

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

Nº 36

P

P

E

Q



TESE DE DOUTORADO

**PREVISÃO DAS PROPRIEDADES DO POLI(TEREFTALATO DE
ETILENO)-PET E ESTUDO DO STRESS CRACKING POR
ESPECTROSCOPIA NIR E IMAGEM HIPERESPECTRAL**

Viviane Fonseca Caetano

Profa. Dra. Glória Maria Vinhas
Profa. Dra. Maria Fernanda Pimentel

Recife/PE

Mar/2015

VIVIANE FONSECA CAETANO

**PREVISÃO DAS PROPRIEDADES DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)-
PET E ESTUDO DO STRESS CRACKING POR ESPECTROSCOPIA NIR E
IMAGEM HIPERESPECTRAL**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Químicos Industriais

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

Prof^a. Dr^a. Maria

Fernanda Pimentel Avelar

Recife
2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

C128p

Caetano, Viviane Fonseca.

Previsão das propriedades do poli(tereftalato de etileno)-PET e estudo do STRESS CRACKING por Espectroscopia NIR e Imagem Hiperespectral/ Viviane Fonseca Caetano. - Recife: O Autor, 2015.

140 folhas, il.

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Fernanda Pimentel Avelar.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2015.

Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Poli (tereftalato de etileno). 3. Espectroscopia por imagem NIR. I. Vinhas, Glória Maria (Orientadora). II. Avelar, Maria Fernanda Pimentel (Orientadora). III. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE/BCTG/2015-129

VIVIANE FONSECA CAETANO

**PREVISÃO DAS PROPRIEDADES DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)-
PET E ESTUDO DO STRESS CRACKING POR ESPECTROSCOPIA NIR E
IMAGEM HIPERESPECTRAL**

Área de concentração: Processos Químicos Industriais

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 30 de março de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr^a. Glória Maria Vinhas/DEQ-UFPE

Prof^a. Dr^a. Maria Fernanda Pimentel Avelar/DEQ-UFPE

Prof^a. Dr^a. Claudete Fernandes Pereira/DQF-UFPE

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves/DEMEQ-UFPE

Prof. Dr. Márcio José Coelho de Pontes/DQ-UFPB

Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida/DEQ-UFPE

Aos meus pais

Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, especificamente o PHR-28, pela bolsa concedida durante a realização do doutorado, pela ajuda de custo para eventos científicos e realização das medidas de infravermelho na Unicamp.

Aos meus pais, a minha irmã e Hugo por todo carinho, suporte e apoio ao longo do doutorado.

As minhas orientadoras Maria Fernanda Pimentel e Glória Maria Vinhas por todo apoio, suporte científico e tecnológico, disponibilidade, paciência, críticas e sugestões.

Aos Professores Célio Pasquini e Jarbas Rohwedder por me receberem no Grupo de Instrumentação e Automação em Química Analítica (GIA) do Instituto de Química da Unicamp para a realização de medidas de infravermelho, além da confecção do acessório para a realização das medidas de IR, o que tornou possível a aquisição de espectros com uma maior qualidade.

Ao Prof. José Manuel Amigo pelas discussões e sugestões quanto ao tratamento das imagens dos filmes.

As fábricas M&G e FROMPET pela doação das fibras e filmes de PET respectivamente.

A Engenheira de Processos Livia Maciel da fábrica M&G pela atenção e disponibilidade.

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

A Livia Brito pela amizade e disponibilidade ao longo do doutorado.

Aos meus amigos do Laboratório de Combustíveis (LAC) pelo companheirismo e pela amizade, em especial a Iury, Ana Carolina, Michelle e Allan. Ao setor comercial e da qualidade do LAC, em especial a Paula, Polyana, Giseli, Cláudio, Kaline e Fabrícia pela atenção e disponibilidade.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização (LMPC) da Universidade Federal de Pernambuco.

Aos meus amigos do Departamento de Engenharia Química, em especial a Léa, Josemar e Germana.

“O êxito da vida não se mede pelo caminho que você conquistou, mas sim pelas dificuldades que superou no caminho. ” (Abraham Lincoln)

RESUMO

Neste trabalho foram construídos modelos empíricos multivariados utilizando a espectroscopia e imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo (NIR), visando determinar e mapear, respectivamente, o teor de dietilenoglicol (DEG), grupos carboxílicos terminais (GCT) e índice de viscosidade (IV) em amostras de fibras de poli(tereftalato de etileno)-PET. Cento e cinquenta e duas amostras de fibras foram fornecidas pela empresa M&G (Cabo de Santo Agostinho-PE). Devido à dificuldade de obtenção de espectros representativos das fibras, foi empregado um acessório de amostragem, desenvolvido para este trabalho, e utilizados os espectros obtidos em dois equipamentos: Spectrum 400 (marca Perkin Elmer) e Diamond20 (marca AIT). Também foram adquiridas imagens hiperespectrais na região do NIR utilizando-se uma câmara SisuCHEMA SWIR (marca Specim Spectral Imaging Ltd.). Para ampliar as faixas de variações dos parâmetros estudados foram utilizadas a radiação gama nas doses de 25, 60, 120 e 200 kGy. Foram construídos e avaliados modelos por Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) empregando diferentes técnicas de pré-processamentos: variação normal padrão combinada com suavização Savitzky-Golay ou derivada Savitzky-Golay, nas janelas de 15, 17 e 19 pontos (modo clássico) e 5, 7 e 9 pontos (modo por imagem). O algoritmo Jack-Knife foi empregado para seleção das variáveis significativas. Para escolha do número de fatores (PLS) 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 foi avaliada de acordo com os erros de previsão (RMSEP) para o conjunto de validação externa. Os modelos construídos apresentaram resultados satisfatórios para o DEG e GCT, com valores do RMSEP equivalentes à estimativa da repetitividade do método de referência (cromatografia e titulação, respectivamente). Com os modelos construídos com os espectros médios das imagens foi possível obter os mapas de distribuição dos teores de DEG e GCT na fibra. Para o IV, os resultados não foram satisfatórios, pois os valores dos RMSEP's foram maiores que a repetitividade do método de referência (3,88 UA). Ainda nesta tese, foi avaliada a possibilidade de prever regiões mais sujeitas ao *Environmental stress cracking* (ESC) em filmes de PET reciclado, utilizando imagens hiperespectrais na região do NIR e Análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA). Duas amostras foram utilizadas. Modelos satisfatórios só foram obtidos quando construídos com uma das amostras testadas. Esses resultados embora preliminares, abrem uma nova linha de pesquisa tratando da avaliação e compreensão do fenômeno de ESC empregando imagens hiperespectrais no NIR.

Palavras-chave: Poli(tereftalato de etileno). Espectroscopia NIR. Espectroscopia por imagem NIR.

ABSTRACT

In this work multivariate empirical models using near infrared spectroscopy (NIR) spectroscopy and hyperspectral images were employed to determine and map, respectively, diethylene glycol content (DEG), terminal carboxyl groups content (GCT) and viscosity index (IV) in fiber samples of polyethylene (ethylene terephthalate) -PET. One hundred and fifty two samples were provided by the company M&G (Cabo de Santo Agostinho-PE). Because of the difficulty in obtaining representative spectra of the fibers, we used a sampling accessory, designed for this work, and employed spectra obtained using two instruments: Spectrum 400 (Perkin Elmer) and Diamond20 (AIT). We also acquired hyperspectral imaging in the NIR region with a SisuCHEMA SWIR (Specim Spectral Imaging Ltd.). To expand the variation range of the parameters, the samples were irradiated with gamma radiation at doses of 25, 60, 120 and 200 kGy. Partial Least Squares (PLS) models were built and validated using different pre-processing techniques: standard normal variation combined with Savitzky-Golay smoothing or derived Savitzky-Golay, in the windows of 15, 17 and 19 points (classic mode) and 5, 7 and 9 points (mode imaging). The Jack-Knife algorithm was used for the selection of significant variables. To choose the number of factors (PLS), full cross-validation was employed. The selection of calibration and external validation set was carried out using the SPXY algorithm (Sample set Partitioning based on joint x - y distances). The predictive ability of the PLS model was evaluated in accordance with the prediction error (RMSEP) for the external validation set. The models developed showed satisfactory results for the DEG and GCT, with RMSEP values equivalent to the repeatability of the reference method (chromatography and titration, respectively). With the models built using the average spectra of the images, it was possible to obtain distribution maps of the DEG and GCT levels in the fibers. For IV, the results were not satisfactory because the RMSEP values were higher than the repeatability of the reference method (3.88 UA). An evaluation of the possibility of providing more prone regions to Environmental stress cracking (ESC) in recycled PET films using hyperspectral imaging in the NIR region and Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA) was also carried out in this work. Two samples were employed. Satisfactory models were obtained for with only one of the test samples. These results, although preliminary, open a new line of research dealing with the evaluation and understanding of ESC phenomenon using hyperspectral imaging in the NIR.

Keywords: Poly (ethylene terephthalate). NIR spectroscopy. NIR spectroscopy imaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura química do PET.....	21
Figura 2.2 – Obtenção do tereftalato de bis(2-hidroxietileno) através das rotas: esterificação direta e transesterificação.....	22
Figura 2.3 – Obtenção do PET.....	23
Figura 2.4 – Ilustração da reflectância difusa.....	30
Figura 2.5 - (a) Desdobramento do hipercubo e (b) Redobramento do hipercubo.....	34
Figura 2.6 - Demonstração que cada pixel possui um espectro completo.....	35
Figura 3.1 – (a) Equipamento Spectrum 400 (marca Perkin Elmer); (b) Janela do acessório de reflectância difusa do acessório de reflectância difusa; (c) Equipamento Diamond20 (marca AIT); e (d) Janela do acessório de reflectância difusa do Equipamento Diamond20.....	47
Figura 3.2 – Acessório de amostragem utilizado nas medidas de infravermelho.....	48
Figura 3.3 – (a) Equipamento de imagem SisuCHEMA SWIR (marca Specim Spectral Imaging Ltd.); e (b) Ilustração de fibras aglomeradas (amostra) no suporte de teflon.....	49
Figura 4.1 – (a) Espectro NIR obtido pelo equipamento Spectrum 400; (b) Espectro obtido pelo equipamento Diamond20; e (c) Espectro médio de uma imagem obtida pela câmara de imagem SisuCHEMA SWIR.....	57
Figura 4.2 – Teores de dietilenoglicol para a primeira remessa, após irradiações e segunda remessa das amostras de fibras de PET.....	61
Figura 4.3 – Teores dos grupos carboxílicos terminais para a primeira remessa, após irradiações e segunda remessa das amostras de fibras de PET...	62
Figura 4.4 – Resultados do índice de viscosidade para a primeira remessa, após irradiações e segunda remessa das amostras de fibras de PET.....	63
Figura 4.5 - Espectros de todas as amostras obtidos pelo equipamento Spectrum 400 sem e após pré-processamento (SNV e derivação).....	66
Figura 4.6 - Espectro NIR do PET obtido através do equipamento Spectrum 400 para a determinação do teor de dietilenoglicol com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.....	66

Figura 4.7 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para o teor de dietilenoglicol para as amostras de calibração e de validação externa, para espectros obtidos pelo equipamento Spectrum 400.....	67
Figura 4.8 - Espectros de todas as amostras obtidos pelo equipamento Diamond20 sem e após pré-processamento (SNV e derivação).....	68
Figura 4.9 - Espectro NIR do PET obtido através do equipamento Diamond 20 para a determinação do teor de dietilenoglicol com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.....	69
Figura 4.10 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para o teor de dietilenoglicol para as amostras de calibração e de validação externa, para espectros obtidos pelo equipamento Diamond20.....	69
Figura 4.11 – Espectros de todas as amostras obtidos pelo equipamento SisuCHEMA SWIR sem e após pré-processamento (SNV e derivação)	71
Figura 4.12 - Espectro NIR do PET obtido através da câmara SisuCHEMA SWIR para a determinação do teor de dietilenoglicol com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.....	71
Figura 4.13 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para o teor de dietilenoglicol para as amostras de calibração e de validação externa, para espectros obtidos pela câmara SisuCHEMA SWIR.....	72
Figura 4.14 - Espectro NIR do PET obtido através do equipamento Spectrum 400 para a determinação dos grupos carboxílicos terminais com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.....	75
Figura 4.15 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para os grupos carboxílicos terminais para as amostras de calibração e de validação externa, para espectros obtidos pelo equipamento Spectrum 400.....	75
Figura 4.16 - Espectros de todas as amostras obtidos pelo equipamento Diamond20 sem e após pré-processamento (SNV e derivação).....	77
Figura 4.17 - Espectro NIR do PET obtido através do equipamento Diamond20 para a determinação dos grupos carboxílicos terminais com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.....	77

Figura 4.18 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para os grupos carboxílicos terminais para as amostras de calibração e de validação externa, para espectros obtidos pelo equipamento Diamond20...	78
Figura 4.19 - Espectros de todas as amostras obtidos pelo equipamento SisuCHEMA SWIR sem e após pré-processamento (SNV e derivação).....	79
Figura 4.20 - Espectro NIR do PET obtido através do equipamento SisuCHEMA SWIR para a determinação dos grupos carboxílicos terminais com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.....	80
Figura 4.21 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para a determinação dos grupos carboxílicos terminais para as amostras de calibração e de validação externa, para espectros obtidos pelo equipamento SisuCHEMA SWIR.....	80
Figura 4.22 - Espectros de todas as amostras obtidos pelo equipamento Spectrum 400 sem e após pré-processamento (SNV e derivação).....	83
Figura 4.23 - Espectro NIR do PET obtido através do equipamento Spectrum 400 para a determinação do índice de viscosidade com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.....	83
Figura 4.24 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para a determinação dos índices de viscosidade para as amostras de calibração e de validação externa, para espectros obtidos pelo equipamento Spectrum 400.....	84
Figura 4.25 - Espectro NIR do PET obtido através do equipamento Diamond20 para a determinação dos índices de viscosidade com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.....	85
Figura 4.26 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para os índices de viscosidade para as amostras de calibração e de validação externa, para os espectros obtidos pelo equipamento Diamond20.....	86
Figura 4.27 - Espectros de todas as amostras obtidos pela câmara SisuCHEMA SWIR sem e após pré-processamento (SNV e derivação).....	87
Figura 4.28 - Espectro NIR do PET obtido através da câmara SisuCHEMA SWIR para a determinação do índice de viscosidade com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.....	88

