fourier, devido a sua velocidade, confiabilidade, vantajosa razão sinal/ruído e conveniência. Os espectrofotômetros dispersivos ainda são usados no IR próximo, sendo freqüentemente uma extensão dos instrumentos UV-visível, embora muitos instrumentos dedicados no IR médio sejam do tipo FTIR (HOLLER et al, 2009).

O espectrômetro FTIR é composto basicamente por uma fonte de radiação, um interferômetro, compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelho. Este equipamento utiliza como princípio de funcionamento, o interferômetro de Michelson, tornando-o mais rápido, preciso, reprodutível e mais acessível.

O interferômetro de Michelson é composto por um divisor de feixe, um espelho fixo e um espelho móvel. A configuração óptica do interferômetro varia de acordo com o fabricante do aparelho, mas seu funcionamento e os princípios envolvidos são similares.

Neste trabalho, foi utilizado o equipamento da marca Bomem que utiliza o Global (Carbeto de silício, CSi) como fonte de radiação, o detector de sulfato de triglicina (DTGS) e no interferômetro tem-se o seleneto de zinco (ZnSe) como divisor de feixe.

3.2. Técnicas para obtenção de espectros IR

Para facilitar a obtenção de espectros IR de amostras em diferentes estados físicos, formas e morfologias existem vários tipos de acessórios que podem ser acoplados ao espectrômetro FTIR. Para estudos de polímeros, as técnicas mais utilizadas são: transmissão ou absorção, reflectância total atenuada (ATR), reflectância difusa (DRIFTS), fotoacústico no infravermelho (PAS), reflectância especular e microscopia no infravermelho (CANEVAROLO JR., 2004).

3.2.1. Técnica de transmissão direta

A obtenção de espectro IR por transmissão é o modo mais utilizado, pois é a configuração básica da maior parte dos espectrômetros IR do mercado, constituindo-se assim num modo universal, na medida em que pode ser aplicada em amostras sólidas, líquidas e gasosas. Apresenta como vantagem, uma maior sensibilidade e homogeneidade espectral, pois para registrar o espectro, utiliza-se uma porção maior da amostra e a desvantagem de exigir uma espessura apropriada da amostra, para evitar saturação de bandas ou o surgimento de bandas com intensidade muito fracas (GAMERO, 2001).

Normalmente, a espessura da camada de amostra atravessada pela radiação IR é de 1 a 20 μm . A Figura 3.1 ilustra um suporte para filmes, que é composto basicamente de uma placa metálica e um ímã.

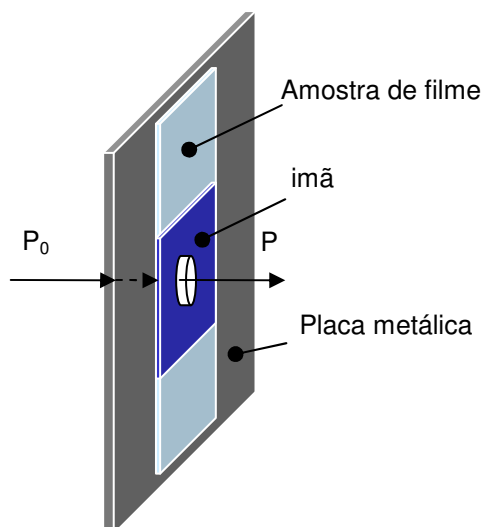


Figura 3.1 – Suporte para filmes

Nesta mesma figura, é ilustrado o feixe de radiação paralela, antes e depois de passar através de um meio de espessura definida. Em consequência das interações entre os fótons e os átomos ou moléculas absorventes, a potência do feixe é atenuada de P_0 a P .

A transmitância (T) de um meio é a fração da radiação incidente que é transmitida pelo meio (Equação 3.1). Em contraste com a transmitância, a absorbância

(A) de um meio aumenta à medida que a atenuação do feixe torna-se maior (Equação 3.2).

$$T = \frac{P}{P_o} \quad (3.1)$$

$$A = -\log_{10} T = -\log \frac{P}{P_o} \quad (3.2)$$

3.2.2. Técnica de reflexão total atenuada - ATR

A técnica ATR é utilizada para obtenção de espectros IR de amostras que são difíceis de serem manipuladas, como sólidos de solubilidade limitada, filmes, fios, pastas, adesivos e pós (HOLLER et al, 2009). Esta técnica caracteriza-se pelas múltiplas reflexões de radiação infravermelha que ocorrem no interior de cristais, interagindo apenas com a amostra que estiver superficialmente no cristal. O elemento principal do acessório é o cristal (ZnSe, ZnS, KRS-5, Si, Ge ou safira), cujo material deve ser transparente à radiação infravermelha e apresentar alto índice de refração na faixa do infravermelho. Além do cristal, o acessório possui dois espelhos planos, um que orienta o feixe infravermelho de incidência ao cristal e o outro que orienta o feixe que sai do cristal ao detector (Figura 3.2).

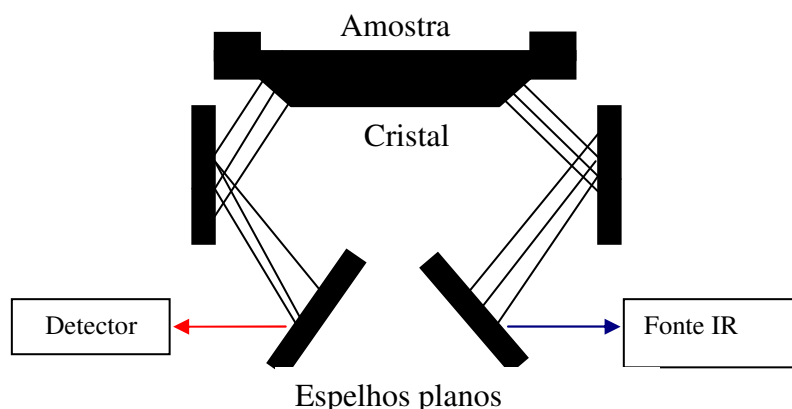


Figura 3.2 – Esquema óptico de um acessório ATR.

A Figura 3.3a mostra o mecanismo de funcionamento desta técnica de forma geral e a Figura 3.3b para uma amostra sólida. O feixe de radiação passa de um meio

mais denso para um meio menos denso ocorrendo assim reflexão. Como o cristal do acessório possui um alto índice de refração em relação ao meio externo, a radiação é totalmente refletida em seu interior. Esta reflexão interna cria uma onda evanescente a qual se estende na amostra. Se a amostra absorve determinado comprimento de onda evanescente, há uma atenuação do feixe ao comprimento de ondas e que corresponde às bandas de absorção no infravermelho. É em função deste mecanismo que surge o espectro.

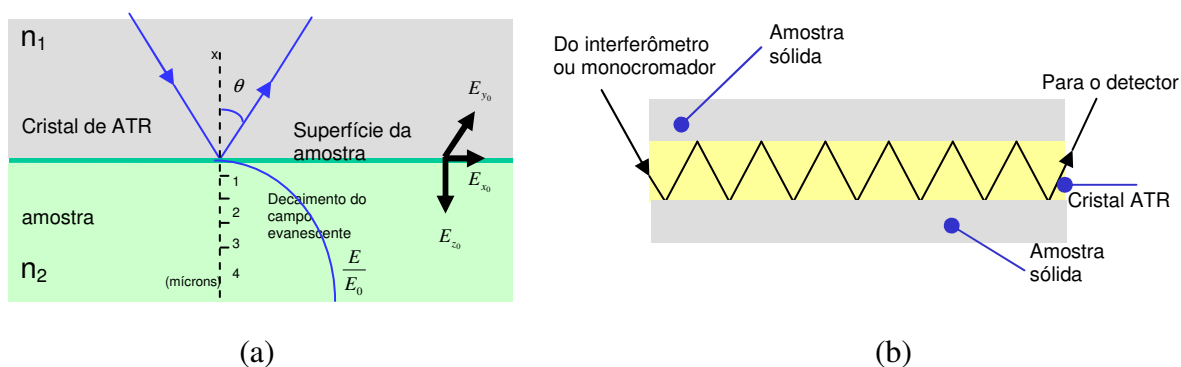


Figura 3.3 - (a) Representação da propagação da radiação através do elemento de ATR (MIRABELLA, 1985); (b) Mecanismo ATR para uma amostra sólida (HOLLER et al, 2009).

A profundidade de penetração efetiva (d_p) depende do comprimento de onda do feixe, dos índices de refração do cristal e da amostra e do ângulo do feixe (Equação 3.3).

$$d_p = \frac{\lambda_c}{2\pi \left[\text{sen}^2 \theta - \left(\frac{n_a}{n_c} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (3.3)$$

Onde: λ_c é o comprimento da onda no cristal (λ/n_c); θ é o ângulo de incidência; e n_a e n_c são os índices de refração da amostra e do cristal, respectivamente.

As vantagens desta técnica são: os espectros podem ser empregados tanto para análises qualitativas quanto quantitativas; a radiação que incide na amostra penetra poucos microns na mesma, sendo assim, qualquer material que esteja em contato com o cristal de ATR pode absorver a radiação incidente atenuando sua intensidade, dando origem ao espectro de infravermelho, ou seja, o espectro independe da espessura da

amostra; e os espectros são obtidos com um mínimo ou nenhum preparo das amostras. A desvantagem da técnica é a necessidade de obter boa reprodutibilidade no contato da amostra com o cristal ATR. Isto é observado na variação de intensidade das bandas com a pressão aplicada, pois aumentando a pressão, a eficiência de contato aumenta e consequentemente também as intensidades das bandas. Portanto, toda a área do cristal deve estar em contato com a amostra (irregularidades na superfície da amostra dificultam um bom contato) (HOLLER et al, 2009).

Capítulo 4

Calibração Multivariada

A Calibração Multivariada é uma área da quimiometria que tem atraído bastante interesse em aplicações da espectroscopia na região do infravermelho. Nas últimas décadas, tornou-se uma ferramenta analítica importante em diferentes áreas de aplicação, especialmente na química dos alimentos, na análise de produtos farmacêuticos, na agricultura química, no meio ambiente, na indústria e na química clínica (FORINA et al., 2007).

O processo geral de calibração multivariada consiste em estabelecer um modelo empírico, obtido relacionando-se a matriz de dados das variáveis medidas, como por exemplo, espectros de infravermelho, (Matriz **X**) com a matriz de dados das propriedades de interesse (Matriz **Y**), e posteriormente estimar propriedades de interesse de amostras desconhecidas a partir do seu sinal espectroscópico.

Sendo assim, o modelo de calibração funciona como uma função matemática (f) que relaciona dois grupos de variáveis, uma delas denominada dependente (y) e a outra denominada independente (**X**):

$$y = f(\mathbf{X}) = \mathbf{X} \cdot \mathbf{b} \quad (4.1)$$

Onde **b** corresponde ao coeficiente de regressão do modelo, e são determinados matematicamente a partir dos dados experimentais. A função que ajusta as variáveis dependentes e independentes pode ser linear ou não, isto depende da complexidade do sistema em estudo.

Alguns trabalhos encontrados na literatura utilizam a espectroscopia NIR e MIR associadas a técnicas quimiométricas para avaliação das propriedades do polímero.

Zhu, et al. (1992) determinaram a concentração do polibutileno e a viscosidade intrínseca das blendas poliméricas do policarbonato utilizando a técnica NIR de reflectância associada a técnica de calibração multivariada (Regressão Linear Múltipla).

Dupuy, et al. (1996) determinaram a concentração de carbonato de cálcio, estireno e butadieno em revestimentos através da técnica MIR por reflectância total atenuada e da técnica de calibração multivariada, Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

Shimoyama, et al. (1997) determinaram a concentração de vinil acetato no copolímero etileno/acetato de vinila através da técnica NIR de reflectância difusa e da técnica de calibração multivariada, Regressão por Mínimos Quadrados Parciais.

Santos, et al. (1999) demonstraram que os espectros de NIR são sensíveis a modificações das condições de operação, podendo dessa forma prever informações sobre a evolução dinâmica da distribuição de tamanhos de partícula e sobre a estabilidade da suspensão durante a polimerização através do uso combinado da técnica NIR por transmissão direta e da técnica multivariada de Regressão por Mínimos quadrados Parciais. Foi observado também que a manipulação das variáveis normalmente utilizadas para modificar as curvas de distribuição de tamanhos, tais como a velocidade de agitação e a concentração de agente estabilizante, não causa modificações significativas na cinética da polimerização, permitindo assim a determinação em tempo real de tamanhos de partícula em reatores de polimerização de estireno em suspensão.

Ohshima & Tanigaki (2000), em artigo de revisão, avaliam o controle de qualidade do processo de produção de polímero.

Guilment & Bokobza (2001) determinaram a microestrutura do polibutadieno e a composição do copolímero estireno-butadieno através das técnicas NIR por transmissão direta e MIR por reflectância total atenuada combinada com a técnica multivariada Regressão por Mínimos Quadrados Parciais.

Ozzetti et al. (2002) determinaram a taticidade de filmes de polipropileno pela técnica MIR de transmissão direta aplicada a técnicas de calibração multivariada (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais e Regressão por Componentes principais).

Camacho et al. (2003) determinaram o teor de umidade em nylon reciclado através da técnica NIR por transmissão direta associada a técnica de calibração multivariada (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais).

Laasonen, et al. (2004), desenvolveram e validaram um método para determinação da espessura de plásticos em *blister* através da técnica NIR por reflectância e da Regressão por Mínimos Quadrados Parciais. Neste trabalho, pode-se verificar que o tempo para realização da análise com a espectroscopia NIR levou menos de 2 minutos, enquanto as realizadas com métodos convencionais, em laboratórios farmacêuticos, é superior a 2 horas.

Garcia, et al. (2004) mostraram a validade da técnica MIR por reflectância total atenuada associada à calibração multivariada (pelo Método dos Mínimos Quadrados Parciais) na previsão da concentração de silicone em amostras de antiespumantes. O modelo de calibração obtido é capaz de prever com boa precisão os valores de concentração de silicone em antiespumantes, podendo o mesmo ser utilizado como ferramenta no controle de qualidade da fabricação de tais produtos, controlando assim desperdícios de matéria-prima e auxiliando diretamente o controle estatístico de processos (CEP).

Dumitrescu, et al. (2005) desenvolveram e aplicaram um sensor com detecção no NIR por transmissão direta aliado a calibração multivariada (pelo Método dos Mínimos Quadrados Parciais) para o processo de moldagem por injeção em plásticos, mostrando a eficiência dessa técnica para detecção de diferentes tipos de materiais, com ou sem alteração de coloração, bem como presença de outros componentes na mistura.

Spinacé, et al. (2006) determinaram a viscosidade intrínseca do poli(tereftalato de etileno) usando as técnicas MIR por transmissão direta e reflectância total atenuada associada ao método de calibração multivariada por Regressão por Mínimos Quadrados Parciais, cujos resultados mostraram que é possível determinar a viscosidade intrínseca desse polímero com boa correlação usando o infravermelho com transformada de Fourier.

Blanco, et al (2008) determinaram, através da espectroscopia NIR e modelos PLS, a acidez e valor da hidroxila das resinas. Estes parâmetros são essenciais para controlar o processo de fabricação deste material. Os modelos PLS estudados apresentaram boa capacidade preditiva (0,85-0,96) e diferenças insignificantes em relação aos valores de referência.

Heymann, et al (2009) desenvolveram um método de medição baseado no infravermelho próximo que é capaz de determinar a espessura de revestimentos UV-curadas e que podem ser utilizados no monitoramento on-line nos processos de revestimento técnico. Foram estudados revestimentos de acrilato que foram aplicados

em filmes de polímeros transparentes, com espessura de 5-35 μm . Os espectros foram registrados utilizando a técnica de transmissão. A análise quantitativa dos dados espectrais foi realizada através do PLS e foram realizadas medições in-line a velocidades de até 50 m/min. Foi mostrado que os dados quantitativos tinham uma excelente precisão (ou seja, com um desvio padrão inferior a 1 mm) e alta resolução temporal (espectros de 2,5/s) podem ser obtidos.

4.1. Pré-tratamento de dados

Os espectros no infravermelho armazenam muitas informações sobre a amostra e, portanto, apresentam um elevado potencial para serem empregados nos mais diversos tipos de análises químicas e/ou físicas. Apesar disto, partes destes dados não possuem informações correlacionadas diretamente com a propriedade de interesse. Isto pode ocasionar distorções ao modelo, e conseqüentemente conclusões errôneas nas análises (COSTA FILHO et al., 2002).

Para minimizar este problema têm sido utilizados diversos métodos de pré-tratamento. Os mais comuns são: normalização, suavização, correção de linha de base (primeira e segunda derivada), correção multiplicativa de sinal (MSC - *Multiplicative Signal Correction*) e variação normal padrão (SNV - *Standard Normal Variate*).

A normalização dos dados consiste na divisão de cada variável por uma constante. Os métodos de normalização mais comuns são por unidade de área, por unidade de comprimento e fazendo-se a máxima intensidade igual a um (BEEBE, 1998).

A suavização é realizada com a finalidade de reduzir a quantidade de variação aleatória (ruídos de alta frequência) obtendo assim um aumento da relação sinal-ruído. Para isto utilizam-se filtros digitais. O filtro de Savitzky-Golay é um clássico entre os filtros de suavização de sinais analíticos e também se encontra incorporado na maioria dos "softwares" comerciais para tratamento de dados (CERQUEIRA et al., 2000). Este filtro é menos sensível à largura do intervalo, pois o novo ponto, isto é, o ponto do sinal já suavizado, é obtido através do ajuste dos pontos do intervalo por um polinômio. Esta característica possibilita que o filtro de Savitzky-Golay seja aplicado a sinais analíticos com picos estreitos, apresentando resultados superiores aos obtidos com os demais filtros.

A derivada é um dos pré-processamentos mais utilizados. A primeira derivada remove deslocamentos constantes da linha de base e a segunda derivada elimina uma variação linear da linha de base, normalmente devida a efeitos de espalhamento (BEEBE, 1998).

A correção multiplicativa de sinal faz uma regressão de cada espectro contra um espectro de referência, que normalmente é o espectro médio do conjunto de calibração. O MSC simplifica o modelo de calibração, reduzindo o número de componentes, e melhorando assim a linearidade (BEEBE, 1998).

A variação normal padrão reduz os efeitos de espalhamento da radiação, através da centralização e escalonamento de cada espectro (FEARN et al., 2009).

4.2. Modelos Empíricos Multivariados

Existem vários métodos matemáticos para a realização da calibração multivariada, como a Regressão Linear Múltipla (MLR - *Multiple Linear Regression*), a Regressão por Componentes Principais (PCR - *Principal Component Regression*) e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS - *Partial Least Squares Regression*). Estes dois últimos métodos de calibração utilizam como ponto de partida a Análise por Componentes Principais (PCA - *Principal Component Analysis*).

4.2.1. Análise por Componentes Principais (PCA)

Esta técnica estatística multivariada consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados. Em outras palavras, as n -variáveis originais geram através de suas combinações lineares, n -componentes principais (PC's - *principal components*), cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a componente principal 1 detém mais informação estatística que a componente principal 2, que por sua vez tem mais informação estatística que a componente principal 3 e assim por diante. Este método permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras (MOITA NETO & MOITA, 1998).

Neste modelo, a variável a ser prevista, \mathbf{y} , é estimada por uma combinação linear das variáveis independentes contidas na matriz \mathbf{X} (Equação 4.5).

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{e} \quad (4.5)$$

Sendo: \mathbf{b} , o vetor dos coeficientes lineares de regressão; \mathbf{e} , o vetor dos resíduos. O vetor \mathbf{b} dos coeficientes lineares é estimado, na etapa de calibração, utilizando o critério dos “Mínimos Quadrados” que minimiza o vetor dos resíduos ($\mathbf{e} = \mathbf{y} - \mathbf{X}\mathbf{b}$) e é calculado pela Equação 4.6.

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^T\mathbf{y} \quad (4.6)$$

O MLR é o melhor método para sistemas bem comportados (respostas lineares, sem interferentes, sem interações entre analitos, com baixo ruído e nenhuma colinearidade). A limitação do MLR está no fato de utilizar toda a informação contida na matriz \mathbf{X} , não importando sua relevância na construção do modelo. Com isto, uma quantidade significativa de variância (informação) irrelevante é incorporada. Outro problema está na etapa de inversão da matriz $(\mathbf{X}^T\mathbf{X})$. Se a matriz \mathbf{X} contiver menos linhas que colunas (menos amostras que variáveis), ela não poderá ser invertida e a solução não existirá (SENA et al., 2000). Além do mais, tem-se o problema da colinearidade, o cálculo de $(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}$ só pode ser realizado se o determinante desta inversa for diferente de zero. Portanto, se há colunas em \mathbf{X} que são colineares, ou seja, com variáveis redundantes, o $\det(\mathbf{X}_I^T\mathbf{X})$ é zero ou um valor muito pequeno. Isto causa problemas de instabilidade numérica e propagação de erros na determinação de \mathbf{y} .