Figura 4.29 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para os índices de viscosidade para as amostras de calibração e de validação externa, para os espectros obtidos pela câmara SisuCHEMA SWIR..	88
Figura 4.30 – (a) Desenho da fibra em cima do suporte segurada nas extremidades por pesos de metais e (b) Área da fibra selecionada pela primeira vez no ambiente MATLAB.....	90
Figura 4.31 - Mapas de distribuição da quantidade do teor de dietilenoglicol em amostras de fibras de PET.....	92
Figura 4.32 - Mapas de distribuição da quantidade dos grupos carboxílicos terminais em amostras de fibras de PET.....	94
Figura 4.33 – Espectro NIR do filme de PET reciclado obtido pela câmara SisuCHEMA SWIR.....	96
Figura 4.34 - (a) Mapas dos escores da PCA da “imagem I” antes; e (b) após ao ESC.....	99
Figura 4.35 – (a) Mapas dos escores da PCA da “imagem II” antes; e (b) após ao ESC.....	100
Figura 4.36 – Primeira região espectral da imagem I de filme de PET antes do ESC, sem e após pré-processamento (SNV e suavização).....	102
Figura 4.37 – Resultados para a imagem I para a primeira região: (a) gráfico dos valores dos pixels que foram usados na construção do modelo PLS-DA; (b) gráfico dos <i>loadings</i> do modelo PLS-DA.....	103
Figura 4.38 – Resultados para a imagem I para a primeira região: (a) Mapas dos escores da PC1 para a amostra após ESC; e (b) Mapa dos escores do PLS-DA.....	104
Figura 4.39 - (a) Segunda região espectral da imagem I de filme de PET antes do ESC, sem e após pré-processamento (SNV e suavização); e (b) Terceira região espectral da imagem I de filme de PET antes do ESC, sem e após pré-processamento (SNV e suavização).....	105
Figura 4.40 - (a) gráfico dos valores dos pixels que foram usados na construção do modelo PLS-DA para: (a) segunda região espectral da imagem I do filme de PET antes do ESC; e (b) terceira região espectral da imagem I do filme de PET antes do ESC.....	106

Figura 4.41 – Primeira e terceira região estudadas juntas da imagem I de filme de PET antes do ESC, sem e após pré-processamento (SNV e suavização).....	106
Figura 4.42 - Resultados para a imagem I para a primeira e terceira região avaliadas juntas: (a) gráfico dos valores dos pixels que foram usados na construção do modelo PLS-DA; e (b) gráfico dos <i>loadings</i> do modelo PLS-DA.....	107
Figura 4.43 – Resultados para a imagem I para a primeira e terceira região avaliadas juntas: (a) Mapas dos escores da PC1 para a amostra após ESC; (b) Mapa dos escores do PLS-DA.....	108
Figura 4.44 – Espectro completo da imagem I de filme de PET antes do ESC, sem e após pré-processamento (suavização e SNV).....	109
Figura 4.45 - Resultados para a imagem I com as três regiões: (a) gráfico dos valores dos pixels que foram usados na construção do modelo PLS-DA; e (b) gráfico dos <i>loadings</i> do modelo PLS-DA.....	110
Figura 4.46 - Resultados para a imagem I com o espectro com as três regiões: (a) Mapas dos escores da PC1 para a amostra após ESC; e (b) Mapa dos escores do PLS-DA.....	111
Figura 4.47 – (a) Primeira região espectral, (b) Segunda região espectral, e (c) terceira região espectral da imagem II de filme de PET antes do ESC, sem e após pré-processamento (SNV e suavização).....	112
Figura 4.48 – Gráficos dos valores dos pixels que foram usados na construção do modelo PLS-DA para: (a) Primeira região espectral, (b) Segunda região espectral; e (c) terceira região espectral da imagem II de filme de PET antes do ESC.....	113
Figura 4.49 – Espectro das três regiões da imagem II de filme de PET antes do ESC, sem e após pré-processamento (SNV e suavização).....	114
Figura 4.50 – Gráfico dos valores dos pixels que foram usados na construção do modelo PLS-DA para a amostra II utilizando as três regiões.....	114
Figura 4.51 - Resultados para a imagem II: (a) Mapas dos escores da PC1 para a amostra após ESC; e (b) Mapa dos escores do PLS-DA.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Bandas de combinações e sobretons do PET.....	58
Tabela 4.2 – Faixa dos teores de dietilenoglicol, grupos carboxílicos terminais e índice de viscosidade da primeira remessa, após irradiações e segunda remessa das fibras de PET fornecidas pela empresa M&G.....	60
Tabela 4.3 – Faixa do parâmetro estendida, diferença entre o maior e menor valor, repetitividade e exigência da norma.....	60
Tabela 4.4 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para previsão do teor de dietilenoglicol através de espectros obtidos pelo Spectrum 400.....	65
Tabela 4.5 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para previsão do teor de dietilenoglicol através de espectros obtidos pelo Diamond20.....	68
Tabela 4.6 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para previsão do teor de dietilenoglicol através de espectros obtidos pelo equipamento SisuCHEMA SWIR.....	70
Tabela 4.7 – Equipamentos avaliados, raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e número de fatores do PLS (n).....	73
Tabela 4.8 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para previsão dos grupos carboxílicos terminais através de espectros obtidos pelo equipamento Spectrum 400.....	74
Tabela 4.9 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para	

previsão dos grupos carboxílicos terminais através de espectros obtidos pelo equipamento Diamond20.....	76
Tabela 4.10 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para determinação dos grupos carboxílicos terminais através de espectros obtidos pelo equipamento SisuCHEMA SWIR.....	79
Tabela 4.11 – Equipamentos avaliados, raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e número de fatores do PLS (n) para os grupos carboxílicos terminais.....	81
Tabela 4.12 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para determinação do índice de viscosidade através de espectros obtidos pelo equipamento Spectrum 400.....	82
Tabela 4.13 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para determinação do índice de viscosidade através de espectros obtidos pelo equipamento Diamond20.....	85
Tabela 4.14 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para previsão do índice de viscosidade através de espectros obtidos pelo equipamento da SisuCHEMA SWIR.....	87
Tabela 4.15 – Amostras selecionadas do conjunto de validação externa e seus respectivos valores das análises do teor de dietilenoglicol.....	91
Tabela 4.16 - Amostras selecionadas do conjunto de validação externa e seus respectivos valores das análises dos grupos carboxílicos terminais.....	93
Tabela 4.17 - Bandas de combinações e sobretons do PET.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DEG	Dietilenoglicol
ESC	<i>Environmental stress cracking</i> (Fratura sob tensão ambiental)
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> (Infravermelho com Transformada de Fourier)
GCT	Grupos carboxílicos terminais
IR	Infravermelho
IV	Índice de viscosidade
NIR	<i>Near Infrared</i> (Infravermelho próximo)
PC	<i>Principal component</i> (componente principal)
PCA	<i>Principal Components Analysis</i> (Análise por Componentes Principais)
PLS	<i>Partial Least Squares</i> (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais)
PLS-DA	<i>Partial least squares Discriminant Analysis</i> (Análise Discriminante pelos Mínimos Quadrados Parciais)
RMSEP	<i>Root Mean Square Error of Prediction</i> (Raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão)
RMSECV	<i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i> (Raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada)
SPXY	<i>Sample set Partitioning based on joint x-y distances</i> (Partição do conjunto de amostras baseado nas distâncias conjuntas \mathbf{x} - \mathbf{y})

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	FUNDAMENTAÇÃO.....	21
2.1	POLI(TEREFTALATO DE ETILENO).....	21
2.1.1	Obtenção do PET.....	22
2.2	FIBRAS DE PET.....	23
2.3	PET RECICLADO.....	25
2.4	ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING.....	25
2.5	ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	29
2.5.1	Espectroscopia IR e calibração multivariada.....	31
2.6	IMAGEM HIPERESPECTRAL.....	34
2.7	ANÁLISE MULTIVARIADA DE DADOS.....	37
2.7.1	Métodos multivariados.....	39
2.7.1.1	<i>Reconhecimento de Padrões.....</i>	39
2.7.1.1.1	<i>Análise por Componentes Principais.....</i>	39
2.7.1.1.2	<i>Análise Discriminante pelos Mínimos Quadrados Parciais.....</i>	39
2.7.1.2	<i>Calibração multivariada.....</i>	40
2.7.1.2.1	<i>Regressão por Mínimos Quadrados Parciais.....</i>	40
2.7.2	Deteção de amostras anômalas (outliers).....	41
2.7.3	Seleção de variáveis por Jack-Knife.....	42
2.7.4	Seleção do conjunto de amostras.....	42
2.7.5	Escolha do número de variáveis.....	43
2.7.6	Parâmetros de avaliação de desempenho do modelo.....	44
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE FIBRAS DE PET.....	46
3.2	OBTENÇÃO DOS ESPECTROS POR REFLECTÂNCIA DIFUSA.....	46
3.3	AQUISIÇÃO DE IMAGENS.....	48
3.4	ANÁLISES DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DAS FIBRAS DE PET.....	49
3.4.1	Determinação do teor de dietilenoglicol.....	50
3.4.2	Determinação dos grupos carboxílicos terminais.....	50
3.4.3	Determinação do índice de viscosidade.....	50

3.5	EXPOSIÇÃO DE FIBRAS PET À RADIAÇÃO GAMA.....	50
3.6	TRATAMENTO DOS DADOS.....	51
3.6.1	Detecção de outliers.....	51
3.6.2	Pré-processamento de dados.....	51
3.6.3	Construção dos modelos de calibração e de validação externa.....	51
3.7	COMPARAÇÃO DOS MODELOS ATRAVÉS DO TESTE F.....	52
3.8	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE FILMES RECICLADOS.....	53
3.9	ENSAIOS DE STRESS CRACKING EM FILMES DE PET.....	53
3.10	AQUISIÇÃO DE IMAGENS.....	54
3.11	TRATAMENTO DOS DADOS.....	54
3.11.1	Detecção de comprimentos de onda anômalos.....	54
3.11.2	Pré-processamento de dados.....	54
3.11.3	Construção dos modelos PLS-DA.....	54
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1	ESPECTROS NIR DA FIBRA DE PET.....	56
4.2	ANÁLISES DE CONTROLE DE QUALIDADE DAS FIBRAS DE PET.....	59
4.3	DETECÇÃO DE AMOSTRAS ANÔMALAS (<i>OUTLIERS</i>).....	63
4.4	CONSTRUÇÃO DOS MODELOS PLS.....	65
4.4.1	Determinação do teor de dietilenoglicol.....	65
4.4.1.1	<i>Modelos com espectros NIR obtidos pelo equipamento Spectrum 400.....</i>	65
4.4.1.2	<i>Modelos com espectros NIR obtidos pelo equipamento Diamond20.</i>	67
4.4.1.3	<i>Modelos com espectros NIR obtidos pela câmara de imagem SisuCHEMA SWIR.....</i>	70
4.4.1.4	<i>Comparação dos melhores modelos para os equipamentos avaliados em relação ao DEG.....</i>	72
4.4.2	Determinação dos grupos carboxílicos terminais.....	74
4.4.2.1	<i>Modelos com espectros NIR obtidos pelo equipamento Spectrum 400.....</i>	74
4.4.2.2	<i>Modelos com espectros NIR obtidos pelo equipamento Diamond20.</i>	76
4.4.2.3	<i>Modelos com espectros NIR obtidos pela câmara de imagem SisuCHEMA SWIR.....</i>	78

4.4.2.4	<i>Comparação dos melhores modelos para os equipamentos avaliados em relação ao GCT.....</i>	81
4.4.3	Determinação do índice de viscosidade.....	82
4.4.3.1	<i>Modelos com espectros NIR obtidos pelo equipamento Spectrum 400.....</i>	82
4.4.3.2	<i>Modelos com espectros NIR obtidos pelo equipamento Diamond20..</i>	84
4.4.3.3	<i>Modelos com espectros NIR obtidos pela câmara de imagem SisuCHEMA SWIR.....</i>	86
4.5	MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO DOS PARÂMETROS DEG E GCT.	90
4.5.1	Mapas de distribuição dos teores de dietilenoglicol.....	91
4.5.2	Mapas de distribuição para os grupos carboxílicos terminais.....	93
4.6	ESPECTRO NIR DE IMAGEM DO FILME DE PET RECICLADO.....	96
4.7	ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....	98
4.7.1	Amostra I.....	99
4.7.2	Amostra II.....	100
4.8	ANÁLISE DISCRIMINANTE PELOS MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS-DA).....	101
4.8.1	Amostra I.....	101
4.8.1.1	<i>Primeira região do espectro.....</i>	102
4.8.1.2	<i>Segunda e terceira região do espectro avaliadas de forma isolada...</i>	104
4.8.1.3	<i>Primeira e terceira região avaliadas juntas.....</i>	106
4.8.1.4	<i>Três regiões do espectro.....</i>	108
4.8.2	Amostra II.....	111
4.8.2.1	<i>Primeira, segunda e terceira região do espectro isoladas.....</i>	111
4.8.2.2	<i>Três regiões do espectro juntas.....</i>	113
4.9	PREVISÃO DO ESC COM O MODELO PLS-DA DA AMOSTRA I.....	115
5	CONCLUSÕES.....	116
	REFERÊNCIAS.....	118
	APÊNDICE A.....	134

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Pela sua versatilidade em diversas aplicações, o polímero poli(tereftalato de etileno)-PET apresenta-se como um dos mais produzidos e utilizados em todo o mundo (TANG *et al.*, 2010). Devido a esse alto consumo do PET seria muito útil o desenvolvimento de técnicas que sejam rápidas, limpas e eficazes para auxiliar o setor industrial em atender as especificações que cada aplicação desse polímero requer em suas etapas do processo de fabricação ou para avaliação do produto final.

Uma estratégia que poderia ser utilizada no setor industrial para determinar parâmetros importantes no processo de fabricação ou no controle de qualidade do produto é a espectroscopia no infravermelho próximo (*Near infrared* - NIR) aliada a calibração multivariada (MOTA *et al.*, 2015; DA SILVA *et al.*, 2015; RAMBO *et al.*, 2015). Essa técnica permite determinar o valor de uma propriedade de interesse de forma rápida, limpa e eficaz. Isso é possível através de modelos empíricos multivariados que são desenvolvidos empregando uma matriz que contenha os dados espectrais das amostras em estudo e um vetor dos valores da propriedade do polímero que se deseja determinar. Após a validação, as propriedades podem ser monitoradas e avaliadas em função de seus espectros.

Outra técnica bastante inovadora e vantajosa é a espectroscopia NIR por imagem, pois fornece simultaneamente informação espacial e espectral a uma dada amostra ao mesmo tempo (ULRICI *et al.*, 2013; LEIVA-VALENZUELA *et al.*, 2014; PIQUERAS *et al.*, 2014; SERRANTI *et al.*, 2011).

O presente trabalho foi dividido em duas partes. Na primeira parte foram utilizadas fibras de PET fornecidas pela M&G (Cabo de Santo Agostinho-PE) e na segunda parte filmes de PET reciclado fornecidos pela empresa FROMPET.

As fibras têxteis de PET foram escolhidas para este estudo por possuírem diversas aplicações, que vão desde a confecção de tecidos a artigos hospitalares, podendo ser considerados como fortes substitutos das fibras de origem natural. Os filmes de PET reciclado foram escolhidos pelo fato do Brasil ser um dos maiores recicladores deste polímero, segundo o site da Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET). Sendo assim importante o desenvolvimento de estratégias que possam melhorar os controles de qualidade já existentes no setor industrial, fornecendo dados com confiabilidade, rapidez e que possam gerar informações relevantes para otimização e compreensão do processo de fabricação, bem como da sua utilização final.

A primeira parte desse trabalho tem como objetivo a determinação dos parâmetros teor de dietilenoglicol, grupos carboxílicos terminais e índice de viscosidade em amostras de fibras de PET a partir da espectroscopia NIR aliada a regressão por mínimos quadrados parciais, visando a obtenção de metodologia analítica alternativa aos métodos convencionais, que seja mais rápida, limpa e eficaz. Além disso serão construídos mapas de distribuição destes parâmetros através das imagens NIR, visando a visualização de suas distribuições espaciais e consequentemente das suas áreas de maior concentração.

A segunda parte desse trabalho visa a previsão de áreas que seriam favoráveis ao *Environmental stress cracking* (ESC) em filmes de PET reciclado utilizando espectroscopia NIR de imagem e análise discriminante por mínimos quadrados parciais. O estudo do ESC é importante no setor industrial de polímeros, pois falhas em polímeros podem acarretar em implicações de origem econômica e industrial, uma vez que o material polimérico fabricado deve suportar toda a sua vida útil pelo qual foi projetado antes da ocorrência de uma falha (AL-SAIDI *et al.*, 2003).

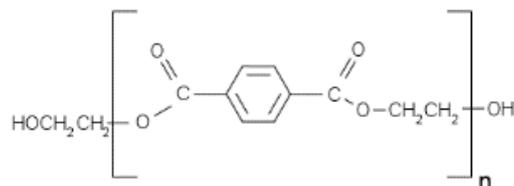
Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO

2.1 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

O poli (tereftalato de etileno) – PET é um poliéster termoplástico sintético, de cadeia heterogênea, aromática, com um grupo éster constituinte (R-CO-O-R') e que apresenta como características: excelentes propriedades mecânicas e combinação de rigidez e tenacidade; alta resistência ao calor; estabilidade química e dimensional; capacidade de isolamento elétrico; possibilidade de estar nos estados amorfo, cristalino e orientado, e altamente cristalino; capacidade de fiação; baixa permeabilidade a gases e solventes; alta temperatura de transição vítrea; e a versatilidade (INUWA *et al.*, 2014; AOYAMA *et al.*, 2014; WEI *et al.*, 2014; PIRZADEH *et al.*, 2007; WIEBECK E HARADA, 2005; DUARTE *et al.*, 2004). Algumas características do PET podem ser explicadas a partir da sua estrutura química (Figura 2.1). Sendo sua flexibilidade atribuída, em temperatura ambiente, a sequência alifática e ao oxigênio na cadeia principal (WIEBECK e HARADA, 2005). Já a sua rigidez pode ser atribuída a presença do grupo benzênico (WIEBECK e HARADA, 2005).

Figura 2.1 – Estrutura química do PET.



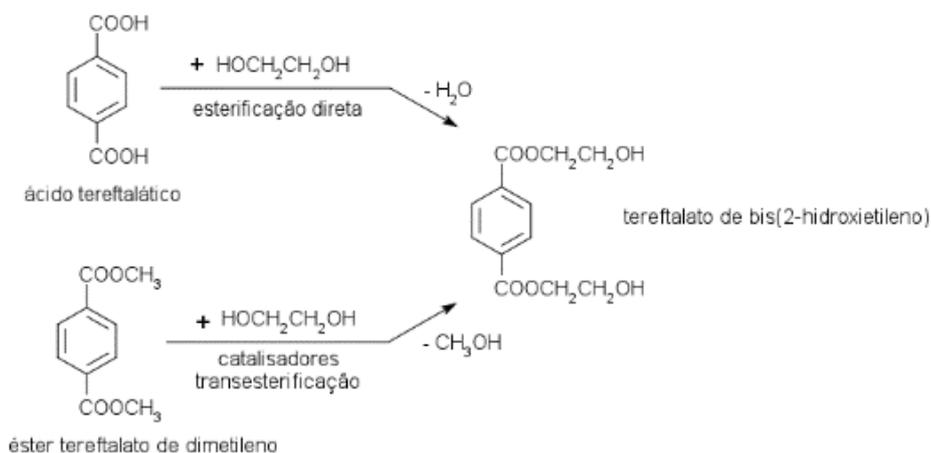
Fonte: adaptada de Pang *et al.*, 2006

2.1.1 Obtenção do PET

O PET pode ter várias aplicações e essas são definidas de acordo com o seu processo produtivo (DUARTE *et al.*, 2004; ROMÃO *et al.*, 2009). Sua produção pode ocorrer a partir de duas ou três etapas, que são, de forma sequencial: pré-polimerização, policondensação e polimerização (ROMÃO *et al.*, 2009). Além dessas reações principais, durante a reação de polimerização do PET também podem ocorrer algumas reações secundárias, como: degradação térmica, a hidrólise, a ciclização, e a formação de dietilenoglicol (PANG *et al.*, 2006).

Na etapa de pré-polimerização é produzido o tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno)-BHET (PANG *et al.*, 2006). Para a obtenção deste produto, existem duas rotas: esterificação direta ou transesterificação. Na esterificação direta, o BHET será obtido através da reação do ácido tereftálico (TPA) com etileno glicol (EG) (IMRAN *et al.*, 2010). Enquanto que na etapa de transesterificação, o BHET é obtido através da reação do éster tereftalato de dimetileno (DMT) com EG, com participação de catalisadores neste segundo tipo de rota (KIM *et al.*, 2012). A etapa de pré-polimerização é ilustrada na Figura 2.2.

Figura 2.2—Obtenção do tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno) através das rotas: esterificação direta e transesterificação.



Fonte: Pang *et al.*, 2006

Na etapa de policondensação, o BHET produzido é aquecido em alta temperatura (260-290) °C, reage com EG na presença de catalisadores, formando o PET (Figura 2.3) (SHIN *et al.*, 1999).

dos grupos carboxílicos terminais (Pohl, 1954; Norma ASTM-D7409); e utilizando um viscosímetro para determinação da viscosidade (MANCINI et al., 2004; SPINACÉ *et al.*, 2006).

O dietilenoglicol (DEG) é proveniente da reação paralela que ocorre durante a obtenção do BHET a partir da rota esterificação, que resulta na agregação do DEG em pequenas concentrações e em princípio de forma aleatória na cadeia do PET (MACDONALD, 2002; ROMÃO *et al.*, 2009). Uma das possibilidades que levam a formação do DEG pode ser atribuída a reação de desidratação das cadeias que contém os grupos terminais éster 2-hidroxietila, e que acarretam a formação de uma nova ligação éter (ROMÃO *et al.*, 2009).

O dietilenoglicol, mesmo em quantidades pequenas, exerce influência nas propriedades das fibras de PET, sendo isso verificado através da diminuição na cristalinidade do polímero, o que provoca diminuição do seu ponto de fusão; menor resistência ao calor; diminuição da estabilidade térmica oxidativa; diminuição da estabilidade a radiação UV; e influência no tingimento do polímero (SHIN *et al.*, 1999; CHOI e KHAN, 1988).

As análises dos grupos carboxílicos terminais e índice de viscosidade são necessárias para o controle do produto, devido as reações de degradação que podem ocorrer durante o processamento do polímero. A presença dos grupos carboxílicos terminais afeta a estabilidade térmica do PET, enquanto que o índice de viscosidade exerce influência no processamento e nas propriedades mecânicas finais do polímero (ROMÃO *et al.*, 2009). Por essas razões, os valores obtidos destas análises permitem avaliar o andamento da produção de fibras de PET.

Segundo De Paoli (2008), as reações de degradação que ocorrem no PET podem ser atribuídas a alguns fatores, como por exemplo aos resíduos dos catalisadores que atuam como iniciadores do processo de degradação, além das ligações do tipo éster ou amida que podem ser rompidas por hidrólise regenerando o ácido carboxílico e o álcool ou a amina. Ainda segundo o mesmo autor, além da hidrólise, o PET também pode sofrer cisão homolítica das ligações C-H, C-C ou C-O, por efeito de termólise, fotólise, radiólise ou cisalhamento mecânico.

2.3 PET RECICLADO

Os polímeros são produzidos em grandes escalas, devido a sua versatilidade que proporcionam sua aplicação em diversas áreas, mas isso gera uma considerável quantidade de resíduos sólidos em todo o mundo, além disso por serem materiais originários principalmente de petróleo, eles apresentam alta temperatura de decomposição, alta resistência à radiação ultravioleta e na maioria dos casos não são biodegradáveis, podendo assim permanecer na terra e no mar por muitos anos, causando poluição ambiental (GURU *et al.*, 2014).

Neste cenário, encontra-se o PET que é um dos plásticos mais produzidos no mundo e por não ser biodegradável acabou tornando-se um problema ambiental gerando a necessidade de seu reaproveitamento (MOGHADDAM *et al.*, 2014).

No Brasil, segundo o panorama disponível no site da Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET^a), o consumo de PET pode chegar em 2016 a 840 Ktons. Apesar desta grande demanda no uso do PET, ainda segundo a ABIPET, o Brasil é um dos maiores recicladores do mundo, e em 2011, reciclou 57,1 % de PET, um volume correspondente a 294 Ktons.

O PET reciclado, após reprocessamento, pode retornar novamente ao mercado em diversas utilizações, seja roupas, utilidades domésticas, embalagens de produtos de limpeza, embalagem para alimentos, construção civil, indústria de automóveis e caminhões, material esportivo e na fabricação de celulares (ABIPET^b).

Contudo, assim como os polímeros virgens, os reciclados também estão susceptíveis ao contato com agentes químicos em certas aplicações, e esses podem desencadear o fenômeno do *Environmental stress cracking* (Fatura sob tensão ambiental), podendo assim comprometer a aplicabilidade do polímero, devendo ser necessário então, um estudo para um melhor conhecimento do comportamento do polímero diante da exposição a agentes químicos.

2.4 ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING

Segundo De Paoli (2008), o *Environmental stress cracking* (ESC) é “um processo de degradação que associa dois efeitos: tensão mecânica e contato com um fluido”. Sua ocorrência pode ser atribuída a vários aspectos como: compatibilidade química entre o agente químico e o polímero, taxa de difusão líquida, comportamento

viscoelástico do polímero, e formação e crescimento de fissuras em várias partes do polímero (ARNOLD, 1995).

O ESC pode ser identificado no polímero a partir de algumas características típicas como: fraturas frágeis, múltiplas rachaduras, morfologia suave, vestígios de fissuras, fibras esticadas e bandas alternadas (JANSEN, 2004).

De uma forma geral, o processo do ESC passa pelas seguintes fases: absorção do agente químico no polímero, plastificação, início das fissuras, crescimento das fissuras e por último a fratura (JANSEN, 2004; TURNBULL *et al.*, 2000).

Segundo Jansen (2006) de uma forma mais detalhada o processo de formação do ESC apresenta a seguinte sequência:

- 1) Presença de um campo de tensões localizado logo à frente de uma fissura, ranhura ou defeito;
- 2) Absorção do fluido nesse campo de tensões, ocorrendo em seguida a plastificação do material neste mesmo local;
- 3) Crescimento de fissuras dentro desse campo de tensões;
- 4) Aglomeração das fissuras e inicialização de rachaduras que estendem-se para além do campo de tensões original. Um novo campo de estresse é criado e é plastificado;
- 5) Iniciação de novas fissuras e crescimento dentro do novo campo de tensões plastificado;
- 6) O *cracking* continua de forma progressiva.

Um detalhe importante no estudo do ESC é que o agente químico não ataca quimicamente o polímero, o que realmente acontece é a adsorção preferencial do agente químico nos sítios do polímero que encontram-se sob alta tensão dilatacional, tendo como exemplos destes sítios: regiões do polímero com tensão residual resultante do processamento, fissuras ou a extremidade de uma fratura (DE PAOLI, 2008). Então pode-se afirmar que a presença do agente químico simplesmente acelera o ESC, mas não reage quimicamente com o polímero (SHAH, 2007).

Os plásticos mais suscetíveis a ESC são, em geral, aqueles com menor peso molecular, menor cristalinidade e estrutura amorfa, em contraste os mais resistentes ao ESC são os plásticos semicristalinos de alto peso molecular (SHAH, 2007).

Uma das principais falhas que ocorrem em materiais poliméricos é devido a diminuição das propriedades mecânicas provenientes da exposição a ambientes adversos (ROBESON, 2013). Essas falhas têm implicações econômicas e industriais, pois o material polimérico fabricado deve suportar toda a sua vida útil pelo qual foi projetado antes da ocorrência de uma falha (AL-SAIDI *et al.*, 2003). Por esse motivo, o estudo do ESC é importante na indústria, uma vez que ele é necessário na avaliação do polímero para poder decidir a tensão adequada que pode ser exercida em uma amostra, e assim poder destiná-lo a uma aplicação apropriada (ROBESON, 2013; WANG *et al.*, 2003). Além disso, um polímero que passou por um estudo do ESC provavelmente será mais confiável e durável (ANDENA *et al.*, 2013).

Na literatura até o momento não constam trabalhos que envolvam o estudo do ESC através da imagem hiperespectral aliada a análise multivariada de dados. O ESC vem sendo avaliado a partir de testes que envolvam tensão mecânica em presença de um agente químico, como mostrado nos trabalhos a seguir, mas até o momento não existem trabalhos que envolvam o estudo do ESC com imagem hiperespectral.

Moskala (1998) estudou os efeitos das concentrações das soluções de hidróxido de sódio (0,2 %, 1,0% e 3,0%) e do peso molecular do PET em relação ao crescimento de trincas no PET. Foi observado que as trincas aumentaram com o aumento da intensidade da tensão e da concentração de hidróxido de sódio, e o peso molecular da resina teve apenas um ligeiro efeito sobre a taxa de crescimento de trinca.

Freure *et al.* (1999) estudaram o ESC através da interação do PET e os solventes (água, isopropanol e nitroetano). Foi observado um aumento na cristalinidade do PET quando ele é exposto aos solventes nitroetano e isopropanol, possivelmente devido a diminuição da sua temperatura de transição vítrea, e em contrapartida quando é exposto a água ocorre à diminuição da cristalinidade, devido a hidrólise na superfície do polímero. Já para o solvente isopropanol foi observado aumento de cristalinidade do polímero, devido à adsorção do solvente, mas acompanhada por transesterificação.