4.2.3. Regressão por Componentes Principais (PCR)

Segundo Zhang et al. (2003), o PCR consiste em decompor a Matriz \mathbf{X} em PC's, gerando uma matriz de *scores* \mathbf{T} (Equação 4.7). Em seguida, é feita uma regressão linear múltipla para relacionar o vetor \mathbf{y} com a matriz dos *scores* \mathbf{T} (Equação 4.8). O vetor \mathbf{b} é calculado através do critério dos “Mínimos Quadrados”, utilizando a Equação 4.9.

$$\mathbf{T} = \mathbf{XP} \quad (4.7)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{Tb} + \mathbf{E} \quad (4.8)$$

$$\mathbf{b} = (\mathbf{T}^T \mathbf{T})^{-1} \mathbf{T}^T \mathbf{y} \quad (4.9)$$

O PCR é um método que fornece uma alternativa para superar o problema da colinearidade do MLR, uma vez que existe à ortogonalidade mútua entre as matrizes dos *scores*, e assim o determinante da inversa ($\mathbf{T}^T \mathbf{T}$) será diferente de zero. Contudo, neste método perde-se informação se a escolha do número de PC's não for correta e as PC's são obtidas apenas com a matriz \mathbf{X} .

4.2.4. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

O PLS é o método mais usado em calibração multivariada e difere do PCR por usar tanto a informação da matriz \mathbf{X} , como também do vetor \mathbf{y} (ou da matriz \mathbf{Y} , no caso do PLS2) no cálculo das chamadas variáveis latentes (SENA et al., 2000). O PLS2 é uma versão do método PLS, no qual várias variáveis \mathbf{Y} são modeladas simultaneamente.

As matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} são decompostas simultaneamente em uma soma de h variáveis latentes, como nas equações a seguir:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} = \sum \mathbf{t}_h \mathbf{p}_h^T + \mathbf{E} \quad (4.10)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F} = \sum \mathbf{u}_h \mathbf{q}_h^T + \mathbf{F} \quad (4.11)$$

Onde: \mathbf{t}_h e \mathbf{u}_h são vetores dos *scores* e \mathbf{p}_h e \mathbf{q}_h são vetores dos *loadings*; \mathbf{T} e \mathbf{U} são as matrizes de *scores* das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} , respectivamente; \mathbf{P} e \mathbf{Q} são as matrizes dos *loadings* das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} , respectivamente; e \mathbf{E} e \mathbf{F} são os resíduos. A Figura 4.2, ilustra a decomposição dos dados em variáveis latentes, considerando m propriedades (PLS2).

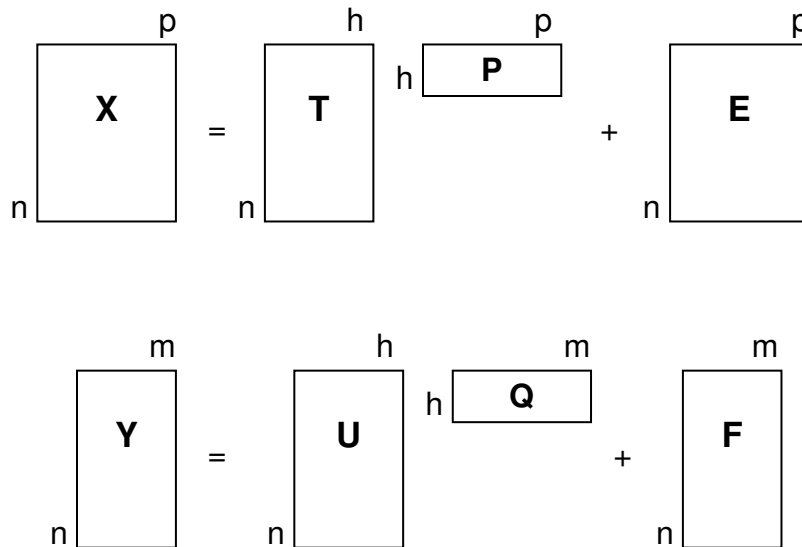


Figura 4.2 – Decomposição em variáveis latentes das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} para modelos PLS

A correlação entre os dois blocos \mathbf{X} e \mathbf{Y} é simplesmente uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão linear, tal como descrito abaixo:

$$\mathbf{u}_h = b_h \mathbf{t}_h \quad (4.12)$$

Para h variáveis latentes, os valores de b_h são agrupados na matriz diagonal \mathbf{B} , que contém os coeficientes de regressão entre a matriz de *scores* \mathbf{U} de \mathbf{Y} e a matriz de *scores* \mathbf{T} de \mathbf{X} . A melhor relação linear possível entre os *scores* desses dois blocos é obtida através de pequenas rotações das variáveis latentes dos blocos de \mathbf{X} e \mathbf{Y} . A matriz \mathbf{Y} pode ser calculada de \mathbf{u}_h ,

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T}\mathbf{B}\mathbf{Q}^T + \mathbf{F} \quad (4.13)$$

As estimativas das propriedades de interesse de amostras desconhecidas são realizadas a partir dos novos *scores*, \mathbf{T}^* , substituídos na Equação 4.13.

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T}^*\mathbf{B}\mathbf{Q}^T \quad (4.14)$$

Nesse processo é necessário achar o melhor número de variáveis latentes, o que normalmente é feito por um procedimento chamado validação cruzada (*cross validation*), no qual o erro mínimo de previsão é determinado.

4.3. Detecção de amostras anômalas (*outliers*)

A detecção de *outliers* é tão importante quanto à determinação do número de variáveis que serão empregadas no modelo. Ao verificar a qualidade do conjunto de calibração, deve-se assegurar de que as amostras formam um conjunto homogêneo, removendo-se aquelas amostras que são anômalas (FERREIRA et al., 1999).

Para a detecção de *outliers* utilizam-se duas grandezas complementares: influência (*leverage*) e resíduos de *Student*.

O *leverage* é uma medida da influência de uma amostra no modelo de regressão. Um valor pequeno desta medida indica que a amostra em questão influencia pouco na construção do modelo de calibração. Por outro lado, se as medidas experimentais de uma amostra são diferentes das outras do conjunto de calibração, ela provavelmente terá uma alta influência no modelo, que pode ser negativa. Em geral, estas amostras anômalas estão visíveis no gráfico de *scores*. O *leverage* pode ser interpretado geometricamente como a distância de uma amostra ao centróide do conjunto de dados e é calculada segundo a Equação 4.15.

$$h_{ii} = \frac{1}{n} + (\mathbf{x}_i - \bar{\mathbf{x}})^T (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} (\mathbf{x}_i - \bar{\mathbf{x}}) \quad (4.15)$$

Onde \mathbf{x}_i é o espectro da *i*-ésima amostra, $\bar{\mathbf{x}}$ é o espectro médio e $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$ é a matriz de variância-covariância. Através da Equação 4.15, percebe-se que o *leverage* é uma função da distância da amostra à média e das correlações entre as variáveis.

Existe uma regra prática que permite distinguir amostras anômalas: as amostras com $h_{ii} > h_{crit}$, são consideradas suspeitas e devem ser analisadas caso a caso.

$$h_{crit} = \frac{3k}{n} \quad (4.16)$$

Sendo: *n*, o número de amostras do conjunto de calibração e *k*, o número de componentes principais ou variáveis latentes.

Os resíduos constituem outra forma de se detectar anomalias. Estes correspondem a desvios entre os dados de referência e os estimados pelo modelo. Valores de resíduos altos significam que o modelo não está conseguindo modelar os dados de forma adequada. Para se obter a influência de cada amostra em particular, tem-

se o resíduo de *Student* que para uma amostra i é dada pela Equação 4.17 (BARTHUS et al., 2005).

$$\text{Resíduo de Student}_i = \frac{(y - \hat{y}_i)}{L_{\text{resc}} \sqrt{1 - h_i}} \quad (4.17)$$

$$L_{\text{resc}_i} = \sqrt{\frac{(y - \hat{y}_i)^2}{(n - 1)(1 - h_i)}} \quad (4.18)$$

Onde y é a propriedade medida; \hat{y}_i é a propriedade prevista; n é número de amostras do conjunto de calibração; e L_{resc_i} é o resíduo da propriedade de interesse i corrigido pelo *leverage*.

4.4. Seleção de Variáveis

Um procedimento também bastante empregado é a seleção de variáveis, o qual permite eliminar os termos que não são relevantes na modelagem, gerando assim um subconjunto com um menor número de variáveis, e que apresente maior relação e linearidade para a propriedade de interesse.

Nos modelos de regressão PLS, o algoritmo Jack-Knife pode ser usado para selecionar as variáveis mais informativas na construção dos modelos. Os erros padrão das estimativas dos coeficientes de regressão obtidos por PLS são avaliados de forma empírica, a partir de uma série de subconjuntos de dados. A partir daí, podem-se calcular intervalos de confiança para os coeficientes de regressão e avaliar a significância de cada variável utilizada no modelo (HONORATO et al., 2007).

Nos modelos MRL, a seleção de variáveis pode ser realizada através do Algoritmo das Projeções Sucessivas (ARAÚJO et al, 2001), que utiliza operações simples para reduzir a colinearidade do conjunto de dados espectrais, de forma a melhorar o condicionamento numérico e reduzir a propagação de ruídos na construção de um modelo MLR (HONORATO et al., 2007). Este algoritmo tem sido aplicado com sucesso na determinação de metais em medicamentos (DANTAS FILHO et al, 2005), na classificação de óleos vegetais (PONTES et al, 2005), na classificação de marcas de cigarros (MOREIRA et al, 2009), na determinação dos parâmetros da gasolina

(HONORATO et al, 2008), na classificação de solos brasileiros (PONTES et al, 2009) e na determinação de parâmetros do biodiesel (DE LIRA et al, 2010).

4.5. Seleção dos conjuntos de dados

Na Quimiometria é muito utilizado o algoritmo Kennard-Stone (KS) para seleção de subconjuntos representativos a partir de um conjunto n de amostras. O KS tem como objetivo cobrir o espaço multidimensional de uma maneira uniforme, maximizando as distâncias Euclidianas entre os vetores das respostas instrumentais (\mathbf{X}) selecionadas (GALVÃO et al, 2005).

Este algoritmo segue o procedimento *stepwise* no qual uma nova seleção é feita nas regiões do espaço distante das amostras já selecionadas. Para este propósito, o algoritmo emprega a distância Euclidiana $d_x(p,q)$ entre os vetores \mathbf{x} de cada par (p,q) de amostras calculadas a partir da Equação 4.19.

$$d_j(p,q) = \sqrt{\sum_{j=1}^J [x_p(j) - x_q(j)]^2} ; \quad p,q \in [1,N] \quad (4.19)$$

Para dados espectrais, $x_p(j)$ e $x_q(j)$ são as respostas instrumentais no j -ésimo comprimento de onda para as amostras “p” e “q”, respectivamente, e “j” denota o número de comprimentos de onda no espectro.

A seleção do KS é iniciada tomando-se o par (p_1,p_2) de amostras com a maior distância $d_x(p,q)$ entre si no espaço \mathbf{X} . Para cada uma das amostras restantes, calcula-se a distância mínima com respeito às amostras já selecionadas. Feito isso, a amostra com a maior distância mínima é retida, e o procedimento é repetido até que um determinado número de amostras seja selecionado.

Na literatura existe também uma extensão do algoritmo KS que foi proposto por Galvão et al. (2005). Este algoritmo, chamado de SPXY (*Sample set Partitioning based on joint x-y distances*), considera tanto as diferenças de \mathbf{X} quanto a de y no cálculo das distâncias inter-amostras.

Cada distância $d_y(p,q)$ pode ser calculada para cada par de amostras “p” e “q” através da Equação 4.20.

$$d_y(p, q) = \sqrt{(y_p - y_q)^2} = |y_p - y_q|; p, q \in [1, N] \quad (4.20)$$

Para assegurar a igualdade de importância para a distribuição das amostras no espaço de \mathbf{X} e \mathbf{y} , as distâncias $d_x(p, q)$ e $d_y(p, q)$ são divididas pelos seus valores máximos no conjuntos de dados, tendo-se assim uma distância Xy normalizada (Equação 4.21).

$$d_{xy}(p, q) = \frac{d_x(p, q)}{\max_{p, q \in [1, N]} d_x(p, q)} + \frac{d_y(p, q)}{\max_{p, q \in [1, N]} d_y(p, q)}; p, q \in [1, N] \quad (4.21)$$

No algoritmo SPXY, o procedimento de seleção *stepwise* semelhante ao algoritmo KS pode ser aplicado com $d_{xy}(p, q)$, ao invés de $d_x(p, q)$ sozinho.

4.6. Escolha do Número de Variáveis

O número de variáveis utilizadas em um modelo é um fator importante na construção dos mesmos, pois a utilização de um número menor de variáveis pode fornecer resultados não satisfatórios, uma vez que toda a informação disponível dos dados originais não estará sendo utilizada (subajuste). Como também, a utilização de uma grande quantidade destas latentes, poderá ocasionar à modelagem de ruídos, trazendo assim problemas no modelo (sobreajuste).

Para a determinação do número correto de variáveis latentes, o método mais utilizado consiste no método da validação cruzada. Este método também é conhecido como *leave-one-out*, onde a calibração é repetida n vezes (n é o número de amostras utilizado para calibrar o modelo), e em cada repetição uma amostra do conjunto de calibração é tratada como uma amostra da previsão, ou seja, para cada uma das amostras o modelo calibrado é testado a fim de se determinar o número de componentes principais necessários para calibrar o modelo (GARCIA et al., 2004).

4.7. Erro médio quadrático de validação cruzada e de previsão

A raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada (RMSECV - *Root Mean Square Error of Cross Validation*) é calculada a partir das amostras da validação cruzada (SIMÕES, 2008), como pode ser visto na Equação 4.22.

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{1}{N_{\text{cal}}} \sum_{n=1}^{N_{\text{cal}}} (y_{\text{cal},n} - \hat{y}_{\text{cal},n})^2} \quad (4.22)$$

Onde $y_{\text{cal},n}$ é o valor medido; $\hat{y}_{\text{cal},n}$ é o valor previsto; e N_{cal} é o número de amostras de calibração.

A eficiência dos modelos de predição pode ser avaliada através de amostras de validação externa, ou seja, amostras que não participaram da construção dos modelos de calibração. Isto é feito a partir da figura de mérito exatidão, que expressa o grau de concordância entre o valor estimado ou medido e o valor tido como verdadeiro ou de referência (BRAGA & POPPI, 2004). Comumente em aplicações com calibração multivariada a exatidão é estimada através da raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (RMSEP - *Root Mean Squares Error of Prediction*), como pode ser visto na Equação 4.23.

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{prev}}} (y_i^{\text{p}} - y_i^{\text{r}})^2}{n_v}} \quad (4.23)$$

Onde: y_i^{p} são os valores estimados pelo modelo; y_i^{r} são os valores medidos pelo método de referência e n_v é o número de amostras de validação externa.

Capítulo 5

Metodologia

5.1. Obtenção das amostras de PET

Foram coletadas 95 amostras de filmes de PET, espessura 12 μ m, de diferentes lotes da indústria Terphane localizada no Estado de Pernambuco.

5.2. Exposição dos filmes de PET à radiação gama

Com o objetivo de aumentar as faixas de variações das propriedades mecânicas estudadas, 48 destas amostras coletadas foram irradiadas por radiação gama, utilizando como fonte de radiação o cobalto-60 (^{60}Co), em diferentes doses de radiação gama (25, 60, 120, 240 e 500 kGy), no equipamento Gammacell, modelo GC 220.

5.3. Determinação dos padrões de qualidade (Matriz Y)

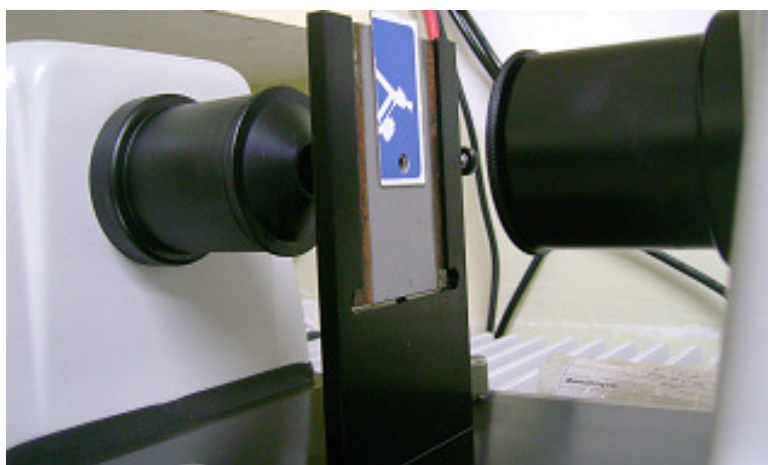
Os ensaios mecânicos das amostras foram realizados em máquina universal de ensaio, marca Instron modelos 4301 e 2365 na indústria Terphane. Os ensaios foram feitos com filmes nas dimensões $(200,0 \times 15,2) \pm 1,0$ mm e distância entre garras de 100,0 mm na temperatura ambiente. As propriedades mecânicas estudadas neste trabalho foram à resistência à tração, módulo de elasticidade e percentual de alongamento.

5.4. Obtenção dos espectros IR (Matrix X)

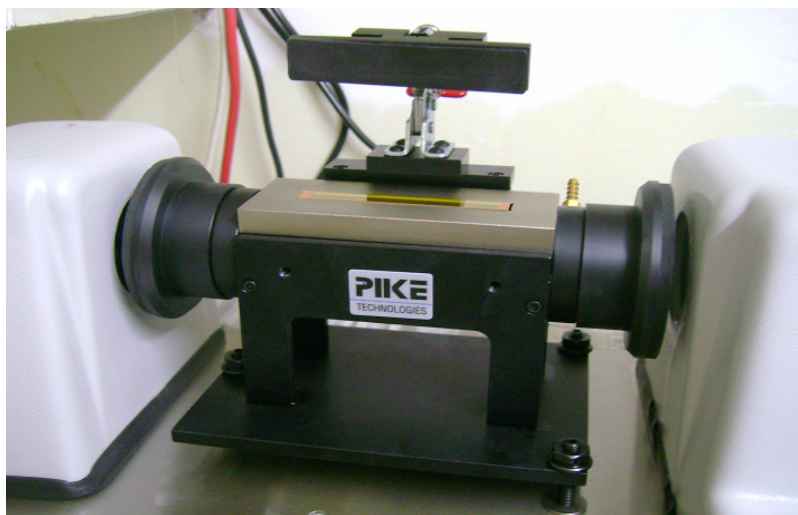
Os espectros foram obtidos por transmissão direta e por reflexão total atenuada (ATR) utilizando um Espectrofotômetro ABB-Bomem, modelo FTLH 2000-154 (Figura 5.1a), na faixa espectral de $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, resolução 4 cm^{-1} e 8 varreduras. O tempo de leitura de cada amostra polimérica foi 23 segundos e a temperatura ambiente (23 ± 1) °C. O suporte para filmes (técnica de transmissão) e o acessório ATR podem ser visualizados na Figura 5.1b e Figura 5.1c.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.1 – (a) Espectrofotômetro ABB-Bomem, modelo FTLH 2000-154; (b) Suporte para filmes; (c) Acessório ATR.

5.5. Detecção de amostras anômalas (*outliers*)

A identificação dos *outliers* foi feita através da construção de modelos PLS observando-se o gráfico da influência (*leverage*) e dos resíduos da matriz X (espectros) e y (propriedade de interesse).

5.6. Pré-tratamento de dados

Foram avaliados vários pré-processamentos como: suavização e derivadas pelo algoritmo Savitzky-Golay, utilizando diferentes tamanhos de janelas (5, 7, 9, 11, 13, 15 e 17 pontos); SNV e MSC, bem como combinações destes.

5.7. Construção dos modelos de calibração

A seleção das amostras dos conjuntos de calibração e de validação externa foi realizada através do Algoritmo SPXY. Na construção dos modelos PLS, foi feita a seleção de coeficientes significativos pelo Algoritmo de Jack-Knife (JK) e para o MLR, foi utilizado o Algoritmo das Projeções Sucessivas (APS) para seleção das melhores variáveis espectrais. Na escolha do número de fatores (PLS) ou variáveis (MLR-APS)

foi usado a validação cruzada completa. As seleções das amostras foram feitas pelo algoritmo SPXY e das variáveis pelo APS e pelo algoritmo JK com os softwares Matlab 7.1 e Unscrambler 9.7, respectivamente. Na construção dos modelos PLS e MLR, foram utilizados os softwares Unscrambler e o Matlab, respectivamente.

5.8. Validação dos modelos

A capacidade preditiva dos modelos PLS e MLR foi avaliada pelos erros de previsão (RMSEP) para o conjunto de validação externa.

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6.1. Ensaio mecânicos dos filmes (Matriz Y)

No Anexo 1, encontram-se os resultados dos ensaios mecânicos dos filmes de PET fornecidos pela indústria Terphane para as propriedades mecânicas resistência à tração na ruptura (σ), módulo de elasticidade (E) e percentual de alongamento ($\% \epsilon$). A empresa segue a norma ASTM D 882 (*Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*) para os ensaios mecânicos. Estes resultados foram obtidos em diferentes lotes de filmes na busca de maior variação possível dos resultados do ensaio mecânico que a indústria poderia nos fornecer. Para cada propriedade mecânica analisada foi verificada a faixa de variação das propriedades (a diferença entre o maior e o menor valor). A repetitividade (“repe”) dos métodos foi estimada a partir da raiz quadrada da variância conjunta de ensaios realizados em duplicata (Tabela 6.1).