Zhou (2005) estudou o ESC a partir de soluções aquosas de hidróxido de sódio (0,1 %) no PET, com vários graus de cristalinidade, e verificou mudanças de comportamento do ESC e em relação a cristalinidade. Foi observado um aumento da cristalinidade com a diminuição linear da tensão crítica.

Sanches *et al.* (2008) investigaram o ESC no PET a partir do contato com soluções aquosas 25% (v/v) de amina (n-butilamina e dibutilamina), levando em consideração os fatores: temperatura, volume molar do agente do ESC e o peso molecular

e grau de cristalinidade do PET. Foi verificado que o aumento do volume molar do agente do ESC, do peso molecular e do grau de cristalinidade do PET favoreciam um aumento a resistência ao ESC. Já o aumento da temperatura favoreceu também ao ESC, exceto para as amostras cristalinas que foram expostas em n-butilamina, estas ficaram mais resistentes ao ESC quando submetidas ao aumento da temperatura, isso pode ser atribuído a cristalização induzida da fase amorfa restante pelo efeito de plastificação causada pela n-butilamina.

Morrison *et al.* (2008) estudaram o ESC em garrafas de PET destinadas a bebidas quando armazenadas em poças rasas de soluções aquosas de bicarbonato de sódio 168 ppm. Foi observado que as soluções de bicarbonato de sódio, quando passavam para uma fase mais concentrada devido a evaporação, mostravam-se mais favoráveis ao ESC, em ambiente com umidade elevada.

Teófilo *et al.* (2009) estudaram o efeito do tamanho da molécula para diferentes álcoois (metanol, etanol, propanol e butanol) e de soluções de hidróxido de sódio em várias concentrações (0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 M) nas propriedades mecânicas e na aparência superficial do PET. Através dos resultados, foi observado que os álcoois testados provocaram uma deterioração na aparência superficial das amostras. No entanto não foi observado grandes consequências nas propriedades mecânicas e também foi verificado que houve predominância do efeito de compatibilidade química polímero-fluido sobre o efeito de tamanho molar dos álcoois na quantidade de fissuras e microfissuras formadas. Já para as soluções de hidróxido de sódio, todas se mostraram agentes agressivos de ESC para o PET por ocasionarem a diminuição de forma drástica em suas propriedades mecânicas. Das concentrações testadas, a de 3 mol M foi a mais agressiva para a aparência superficial do polímero, ocasionando fissuramentos intensos em todos os testes realizados.

Muller *et al.* (2009) estudaram o motivo de contaminação em garrafas de refrigerante lacradas quando em contato com solventes orgânicos (tolueno, xileno, ciclohexano, metilciclohexano e aguarrás). Os resultados mostraram uma contaminação dos refrigerantes pelos solventes devido ao fenômeno ESC, que ocorreu devido à pressão interna de gaseificação e a ação do agente químico.

Morrison *et al.* (2010) investigaram o efeito da dureza da água em relação ao ESC em garrafas PET cheias de refrigerante. As soluções testadas foram: NaHCO_3 168 ppm (bicarbonato de sódio) em água deionizada; 168 ppm de NaHCO_3 em água deionizada; 168 ppm de NaHCO_3 + 220 ppm de CaCl_2 (cloreto de cálcio) em água

deionizada; 168 ppm de NaHCO_3 + 136 ppm de ZnCl_2 (cloreto de zinco) em água deionizada; água mole obtida da torneira da cidade de Eagan, do estado americano de Minnesota; 9,6% de água mole fornecida da torneira da cidade de Eagan + 90,4% de água deionizada; água da torneira obtida da cidade de Eagan; água mole obtida da torneira da cidade de Cincinnati do estado americano de Ohio; água da torneira obtida da cidade de Cincinnati e água quente. Foi observado através deste trabalho que não existe nenhuma correlação significativa do ESC e a alcalinidade da água.

2.5 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

A espectroscopia no infravermelho próximo (*near infrared* - NIR) vem sendo utilizada com sucesso tanto na aquisição de informações qualitativas como também quantitativas em vários tipos de materiais (LÓPEZ *et al.*, 2013; PASQUINI, 2003).

Segundo Canevarolo Jr., 2007, as absorções que ocorrem no NIR são devido às transições vibracionais que ocorrem entre os níveis de energia fundamental e os níveis de energia de ordem superior, como também podem ser atribuídas à e/ou combinação de uma transição fundamental com outras harmônicas.

A faixa da região do infravermelho próximo é de 750 a 2500 nm (13300 a 4000 cm^{-1}) e é caracterizada pela presença de sobretons ou bandas de combinações de vibrações fundamentais (HOLLER *et al.*, 2009; PASQUINI, 2003). Os sobretons ocorrem principalmente entre 780 a 1820 nm (12800 a 5500 cm^{-1}) e as bandas de combinação entre 5500 a 4000 cm^{-1} (1820 a 2500 nm) (LIMA *et al.*, 2009). Tem-se como principais ligações envolvidas no NIR, as que são referentes às transições vibracionais dos grupos: C-H, N-H, O-H e S-H (SOUZA *et al.*, 2013).

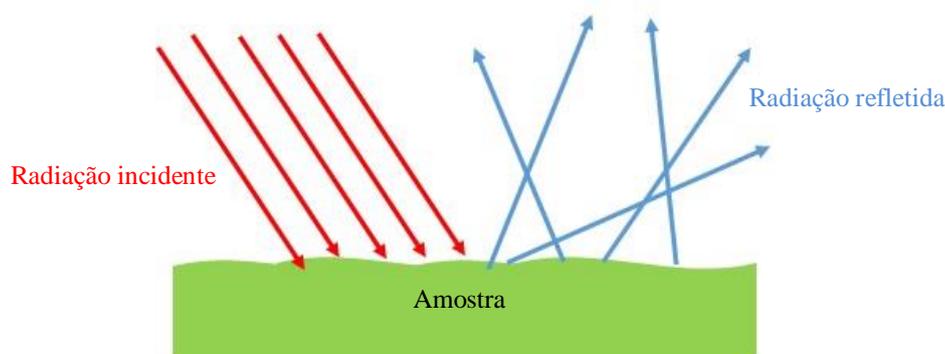
A espectroscopia do infravermelho próximo apresenta vantagens que a torna atraente quando comparado aos demais métodos analíticos, dentre elas podemos citar: rapidez, natureza não-destrutiva, praticamente sem exigências de preparação de amostras e captação simultânea de informações químicas e físicas (SARRAGUÇA *et al.*, 2014).

Em relação à forma de aquisição dos espectros NIR, eles podem ser medidos das seguintes maneiras: transmitância, reflectância difusa, transflectância e interatância (PASQUINI, 2003). Neste trabalho, foi utilizado a reflectância difusa que vem sendo aplicada com sucesso na literatura em várias áreas para aquisição de espectros de sólidos.

Na reflectância difusa, o feixe de radiação infravermelha incide na superfície da amostra, em geral áspera e irregular, e é refletido de forma difusa, ou seja em vários

ângulos (Figura 2.4). Destacando-se que neste tipo de medida, as informações analisadas são as contidas na radiação refletida pela amostra, ou seja neste tipo de medida a luz refletida traz as informações espectrais, após sua incidência, penetração e reflexão na amostra (SOUZA e FERRÃO, 2006; BENÍTEZ *et al.*, 1996). Esta técnica é bem aplicável, uma vez que a maioria dos materiais apresentam interfaces irregulares, contudo este tipo de medida é sensível ao tamanho de partícula, a forma e a distribuição das amostras, devendo estes parâmetros serem bem analisados, pois interferem na qualidade dos espectros (PASIKATAN *et al.*, 2001). Enfatiza-se também que esta técnica pode ser aplicada em amostras não transparentes, pós, superfícies rugosas e revestimentos (THEOPHANIDES, 2012).

Figura 2.4 – Ilustração da reflectância difusa.



Fonte: adaptada de Theophile, 2012.

A técnica de reflectância difusa é representada pelo modelo de Kubelka-Munk (ARRIZABALAGA *et al.*, 2014; CANEVAROLO JR., 2007), mostrado na Equação 2.1. Este modelo é o que tem maior aceitação para descrever esta técnica.

$$KM = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{2,303ac}{s} \quad ; \quad \text{onde: } KM = \frac{k}{s} \text{ e } k = 2,303 ac \quad 2.1$$

Sendo: “KM” o valor das unidades de Kubelka-Munk; “ R_{∞} ” é o coeficiente de reflectância difusa de uma amostra de espessura infinita; “s” é fator de espalhamento da amostra; “k” é o coeficiente de absorção molar, “a” é o coeficiente de absortividade; e “c” é a concentração da amostra. No entanto, na prática, adota-se a Equação 2.2 para a

reflectância, que é uma aproximação da Equação 2.1 (PASQUINI, 2003). Nesta equação relaciona-se a concentração (C) e a reflectância (R).

$$f(C) = \log \frac{1}{R} \quad 2.2$$

2.5.1 Espectroscopia IR e calibração multivariada

Devido as bandas espectrais no NIR serem largas e na maioria das vezes sobrepostas torna-se necessário a aplicação de técnicas matemáticas e estatísticas de análise e calibração multivariada que executem a função de extrair as informações contidas nesses dados espectrais (HOLLER *et al.*, 2009).

Sendo essa combinação da espectroscopia IR com a análise multivariada de dados muito promissora a nível industrial, uma vez que a radiação IR não causará nenhuma mudança na amostra, seja de ordem física, química ou biológica.

Na literatura existem trabalhos que utilizaram a espectroscopia do infravermelho (próximo ou médio) aliada à calibração multivariada com êxito em diversas áreas, como: combustíveis (GONTIJO *et al.*, 2014; FILGUEIRAS *et al.*, 2014; PINZI *et al.*, 2012; REBOUCAS *et al.*, 2011; LIMA *et al.*, 2011; DE LIRA *et al.*, 2010; YALÇIN *et al.*, 2010; AL-GHOUTI *et al.*, 2008; CANECA *et al.*, 2006; PIMENTEL *et al.*, 2006), farmacêutica (HAMMES *et al.*, 2014; CALIANDRO *et al.*, 2013; NEVES *et al.*, 2012; FARRELL *et al.*, 2012; LIN *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2009; LI e WOROSILA, 2005), alimentos (LIU *et al.*, 2014; ORDOUDI *et al.*, 2014; SNYDER *et al.*, 2014; FERREIRA *et al.*, 2014; GIACOMO e STEFANIA, 2013; RIBEIRO *et al.*, 2013; INÁCIO *et al.*, 2013, ROHMAN e MAN, 2010; URBANO-CUADRADO *et al.*, 2004) e agricultura (VOHLAND *et al.*, 2011; CANTARELLI *et al.*, 2009).

Na área de polímeros, esta técnica também tem sido aplicada com sucesso, como pode ser observado nos trabalhos descritos a seguir.

Zhu e Hieftje (1992) determinaram a concentração do polibutileno tereftalato (PBT) e a viscosidade intrínseca das blendas poliméricas do policarbonato (PC) utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo aliada a regressão linear múltipla (*Multiple Linear Regression*–MLR). Os modelos mostraram-se satisfatórios, apresentaram correlações quadráticas de 0,979 e 0,955 para a viscosidade intrínseca das blendas poliméricas de PC e a concentração do PBT, respectivamente.

Lammers *et al.* (1995) determinaram os grupos carboxílicos terminais e a viscosidade relativa de PET extrudados utilizando espectroscopia do infravermelho próximo e MLR. Os resultados apresentaram correlações e erros de 0,97 e 2,6 mmol/kg para os grupos carboxílicos terminais e 0,99 e 0,02 UA para a viscosidade relativa. Estes resultados mostram a viabilidade para técnica.

Blanco *et al.* (1997) determinaram alguns antioxidantes e aceleradores em borrachas vulcanizadas. Para isto, foi utilizada a espectroscopia do infravermelho médio associada a modelos de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais. Os erros encontrados foram menores que 0,1 % da borracha.

Ozzetti *et al.* (2002) determinaram a taticidade de filmes de polipropileno pela espectroscopia de infravermelho médio aliada a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais e Regressão por Componentes principais. Os modelos construídos apresentaram erros de predição cinco vezes menor do que os dos métodos clássicos.

Leardi *et al.* (2002) identificaram as regiões do espectro de infravermelho médio que teriam as concentrações de aditivos em filmes de polietileno utilizando algoritmo genético e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).

Al-AbdulRazzak *et al.* (2002) determinaram os grupos carboxílicos terminais de filmes de PET utilizando espectroscopia do infravermelho médio e regressão linear múltipla. Os modelos apresentaram correlações quadráticas de 0,99 para a determinação dos grupos terminais hidroxila e 0,95 para determinação dos grupos terminais carboxila.

Camacho *et al.* (2003) determinaram o teor de umidade em nylon 6,6 reciclado utilizando espectroscopia do infravermelho próximo aliada a regressão por mínimos quadrados parciais. Os resultados apresentaram-se satisfatórios e a técnica mostrou-se eficaz, podendo prever o teor de umidade do nylon 6,6 com um desvio médio de 0,05% em peso.

Dumitrescu *et al.* (2005) desenvolveram e aplicaram um sensor para detectar o tipo de polímero, mudanças na coloração e umidade, através do monitoramento *in-line* no processo de moldagem por injeção dos polímeros polipropileno (PP), poli (tereftalato de etileno) (PET) e poliamida (PA) utilizando a espectroscopia do infravermelho próximo aliada a regressão por mínimos quadrados parciais. Os resultados preliminares obtidos mostraram que a técnica consegue detectar vários tipos de materiais, pode identificar mudanças de cor e umidade em materiais.

Spinacé *et al.* (2006) determinaram a viscosidade intrínseca do poli(tereftalato de etileno) na forma de pó. Foi utilizada a espectroscopia do infravermelho médio

associada a regressão por mínimos quadrados parciais. Os erros médios relativos dos modelos foram na faixa de 4 a 5%, sendo o desvio padrão do método de referência de 1%, apresentando assim uma boa capacidade preditiva dos modelos construídos.

Blanco *et al.* (2008) determinaram a acidez e valor da hidroxila das resinas de poliéster através da espectroscopia do infravermelho próximo e regressão por mínimos quadrados parciais. Os modelos apresentaram boa capacidade preditiva (0,85-0,96) e diferenças insignificantes em relação aos valores de referência.

Ghita *et al.* (2008) monitoraram *in-line* o efeito da cor do PET, para isto utilizaram a espectroscopia do infravermelho próximo e regressão por mínimos quadrados parciais. O melhor resultado apresentou uma correlação quadrática de 99,7 com erro médio quadrático de validação cruzada de 0,0039 %.