Tabela 6.1 – Faixa de parâmetro da indústria, faixa de variação e a repetitividade das propriedades mecânicas dos filmes de PET do método de referência.

<i>Propriedade</i>	<i>Faixa do parâmetro da indústria</i>	<i>Faixa de variação</i>	<i>Repetitividade</i>
σ	(24,0 - 17,9) kgf/mm ²	6,1 kgf/mm ²	1,3 kgf/mm ²
E	(505,0 - 434,0) kgf/mm ²	71 kgf/mm ²	29,6 kgf/mm ²
$\% \epsilon$	(127,0 – 101,5)%	25,5 %	10,0%

Segundo a norma ASTM E 1655-05 (*Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*), a faixa do parâmetro da propriedade de interesse deve ser de preferência cinco vezes (mas não inferior a três vezes) maior que a

reprodutibilidade do método de referência. Uma vez que a norma não apresenta valores para reprodutibilidade, esta comparação foi realizada com os dados de repetitividade (Tabela 6.1). Como as amostras poliméricas coletadas na indústria não atenderam esta exigência da norma para a construção dos modelos, 48 destas amostras foram expostas em diferentes doses de radiação gama (25, 60, 120, 240 e 500 kGy), buscando aumentar as faixas de variação.

Na Tabela 6.2, pode-se observar que foi obtido com êxito o aumento destas faixas em mais que cinco vezes a repetitividade do método de referência para as propriedades mecânicas estudadas.

Tabela 6.2 – Faixa do parâmetro estendida após irradiação dos filmes, faixa de variação estendida e exigência da norma.

<i>Propriedade</i>	<i>Faixa de variação estendida</i>	<i>Faixa de variação</i>	<i>5 x(repe)</i>
σ	(24,0 – 9,0) kgf/mm ²	15,0 kgf/mm ²	6,5 kgf/mm ²
E	(505,0 – 300,0) kgf/mm ²	205,0 kgf/mm ²	148,0 kgf/mm ²
% ϵ	(144,0 – 80,0) %	64,0 %	50,0 %

As Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 ilustram graficamente os valores obtidos pelos ensaios mecânicos das amostras com ou sem exposição à radiação gama. Na Figura 6.1, foi observado que o valor da resistência à tração na ruptura diminuía com o aumento da dose de radiação gama. Na Figura 6.2, foi observado que não houve grandes alterações nos valores do módulo de elasticidade, exceto para os filmes expostos à radiação na dose de 500 kGy, que tiveram uma diminuição significativa. Na Figura 6.3, foi observado que as doses de radiação gama de 25 e 60 kGy praticamente não ocasionaram alterações do valor do percentual de alongamento, enquanto que as doses de 120 e 240 kGy provocaram um aumento do valor desta propriedade e a dose de 500 kGy uma diminuição do valor da mesma.

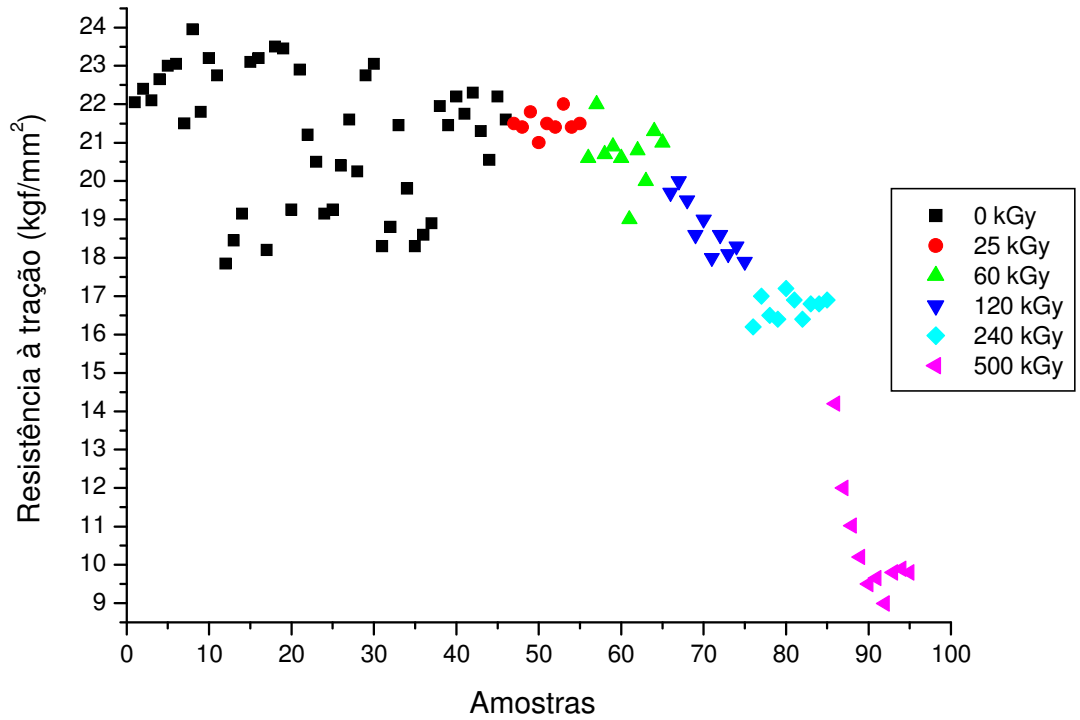


Figura 6.1 – Valores da resistência à tração na ruptura dos filmes de PET nas doses de 0, 25, 60, 120, 240 e 500 kGy.

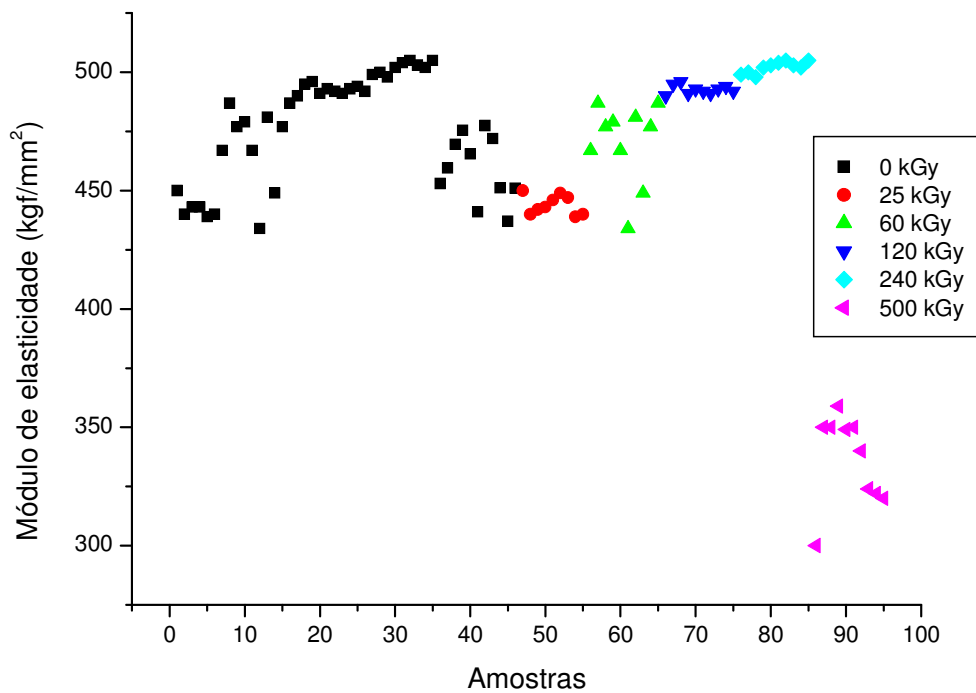


Figura 6.2 – Valores do módulo de elasticidade dos filmes de PET nas doses de 0, 25, 60, 120, 240 e 500 kGy.

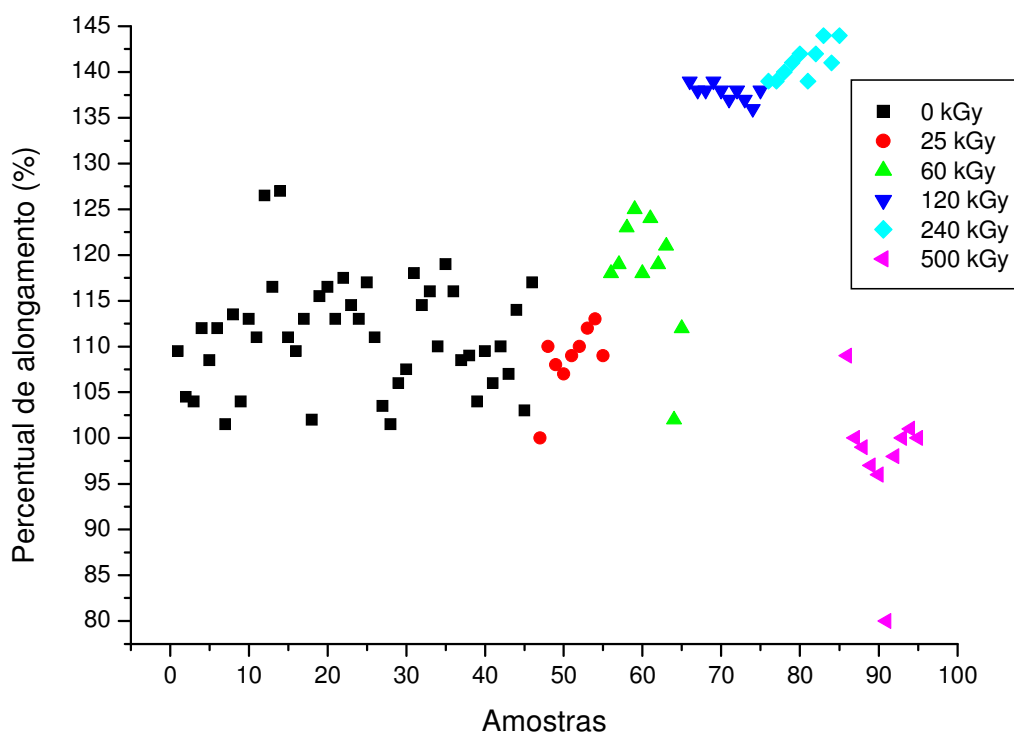


Figura 6.3 – Valores do percentual de alongamento dos filmes de PET nas doses de 0, 25, 60, 120, 240 e 500 kGy.

As variações dos valores das propriedades mecânicas analisadas neste trabalho devem ter sido manifestadas, possivelmente, por meio das reações de cisão ou reticulação nas cadeias poliméricas. Ambos os processos, cisão e reticulação, são produzidos simultaneamente durante a irradiação, e a predominância de um deles sobre o outro depende da estrutura química do polímero e das condições de irradiação (CHARLESBY, 1952). Trabalhos realizados por Aliev et al (2006) mostraram que a radiação do PET em dose maiores (2,5 MGy) tem-se a predominância pelo processo de cisão. Já o trabalho realizado por Zaharescu & Ciuprina (2005) mostraram o efeito da radiólise nas doses de 60 a 260 kGy no PET na presença do ar e água. As amostras irradiadas tanto na água como no ar apresentaram resultados similares, onde tanto as reações de cisão e reticulação foram observadas.

6.2. Espectros IR (Matriz X)

6.2.1. Espectros obtidos pela técnica ATR

Nesta técnica, trabalhou-se na faixa espectral de 659 a 1749 cm^{-1} (566 variáveis). Na Figura 6.4, pode-se observar as principais bandas de absorção características do PET: deformação angular de ligações CH_2 (1453 e 1469 cm^{-1}); deformação simétrica fora do plano de ligações CH_2 (1338 e 1367 cm^{-1}); estiramento de ligações C-O (964 e 1040 cm^{-1}); deformação assimétrica no plano de ligações CH_2 (892 e 844 cm^{-1}); vibração do anel benzênico: dentro do plano (1016, 1407, 1506 e 1577 cm^{-1}) e fora do plano (723 e 871 cm^{-1}); vibração do grupo éster (1097 e 1263 cm^{-1}) e estiramento da banda da carbonila (1720 cm^{-1}) (COLE et al., 2002).

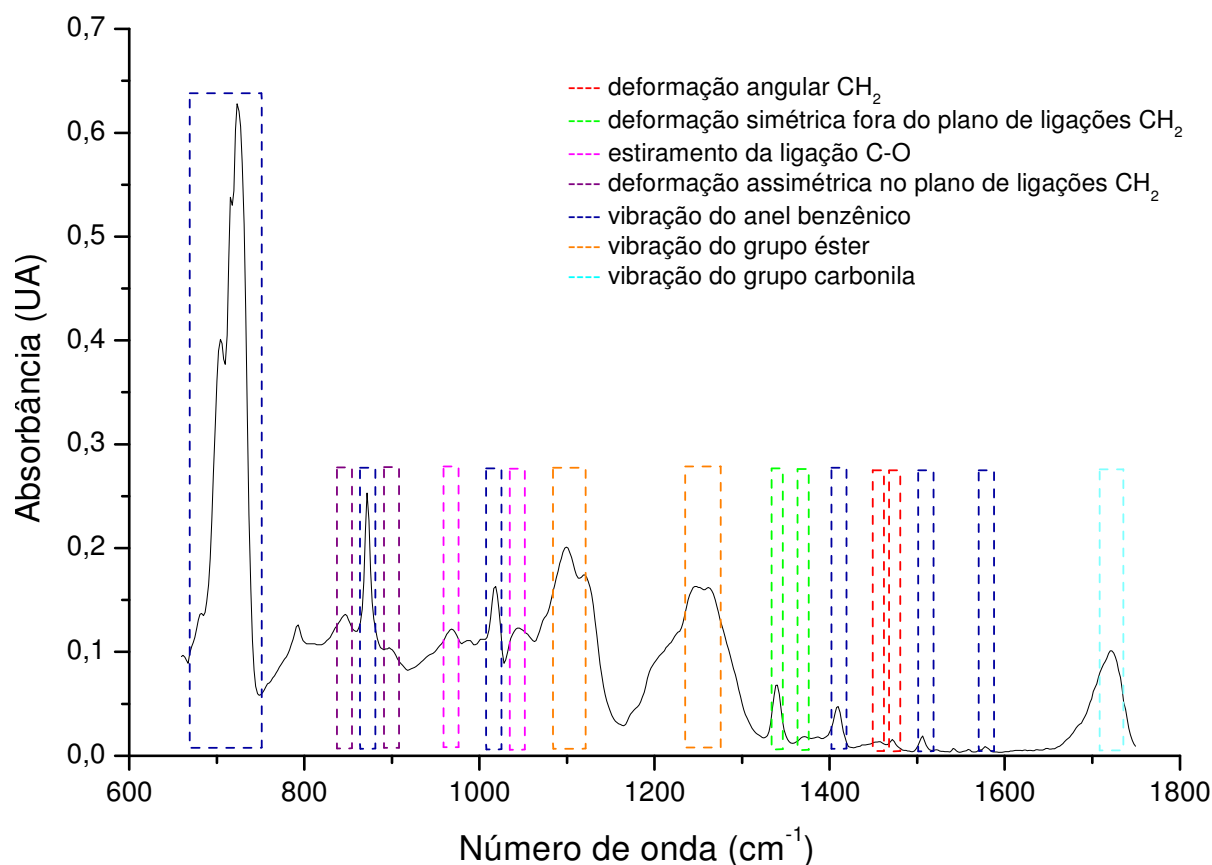


Figura 6.4 – Espectro IR original obtido pela técnica ATR.

6.2.2. Espectros obtidos por técnica de transmissão direta

Na técnica de transmissão direta, os espectros apresentaram picos com absorções saturadas (Figura 6.5a). Estas regiões chamadas de (A) e (B) foram excluídas na construção dos modelos, utilizando apenas as regiões: 627 a 1068 cm^{-1} e 1315 a 1680 cm^{-1} (420 variáveis), conforme pode ser visualizado na Figura 6.5b. As regiões com absorções saturadas removidas são referentes às vibrações das bandas: do grupo éster (1097 e 1263 cm^{-1}) e do estiramento da banda da carbonila (1720 cm^{-1}).

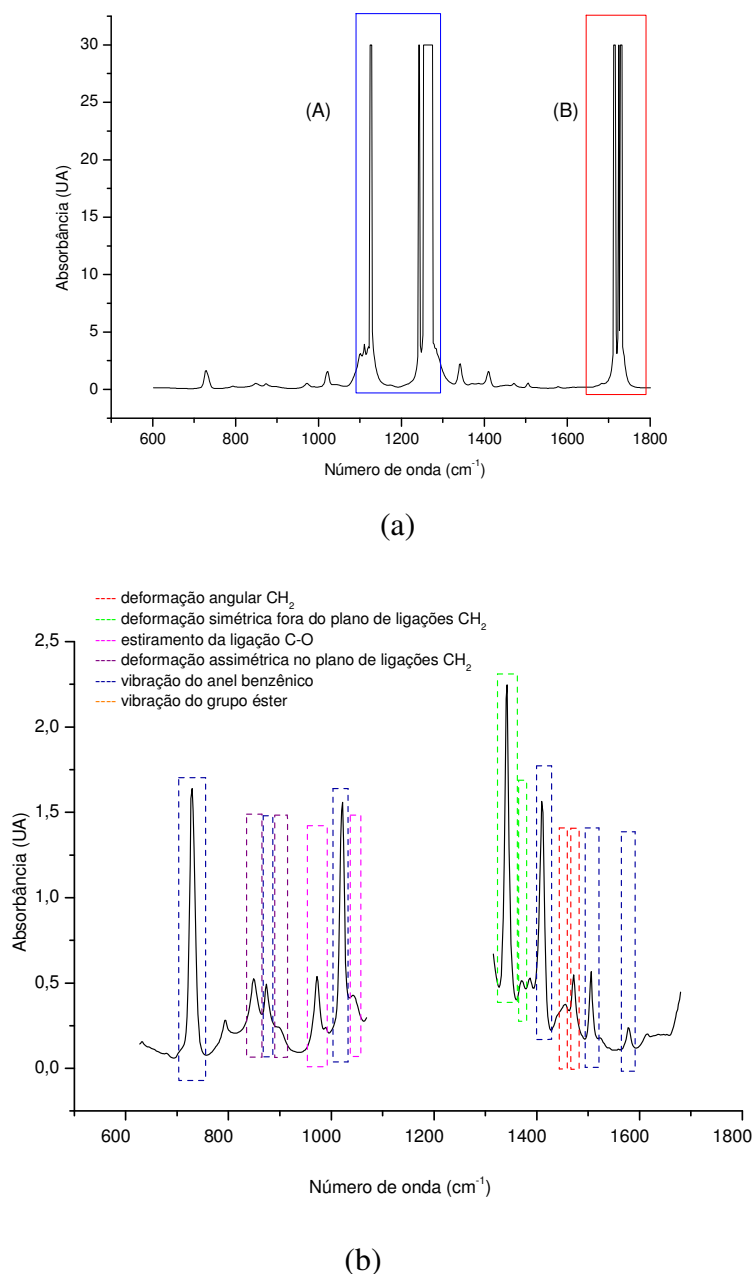


Figura 6.5 – Espectros do PET obtidos por transmissão direta: (a) picos com absorções saturadas; (b) sem regiões, com absorções saturadas.

6.3. Detecção de amostras anômalas (*outliers*)

Primeiramente, foi construído um modelo PLS com todas as amostras para análise dos possíveis *outliers*, depois de identificados os mesmos foram eliminados mediante a observação dos gráficos de resíduos em X e em Y em função do *leverage*.

As amostras com altos valores de *leverage* e de resíduos influenciam negativamente no modelo, interferindo no processo de calibração. Deste modo, a exclusão das amostras foi realizada com a eliminação de amostras que possuíam valores extremos de *leverage* e resíduos. As amostras com altos valores de *leverage*, mas com pequeno valor residual e vice-versa podem conter informações pertinentes ao modelo de calibração, portanto sua remoção foi estudada com maior cautela.

Sendo assim, as amostras indicadas inicialmente como anômalas foram excluídas do modelo e uma nova calibração foi realizada. Então, os valores do RMSECV obtidos antes e depois da exclusão de tais amostras foram comparados para avaliar o resultado de tal eliminação.

Para cada propriedade mecânica, a exclusão dos *outliers* foi analisada separadamente, uma vez que estes podem estar associados com os valores de referência de cada propriedade em análise.

6.4. Determinação da resistência à tração na ruptura.

6.4.1. Modelos com espectros obtidos por ATR

6.4.1.1. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais - PLS

Através do algoritmo SPXY, as amostras foram separadas em dois conjuntos de dados: calibração (59 amostras) e validação externa (29 amostras). A seleção destes conjuntos é um fator importante, uma vez que deve abranger todos os valores da propriedade de interesse, tornando-o assim o mais representativo possível para refletir a habilidade de previsão do modelo em toda faixa de valores do parâmetro estudado.

Foram construídos diversos modelos PLS (Anexo 2), que apresentaram um desempenho semelhante, quanto a capacidade de previsão. Foi escolhido para discussão, o modelo cujos espectros passaram por derivação (Savitzky-Golay) com janela de 9 pontos (Figura 6.6) e polinômio de 2° ordem. Este modelo apresentou um RMSEP igual à estimativa da repetitividade do método convencional e uma correlação de 0,93, além de ter apresentado um número de fatores relativamente baixo, implicando assim em um modelo mais parcimonioso.

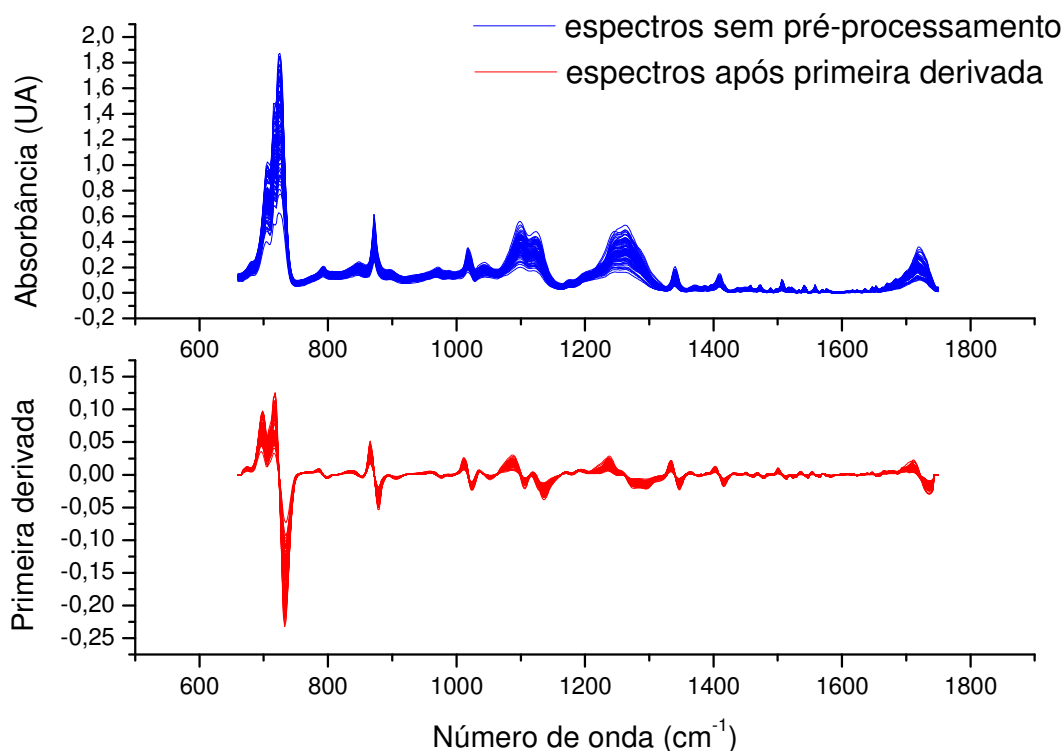


Figura 6.6 – Espectros ATR sem pré-processamento e após primeira derivada.

A validação cruzada foi o método utilizado para determinação do número de variáveis latentes. Este número é de fundamental importância na construção dos modelos. A utilização de um número menor de variáveis deixará informações relevantes fora do modelo (subajuste) e uma quantidade maior de variáveis latentes, ocorrerá à modelagem de ruídos (sobreajuste).

Na Figura 6.7 foi verificado que 6 variáveis latentes são necessárias para a construção deste modelo de calibração, pois a partir deste valor a maior parte das informações disponíveis no espectro já foi obtida.

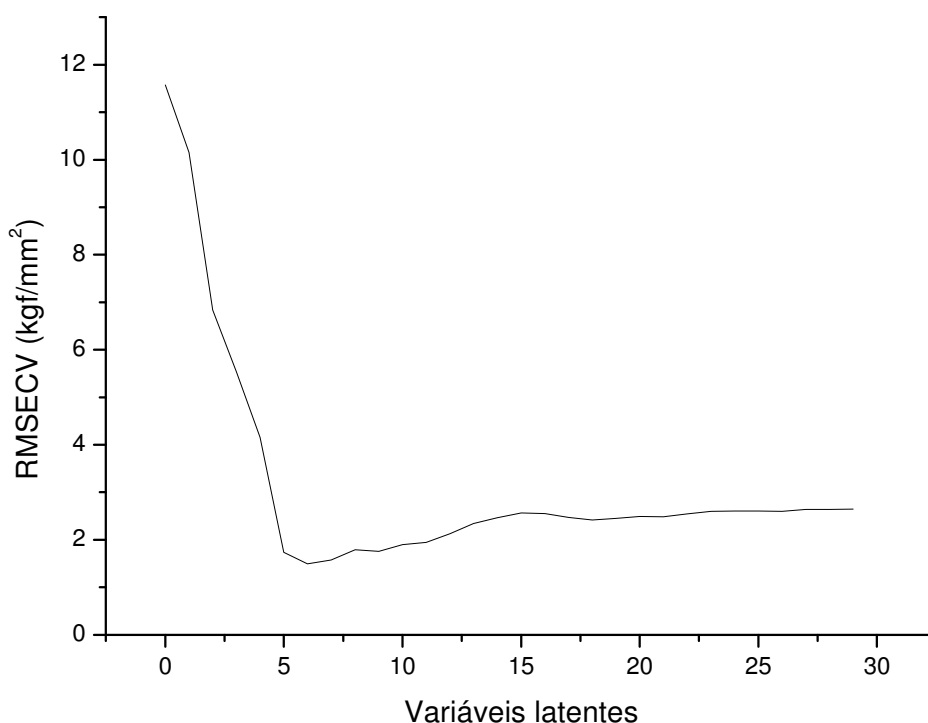


Figura 6.7 – Gráfico dos resultados obtidos pelo método de validação cruzada para o modelo PLS, utilizado para a escolha do melhor número de variáveis latentes para espectros obtidos por ATR para a resistência à tração na ruptura.

As variáveis que foram mantidas nos modelos de regressão PLS foram selecionadas através do algoritmo de Jack-Knife. Estas variáveis (coeficientes de regressão) refletem as informações dos espectros que contribuem de forma significativa para a construção dos modelos de calibração. Através da Figura 6.8, observa-se que houve uma preferência pelas regiões onde ocorrem as vibrações do anel benzênico.

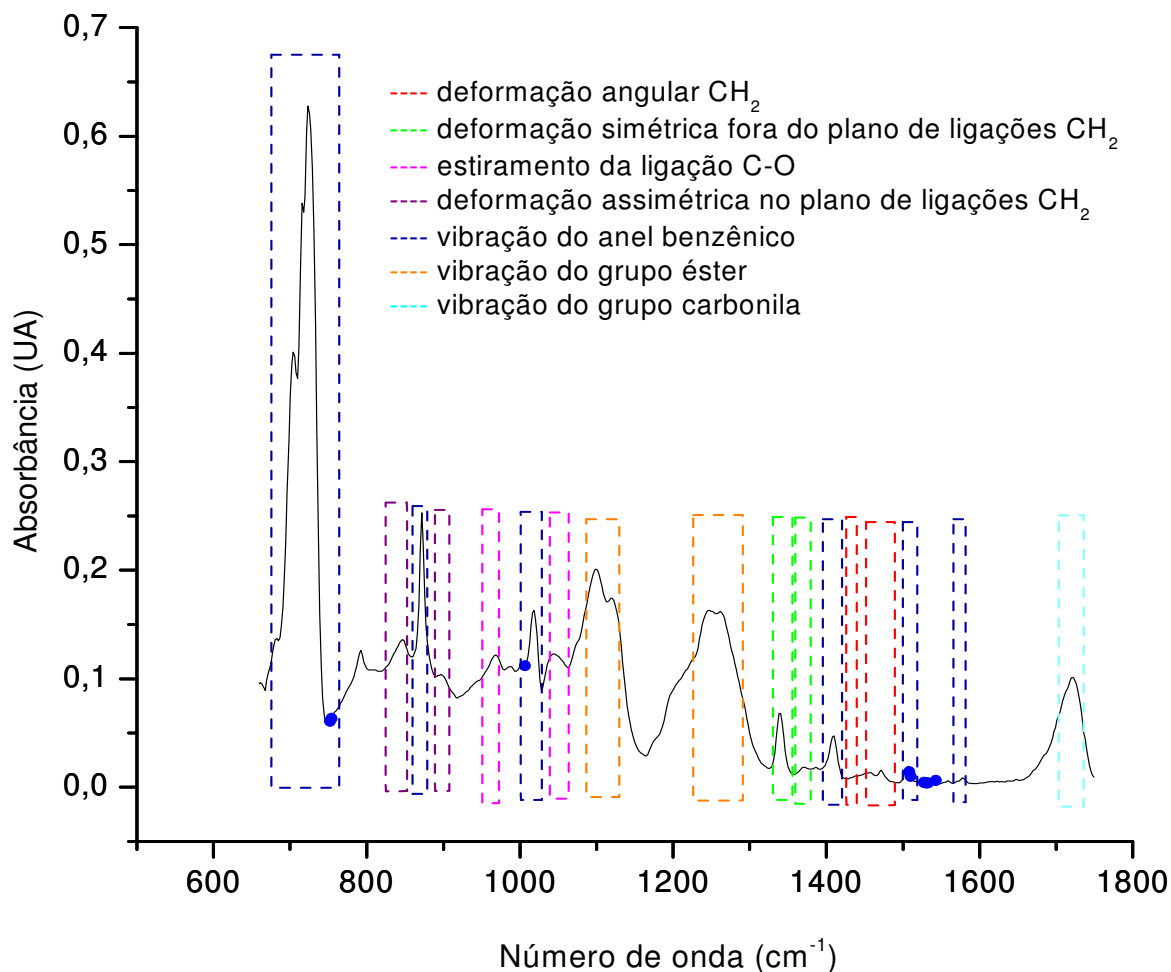
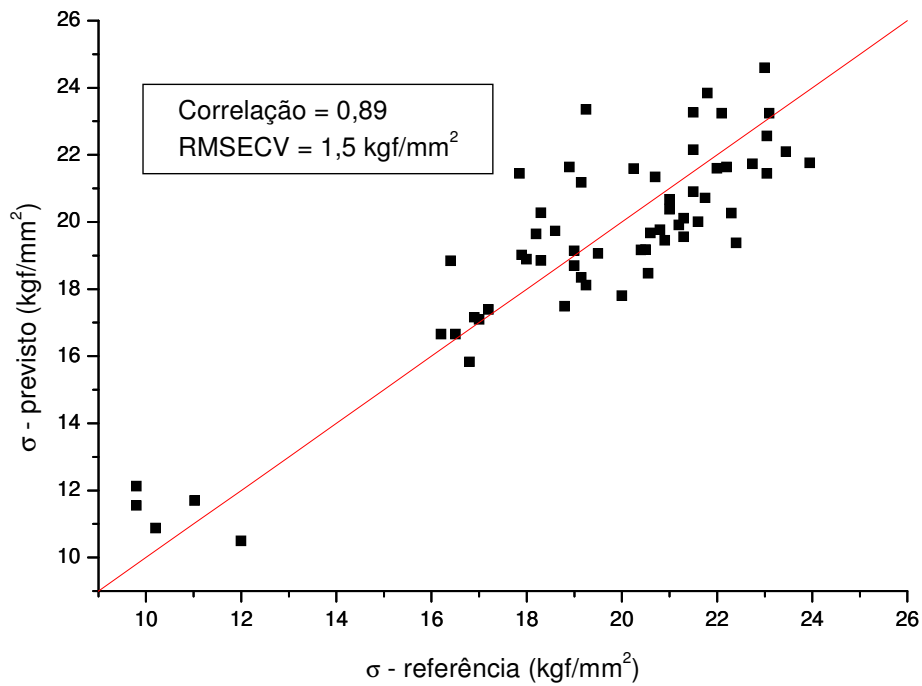
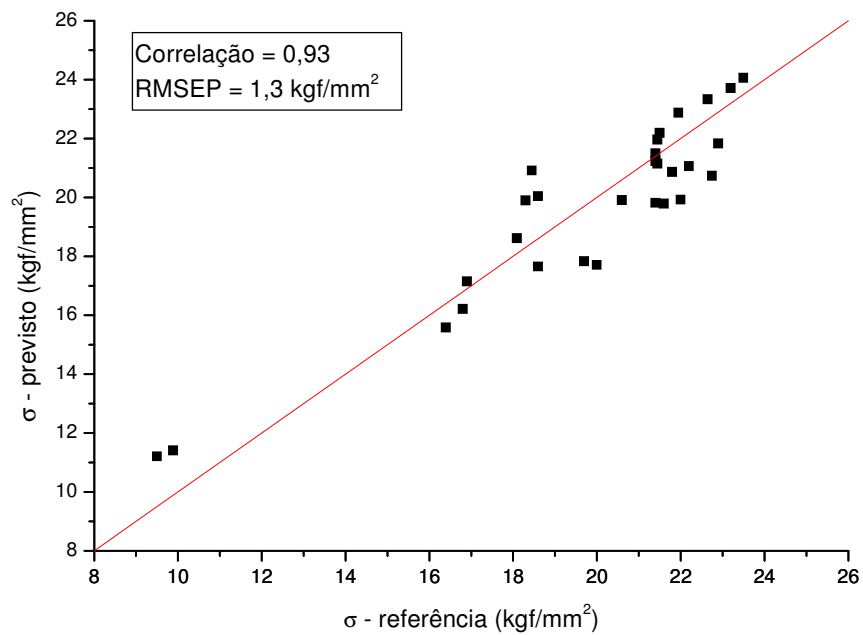


Figura 6.8 – Espectro do PET obtido por ATR com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife para a resistência à tração na ruptura.

Os resultados da calibração podem ser visualizados na Figura 6.9a, que exibe os valores medidos em função dos valores preditos pelo modelo PLS com 6 variáveis latentes. O modelo de calibração para a predição da resistência à tração na ruptura foi validado por validação externa, utilizando um conjunto de 29 amostras de PET (Figura 6.9b).



(a)



(b)

Figura 6.9 – Gráficos dos modelos PLS dos valores previstos em função dos valores de referência para resistência à tração na ruptura para as amostras de: (a) calibração e (b) validação externa, para espectros obtidos por ATR.

6.4.1.2. Regressão linear Múltipla- MLR

Como os modelos PLS construídos com janela de 9 pontos apresentaram bons resultados, foram feitos apenas modelos MLR com esta janela de pontos. Então, foi escolhido para discussão, o modelo cujos espectros foram submetidos à suavização (Savitzky-Golay), polinômio de 2° ordem e SNV (Figura 6.10), pois teve uma boa correlação, além das amostras estarem melhores distribuídas sobre a reta em comparação com os demais modelos MLR construídos.

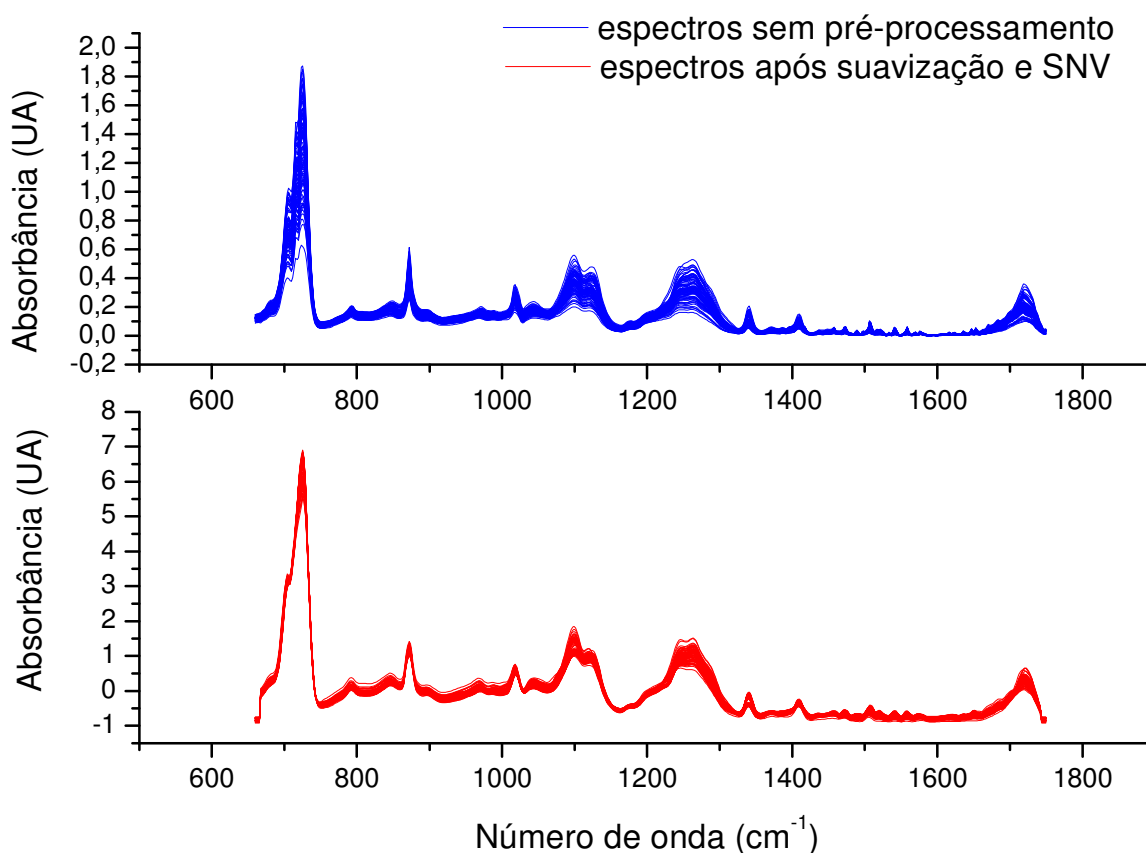


Figura 6.10 – Espectros ATR sem pré-processamento e após suavização e SNV.

Foram selecionadas 11 variáveis para a construção do modelo de calibração utilizando o método da validação cruzada. As variáveis que foram mantidas nos modelos de regressão MLR foram selecionadas através do Algoritmo das Projeções Sucessivas (APS). A Figura 6.11 mostra as variáveis selecionadas pelo APS que correspondem às regiões que possuem vibrações do anel benzênico e também do grupo éster. Esta última vibração não foi selecionada pelo Algoritmo Jack-Knife no PLS.

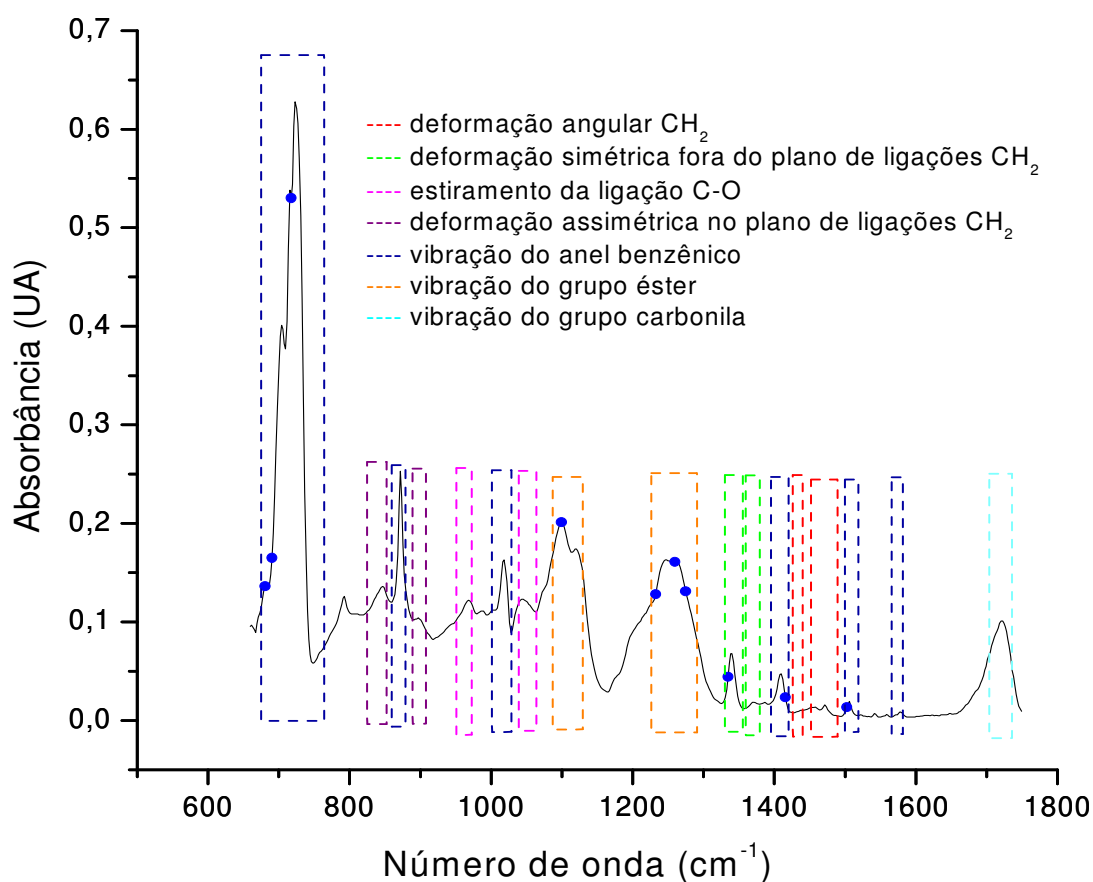


Figura 6.11 – Espectro do PET obtido por ATR com as variáveis selecionadas pelo APS para a resistência à tração na ruptura.