Heymann *et al.* (2009) determinaram a espessura de revestimentos de acrilatos curados por UV. Para isto, utilizaram a espectroscopia do infravermelho próximo com modelos PLS. Os modelos construídos apresentaram um desvio padrão inferior a 1 μm e foram testados com sucesso para o monitoramento *in-line* em uma máquina de revestimento de rolo em escala piloto.

Sulub e DeRudder (2013) determinaram a composição de blendas poliméricas complexas constituídas de policarbonato e mais três componentes de copolímeros (C1, C2 e C3), compostas de combinações de butadieno, de estireno e acrilonitrilo. Foi utilizada a espectroscopia do infravermelho próximo aliada a modelos PLS. Os resultados apresentaram-se satisfatórios, com valores de RMSEP de 2,43%, 1,44%, 1,51% e 2,05% para policarbonato, C1, C2 e C3, respectivamente.

Caetano *et al.* (2013) determinaram as propriedades mecânicas (resistência à tração na ruptura e módulo de elasticidade) de filmes de PET utilizando espectroscopia do infravermelho médio e modelos PLS e regressão linear múltipla. Os modelos apresentaram RMSEP's equivalentes a repetitividade do método convencional (1,3 kgf/mm^2 para resistência à tração na ruptura e 29,6 kgf/mm^2 para módulo de elasticidade).

Mirschel *et al.* (2013) determinaram o peso em revestimentos através da espectroscopia do infravermelho próximo e regressão por mínimos quadrados parciais. Os modelos construídos foram satisfatórios, tendo o melhor resultado um erro médio quadrático de calibração de 0,1524 g/m^2 , erro médio quadrático de previsão de 0,2788 g/m^2 e correlação quadrática de 0,997.

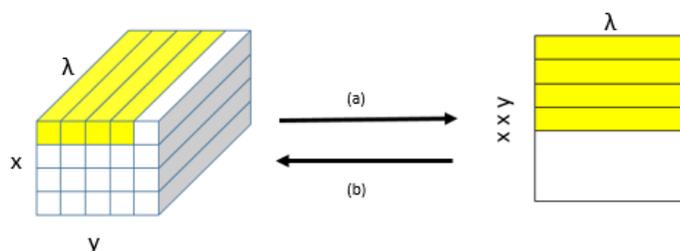
2.6 IMAGEM HIPERESPECTRAL

Imagem hiperespectral é uma tecnologia relativamente nova que vem se mostrando promissora em diferentes aplicações na área de materiais poliméricos. Apresenta vantagens como permitir avaliar a distribuição de componentes ou propriedades, permitir selecionar áreas de interesse para posterior análise, além da rapidez e natureza não destrutiva. Quando se compara a imagem hiperespectral com a obtenção de espectros pela espectroscopia clássica, a espectroscopia de imagem (ULRICI *et al.*, 2013), como também é chamada, mostra-se muito inovadora e vantajosa, pois ela fornece simultaneamente informação espacial e espectral a uma dada amostra (LEIVA-VALENZUELA *et al.*, 2014; PIQUERAS *et al.*, 2014; SERRANTI *et al.*, 2011).

As imagens hiperespectrais podem ser definidas como estruturas tridimensionais (hipercubos) formadas por três dimensões: duas espaciais ($x - y$) e uma referente ao comprimento de onda (λ) (BURGER e GOWEN, 2011; GOWEN *et al.*, 2011).

Os hipercubos possuem muitos dados, estes quando tratados matematicamente, podem fornecer muitas informações de interesse sobre a amostra (WU e SUN, 2013). O tratamento dos dados dos hipercubos é realizado a partir da aplicação de métodos multivariados. Para isso, o hipercubo deve passar por um desdobraamento (Figura 2.5a), ou seja, passar de três dimensões (x, y, λ) para duas dimensões $\{(x \times y), \lambda\}$ (FERRARI *et al.*, 2013). Essa ação é reversível, pois o hipercubo pode voltar a sua posição inicial de imagem, devendo para isso realiza-se um redobraamento (Figura 2.5b).

Figura 2.5 - (a) Desdobraamento do hipercubo e (b) Redobraamento do hipercubo.

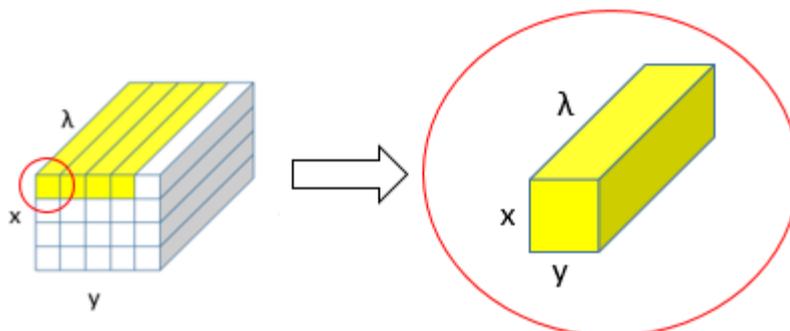


Fonte: adaptada de De Juan *et al.*, 2005.

Após o processo de desdobraamento do hipercubo, o número total de pixels será $x \times y$, sendo esta a primeira dimensão das duas dimensões 2D e a segunda sendo o comprimento de onda (DE JUAN *et al.*, 2005). Destaca-se também que no processo de

desdobramento, a informação original não é alterada, uma vez que os pixels podem ser analisados como amostras individuais, pois cada pixel representa um espectro (CARNEIRO e POPPI, 2014; KUCHERYAVSKIY, 2013), como mostra a Figura 2.6.

Figura 2.6 - Demonstração que cada pixel possui um espectro completo.



Fonte: da autora

Segundo Sabin *et al.* (2012), os métodos multivariados mais encontrados na literatura aplicados a imagens hiperespectrais são: Análise por Componentes Principais, Métodos de Resolução de Curvas Multivariadas por Mínimos Quadrados Alternados, Mínimos Quadrados Clássicos e Mínimos Quadrados Parciais. Encontram-se também trabalhos ligados a este tema com o método Análise Discriminante pelos Mínimos Quadrados Parciais.

As imagens hiperespectrais podem ser obtidas por técnicas como espectroscopia Raman, infravermelho e fluorescência (ZHANG e TAULER, 2013).

Estudos envolvendo a obtenção de imagens hiperespectrais pela espectroscopia do infravermelho vem sendo realizados com sucesso em diversas áreas como: alimentos (NOGALES-BUENO *et al.*, 2015; PU *et al.*, 2014; EVERARD *et al.*, 2014; HE *et al.*, 2014; RADY *et al.*, 2014; KAMRUZZAMAN *et al.*, 2013), farmacêutica (CARNEIRO e POPPI, 2014; VERMAAK *et al.*, 2013; SAKAMOTO *et al.*, 2013; SABIN *et al.*, 2013; BAPTISTAO *et al.*, 2011), saúde (BELEITES *et al.*, 2005), entre outros.

Na área de polímeros as imagens hiperespectrais obtidas por espectroscopia do infravermelho também vem sendo empregadas com êxito. Os trabalhos existentes na literatura ainda são poucos, mas importantes para mostrar a diversidade de aplicações.

Fleming *et al.* (2006) estudaram o processo de interdifusão, em um sistema de polímeros miscíveis polivinilpirrolidona(PVP)/polietilenoglicol(PEG) na presença de alta pressão e gás carbônico supercrítico, através da espectroscopia de imagem. Foi

possível analisar a distribuição espacial dos dois polímeros e do gás carbônico em função do tempo. Foi também verificado que a presença de moléculas de gás carbônico dissolvidas no sistema aumenta de forma significativa o processo de interdifusão.

Gosselin *et al.* (2008) desenvolveram um sensor on-line de imagem para controlar variações de cristalinidade espaço-temporal, através da espectroscopia NIR de imagem e regressão multivariada de imagem, em materiais poliméricos finos (<2mm). Os polímeros avaliados foram o polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade e polipropileno.

Leitner *et al.* (2009) classificaram aditivos retardadores de chamas (considerados contaminantes, nos processos de reciclagem) em polímeros (acrilonitrilo-butadieno-estireno, ABS; poliamida 6.6; polibutileno tereftalato, PBT; policarbonato, PC; polipropileno, PP; poliestireno alto impacto, HIPS) e blendas poliméricas (ABS+PC; PC+PBT; polímero éter polifenileno modificado, PPE + poliestireno, PS) utilizando espectroscopia NIR de imagem.

Serranti *et al.* (2011) utilizaram espectroscopia de imagem e PCA para distinguir partículas de polietileno, polipropileno e contaminantes na mistura entre estes dois plásticos. A PCA distinguiu claramente os polímeros e os contaminantes.

Gosselin *et al.* (2011) utilizaram imagens do visível/NIR de compósitos de madeira com polietileno de alta densidade para extrair informações espectrais e textural desse material e assim avaliar sua qualidade através de suas propriedades mecânicas e térmicas.

Suttiwijitpukdee *et al.* (2012) investigaram o comportamento da cristalinidade de blendas de poli(3-hidroxibutirato)-PHB com acetato butirato celulose, utilizando espectroscopia NIR de imagem e PCA. As imagens foram úteis para observar a distribuição dos polímeros na blenda, sendo a PCA capaz de discriminar claramente o espectro em diferentes partes da blenda.

Shinzawa *et al.* (2012) estudaram a variação da estrutura do poli (ácido láctico) - PLA com diferentes níveis de teor de argila utilizando imagens hiperespectrais obtidas por espectroscopia NIR. Foi observado que a inclusão das argilas aumenta a frequência de nucleação espontânea dos cristais de PLA, acarretando assim em uma diminuição de sua parte amorfa, e por consequência interfere na deformação mecânica da amostra em um determinado nível de carga.

Zimmerer *et al.* (2013) estudaram as reações químicas entre o policarbonato e polivinilamina através da espectroscopia de imagem aliada a análise por componentes

principais. Foi constatado que é possível ver claramente as alterações moleculares na vizinhança do anel do Ag (prata), que está localizado entre os dois polímeros, no processo de soldagem química induzida.

Ulrici *et al.* (2013) classificaram para fins de reciclagem os polímeros poli (ácido láctico)-PLA e PET, utilizando para isto imagem hiperespectral obtida através de infravermelho próximo (NIR) e os métodos multivariados: análise discriminante pelos mínimos quadrados parciais, análise discriminante pelos mínimos quadrados parciais por intervalo e resolução de curvas multivariadas. Os três métodos estudados foram satisfatórios para discriminar os dois polímeros. Para os dois primeiros métodos avaliados, obteve-se eficiência na previsão superior a 98%.

Unger *et al.* (2014) utilizaram a espectroscopia de imagem obtida por infravermelho próximo para estudar a miscibilidade de blendas na proporção 50/50 (w/w) de poli(3-hidroxiбутirato)-PHB e poli(ácido L-láctico)-PLA. O estudo comprovou que existe uma separação de fases na blenda PHB/PLA nesta composição, comprovando o que foi visto em trabalhos anteriores, que existe uma lacuna de miscibilidade em blendas PHB/PLA com 50 e 60 % em peso de PHB.

2.7 ANÁLISE MULTIVARIADA DE DADOS

A análise multivariada de dados possui várias linhas de atuação, entre elas, podemos citar as mais usuais que são: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e calibração multivariada (DE BARROS NETO *et al.*, 2006).

A análise multivariada de dados pode ser definida como uma área de estudo interdisciplinar que envolve a extração de informações relevantes, oriundas de dados químicos obtidos através de um determinado número de amostras, utilizando para isso, ferramentas matemáticas e estatísticas (KUMAR *et al.*, 2014; DOMINGO *et al.*, 2014; VARMUZA e FILZMOSER, 2009).

Segundo Breitzkreitz *et al.* (2014), o planejamento e otimização de experimentos “consiste em estabelecer e conduzir o menor número de experimentos necessários para extrair o máximo de informação dos dados coletados de modo a avaliar e/ou otimizar um produto ou processo”.

Já, o reconhecimento de padrões é utilizado visando a obtenção de modelos matemáticos que sejam capazes de reconhecer ou classificar amostras (IQBAL *et al.*, 2014). Esta técnica pode ser: supervisionada ou não supervisionada. A escolha de qual

deve ser utilizada irá depender das informações disponíveis e do objetivo pretendido (GREDILLA *et al.*, 2013). Nas técnicas supervisionadas deve existir um conhecimento prévio sobre a identidade das amostras para que seja possível a classificação (YI *et al.*, 2013; DE SENA *et al.*, 2012). Já nas técnicas não supervisionadas não é exigido o conhecimento prévio sobre a identidade das amostras. Os métodos supervisionado e não supervisionado que serão explanados nesta tese são a Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais e a Análise por Componentes Principais, respectivamente.

A calibração multivariada é o processo de construção de um modelo que visa a previsão de características ou propriedades de interesse de amostras desconhecidas (BEEBE, 1998). O modelo construído irá relacionar, em geral, os espectros das amostras com a propriedade de interesse, que pode ser de origem química, física ou biológica (GELADI, 2003). O método para construção do modelo que será discutido nesta tese é Regressão por Mínimos Quadrados Parciais.

Na construção dos modelos, uma etapa relevante é a análise dos dados espectrais, pois esses podem apresentar informações que não possuem caráter informativo, oriundos de fontes de variação indesejáveis. Essas fontes podem ser de origem sistemática ou aleatória e devem ser removidas ou pelo menos minimizadas para que os modelos construídos não tenham conteúdo distorcido da proposta da modelagem (WEHRENS, 2011; COSTA FILHO e POPPI, 2002; BEEBE, 1998).

Para corrigir ou minimizar essas informações indesejáveis são aplicadas as técnicas de pré-processamento, como por exemplo: normalização, suavização, correção de linha de base, derivação (primeira e segunda derivada), correção multiplicativa de sinal (*multiplicative scatter correction*-MSC) e variação normal padrão (*standard normal variate* –SNV).

A normalização dos dados tem como principal objetivo remover a variabilidade entre as amostras e a suavização tem a finalidade de reduzir a quantidade de variação aleatória e aumentar a relação sinal-ruído (BEEBE, 1998). As derivadas são utilizadas com objetivo de eliminar desvios lineares de linha de base e problemas oriundos de sobreposição (SOUZA *et al.*, 2012). No entanto, o uso deste pré-processamento pode causar um efeito indesejado, a diminuição da relação sinal/ruído, mas que pode ser corrigida mediante o uso do filtro de suavização, como o filtro Savitzky-Golay (RINNAN *et al.*, 2009), cuja função é eliminar ruídos espectrais. A variação normal padrão e a correção multiplicativa do sinal corrigem efeitos da dispersão luz (SUN, 2009).