O resultado da predição pode ser visualizado na Figura 6.12, que exibe os valores medidos versus os valores preditos pelo modelo MLR com 10 variáveis. Este modelo apresentou um RMSEP de $1,7 \text{ kgf/mm}^2$, com uma correlação de 0,78. Também, pode-se observar através do gráfico que o modelo MLR não conseguiu prever amostras com baixos valores de σ ($9,89 \text{ kgf/mm}^2$).

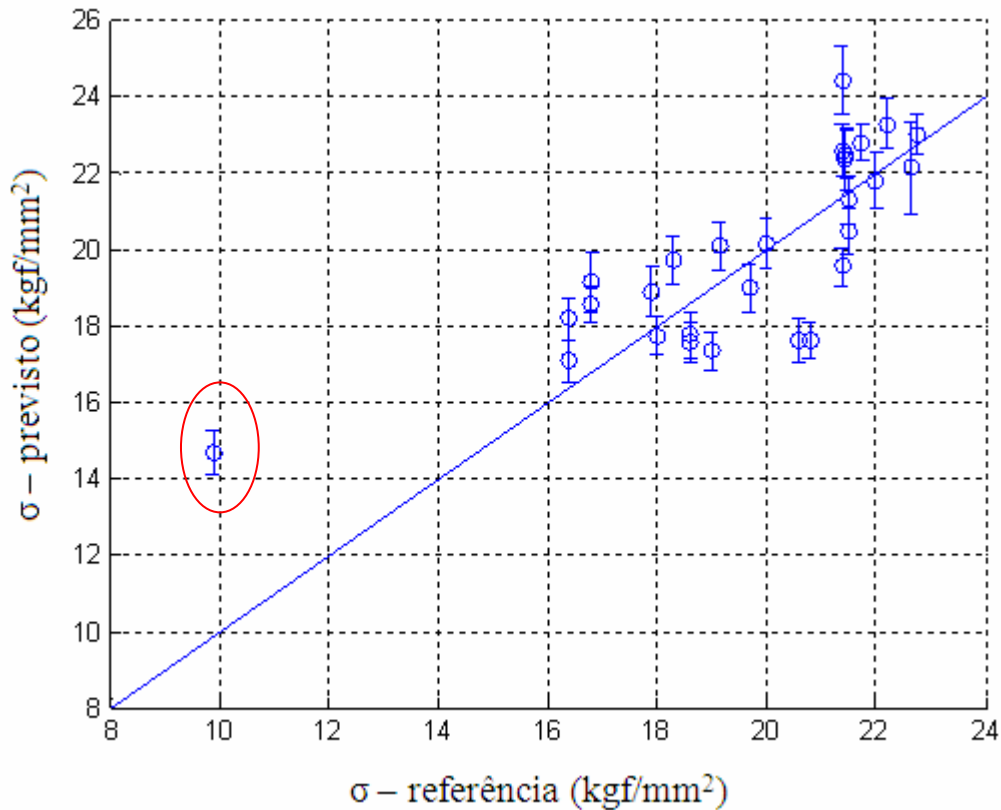


Figura 6.12 – Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para resistência à tração na ruptura das amostras de validação externa para o modelo MLR com espectros obtidos por ATR.

O teste F (HINES ET AL, 2006) foi aplicado neste trabalho para detectar se existem diferenças significativas entre os modelos PLS e MLR obtidos pelas técnicas ATR. Este teste é calculado a partir da Equação 6.1.

$$F_{\text{calculado}} = \frac{S_a^2}{S_b^2}; \quad s_a > s_b \quad (6.1)$$

A comparação é realizada a partir do valor de $F_{\text{calculado}}$ com um valor de $F_{\text{crítico}}$, com um nível de confiança de 95%. Quando estes valores calculados forem maiores que os críticos, os modelos são considerados estatisticamente diferentes. A Tabela 6.3 mostra o resultado da aplicação do Teste F para a comparação entre os modelos construídos através do PLS e MLR obtidos pela técnica ATR. De acordo com o resultado do teste F, estes modelos podem ser considerados estatisticamente

equivalentes, embora tenha se observado um desempenho inferior para baixos valores de σ por MLR-APS

Tabela 6.3 – Teste F para o modelo de predição do MLR para espectros obtidos por ATR.

<i>RMSEP_{MLR}</i>	<i>RMSEP_{PLS}</i>	<i>F_{calculado}</i>	<i>F_{crítico(29,29,0.95)}</i>
1,7	1,3	1,71	1,91

6.4.2. Modelos com espectros obtidos por transmissão direta

6.4.2.1. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – PLS

Utilizando o algoritmo de SPXY, foram utilizadas 62 amostras para calibração e 30 amostras para validação externa. Assim como a técnica ATR, os modelos PLS construídos (Anexo 4) apresentaram também desempenho semelhante, quanto a capacidade de previsão. Então, foi escolhido para discussão o modelo com os espectros após derivação (Savitzky-Golay) com janela de 9 pontos, polinômio de 2° ordem e SNV (Figura 6.13), pois foi um dos que apresentou o número de fatores baixo e uma correlação alta.

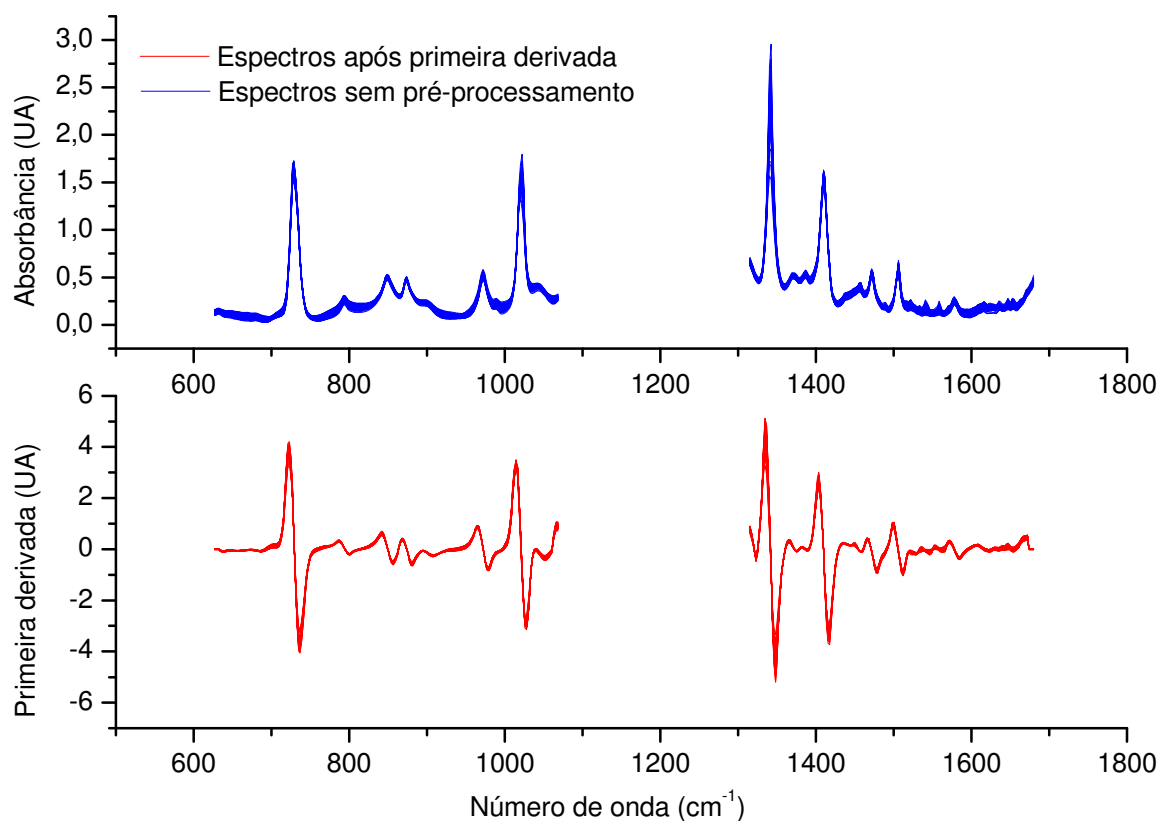


Figura 6.13 – Espectros por transmissão direta sem pré-processamento e após primeira derivada e SNV.

Usando o método da validação cruzada, foi verificado que 6 variáveis latentes são necessárias para a construção deste modelo de calibração. (Figura 6.14).

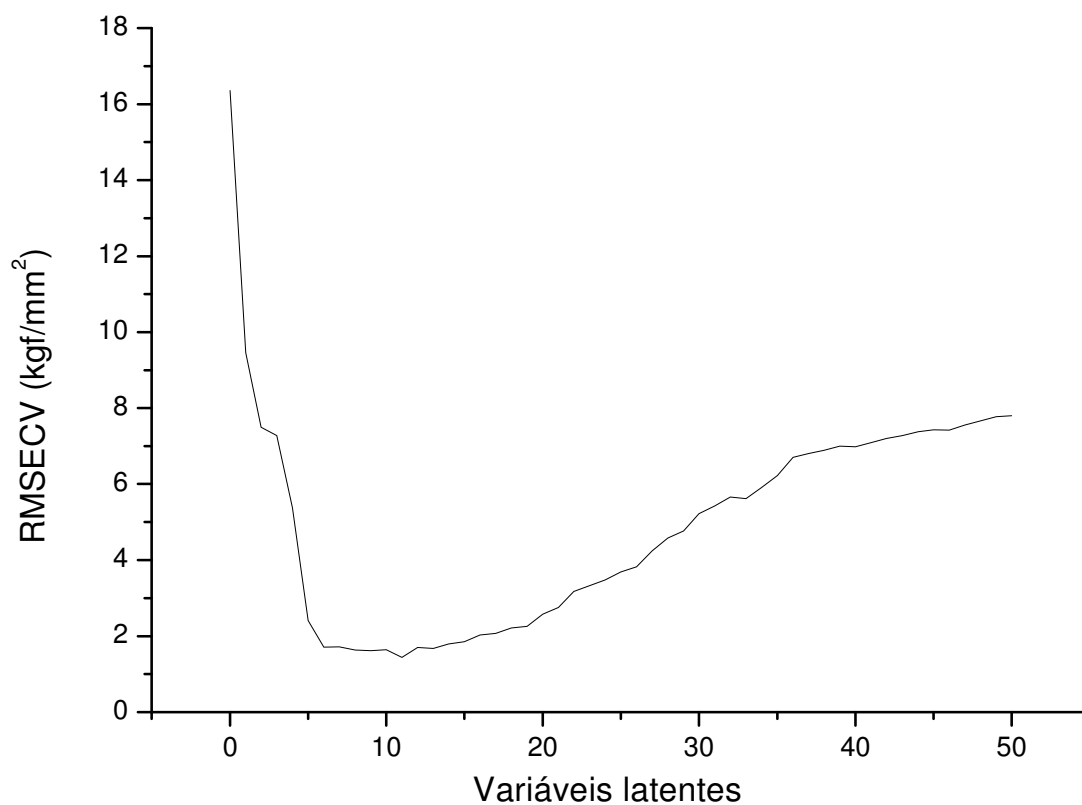


Figura 6.14 – Gráfico dos resultados obtidos pelo método de validação cruzada utilizado para escolha do melhor número de variáveis latentes do PLS para espectros obtidos por transmissão direta para a resistência à tração na ruptura.

A Figura 6.15 ilustra as variáveis selecionadas pelo algoritmo de Jack-Knife que correspondem às vibrações das ligações CH_2 e do anel benzênico. Comparando-se com o modelo PLS obtido por ATR, verifica-se a inclusão das vibrações das ligações CH_2 na construção dos modelos.

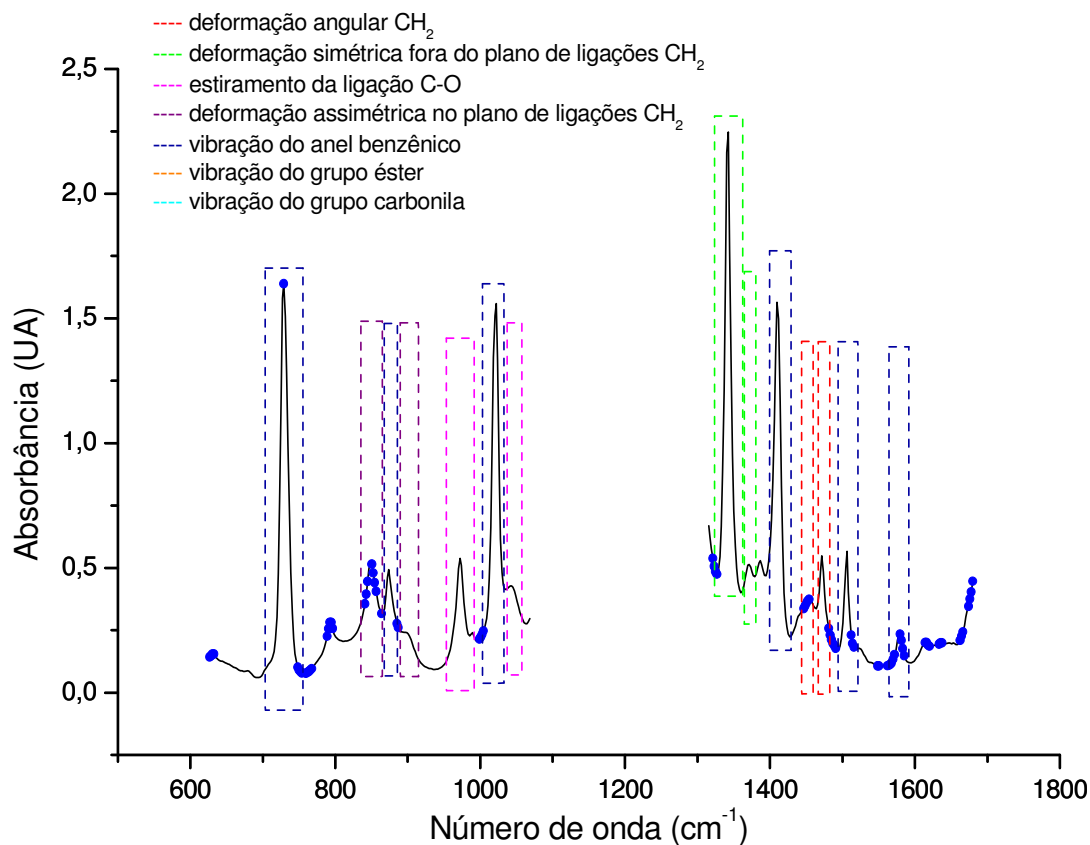
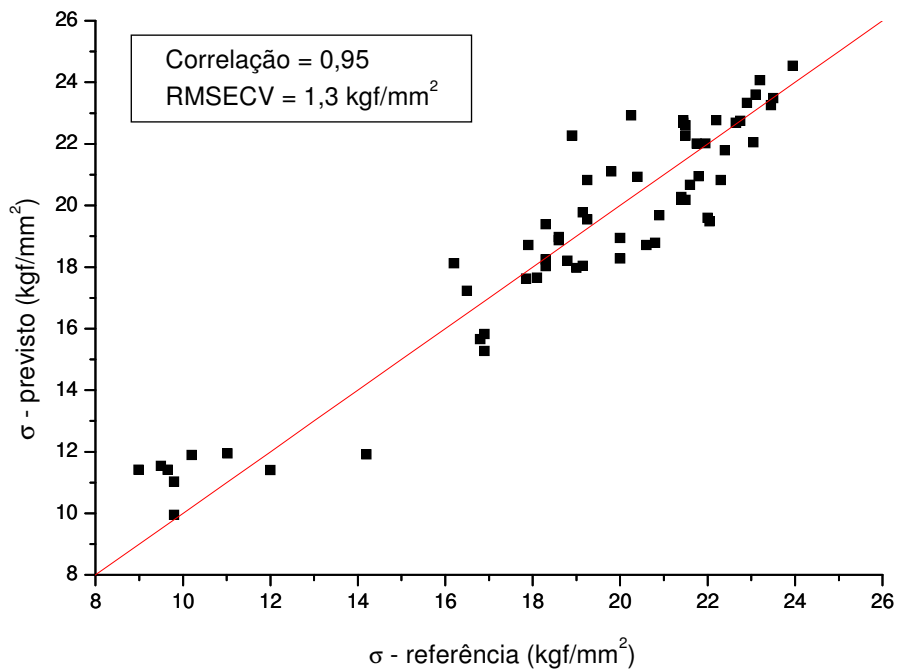
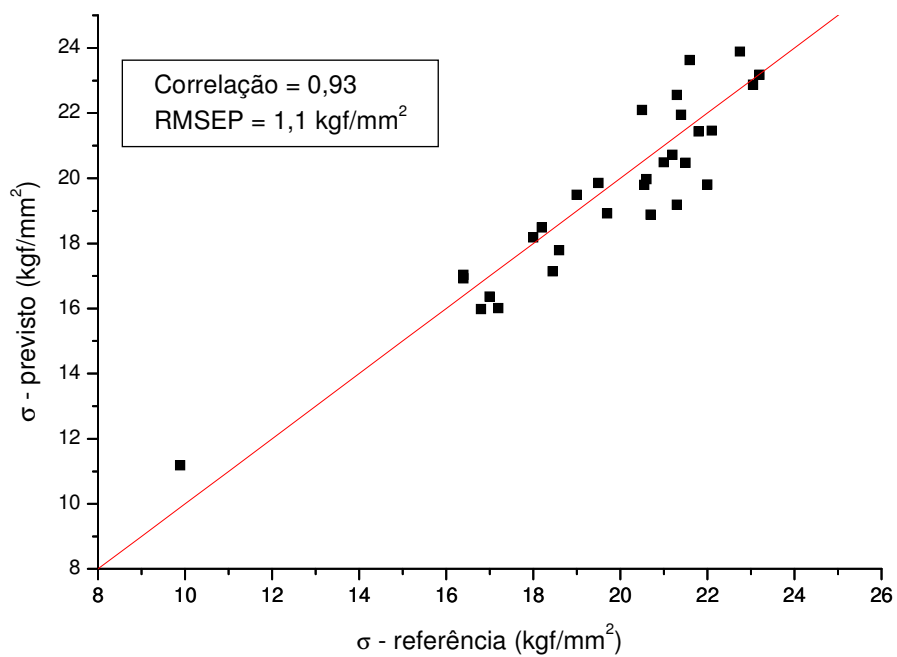


Figura 6.15 – Espectro do PET obtido por transmissão direta com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo Jack-Knife para a resistência à tração na ruptura.

A Figura 6.16a mostra os resultados da calibração e previsão pelo modelo PLS. O modelo de calibração para a predição da resistência à tração na ruptura foi validado por validação externa, utilizando um conjunto de 30 amostras de PET (Figura 6.16b). Este modelo apresentou um RMSEP equivalente à estimativa da repetitividade do método convencional (1,1 kgf/mm²) e uma correlação de 0,93.



(a)



(b)

Figura 6.16 – Gráficos dos modelos PLS valores previstos em função dos valores de referência para resistência à tração na ruptura para as amostras de: (a) calibração e (b) validação externa, para espectros por transmissão direta.

6.4.2.2. Regressão linear Múltipla- MLR

Foram construídos modelos MLR com mesmos os pré-processamentos utilizados para o PLS, mas utilizando apenas a janela de 9 pontos. Os modelos construídos apresentaram-se também equivalentes. O pré-processamento escolhido para discussão foi à combinação da suavização (Savitzky-Golay), polinômio de 2º ordem e SNV, pois teve uma boa correlação, além das amostras estarem melhores distribuídas sobre a reta em comparação com os demais modelos MLR construídos (Figura 6.17).

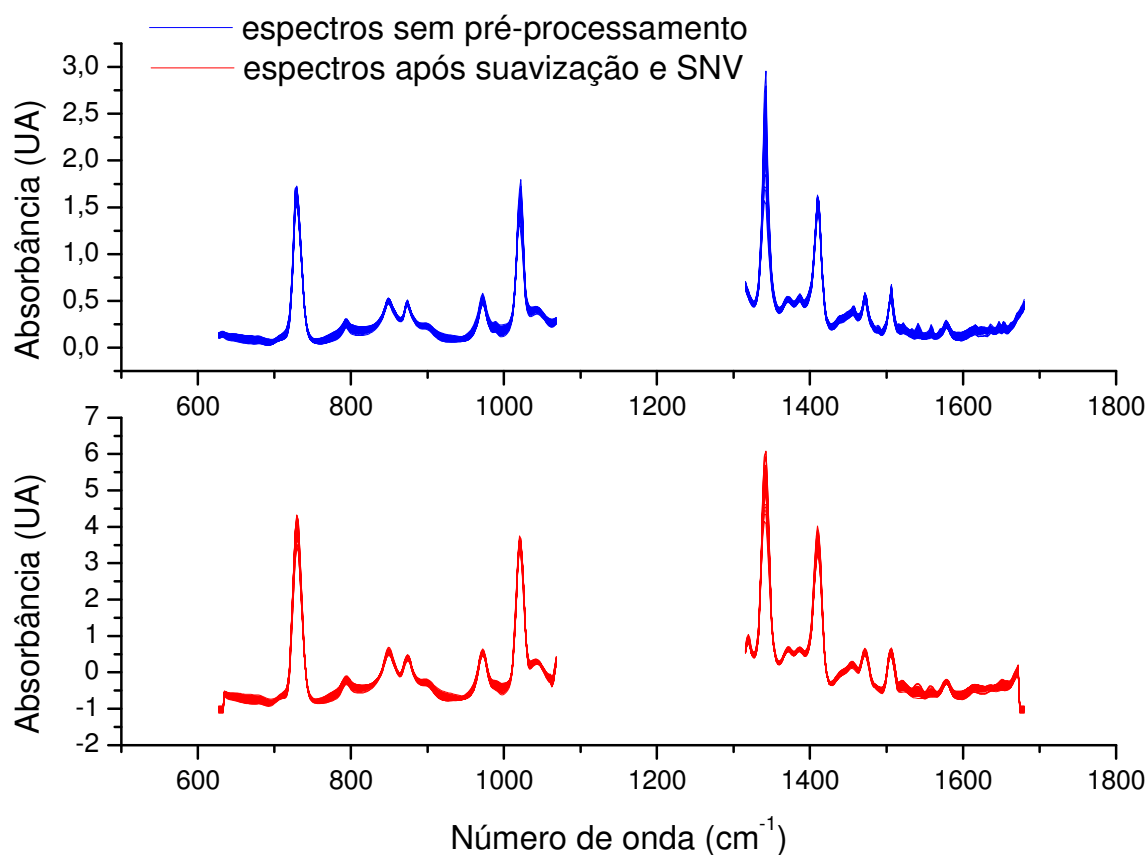


Figura 6.17 – Espectros por transmissão direta sem pré-processamento e espectros após suavização e SNV.

As variáveis que foram mantidas nos modelos de regressão MLR foram selecionadas através do Algoritmo das Projeções Sucessivas.

A Figura 6.18 mostra as variáveis selecionadas pelo APS que correspondem à vibração do anel benzênico, de ligações CH₂.

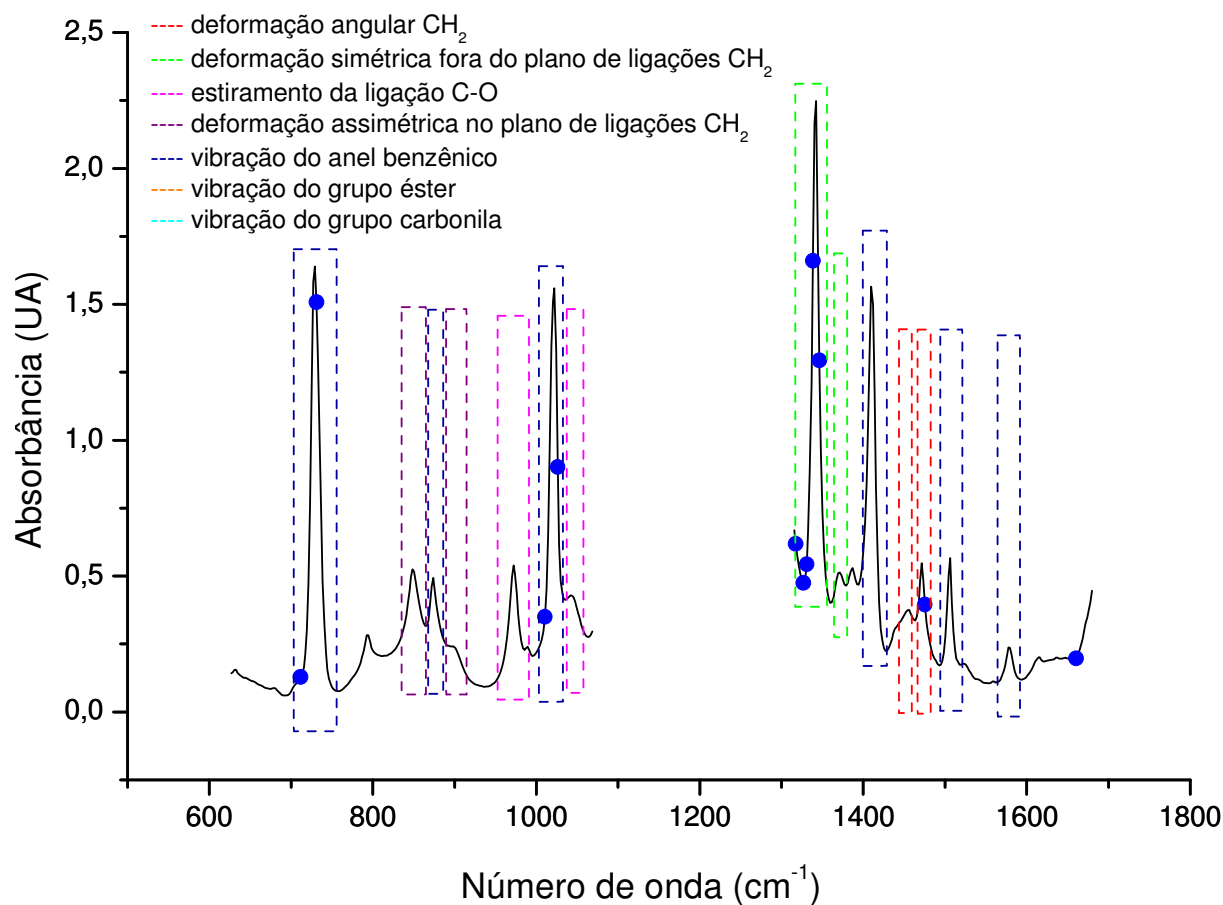


Figura 6.18 – Espectro do PET obtido pela técnica de transmissão direta com as variáveis selecionadas pelo APS para a resistência à tração na ruptura.

Para a construção do modelo MLR, foi verificado que 11 variáveis são necessárias para a construção do modelo de calibração.

O resultado da predição pode ser visualizado na Figura 6.19, que exhibe os valores medidos em função dos valores preditos pelo modelo PLS com 11 variáveis. Este modelo apresentou um RMSEP equivalente à estimativa da repetitividade do método convencional ($1,5 \text{ kgf/mm}^2$) e uma correlação de 0,83.

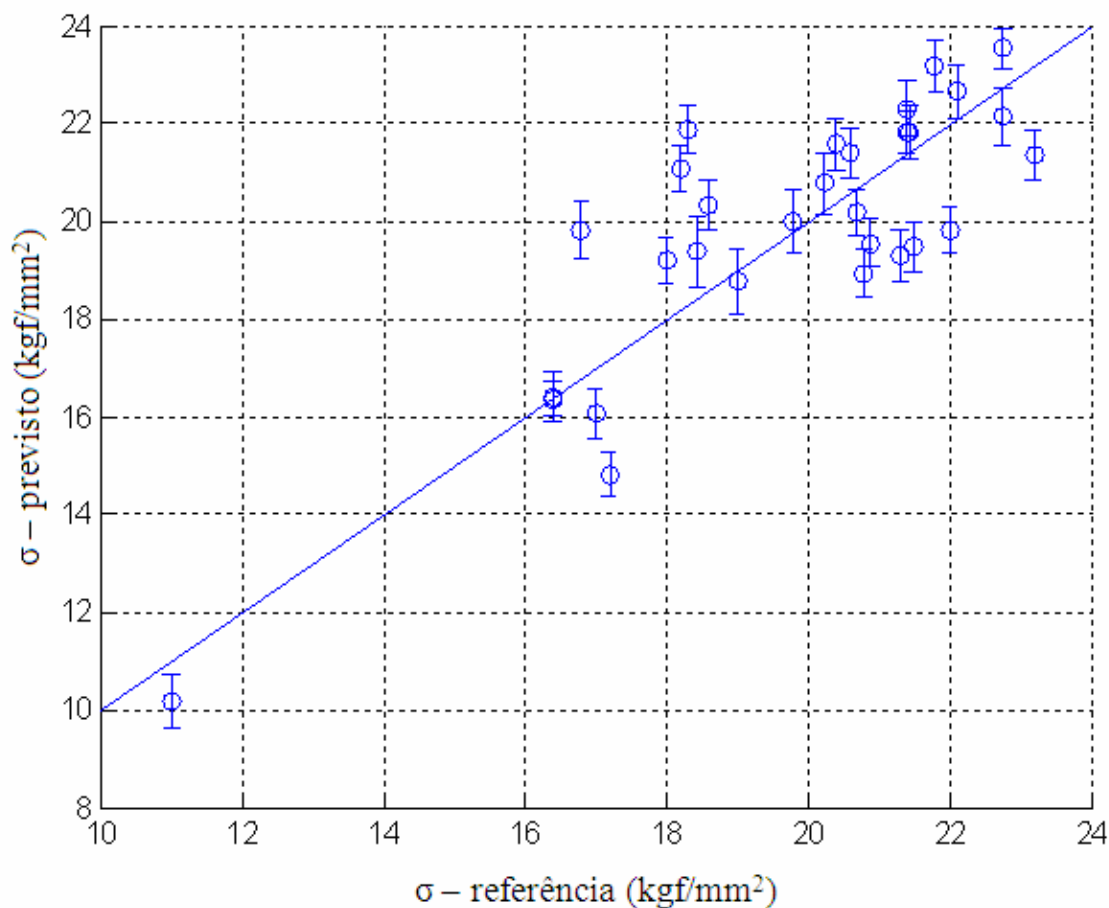


Figura 6.19 – Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para resistência à tração na ruptura utilizando amostras de validação externa para o modelo MLR com espectros por transmissão direta.

A Tabela 6.4 mostra o resultado da aplicação do Teste F (Equação 6.1) para a comparação entre os modelos construídos através do PLS e MLR obtidos por transmissão direta. De acordo com o resultado do teste F, estes modelos podem ser considerados estatisticamente equivalentes, pois o valor de F calculado é menor que o valor tabelado.

Tabela 6.4 – Teste F para o modelo de predição do MLR para espectros obtidos por transmissão direta.

$RMSEP_{MLR}$	$RMSEP_{PLS}$	$F_{calculado}$	$F_{crítico}(30,30,0.95)$
1,5	1,1	1,86	1,88

6.5. Determinação do módulo de elasticidade

6.5.1. Modelos PLS com espectros obtidos por ATR

Utilizou-se o algoritmo de SPXY para seleção dos conjuntos de calibração (62 amostras) e predição (30 amostras). Foram construídos modelos PLS com mesmos os pré-processamentos utilizados para determinação da resistência à tração na ruptura, mas utilizando apenas a janela de 9 pontos. Através dos resultados dos modelos (Anexo 6) foi verificado que somente o modelo com espectros submetidos à derivação (Savitzky-Golay), polinômio de 2º ordem (Figura 6.6) apresentava habilidade de previsão satisfatória para a propriedade módulo de elasticidade. Este modelo apresentou uma correlação 0,80 e o RMSEP equivalente à estimativa do método de referência.

Usando o método da validação cruzada, foi verificado que 9 variáveis latentes são necessárias para a construção deste modelo de calibração. (Figura 6.20).

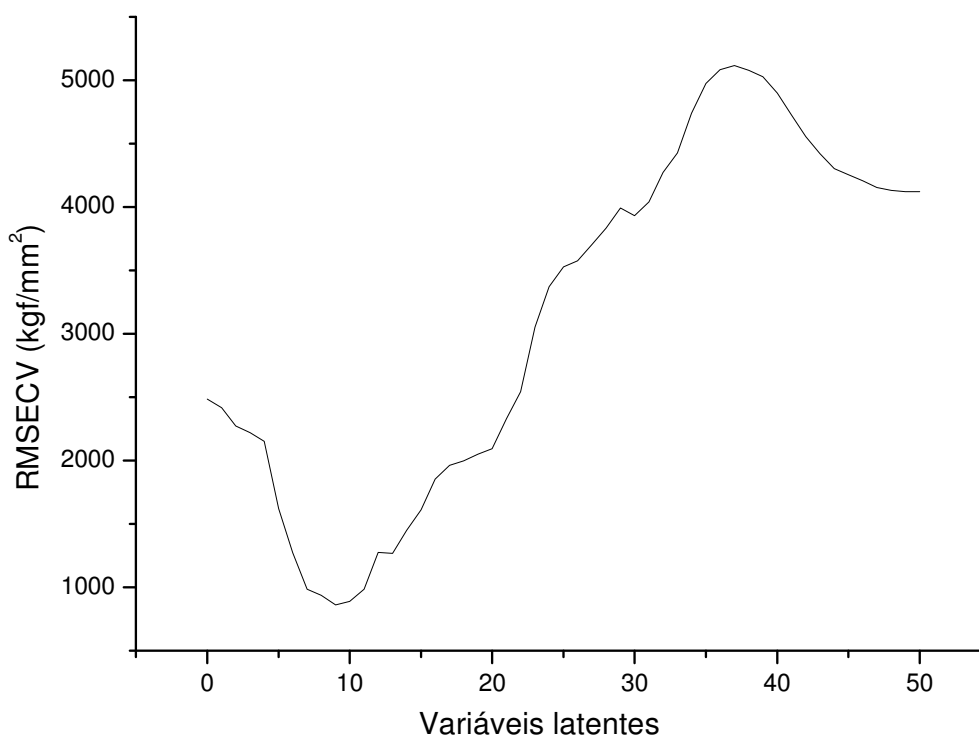


Figura 6.20 – Gráfico dos resultados obtidos pelo método de validação cruzada utilizado para escolha do melhor número de variáveis latentes do PLS para espectros obtidos por ATR nos modelos para previsão do módulo de elasticidade.

Na Figura 6.21, ilustra as variáveis selecionadas pelo algoritmo de Jack-Knife que correspondem às vibrações das ligações CH₂ e do anel benzênico.

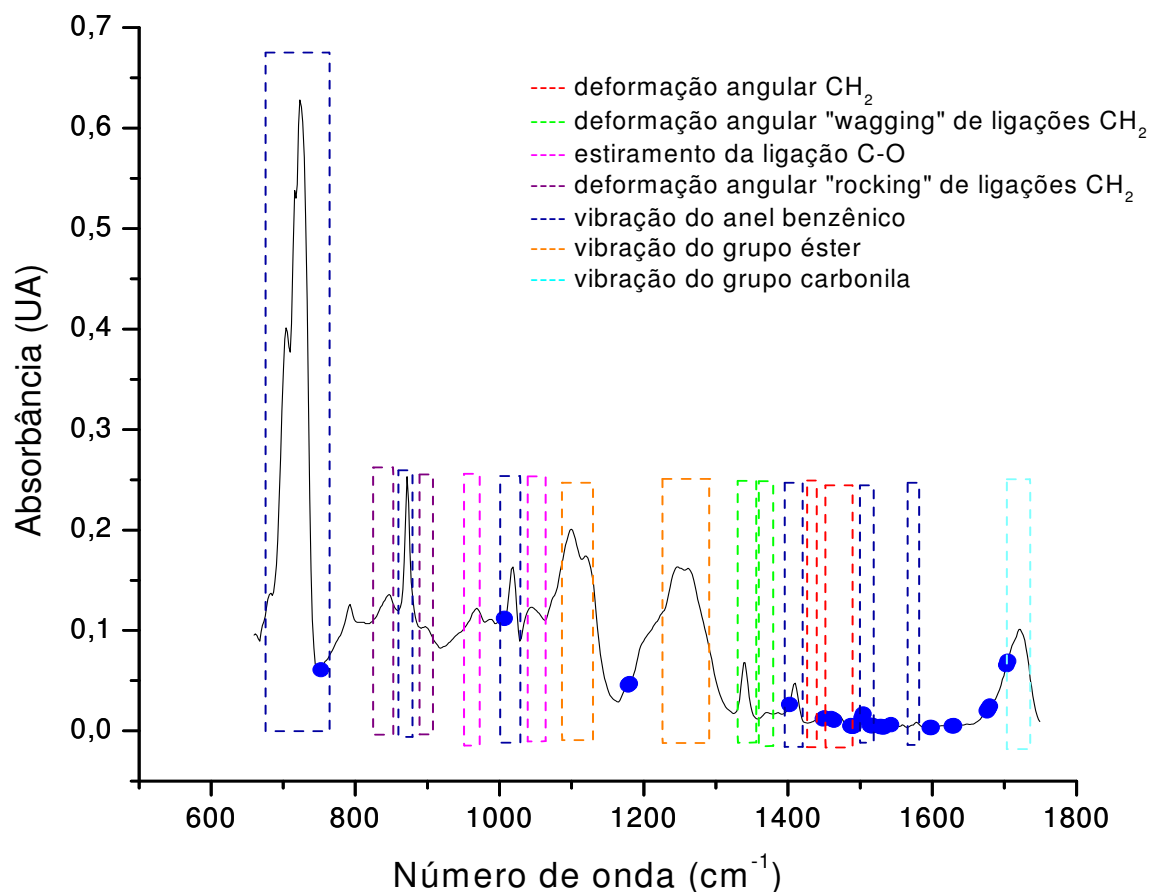
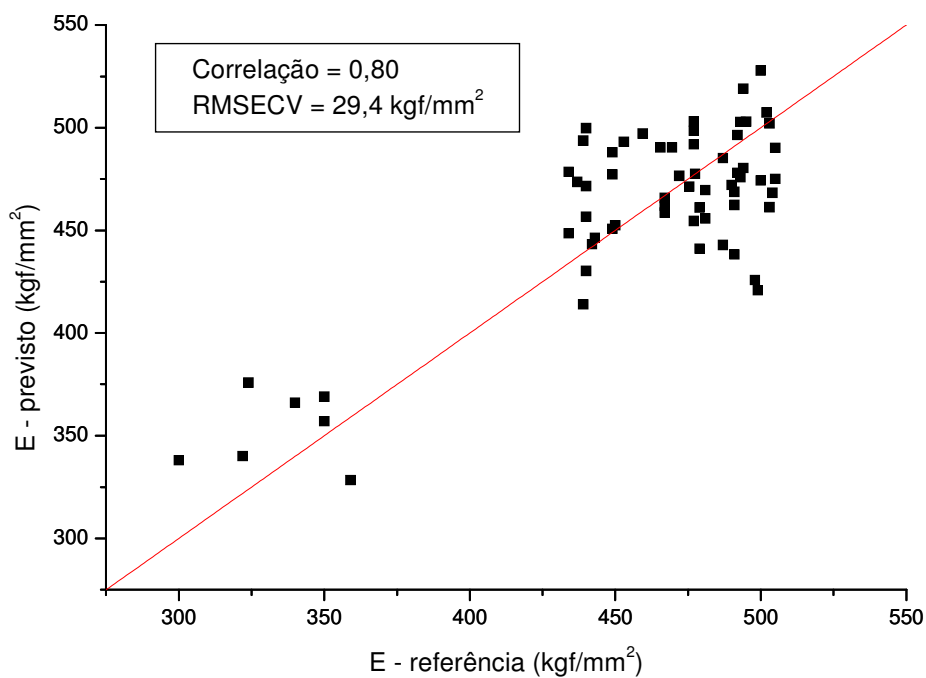
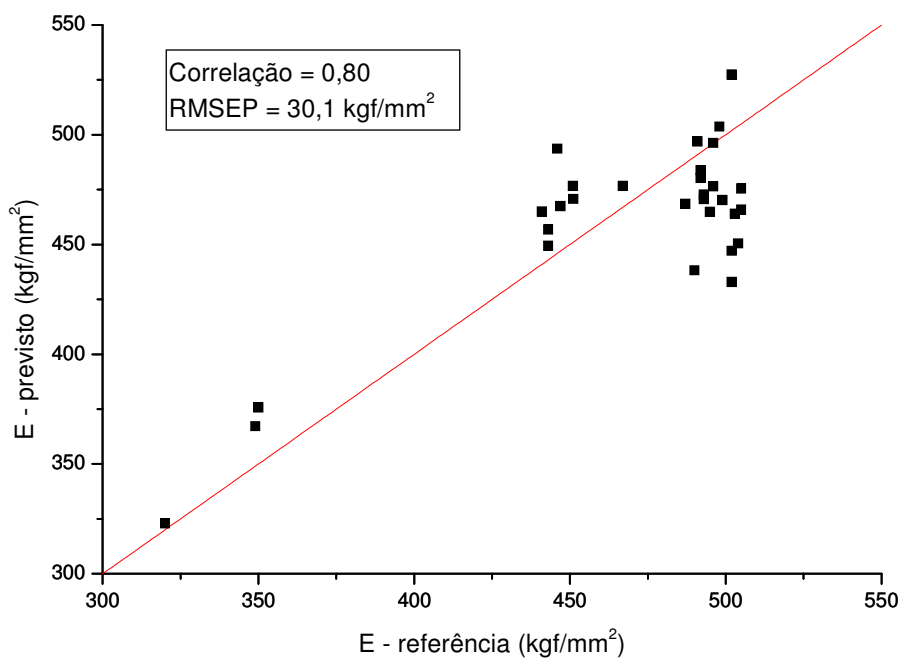


Figura 6.21 – Espectro do PET obtido por ATR com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo Jack-Knife para o módulo de elasticidade.