2.7.1 Métodos multivariados

2.7.1.1 Reconhecimento de Padrões

2.7.1.1.1 Análise por Componentes Principais

A Análise por Componentes Principais (*Principal component analysis-PCA*) é um método quimiométrico de reconhecimento de padrões não supervisionado e é a base de fundamentação de muitos outros métodos multivariados. Tem como objetivo extrair das variáveis originais as suas principais informações e reduzir o espaço dimensional (com grande número de variáveis) para um espaço dimensional menor (com um menor número de variáveis), sendo estas novas variáveis, chamadas de “componentes principais” (*principal components – PC’s*), que retêm as principais fontes de variação nos dados (HUANG *et al.*, 2015; BORRÀS *et al.*, 2014; LYRA *et al.*, 2010). Pode-se afirmar que a PCA é um método exploratório pois a partir dos dados coletados é possível testar hipóteses baseadas em estudos preliminares, além de separar informações importantes das redundantes (DE SENA *et al.*, 2000).

O método da PCA é representado pela Equação 2.3:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad 2.3$$

Na PCA ocorre a decomposição da matriz \mathbf{X} em um produto de duas matrizes, a matriz dos escores (\mathbf{T}) e a matriz dos pesos (\mathbf{P}), somada com a matriz de erros (\mathbf{E}) (DE SOUZA e POPPI, 2012). Os escores representam as coordenadas das amostras (ou pixels, no caso de imagens) no espaço das PC’s, enquanto que os pesos (*loadings*) representam a relevância das variáveis originais em cada PC.

2.7.1.1.2 Análise Discriminante pelos Mínimos Quadrados Parciais

A Análise Discriminante pelos Mínimos Quadrados Parciais (*Partial least squares Discriminant Analysis-PLS-DA*) é um método de classificação discriminante supervisionado que foi desenvolvido baseado no algoritmo Regressão por Mínimos Quadrados Parciais e tem como objetivo encontrar variáveis latentes que maximizam a discriminação entre classes (BEVILACQUA e MARINI, 2014; ALMEIDA *et al.*, 2013; VERDUN *et al.*, 2012).

De uma forma mais clara, segundo Ballabio e Consonni (2013), podemos dizer que o PLS-DA é “um método de classificação linear que combina as propriedades do PLS com o poder de discriminação de uma técnica de classificação”.

Segundo Da Silva *et al.* (2014), no PLS-DA, as amostras são classificadas em duas classes: “1” e “0”. A classe 1 refere-se a amostras que pertencem à classe de interesse e a classe 0, as amostras que não pertencem a classe de interesse. Segundo Amigo *et al.* (2009), o modelo PLS-DA pode ser representado pela Equação 2.4.

$$\mathbf{X}\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{Y} \quad 2.4$$

Onde: \mathbf{X} é a matriz de espectros de calibração; \mathbf{Y} é a matriz de associação da classe; e $\hat{\mathbf{B}}$ é a matriz que detém os coeficientes de regressão estimados.

2.7.1.2 Calibração multivariada

2.7.1.2.1 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

A modelagem de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Squares Regression* -PLS) é utilizada para relacionar a matriz de dados espectrais (\mathbf{X}) e a matriz de propriedades de interesse (\mathbf{Y}) (MORGANO *et al.*, 2005).

Segundo De Sena *et al.* (2000), no modelo PLS, é realizado uma decomposição simultânea das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} em um somatório de “h” variáveis latentes (Equações 2.5 e 2.6) e as matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} serão correlacionadas por meio de uma relação linear conseguida através dos coeficientes de regressão linear, mostrada pela Equação 2.7.

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}' + \mathbf{E} = \sum \mathbf{t}_h \mathbf{p}'_h + \mathbf{E} \quad 2.5$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{U}\mathbf{Q}' + \mathbf{F} = \sum \mathbf{u}_h \mathbf{q}'_h + \mathbf{F} \quad 2.6$$

$$\mathbf{u}_h = \mathbf{b}_h \mathbf{t}_h \quad 2.7$$

Sendo: \mathbf{T} , a matriz dos escores da matriz \mathbf{X} ; \mathbf{U} , a matriz dos escores da matriz \mathbf{Y} ; \mathbf{P} , a matriz dos pesos da matriz \mathbf{X} ; \mathbf{Q} , a matriz dos pesos da matriz \mathbf{Y} ; \mathbf{E} , o resíduo da matriz \mathbf{X} ; \mathbf{F} , o resíduo da matriz \mathbf{Y} ; \mathbf{h} , variáveis latentes; \mathbf{b}_h será agrupado na matriz \mathbf{B} , onde se encontram os coeficientes de regressão entre a matriz de escores da matriz \mathbf{X} e

\mathbf{Y} , ou seja as matrizes \mathbf{T} e \mathbf{U} , respectivamente. No caso de apenas uma variável de interesse (PLS1), emprega-se um vetor (\mathbf{y}), em vez da matriz \mathbf{Y} .

2.7.2 Detecção de amostras anômalas (*outliers*)

Os *outliers* podem ser definidos como “observações que estão longe ou inconsistente com o corpo principal do conjunto de dados” (DANESHPAZHOUH e SAMI, 2014). Sendo a sua detecção e remoção um passo muito importante dentre as etapas da modelagem, principalmente quando se trata de classificação e calibração multivariada, pois eles podem exercer uma influência considerável sobre os resultados de uma análise (CUCINA *et al.*, 2014).

As amostras anômalas são inevitáveis e podem ser devidos a várias situações, como perturbações no processo, mau funcionamento do equipamento de medição, erros humanos na realização das análises, flutuações experimentais, entre outros (GHARIBNEZHAD *et al.*, 2015; YAN, 2011; RUSTUM e ADELOYE, 2007).

As grandezas *leverage* (Equação 2.8) e resíduos de *Student* em \mathbf{X} (Equação 2.9) e em \mathbf{y} (Equação 2.10) são utilizadas para verificar a presença de *outliers* (SIMÕES, 2008; FERREIRA *et al.*, 1999; NAES, 1989). Estas grandezas são complementares e são avaliadas de acordo com o seu valor (FERREIRA *et al.*, 1999). Quanto mais alto o valor da *leverage*, maior será sua influência no modelo; e quanto mais alto o valor dos resíduos de *Student*, maior será a quantidade de amostras mal modeladas (FERREIRA *et al.*, 1999).

$$h_i = \frac{1}{N} + \mathbf{x}_i^t (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_i \quad 2.8$$

$$\text{Resíduo de Student}_X = \frac{\mathbf{x}_i - \hat{\mathbf{x}}_i}{s \sqrt{1 - h_i}}; \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^i (\mathbf{x}_i - \hat{\mathbf{x}}_i)^2}{i - n_{\text{vl}} - 1}} \quad 2.9$$

$$\text{Resíduo de Student}_y = \frac{(\mathbf{y}_i - \hat{\mathbf{y}}_i)}{L_{\text{resc}} \sqrt{\hat{\Gamma} - h_i}}; \quad L_{\text{resc}} = \sqrt{\frac{(\mathbf{y}_i - \hat{\mathbf{y}}_i)^2}{(n-1)(\hat{\Gamma} - h_i)}} \quad 2.10$$

Para o *leverage*: \mathbf{x}_i é o vetor de escores referente a amostra i ; e \mathbf{X} é a matriz de escores do conjunto de calibração correspondente ao número selecionado de variáveis latentes.

Para os resíduos de *Student* em \mathbf{X} e \mathbf{y} : \mathbf{x}_i e $\hat{\mathbf{x}}_i$ são respectivamente os espectros de referência e previstos; “ h_i ” é o *leverage* desta amostra calculada pela Equação 2.8; “ s ” é

o desvio padrão dos resíduos espectrais das amostras do conjunto de calibração; " n_{vl} " é o número de variáveis latentes usados na construção do modelo (SIMÕES, 2008); y_i e \hat{y}_i são respectivamente os valores da propriedade de referência e previstos; $Lresc_i$ é o resíduo da propriedade de interesse da amostra i com a correção da *leverage*.

2.7.3 Seleção de variáveis por Jack-Knife

A seleção de variáveis é um artifício utilizado quando se busca eliminar variáveis que não são importantes na etapa de construção dos modelos de calibração (ou classificação), deixando apenas aquelas que irão contribuir de forma significativa para previsão de uma propriedade de interesse (PASQUINI, 2003; MARTENS e MARTENS, 2000). Esta eliminação de variáveis, que não são úteis, torna o modelo mais confiável, mais simples (menor número de variáveis), mais fácil de interpretar, além de uma maior relação de linearidade com a propriedade de interesse (PASQUINI, 2003; MARTENS e MARTENS, 2000).

Dentre os métodos de seleção de variáveis tem-se o algoritmo Jack-Knife (EFRON e TIBSHIRANI, 1993). O procedimento desse algoritmo é realizado na seguinte sequência: constrói-se um modelo de regressão por mínimos quadrados parciais utilizando a validação cruzada completa; estima-se a variância de cada elemento associado ao vetor dos coeficientes de regressão; aplica-se um teste t a esses coeficientes; as variáveis relacionadas aos coeficientes que se mostrarem estatisticamente diferentes de zero, no nível de significância aplicado, serão usadas para construção do modelo; e caso essa condição não seja atendida, as variáveis são consideradas não informativas e passam a ter coeficientes de regressão iguais a zero, não participando da modelagem (MARTENS e MARTENS, 2000; GOMES, 2000). Assim, o algoritmo Jack-Knife permite identificar a importância de cada variável na construção do modelo de calibração e também saber quais regiões dos espectros são significativas para previsão daquela propriedade de interesse, através das variáveis por ele selecionadas.

2.7.4 Seleção do conjunto de amostras

Na modelagem multivariada é necessário fazer a separação dos conjuntos de " n " amostras em dois subconjuntos (conjunto de calibração e conjunto de predição). O primeiro subconjunto é utilizado na etapa de calibração e o segundo na etapa de validação

externa. Como na calibração multivariada, as matrizes utilizadas são em geral complexas é muito útil utilizar algoritmos que façam esta divisão para uma melhor escolha dos subconjuntos, sendo levada em conta a variabilidade da composição das amostras. Dentre os algoritmos utilizados para estes fins tem-se o KS (*Kennard-Stone*) e SPXY (*Sample set Partitioning based on joint X-y distances*).

O algoritmo KS tem o objetivo de selecionar subconjuntos que representem o conjunto geral com “n” amostras, para isto ele utiliza as distâncias Euclidianas $d_x(p,q)$ entre o \mathbf{x} -vetores de cada par (p,q) das amostras, conforme pode ser visualizado na Equação 2.11, visando assim uma distribuição uniforme do subconjunto ao longo do espaço de dados, \mathbf{X} (GALVÃO *et al.*, 2005).

$$d_x(p,q) = \sqrt{\sum_{j=1}^J |x_p(j) - x_q(j)|^2}; \quad p,q \in |1, N| \quad 2.11$$

Segundo ainda o mesmo autor, Galvão *et al.* (2005), o algoritmo SPXY parte do mesmo princípio da Equação 2.11, com ressalva de que é introduzida a distância da variável \mathbf{y} (d_y) (Equação 2.12), dando assim a mesma importância para a distribuição das amostras nos espaços \mathbf{X} e \mathbf{y} , conseguindo isso através da divisão das distâncias $d_x(p,q)$ e $d_y(p,q)$ pelos seus valores máximos no conjunto de amostras (Equação 2.13).

$$d_y(p,q) = \sqrt{(y_p - y_q)^2} = |y_p - y_q|; \quad p,q \in |1, N| \quad 2.12$$

$$d_{xy}(p,q) = \frac{d_x(p,q)}{\max_{p,q \in [1, N]} d_x(p,q)} + \frac{d_y(p,q)}{\max_{p,q \in [1, N]} d_y(p,q)}; \quad p,q \in |1, N| \quad 2.13$$

O SPXY diferencia-se em relação ao KS por usar os dois espaços \mathbf{X} e \mathbf{y} , enquanto que o KS utiliza apenas o espaço \mathbf{X} , não levando em consideração o espaço \mathbf{y} .

2.7.5 Escolha do número de variáveis

Na construção dos modelos de calibração, é muito utilizado o método da validação cruzada para escolha do número de variáveis latentes. Segundo Barthus *et al.* (2007), a validação cruzada (*cross validation*) “é uma metodologia baseada na magnitude dos erros de previsão de um dado modelo de calibração”. A validação cruzada completa

é realizada seguindo a seguinte sequência: constrói-se modelos de calibração com uma amostra a menos, ou seja uma amostra do conjunto de calibração não participa da modelagem; o valor do parâmetro de interesse para essa amostra é então previsto pelos modelos construídos; depois a amostra que não participou da modelagem retorna e outra não participa; e o procedimento é repetido para todas as amostras, até ser definido o número de variáveis latentes, baseado no menor RMSECV (SOUZA *et al.*, 2013; NAES *et al.*, 2004).

Determinado o número de variáveis latentes, o modelo pode ser testado para prever uma determinada propriedade de interesse, a partir de um conjunto de amostras (validação externa) que não foram utilizadas no conjunto de calibração.

2.7.6 Parâmetros de avaliação de desempenho do modelo

Um dos parâmetros importantes para avaliar o desempenho dos modelos de calibração e validação externa é a raiz quadrada do erro médio quadrático.

No caso da etapa de calibração, quando utiliza-se o procedimento de validação cruzada, esse termo é chamado raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada (*Root mean square error of cross validation-RMSECV*) (NAES *et al.*, 2004). No caso da etapa de predição, a capacidade preditiva do modelo de calibração multivariada, é normalmente expressa em termos da raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (*Root mean square error of prediction-RMSEP*) determinado por um conjunto de validação externa (FABER, 1999). A equação geral para a raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE) está mostrada na Equação 2.14.

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad 2.14$$

Onde: y_i é o valor de referência; \hat{y}_i é o valor previsto da propriedade de interesse; e n é o número de amostras: de calibração, caso seja o cálculo do RMSECV; ou de validação externa, caso será o cálculo do RMSEP.

Outro parâmetro também utilizado é o coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (*squared multiple correlation coefficient-R²*) (VARMUZA e FILZMOSER, 2009; NAES *et al.*, 2004). O valor do R² (Equação 2.15) indica a qualidade de ajuste

linear, podendo seu valor variar de 0 a 1, quanto mais próximo estiver de 1, mais o modelo conseguirá descrever a variação em y (GHASEMI *et al.*, 2007; PIMENTEL e DE BARROS NETO, 1996).

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad 2.15$$

Onde: y_i é o valor de referência da amostra i ; \hat{y}_i é o valor previsto da amostra i ; \bar{y} é a média dos valores da propriedade de interesse do conjunto de calibração (ou previsão); e n é o número total de amostras usadas no conjunto de calibração (ou previsão).

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Parte I

3.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE FIBRAS DE PET

Foram fornecidas 152 fibras de PET pela fábrica M&G (Cabo de Santo Agostinho-PE) no período de 2012 a 2014.