A Figura 6.22a mostra os resultados da calibração e previsão pelo modelo PLS. O modelo de calibração para a previsão do módulo de elasticidade foi validado por validação externa, utilizando um conjunto de 30 amostras de PET (Figura 6.22b). Este modelo apresentou um RMSEP equivalente à estimativa da repetitividade do método convencional (30,1 kgf/mm²) e uma correlação de 0,80.



(a)



(b)

Figura 6.22 – Gráficos dos modelos PLS valores previstos em função dos valores de referência para o módulo de elasticidade: (a) conjunto de calibração e (b) conjunto de validação externa, para espectros por ATR.

6.5.2. Modelos PLS com espectros obtidos por transmissão direta

Utilizou-se o algoritmo de SPXY para seleção dos conjuntos de calibração (62 amostras) e predição (30 amostras). Através dos resultados dos modelos (Anexo 7) foi verificado que o modelo com espectros após derivação (Savitzky-Golay) com janela de 9 pontos, polinômio de 2° ordem (Figura 6.13) apresenta uma correlação razoável (0,72) e RMSEP equivalente à estimativa do método de referência (29,6 kgf/mm²).

Usando o método da validação cruzada, foi verificado que 10 variáveis latentes são necessárias para a construção deste modelo de calibração. (Figura 6.23).

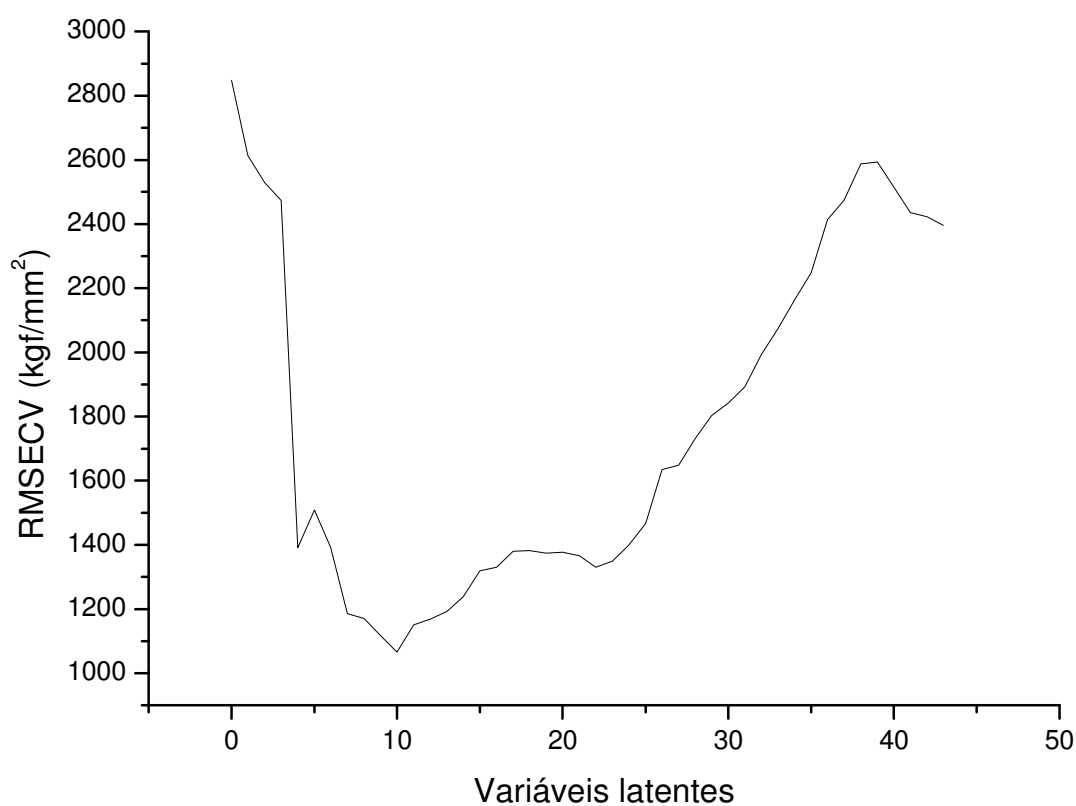


Figura 6.23 – Gráfico dos resultados obtidos pelo método de validação cruzada utilizado para escolha do melhor número de variáveis latentes do PLS para espectros obtidos por transmissão direta para o módulo de elasticidade.

Na Figura 6.24, ilustra as variáveis selecionadas pelo algoritmo de Jack-Knife que correspondem às vibrações do anel benzênico e das ligações CH₂, resultado similar ao modelo construído com espectros ATR para previsão do módulo de elasticidade.

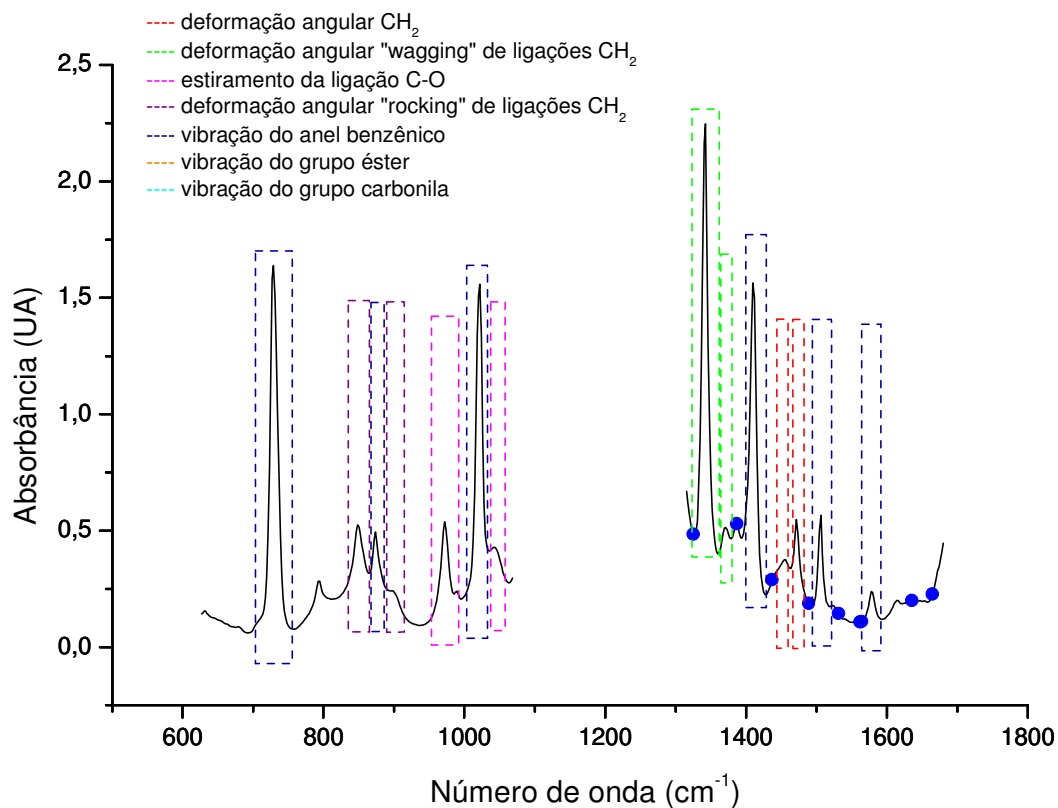
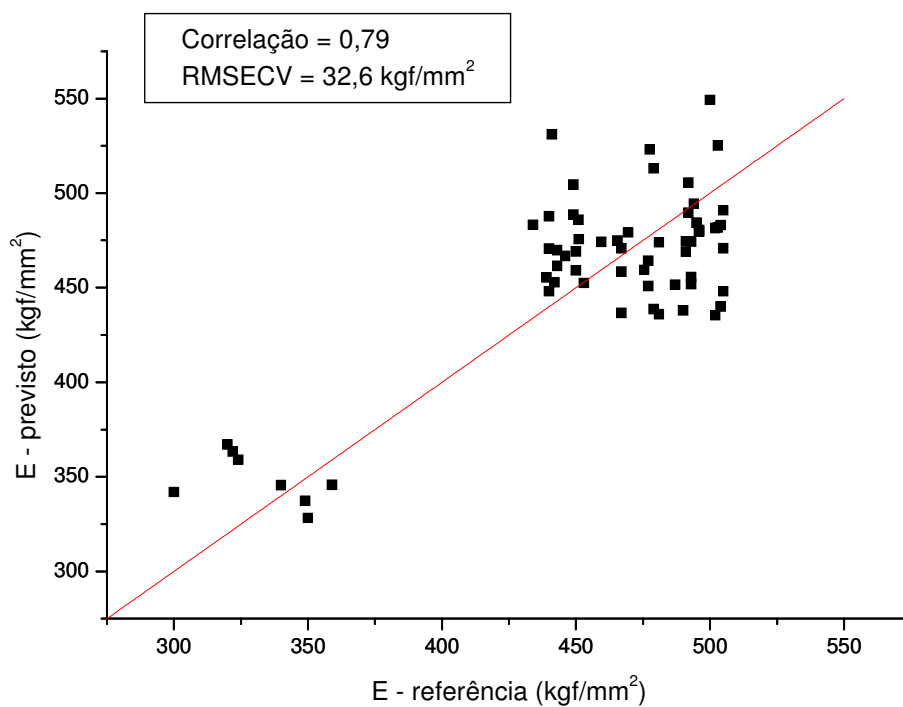
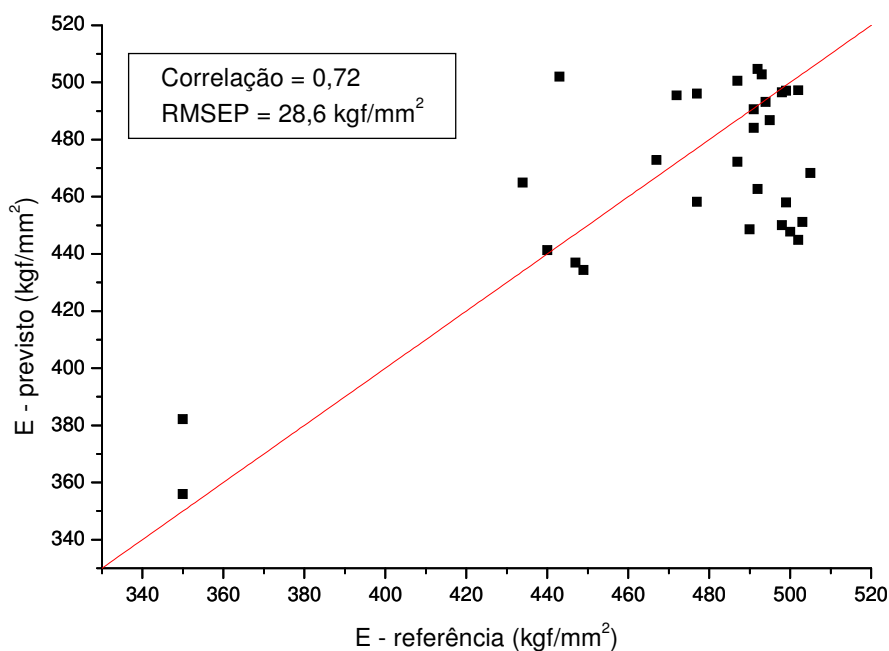


Figura 6.24 – Espectro do PET obtido por transmissão direta com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo Jack-Knife para o módulo de elasticidade.

A Figura 6.25a mostra os resultados da calibração e previsão pelo modelo PLS. O modelo de calibração para a predição do módulo de elasticidade foi validado por validação externa, utilizando um conjunto de 30 amostras de PET (Figura 6.25b). Este modelo apresentou um RMSEP de 28,6 kgf/mm², com uma correlação de 0,72.



(a)



(b)

Figura 6.25 – Gráficos dos modelos PLS valores previstos em função dos valores de referência para o módulo de elasticidade: (a) conjunto de calibração e (b) conjunto de validação externa, para espectros por transmissão direta.

6.6. Determinação do percentual de alongamento.

Foram avaliados os mesmos pré-processamentos - bem como combinações de alguns destes, empregando a janela de 9 pontos, que foram testados para a previsão das propriedades resistência à tração na ruptura e módulo de elasticidade. Os modelos construídos não apresentaram capacidade preditiva satisfatória. Este fato deve-se possivelmente a radiação gama que não foi uma alternativa eficaz para ampliação da faixa de variação desta propriedade. Na Tabela 6.5 encontram-se os resultados obtidos na tentativa de construção de modelos de calibração para a propriedade mecânica percentual de alongamento com espectros obtidos por ATR.

Tabela 6.5 - Erros médios quadráticos de validação externa (RMSEP), correlação (R) e números de fatores PLS (n) para previsão do % ϵ através de espectros obtidos por ATR.

<i>Pré-processamento</i>	<i>RMSECV</i> (%)	<i>R</i>	<i>RMSEP</i> (%)	<i>R</i>	<i>n</i>
Sem	12,8	0,23	15,7	0,28	1
Suavização – janela de 9 pontos	12,9	0,19	15,5	0,33	1
1° derivada – janela de 9 pontos	12,8	0,23	15,9	0,20	1
MSC	12,5	0,27	16,2	0,13	1
SNV	12,8	0,20	16,2	0,11	1
Suavização (janela de 9 pontos) e SNV	12,4	0,21	16,1	0,32	2
1° derivada (janela de 9 pontos) e SNV	12,7	0,15	17,2	0,10	2
Suavização (janela de 9 pontos) e MSC	12,4	0,20	16,2	0,31	2
1° derivada (janela de 9 pontos) e MSC	12,9	0,10	17,0	0,01	1

Conclusão e Propostas futuras

A faixa de variação da propriedade resistência à tração na ruptura foi ampliada com sucesso através da irradiação das amostras de filmes em diferentes doses de radiação gama.

Para o módulo de elasticidade conseguiu-se aumentar a faixa de variação, mas não com tanto êxito quando comparado com o obtido para a resistência à tração na ruptura.

Na TD, as regiões que foram retiradas referentes aos espectros cujos picos apresentaram-se com absorções saturadas não interferiram nos resultados dos modelos e na sua capacidade preditiva para as propriedades resistência à tração na ruptura e módulo de elasticidade.

Para a propriedade resistência á tração na ruptura, todos os pré-tratamentos os quais os espectros foram submetidos mostraram-se satisfatórios na construção dos modelos PLS e MLR utilizando as técnicas ATR e TD. Foi verificado que os modelos PLS e MLR avaliados para cada técnica separadamente são estatisticamente equivalentes. Os algoritmos Jack-Knife e o APS selecionaram de forma satisfatória as variáveis mais informativas.

Para o módulo de elasticidade, os modelos que apresentaram capacidade preditiva satisfatória foram a derivação SG, janela de 9 pontos e polinômio de 2° ordem para a técnica ATR e a combinação da derivação SG com janela de 9 pontos e polinômio de 2° ordem com SNV para a técnica de transmissão direta. Os valores dos coeficientes de correlação foram relativamente baixos (0,72 a 0,80) quando comparados aos obtidos para a propriedade resistência à tração na ruptura, que chegam a 0,93.

Para o percentual de alongamento, os modelos construídos não apresentaram resultados satisfatórios, pois a radiação gama não foi eficaz para ampliar a faixa de variação desta propriedade.

Foi observada uma preferência na construção dos modelos pelas regiões onde havia vibrações do anel benzênico, então se conclui que estas regiões são bastante informativas para previsão da resistência à tração na ruptura e do módulo de elasticidade.

As técnicas ATR e TD mostraram-se eficientes na predição da propriedade resistência à tração na ruptura. Portanto, qualquer uma delas poderia ser aplicada no controle de qualidade da indústria. Entretanto, a técnica de TD é uma alternativa mais simples, não necessitando de acessório específico.

Para o módulo de elasticidade teve-se bons resultados, mas a faixa de variação deve ser estendida de uma forma mais eficaz para que os modelos construídos sejam mais confiáveis.

Como propostas futuras sugerem-se:

- Determinar outras propriedades importantes (temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, permeabilidade, etc.) do poli(tereftalato de etileno) utilizando a técnica da espectroscopia MIR associada a calibração multivariada.
- Determinar propriedades de interesse científico e tecnológico para outros polímeros utilizando as técnicas aplicadas neste trabalho.

Referências Bibliográficas

ARAÚJO, M. C. U., SALDANHA, T. C. B., GALVÃO, R. K. H., YONEYAMA, T., CHAME, H. C., VISANI, V. The Successive Projections Algorithm for Variable Selection in Spectroscopic Multicomponent Analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 57, n. 2, p. 65-73, 2001.

ARTEL, B. W. H. *Revista Plástico Moderno*, São Paulo, 06 jan. 2010. Disponível em: <<http://www.plasticomoderno.com.br/revista/pm312/radiacao2.htm>>, acesso em 06 jan. 2010.

BARTHUS, R. C.; MAZO, L. H; POPPI, R. J. Determinação simultânea de NADH e ácido ascórbico usando voltametria de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo e calibração multivariada. *Eclét. Quím.*, São Paulo, v. 30, n. 4, pp. 51-58, 2005.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. *Chemometrics: A Practical Guide*. New York, Wiley, 1998.

BLANCO, M.; CRUZ, J.; ARMENGOL, M. Control production of polyester resins by NIR spectroscopy. *Microchemical Journal*, v. 90, pp. 118-123, 2008.

BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Validação de modelos de calibração multivariada: uma aplicação na determinação de pureza polimórfica de carbamazepina por espectroscopia no infravermelho próximo. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 27, n. 6, pp.1004-1011, 2004.

BRERETON, R. G.; Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. *Analyst*, v. 125, pp. 2125-2154, 2000.

CAMACHO, W.; VALLES-LLUCH, A.; RIBES-GREUS, A. Determination of moisture content in nylon 6,6 by near infrared spectroscopy and chemometrics. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, n. 13, pp. 2165-2170, 2003.

CANEVAROLO JR., S.V. *Ciência dos Polímeros*, Artliber, 2002.

CANEVAROLO JR., S.V. *Técnicas De Caracterização de Polímeros*, Artliber, 2004

CERQUEIRA, E. O.; POPPI, R. J.; KUBOTA, L. T.; MELLO, C. Utilização de filtro de transformada de fourier para a minimização de ruídos em sinais analíticos. *Química Nova*, v. 23, n. 5, pp. 690-698, 2000.

CHARLESBY, A.; Cross-Linking of Polythene by Pile Radiation. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, v. 215, pp. 187-214, 1952.

COLE, K. C.; AJJI, A.; PELLERIN, E. New Insights into the Development of Ordered Structure in Poly(ethylene terephthalate). 1. Results from External Reflection Infrared Spectroscopy. *Macromolecules*, v. 35, pp. 770-784, 2002.

COSTA FILHO, P. A.; POPPI, R. J. Aplicação de algoritmos genéticos na seleção de variáveis em espectroscopia no infravermelho médio: determinação simultânea de glicose, maltose e frutose. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 25, n. 1, pp. 46-52, 2002.

DANTAS FILHO, H. A.; DE SOUZA, Ê. S. O. N.; VISANI, VALERIA; DE BARROS, S. R. R. C.; SALDANHA, T. C. B.; ARAÚJO, M. C. U.; GALVÃO, R. K. H. Simultaneous spectrometric determination of Cu^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} in polivitaminic/polimineral drug using SPA and GA algorithms for variable selection. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.16, pp.58-61, 2005.

DUMITRESCU, O. R.; BAKER, D. C.; FOSTER, G. M.; EVANS, K. E. Near infrared spectroscopy for in-line monitoring during injection moulding. *Polymer Testing*, v. 24, n. 3, pp. 367-375, 2005.

DUPUY, N.; RUCKEBUSCH, C.; DUPONCHEL, L.; BEURDELEY-SAUDOU, P.; AMRAM, B.; HUVENNE, J. P.; LEGRAND, P. Quantitative determination of polymer and mineral content in paper coatings by infrared spectroscopy. Improvements by non-linear treatments. *Analytica Chimica Acta*, v. 335, pp. 79-85, 1996.

EVORA, M. C.; GONÇALEZ, O. L.; DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F.; WIEBECK, H.; DE ANDRADE E SILVA, L.G. Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada. *Polímeros*, v. 12, n. 1, pp. 60-68, 2002.

FEARN, T.; RICCIOLI, C.; GARRIDO-VARO, A.; GUERRERO-GINEL, J. E. On the geometry of SNV and MSC. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 96, pp. 22-26, 2009.

FECHINE, G. J. M. Fotodegradação e Fotoestabilização do Poli(tereftalato de etileno). Recife, 2001. (Doutorado - Universidade Federal de Pernambuco).

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. *Quím. Nova*, v. 22, n. 5, pp. 724-731, 1999.

FORINA, M.; LANTERI, S.; CASALE, M. Multivariate calibration. *Journal of Chromatography A*, v. 1158, n. 1-2, pp. 61-93, 2007.

GALVÃO, R.K.H; ARAUJO, M.C.U; JOSÉ, G. E.; PONTES, M. J. C.; SILVA, E. C.; SALDANHA, T. C. B. A method for calibration and validation subset partitioning. *Talanta*, v. 67, n. 4, pp. 736-740, 2005.