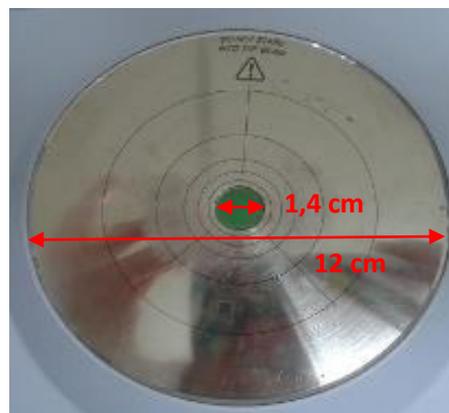
3.2 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS POR REFLECTÂNCIA DIFUSA

Os espectros das fibras PET foram registrados utilizando os espectrofotômetros por transformada de Fourier (FTIR): Spectrum 400 (marca Perkin Elmer) e o Diamond20 (marca AIT), ilustrados nas Figuras 3.1a e 3.1c, respectivamente, utilizando os respectivos acessórios de reflectância difusa. A faixa espectral utilizada foi de 4000 a 10000 cm^{-1} , região correspondente ao infravermelho próximo, resolução de 8 cm^{-1} e média de 50 varreduras. O acessório de reflectância difusa do primeiro equipamento possui uma janela de 1,4 cm (Figura 3.1b) e do segundo uma janela de 7,0 cm (Figura 3.1d).

Figura 3.1 – (a) Equipamento Spectrum 400 (marca Perkin Elmer); (b) Janela do acessório de reflectância difusa do acessório de reflectância difusa; (c) Equipamento Diamond20 (marca AIT); e (d) Janela do acessório de reflectância difusa do Equipamento Diamond20.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: da autora.

Inicialmente foram realizadas medidas apenas no Spectrum 400, utilizando *vials* de 1,4 cm de diâmetro. Uma pequena parte de cada fibra era amostrada e introduzida no *vial* até completar o volume. Observou-se entretanto, que os espectros não eram reprodutíveis e os modelos construídos não apresentavam desempenho satisfatório. Novas tentativas foram realizadas com *vials*, cortando-se as fibras em pequenas partes. Esse procedimento, além de ser destrutivo, também não forneceu resultados reprodutíveis. A não reprodutibilidades das análises pode ser atribuída ao fato de estar utilizando somente uma pequena parte da amostra para obtenção dos modelos, pois o *vial* utilizado tem somente 1,4 cm de diâmetro, e isso não foi suficiente para representar a variabilidade contida nesta fibra.

Finalmente, para ser possível a realização de medidas por reflectância difusa reprodutíveis e representativas da fibra inteira, com uma boa qualidade dos espectros, foi confeccionado um acessório de amostragem (Figura 3.2) pelo Grupo de Instrumentação

e Automação em Química Analítica da Universidade Estadual de Campinas (GIA-Unicamp). Esse acessório de amostragem é composto por um cilindro de teflon com uma janela de material transparente no NIR (vidro) de diâmetro 3,5 cm, na base inferior, e um êmbolo de teflon, que tem a função de comprimir a amostra, sem comprometer a sua forma original e sem deixar espaços vazios. O acessório possui uma altura de 8,6 cm e diâmetro da base de 8 cm e foi projetado para encaixar no equipamento Diamond20, por isso tem-se um diâmetro de base interno de 7 cm.

Figura 3.2 – Acessório de amostragem utilizado nas medidas de infravermelho.



Fonte: da autora.

Para o equipamento Spectrum 400 foram feitas 5 repetições de leitura em triplicatas autênticas para cada amostra e em ordem aleatória. Nas repetições de leitura, o acessório de amostragem era deslocado em relação à janela do acessório de reflectância (*NIR Reflectance Accessory* - NIRA), de forma a melhorar a amostragem (uma vez que a janela do acessório é maior que do NIRA).

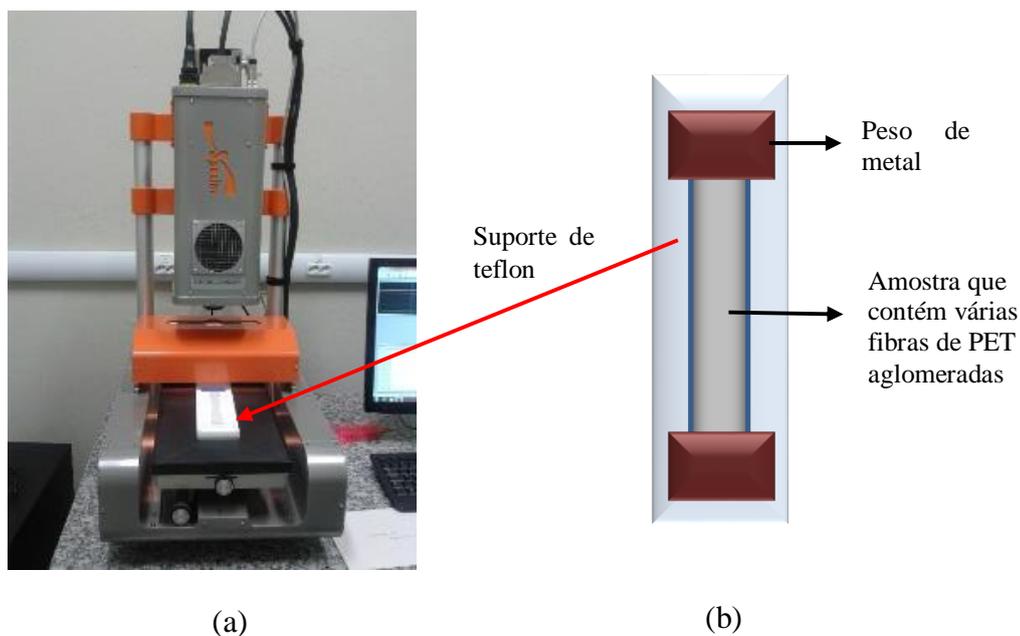
Para construção dos modelos foram obtidos os espectros médios das repetições de leitura e depois das triplicatas autênticas, obtendo-se um espectro médio global. Como a janela do Diamond20 e do acessório de amostragem tem o mesmo diâmetro, foram realizadas as medidas em triplicatas, sem necessidade de repetições de leitura. Os espectros médios das triplicatas foram então utilizados na construção dos modelos.

3.3 AQUISIÇÃO DE IMAGENS

Para a aquisição de imagens de fibras PET foi utilizado a câmera de imagem SisuCHEMA SWIR (marca Specim Spectral Imaging Ltd.), ilustrada na Figura 3.3a. As condições utilizadas foram: faixa de varredura de 5 cm por linha, lente de 50 mm, resolução espectral de 10 nm, resolução espacial de 150 μm e a faixa espectral utilizada

foi de 928 a 2338 nm. Para a realização das medidas, as fibras foram colocadas em cima de um suporte de teflon (móvel e não pertencente ao equipamento) e mantidas fixas e esticadas através de pesos de metal em suas extremidades. Isso foi feito para assegurar que não tivesse espaços vazios sob o suporte (Figura 3.3b).

Figura 3.3 – (a) Equipamento de imagem SisuCHEMA SWIR (marca Specim Spectral Imaging Ltd.); e (b) Ilustração de fibras aglomeradas (amostra) no suporte de teflon.



Fonte: da autora.

3.4 ANÁLISES DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DAS FIBRAS DE PET

As análises foram realizadas por analistas do Laboratório Químico da indústria M&G (Cabo de Santo Agostinho-PE), segundo os procedimentos operacionais padronizados internos da empresa. Esses procedimentos estão descritos resumidamente nos itens 3.4.1 a 3.4.3. As faixas de variação dos parâmetros do teor de dietilenoglicol, grupos carboxílicos terminais e índice de viscosidade foram de (0,98-2,38) % massa/massa, (20,40-58,81) miliequivalente/kg e (680-765) UA, respectivamente. Essas faixas de variação foram obtidas após análises das 152 amostras de fibras.

3.4.1 Determinação do teor de dietilenoglicol

Foram pesados 0,3 g de fibra PET que foram posteriormente dissolvidos em 10 mL de acetato de zinco 0,03 % em metanol em um balão volumétrico de 50 mL. Esta solução foi colocada dentro de uma bomba Parr e em seguida em uma estufa a 240 °C por 2 horas. Após este período de tempo, o polímero foi removido com auxílio da solvente acetona (grau analítico) para um balão volumétrico de 50 mL. Desta nova solução, foram retirados 250 µL com auxílio de uma seringa para um novo balão volumétrico de 50 mL, e foi completado o balão com acetona (grau analítico). Com auxílio da seringa, foram injetados 10 µL desta última solução no cromatógrafo 3800 *GasChromatograph* da marca Varian. As condições da análise cromatográfica seguem procedimento interno da empresa M&G, mas maiores detalhes podem ser encontrados no trabalho de De Azevedo (2014).

3.4.2 Determinação dos grupos carboxílicos terminais

Foram pesados 2 g de fibra PET e dissolvidos em 80 mL de orto-cresol destilado. Esta solução foi solubilizada em banho-maria. Após o resfriamento desta solução, ela foi titulada com hidróxido de sódio 0,05 N em monoetilenoglicol. A titulação foi realizada no titulador 794 Basic Titrino da marca Metrohm.

3.4.3 Determinação do índice de viscosidade

Foram pesados 0,5 g de fibra PET que foram dissolvidos aos poucos em 50 mL de ortoclorofenol. Em seguida, esta solução foi aquecida na faixa de temperatura de 80 a 90 °C em banho-maria, sob agitação por uma hora. Após o resfriamento desta solução, ela foi filtrada e analisada em um viscosímetro D20KPLauda da marca VA1 Lauda.

3.5 EXPOSIÇÃO DE FIBRAS PET À RADIAÇÃO GAMA

As fibras de PET foram irradiadas por radiação gama, utilizando como fonte de radiação o cobalto-60 (^{60}Co), em diferentes doses de radiação gama (25, 60, 120 e 200 kGy), no equipamento Gammacell, modelo GC 220. As amostras passaram por esse procedimento visando a ampliação da faixa de variação das propriedades estudadas. As

irradiações foram realizadas pelo Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes localizado no Departamento de Energia Nuclear (UFPE).

3.6 TRATAMENTO DOS DADOS

3.6.1 Detecção de *outliers*

As amostras anômalas (*outliers*) foram identificadas a partir dos gráficos de *leverage* e dos resíduos das matrizes \mathbf{X} (matriz espectral) e \mathbf{y} (propriedade de interesse) obtidos após a construção dos modelos PLS.

3.6.2 Pré-processamento de dados

Vários pré-processamentos foram testados e avaliados visando os melhores resultados dos modelos PLS. Sendo eles: a variação normal padrão (SNV) combinadas com suavização ou primeiras derivadas, ambas utilizando o filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2º ordem, em diferentes tamanhos de janelas (5, 7, 9, 15, 17 e 19 pontos). As janelas de 5, 7 e 9 pontos foram utilizadas para os espectros médios das imagens obtidas pelo equipamento SisuCHEMA SWIR e as janelas de 15, 17 e 19 pontos para os espectros obtidos pelos equipamentos Spectrum 400 e Diamond20.

3.6.3 Construção dos modelos de calibração e validação externa

Todos os conjuntos de calibração e de validação externa foram selecionadas através do algoritmo SPXY, utilizando em média 67% do conjunto total de amostras para calibração e 33% para validação externa. Foi utilizado o algoritmo *Jack-knife* para a seleção dos coeficientes significativos para todos os modelos construídos e avaliados neste trabalho. Para todos os modelos construídos foram utilizados, como critério, para a escolha do número de fatores do PLS, a validação cruzada completa. Para a construção dos modelos PLS foi utilizado o software *The Unscrambler*.

No caso das imagens foi selecionado para estudo apenas a região que tinha as fibras, excluindo-se o background (suporte do teflon). No ambiente MATLAB, foi realizada para cada imagem de amostra de fibra o pré-processamento variação normal padrão. Em seguida, para cada imagem de amostra de fibra foi realizada a média espectral de todos os pixels, tornando-se um único espectro representativo daquela amostra. Estes

espectros representativos foram exportados para o programa *The Unscrambler* para construção e validação dos modelos PLS. Estes espectros representativos foram assim utilizados para compor o conjunto de calibração e também para realização das previsões para o conjunto de validação externa. Ou seja, as previsões são para as amostras como um todo e os resultados foram comparados com os modelos construídos com os espectros obtidos empregando os equipamentos Spectrum 400 e o Diamond20.

Para obtenção dos mapas de distribuição, com os modelos PLS construídos utilizando os espectros médios, também foram feitas previsões para cada pixel da imagem da amostra, para avaliação da distribuição do teor das propriedades em cada amostra. Para facilitar essa previsão em cada pixel da imagem, foram construídos modelos PLS utilizando o algoritmo desenvolvido em ambiente MATLAB por pesquisadores da Universidade Politécnica de Valência (PRATS-MONTALBÁN *et al.*, 2011), nas mesmas condições (mesmo conjunto de calibração e de validação externa, mesmo número de fatores e os mesmos coeficientes significativos selecionados pelo *Jack-knife*) dos melhores modelos construídos inicialmente no *The Unscrambler*.

Neste trabalho foram utilizados os softwares *The Unscrambler* versão 9.7 e o MATLAB versão R2010a 7.10.0.499.

3.7 COMPARAÇÃO DOS MODELOS ATRAVÉS DO TESTE F

Os modelos foram comparados neste trabalho através do Teste F para o nível de confiança de 95%. Foram verificados, através desse teste, se existiam diferenças significativas entre as raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP's) dos modelos construídos para determinação do DEG, GCT e IV. Também foram realizados testes F para comparar os melhores modelos obtidos, dos três equipamentos avaliados, para cada parâmetro estudado.

Para a realização do Teste F, calcula-se o $F_{\text{calculado}}$ (Equação 3.1) e compara-se esse valor com o valor de $F_{\text{crítico}}$, no nível de confiança de 95%. Quando os valores de F calculados forem menores que os críticos, não há evidências para rejeitar a hipótese de que os valores de RMSEP são estatisticamente equivalentes.

$$F_{\text{calculado}} = \frac{s_a^2}{s_b^2}, \text{ onde } s_a > s_b \quad 3.1$$

Parte II

3.8 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE FILMES RECICLADOS

Os filmes reciclados de PET foram fornecidos pela indústria FROMPET (Jaboatão dos Guararapes-PE) de espessura de 0,37 a 0,38 mm.