GAMERO, M. A. R. Desarrollo de nuevas metodologías analíticas en el control de calidad de la industria farmacéutica. Barcelona, 2001. (Doutorado - Universitat Autònoma de Barcelona).

GARCIA, M. H. F.; FARIAS, S. B.; FERREIRA, B. G. Determinação quantitativa da concentração de silicone em antiespumantes por espectroscopia FT-IR / ATR e calibração multivariada. *Polímeros*, v. 14, n. 5, pp. 322-325, 2004.

GUILMENT, J. & BOKOBZA, L. Determination of polybutadiene microstructures and styrene-butadiene copolymers composition by vibrational techniques combined with chemometric treatment. *Vibrational Spectroscopy*, v. 26, n. 1, pp. 133-149, 2001.

HEYMANN, K.; MIRSCHEL, G.; SCHERZER, T.; BUCHMEISER, M. R. In-line determination of the thickness of UV-cured coatings on polymer films by NIR spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, v. 51, pp. 152-155, 2009.

HINES, W. W.; MONTGOMERY, D. C.; GOLDSMAN, D. M.; BORROR, C. M. *Probabilidade e Estatística na Engenharia*, 2006, LTC, Rio de Janeiro.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D.; NIEMAN, T. *Princípios de Análise Instrumental*, Porto Alegre, Bookman, 2009.

HONORATO, F. A.; BARROS NETO, B.; MARTINS, M. N.; GALVÃO, R. K. H.; PIMENTEL, M. F. Transferência de calibração em métodos multivariados. *Quím. Nova*, v. 30, n. 5, pp. 1301-1312, 2007.

HONORATO, F. A.; NETO, B.B.; PIMENTEL, M. F.; STRAGEVITCH, L.; GALVÃO, R. K. H. Using principal component analysis to find the best calibration settings for simultaneous spectroscopic determination of several gasoline properties. *Fuel*, v. 87, pp. 3706-3709, 2008.

LAASONEN, M.; RANTANEN, J.; HARMIA-PULKKINEN, T.; MICHIELS, E.; HILTUNEN, R.; RÄSÄNEN, M.; VUORELA, H. Near infrared reflectance spectroscopy for the fast identification of PVC-based films. *Analyst*, v. 126, n. 7, pp. 1122-1128, 2001.

DE LIRA, L. F. B.; DE ALBUQUERQUE, M. S.; PACHECO, J. G. A.; FONSECA, T. M.; CAVALCANTI, E. H. S.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M. F. Infrared spectroscopy and multivariate calibration to monitor stability quality parameters of Biodiesel. *Microchemical Journal*, in press, doi:10.1016/j.microc.2010.02.014.

MIRABELLA, F. M. Internal Reflection Spectroscopy. *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 21 pp. 45-178, 1985.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 21, n. 4, pp. 467-469, 1998.

OHSHIMA, M. & TANIGAKI, M. Quality control of polymer production processes. *Journal of Process Control*, v. 10, pp. 135-148, 2000.

OZZETTI, R. A.; DE OLIVEIRA FILHO, A. P.; SCHUCHARDT, U.; MANDELLI, D. Determination of tacticity in polypropylene by FTIR with multivariate calibration. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 85, n. 4, pp. 734-745, 2002.

PONTES, M. J. C.; GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. U.; MOREIRA, P. N. T.; PESSOA NETO, O. D.; JOSÉ, G. E.; SALDANHA, T. C. B. The successive projections algorithm for spectral variable selection in classification problems. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, v. 78, pp. 11-18, 2005.

PONTES, M. J. C.; CORTEZ, J.; GALVÃO, R. K. H.; PASQUINI, C.; COELHO, R. M.; CHIBA, M. K.; ABREU, M. F.; MADARI, B. E. Classification of Brazilian soils by using LIBS and variable selection in the wavelet domain. *Anal. Chim. Acta*, v. 642, pp. 12-18, 2009.

MOREIRA, E. D.; PONTES, M. J. C.; GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. U. Near infrared reflectance spectrometry classification of cigarettes using the successive projections algorithm for variable selection. *Talanta*, v. 79, pp. 1260-1264, 2009.

ROMAO, W.; SPINACE, M. A. S.; PAOLI, M. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros*, vol.19, n.2, pp. 121-132, 2009.

ROUSTAM, A.; NAVARRO-GONZÁLEZ, R.; MEDINA, R. A comparative radiation degradation of some aromatic polyesters. *Polymer Bulletin*, v. 57, pp. 499-504, 2006.

SANTOS, A. C. Estudo da Reciclagem do Poli(tereftalato de etileno) – PET pós consumo e suas propriedades, quando submetido à radiação ionizante. São Paulo, 2008. (Mestrado - Universidade de São Paulo).

SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Determinação em linha de tamanho de partículas na polimerização em suspensão. *Polímero: Ciência e tecnologia*, v.1, pp. 39 – 45, 1999.

SENA, M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. *Quím. Nova*, v. 23, n. 4, pp. 547-556, 2000.

SHIMOYAMA, M.; NINOMIYA, T.; SANO, K. OZAKI, Y.; HIGASHIYAMA, H.; WATARI, M.; TOMO, M. Near infrared spectroscopy and chemometrics analysis of linear low-density polyethylene. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 6, n. 1 pp. 317-324, 1998.

SIMÕES, S. S. Desenvolvimento de métodos validados para a determinação de aptopril usando espectrometria NIR e calibração multivariada. João Pessoa, 2008. (Doutorado – Universidade Federal da Paraíba).

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*, Rio de Janeiro, LTC, v. 2, 8º edição, 2006.

SPINACÉ, M. A. S.; LUCATO, M.U.; FERRÃO, M.F.; DAVANZO, C.U.; DE PAOLI, M. A. Determination of intrinsic viscosity of poly(ethylene terephthalate) using infrared spectroscopy and multivariate calibration method. *Talanta*, v. 69, n. 3, pp. 643-649, 2006.

WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações*, Artliber, 2005.

WOLD, S.; Cross-validatory estimation of the number of components in factor and principal components models. *Technometrics*, v. 20, pp. 397-405, 1978.

ZAHARESCU, T.; CIUPRINA, F. Radiolysis effects on polyethylene terephthalate. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 236, pp. 575-579, 2005.

ZHANG, M.H.; XU1, Q. S.; MASSART, D.L. Robust principal components regression based on principal sensitivity vectors. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 67, pp. 175– 185, 2003.

ZHU, C. & HIEFTJE, G. M. Near-infrared analysis of chemical constituents and physical characteristics of polymers. *Applied Spectroscopy*, v. 46, pp. 69–75, 1992.

Anexo 1 - Ensaios mecânicos dos filmes de PET.

Amostra	σ (kgf/mm²)	E (kgf/mm²)	%ϵ
1	22,0	450,0	109,5
2	22,4	440,0	104,5
3	22,1	443,0	104,0
4	22,6	443,0	112,0
9	23,0	439,0	108,5
10	23,0	440,0	112,0
11	21,5	467,0	101,5
12	24,0	487,0	113,5
13	21,8	477,0	104,0
14	23,2	479,0	113,0
15	22,8	467,0	111,0
16	17,9	434,0	126,5
17	18,5	481,0	116,5
18	19,1	449,0	127,0
19	23,1	477,0	111,0
20	23,2	487,0	109,5
21	18,2	490,0	113,0
22	23,5	495,0	102,0
23	23,5	496,0	115,5
24	19,3	491,0	116,5
25	22,9	493,0	113,0
26	21,2	492,0	117,5
27	20,5	491,0	114,5
28	19,1	493,0	113,0
29	19,3	494,0	117,0
30	20,4	492,0	111,0
31	21,6	499,0	103,5
32	20,3	500,0	101,5
33	22,8	498,0	106,0
34	23,0	502,0	107,5
35	18,3	504,0	118,0
36	18,8	505,0	114,5
37	21,5	503,0	116,0
38	19,8	502,0	110,0
39	18,3	505,0	119,0
40	18,6	453,0	116,0
41	18,9	459,5	108,5
42	22,0	469,5	109,0
43	21,5	475,5	104,0
44	22,2	465,5	109,5
45	21,8	441,0	106,0
46	22,3	477,5	110,0
47	21,3	472,0	107,0
48	20,5	451,1	114,0
49	22,2	437,0	103,0

50	21,6	451,0	117,0
01d25*	21,5	450,0	100,0
02d25*	21,4	440,0	110,0
04d25*	21,8	442,0	108,0
05d25*	21,0	443,0	107,0
06d25*	21,5	446,0	109,0
07d25*	21,4	449,0	110,0
08d25*	22,0	447,0	112,0
09d25*	21,4	439,0	113,0
10d25*	21,5	440,0	109,0
01d60*	20,6	467,0	118,0
02d60*	22,0	487,0	119,0
03d60*	20,7	477,0	123,0
04d60*	20,9	479,0	125,0
05d60*	20,6	467,0	118,0
06d60*	19,0	434,0	124,0
07d60*	20,8	481,0	119,0
08d60*	20,0	449,0	121,0
09d60*	21,3	477,0	102,0
10d60*	21,0	487,0	112,0
01d120*	19,7	490,0	139,0
02d120*	20,0	495,0	138,0
03d120*	19,5	496,0	138,0
04d120*	18,6	491,0	139,0
05d120*	19,0	493,0	138,0
06d120*	18,0	492,0	137,0
07d120*	18,6	491,0	138,0
08d120*	18,1	493,0	137,0
09d120*	18,3	494,0	136,0
10d120*	17,9	492,0	138,0
01d240*	16,2	499,0	139,0
02d240*	17,0	500,0	139,0
03d240*	16,5	498,0	140,0
04d240*	16,4	502,0	141,0
05d240*	17,2	503,0	142,0
06d240*	16,9	504,0	139,0
07d240*	16,4	505,0	142,0
08d240*	16,8	503,0	144,0
09d240*	16,8	502,0	141,0
10d240*	16,9	505,0	144,0
01d500*	14,2	300,0	109,0
02d500*	12,0	350,0	100,0
03d500*	11,0	350,0	99,0
04d500*	10,2	359,0	97,0
05d500*	9,5	349,0	96,0
06d500*	9,6	350,0	80,0
07d500*	9,0	340,0	98,0
08d500*	9,8	324,0	100,0

09d500*	9,9	322,0	101,0
10d500*	9,8	320,0	100,0

*xxdYY - xx e YY correspondem ao número da amostra e a dose de radiação, respectivamente,

Anexo 2 - Erros médios quadráticos de validação externa (RMSEP), correlação (R) e números de fatores PLS (n) para previsão da σ através de espectros obtidos por ATR.

Pré-processamento	RMSECV (kgf/mm²)	R	RMSEP (kgf/mm²)	R	n
Sem	1,6	0,91	1,5	0,91	7
Suavização – janela de 5 pontos	1,6	0,91	1,4	0,91	7
Suavização – janela de 7 pontos	1,6	0,90	1,3	0,93	7
Suavização – janela de 9 pontos	1,7	0,89	1,3	0,92	7
Suavização – janela de 11 pontos	1,7	0,89	1,4	0,91	7
Suavização – janela de 13 pontos	1,6	0,90	1,5	0,90	7
Suavização – janela de 15 pontos	1,7	0,89	1,6	0,88	7
Suavização – janela de 17 pontos	2,0	0,85	1,3	0,92	11
1º derivada – janela de 5 pontos	1,6	0,91	1,4	0,86	8
1º derivada – janela de 7 pontos	1,9	0,88	1,4	0,87	8
1º derivada – janela de 9 pontos	1,5	0,89	1,3	0,93	6
1º derivada – janela de 11 pontos	1,9	0,85	1,6	0,89	5
1º derivada – janela de 13 pontos	2,1	0,84	1,4	0,92	13
1º derivada – janela de 15 pontos	2,0	0,85	1,4	0,91	12
1º derivada – janela de 17 pontos	1,9	0,87	1,5	0,90	8
MSC	1,9	0,86	1,6	0,88	7
SNV	1,6	0,90	1,3	0,91	11
Suavização (janela de 7 pontos) e SNV	1,6	0,90	1,5	0,88	7
Suavização (janela de 9 pontos) e SNV	1,7	0,84	1,3	0,91	5
Suavização (janela de 11 pontos) e SNV	1,7	0,89	1,5	0,89	7
Suavização (janela de 13 pontos) e SNV	1,7	0,90	1,5	0,89	7

Suavização (janela de 15 pontos) e SNV	2,0	0,86	1,4	0,90	11
1° derivada (janela de 7 pontos) e SNV	1,7	0,89	1,5	0,90	10
1° derivada (janela de 9 pontos) e SNV	1,8	0,88	1,4	0,90	9
1° derivada (janela de 11 pontos) e SNV	1,5	0,92	1,5	0,90	11
1° derivada (janela de 13 pontos) e SNV	1,6	0,91	1,5	0,89	12
1° derivada (janela de 15 pontos) e SNV	1,8	0,88	1,5	0,91	8
Suavização (janela de 7 pontos) e MSC	1,5	0,92	1,4	0,90	8
Suavização (janela de 9 pontos) e MSC	1,8	0,88	1,5	0,88	7
Suavização (janela de 11 pontos) e MSC	1,9	0,87	1,5	0,89	7
Suavização (janela de 13 pontos) e MSC	1,7	0,89	1,4	0,90	7
Suavização (janela de 15 pontos) e MSC	1,9	0,87	1,5	0,88	6
1° derivada (janela de 7 pontos) e MSC	1,9	0,88	1,4	0,88	7
1° derivada (janela de 9 pontos) e MSC	1,8	0,87	1,4	0,92	8
1° derivada (janela de 11 pontos) e MSC	1,6	0,90	1,5	0,90	10
1° derivada (janela de 13 pontos) e MSC	1,9	0,87	1,8	0,87	9
1° derivada (janela de 15 pontos) e MSC	2,1	0,85	1,4	0,91	13

Anexo 3 - Erros médios quadráticos de validação externa (RMSEP), correlação (R) e variáveis do MLR (n) para previsão da σ através de espectros obtidos por ATR.

Pré-processamento	RMSECV (kgf/mm²)	R	RMSEP (kgf/mm²)	R	n
Sem	2,1	-	2,4	0,70	10
Suavização – janela de 9 pontos	2,1	-	2,3	0,70	11
1° derivada – janela de 9 pontos	1,7	-	2,3	0,74	9
MSC	2,1	-	2,1	0,75	14
SNV	2,4	-	2,0	0,72	6
Suavização (janela de 9 pontos) e SNV	2,0	-	1,7	0,78	11
1° derivada (janela de 9 pontos) e SNV	2,1	-	1,5	0,83	12
Suavização (janela de 9 pontos) e MSC	1,8	-	1,9	0,78	12
1° derivada (janela de 9 pontos) e MSC	1,7	-	2,3	0,74	9

Anexo 4 - Erros médios quadráticos de validação externa (RMSEP), correlação (R) e números de fatores PLS (n) para previsão da σ através de espectros obtidos por transmissão direta.

Pré-processamento	RMSECV (kgf/mm²)	R	RMSEP (kgf/mm²)	R	n
Sem	1,2	0,95	1,1	0,91	7
Suavização – janela de 5 pontos	1,3	0,95	1,2	0,90	6
Suavização – janela de 7 pontos	1,3	0,95	1,3	0,87	7
Suavização – janela de 9 pontos	1,3	0,95	1,2	0,91	8
Suavização – janela de 11 pontos	1,3	0,94	1,3	0,89	7
Suavização – janela de 13 pontos	1,4	0,94	1,2	0,91	6
Suavização – janela de 15 pontos	1,5	0,93	1,3	0,91	7
Suavização – janela de 17 pontos	1,5	0,93	1,2	0,93	7
1°derivada – janela de 5 pontos	1,2	0,95	1,0	0,95	6
1°derivada – janela de 7 pontos	1,1	0,96	1,1	0,93	7
1°derivada – janela de 9 pontos	1,2	0,95	1,1	0,92	7
1°derivada – janela de 11 pontos	1,3	0,94	1,1	0,92	7
1°derivada – janela de 13 pontos	1,2	0,95	1,2	0,93	8
1°derivada – janela de 15 pontos	1,7	0,90	1,2	0,90	7
1°derivada – janela de 17 pontos	1,3	0,95	1,2	0,91	8
MSC	1,3	0,95	1,1	0,93	10
SNV	1,2	0,95	1,0	0,94	7
Suavização (janela de 7 pontos) e SNV	1,2	0,95	1,0	0,93	7
Suavização (janela de 9 pontos) e SNV	1,2	0,95	1,1	0,93	8
Suavização (janela de 11 pontos) e SNV	1,2	0,95	1,1	0,93	7
Suavização (janela de 13 pontos) e SNV	1,3	0,95	1,1	0,92	8

Suavização (janela de 15 pontos) e SNV	1,4	0,93	1,2	0,90	8
1° derivada (janela de 7 pontos) e SNV	1,2	0,96	0,9	0,94	7
1° derivada (janela de 9 pontos) e SNV	1,3	0,95	1,1	0,93	6
1° derivada (janela de 11 pontos) e SNV	1,3	0,95	1,2	0,91	8
1° derivada (janela de 13 pontos) e SNV	1,2	0,95	1,1	0,92	9
1° derivada (janela de 15 pontos) e SNV	1,6	0,92	1,4	0,86	7
Suavização (janela de 7 pontos) e MSC	1,3	0,95	1,0	0,92	6
Suavização (janela de 9 pontos) e MSC	1,2	0,95	1,1	0,92	7
Suavização (janela de 11 pontos) e MSC	1,3	0,95	1,1	0,93	8
Suavização (janela de 13 pontos) e MSC	1,4	0,93	1,3	0,87	7
Suavização (janela de 15 pontos) e MSC	1,4	0,94	1,1	0,92	9
1° derivada (janela de 7 pontos) e MSC	1,4	0,90	1,3	0,91	15
1° derivada (janela de 9 pontos) e MSC	1,4	0,90	1,2	0,90	15
1° derivada (janela de 11 pontos) e MSC	1,5	0,87	1,4	0,92	9
1° derivada (janela de 13 pontos) e MSC	1,2	0,95	1,1	0,92	9
1° derivada (janela de 15 pontos) e MSC	1,3	0,95	1,0	0,93	8

Anexo 5 - Erros médios quadráticos de validação externa (RMSEP), correlação (R) e variáveis do MLR (n) para previsão da σ através de espectros obtidos por transmissão direta.

Pré-processamento	RMSECV (kgf/mm²)	R	RMSEP (kgf/mm²)	R	n
Sem	1,2	-	1,8	0,82	21
Suavização – janela de 9 pontos	1,4	-	1,5	0,83	12
1° derivada – janela de 9 pontos	1,6	-	1,6	0,87	14
MSC	1,4	-	1,5	0,89	15
SNV	1,7	-	2,2	0,72	12
Suavização (janela de 9 pontos) e SNV	1,4	-	1,5	0,83	12
1° derivada (janela de 9 pontos) e SNV	1,6	-	2,3	0,71	11
Suavização (janela de 9 pontos) e MSC	1,4	-	1,8	0,78	13
1° derivada (janela de 9 pontos) e MSC	1,9	-	2,2	0,67	9

Anexo 6 - Erros médios quadráticos de validação externa (RMSEP), correlação (R) e números de fatores PLS (n) para previsão do E através de espectros obtidos por ATR.

Pré-processamento	RMSECV (kgf/mm²)	R	RMSEP (kgf/mm²)	R	n
Sem	32,6	0,75	36,1	0,71	5
Suavização – janela de 9 pontos	32,8	0,75	41,6	0,61	5
1° derivada – janela de 9 pontos	29,4	0,80	30,1	0,80	9
MSC	39,6	0,61	51,8	0,49	7
SNV	31,7	0,76	39,5	0,75	5
Suavização (janela de 9 pontos) e SNV	38,6	0,68	56,0	0,26	7
1° derivada (janela de 9 pontos) e SNV	39,3	0,59	46,9	0,66	6
Suavização (janela de 9 pontos) e MSC	41,2	0,62	52,0	0,24	7
1° derivada (janela de 9 pontos) e MSC	37,8	0,63	43,46	0,79	6

Anexo 7 - Erros médios quadráticos de validação externa (RMSEP), correlação (R) e números de fatores PLS (n) para previsão do E através de espectros obtidos por transmissão direta.

Pré-processamento	RMSECV (kgf/mm²)	R	RMSEP (kgf/mm²)	R	n
Sem	29,6	0,85	32,2	-0,07	11
Suavização – janela de 9 pontos	33,5	0,80	36,5	-0,06	6
1° derivada – janela de 9 pontos	31,1	0,80	43,9	0,50	7
MSC	31,7	0,81	30,6	0,62	9
SNV	35,0	0,76	32,4	0,57	6
Suavização (janela de 9 pontos) e SNV	37,2	0,73	32,3	0,44	6
1° derivada (janela de 9 pontos) e SNV	32,6	0,79	28,6	0,72	10
Suavização (janela de 9 pontos) e MSC	38,8	0,70	29,3	0,73	7
1° derivada (janela de 9 pontos) e MSC	0,90	0,96	0,90	0,94	1

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)