3.9 ENSAIOS DE STRESS-CRACKING EM FILMES DE PET

Os testes de resistência ao *stress cracking* foram realizados na Máquina Universal de Ensaio Testometric Micro 350, nas seguintes condições: teste dinâmico, velocidade da garra (1 mm/min), distância inicial entre as garras (7,5 cm), dimensão do corpo de prova (13,5 x 1,4cm). A norma adotada foi a ASTM-D882 adaptada. A escolha da velocidade foi baseada em testes preliminares, que avaliaram a velocidade a qual poderia ser detectado o ESC, devido a espessura do filme. Durante o ensaio, o filme teve contato com o fluido através de um algodão umedecido com o agente químico em questão (SOUSA *et al.*, 2006). As soluções utilizadas foram hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações de 3 e 5 mol L⁻¹. Essas soluções de NaOH nessas concentrações foram escolhidas baseadas em testes preliminares e em trabalhos disponíveis da literatura, dos autores Teófilo *et al.* (2009).

3.10 AQUISIÇÃO DE IMAGENS

Para a aquisição de imagens de fibras PET foi utilizado o equipamento de imagem SisuCHEMA SWIR (marca Specim Spectral Imaging Ltd.), ilustrado na Figura 3.3 (item 3.3). As condições utilizadas foram: faixa de varredura de 5 cm por linha, lente de 50 mm, resolução espectral de 10 nm e resolução espacial de 150 μm . Para a realização das medidas, os filmes foram colocados em cima de um suporte de teflon e mantidas fixas e esticadas através de fitas adesivas.

3.11 TRATAMENTO DOS DADOS

3.11.1 Detecção de comprimentos de onda anômalos

Antes da realização do pré-processamento, foi realizada uma busca de comprimentos de onda anômalos. Esta busca foi realizada utilizando o um algoritmo desenvolvido pelo Prof. J. Manuel Amigo, da Universidade da Dinamarca (VIDAL e AMIGO, 2012; AMIGO, 2010).

3.11.2 Pré-processamento de dados

Foi testada e avaliada a combinação de pré-processamentos variação normal padrão com suavização utilizando o filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 3 pontos. Esta combinação foi aplicada em ambiente MATLAB utilizando o algoritmo desenvolvido pelo Prof. J. Manuel Amigo, da Universidade da Dinamarca (Vidal e Amigo, 2012; Amigo, 2010).

3.11.3 Construção dos modelos PLS-DA

Para construção dos modelos PLS-DA foram utilizadas duas áreas na mesma imagem (área total), ou seja na mesma amostra. A primeira área contém a região onde ocorreu o ESC e a segunda área a região que não ocorreu o ESC. Estas duas áreas estão contidas na área total. A escolha da área total foi baseada em testes preliminares, que mostraram que as bordas (direita e esquerda) não devem ser utilizadas, pois apresentam interferência do suporte do teflon, ou seja, no espectro do PET aparecia também o espectro do teflon. Também na escolha de uma área total, foram descartadas regiões que

contivessem muitos comprimentos de onda anômalos e que as remoções comprometessem a qualidade do espectro PET. Como foi escolhida uma região central do filme, o suporte de teflon foi excluído da modelagem.

O modelo foi construído utilizando o algoritmo desenvolvido em ambiente MATLAB por pesquisadores da Universidade Politécnica de Valência (PRATS-MONTALBÁN *et al.*, 2011).

Os modelos foram avaliados para três regiões do espectro. Essas regiões espectrais foram divididas da seguinte forma: primeira região (1595 a 1851 nm), segunda região (1858 a 2001 nm) e terceira região (2007 a 2487 nm). As escolhas dessas regiões foram baseadas no artigo de Miller e Eichinger (1990), que demonstra que estas regiões apresentam diferenças em relação à cristalinidade.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parte I

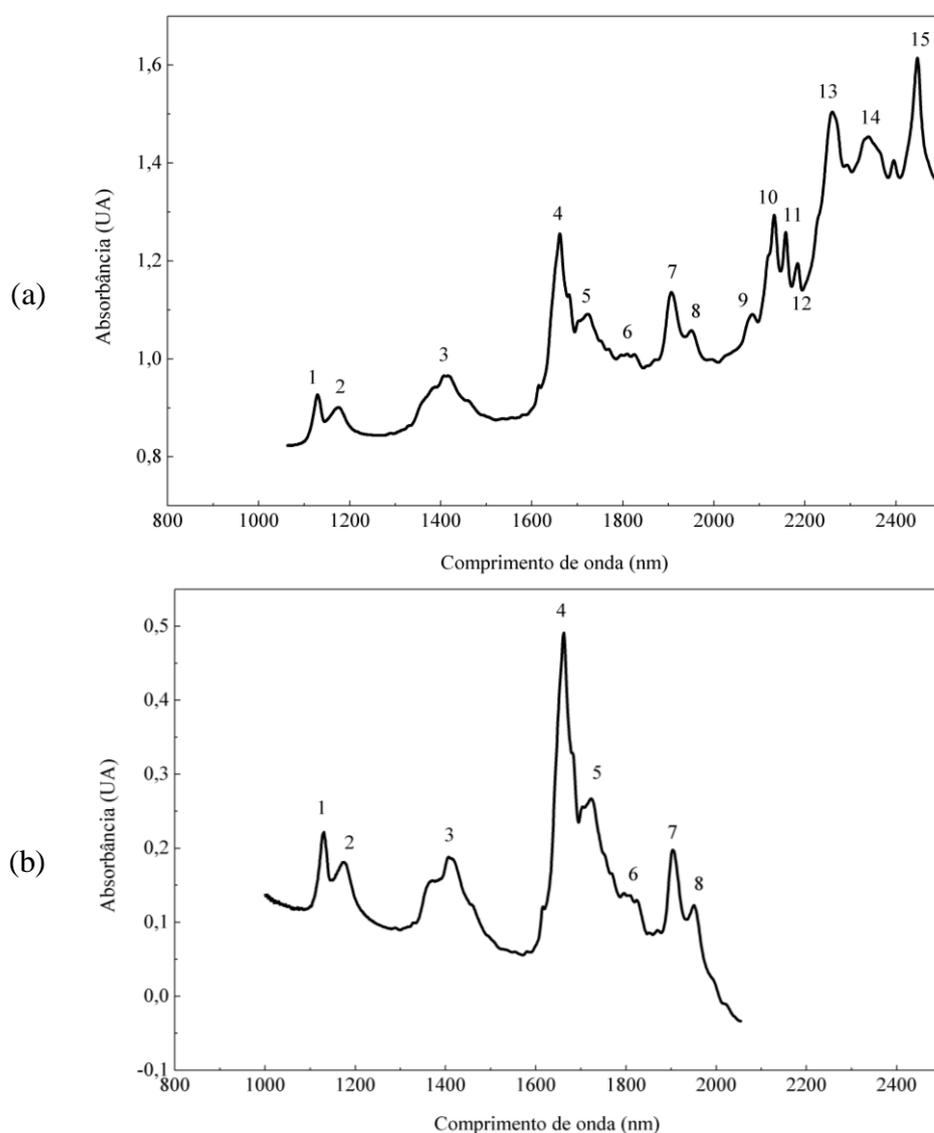
O objetivo desta parte do trabalho foi construir modelos PLS para prever importantes parâmetros de qualidade das fibras de PET: teor de dietilenoglicol, grupos carboxílicos terminais e índice de viscosidade, empregando a espectroscopia na região do infravermelho próximo aliada a calibração multivariada. Devido à dificuldade de realizar uma amostragem representativa nas fibras foram avaliados os modelos construídos utilizando espectros obtidos em diferentes equipamentos, com características distintas com relação à janela do acessório de reflectância difusa e a faixa espectral (Spectrum 400 e Diamond20), além de uma câmera de imagem hiperespectral na região NIR (SisuCHEMA SWIR). A escolha dos melhores modelos considerou os erros de previsão, mas também o critério da parcimoniosidade, ou seja, foram escolhidos para discussão os modelos que apresentaram o menor número de fatores, mas que conseguiam explicar o comportamento da propriedade de interesse. Através das imagens hiperespectrais e dos modelos construídos foi possível obter os mapas de distribuição dos parâmetros da qualidade na fibra.

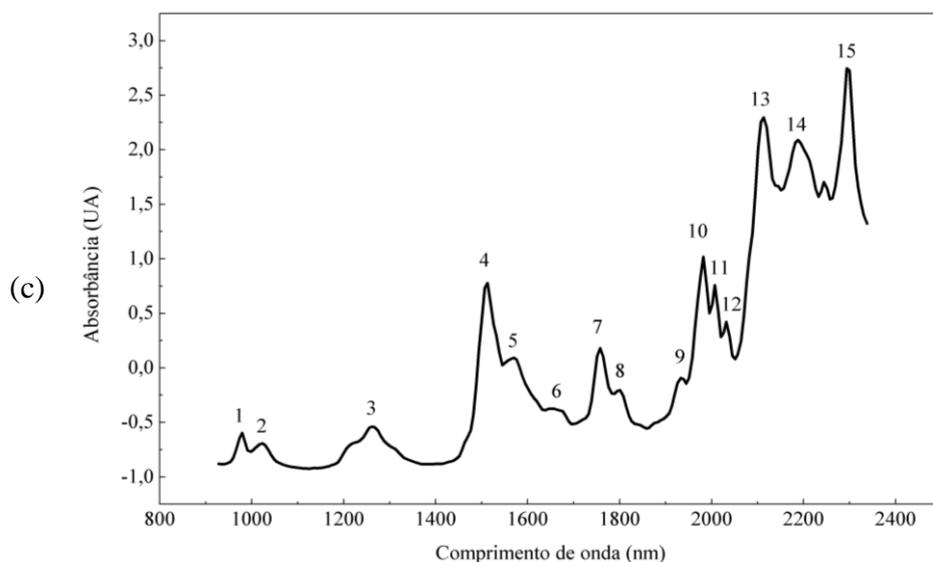
4.1 ESPECTROS NIR DA FIBRA DE PET

As Figuras 4.1a e 4.1b ilustram os espectros obtidos pelos espectrômetros Spectrum 400 e Diamond20, através da espectroscopia NIR, respectivamente. A Figura 4.1c ilustra a obtenção do espectro médio da imagem obtida na câmera SisuCHEMA SWIR. Devido as configurações dos softwares e dos próprios equipamentos, a resolução e número de variáveis foi diferenciado para cada caso. Além disso, houve também

remoção de regiões ruidosas dos espectros adquiridos por imagem e pelo espectrômetro Diamond20. Sendo assim, no equipamento Spectrum 400 foram utilizadas 5409 variáveis (faixa espectral de 1062,93 a 2500 nm), para o Diamond20 foram utilizadas 1329 variáveis (faixa espectral de 1000,28 a 2052,84 nm) e para o SisuCHEMA SWIR foram utilizadas 226 variáveis (faixa espectral de 928 a 2338 nm). Todas as medidas foram realizadas por reflectância difusa.

Figura 4.1 – (a) Espectro NIR obtido pelo equipamento Spectrum 400; (b) Espectro obtido pelo equipamento Diamond20; e (c) Espectro médio de uma imagem obtida pela câmara de imagem SisuCHEMA SWIR.





Fonte: da autora.

Na Tabela 4.1 foram identificados os sobretons e as bandas de combinações dos espectros NIR contidos na Figura 4.1.

Tabela 4.1-Bandas de combinações e sobretons do PET.

Número	Referência da banda
1	Segundo sobreton do estiramento do grupo aromático C-H
2	Segundo sobreton do estiramento do grupo metileno
3	Combinação do C-H aromático com C-H alifático
4	Primeiro sobreton do estiramento do grupo aromático C-H sobreposto com o primeiro sobreton do estiramento do grupo metileno
5	Primeiro sobreton do estiramento do grupo metileno
6	Primeiro sobreton do estiramento do C-H alifático
7	Estiramento do grupo O-H e bandas de combinação, da água
8	Segundo sobreton do estiramento do grupo C=O
9	Terceiro sobreton do estiramento do grupo C-O
10	Combinação do estiramento e vibração do anel do grupo aromático C-H
11	Combinação do estiramento e vibração do anel do grupo aromático C-H
12	Combinação do estiramento e vibração do anel do grupo aromático C-H
13	Combinação do estiramento e deformação angular do grupo metileno
14 e 15	Sobreposições envolvendo grupos metileno, aromático C-H e COO

Fonte: Miller e Eichinger (1990); Lammers *et al.* (1995)

4.2 ANÁLISES DE CONTROLE DE QUALIDADE DAS FIBRAS DE PET

Os valores referentes aos resultados das análises do teor de dietilenoglicol (DEG), grupos carboxílicos terminais (GCT) e índice de viscosidade (IV) das fibras de poli(tereftalato de etileno) encontram-se no Apêndice A.

Inicialmente foram fornecidos pela indústria 81 fibras. Essas são tituladas neste trabalho como a primeira remessa de amostras. Como os resultados dos parâmetros avaliados das fibras fornecidas não possuíam uma faixa de variação ampliada que proporcionasse bons modelos, foi utilizado como artifício para ampliar a faixa, o uso da radiação gama. Foram utilizadas 20 amostras de fibras que foram irradiadas nas doses de 25, 60, 120 e 200 kGy, visando a ampliação dos valores desses parâmetros de qualidade, através das possíveis cisões e reticulações que ocorreriam na cadeia polimérica provocadas por este tipo de degradação. Foram utilizadas 5 amostras para cada dose de radiação gama, que foram escolhidas de forma aleatória podendo ser tanto da primeira remessa como da segunda remessa.

Contudo, para as análises de teor de dietilenoglicol e dos grupos carboxílicos terminais, os resultados não tiveram grandes alterações após as irradiações. No caso dos grupos carboxílicos terminais a faixa de variação permaneceu a mesma. No entanto, para o índice de viscosidade, as irradiações foram promissoras, porém não significativas para o modelo devido ao pequeno número de amostras irradiadas.

Então, a fábrica forneceu mais 41 fibras que proporcionaram um aumento da faixa de variação destas propriedades, além se serem similares. Estas amostras são chamadas neste trabalho de segunda remessa de amostras. Então, para a construção dos modelos utilizou-se os resultados dos valores das análises fornecidas pela empresa M&G dessas duas remessas, coletadas em dias e em “potes” diferentes, buscando assim uma maior variabilidade dos resultados, assim como também as amostras irradiadas. As amostras de fibras, tanto da primeira como da segunda remessa, foram retiradas após o término da etapa química, que é denominada na fábrica de polimerização contínua de poliéster (PCP). Após os resultados positivos destas análises, o processo segue para as etapas físicas: estiragem e fiação.

Na Tabela 4.2 são apresentadas as faixas de variações dos teores de dietilenoglicol, grupos carboxílicos terminais e índice de viscosidade da primeira

remessa, após a adição das amostras irradiadas e após a adição das amostras da segunda remessa das fibras de PET fornecidas pela empresa M&G.

Tabela 4.2 – Faixa dos teores de dietilenoglicol, grupos carboxílicos terminais e índice de viscosidade da primeira remessa, após irradiações e segunda remessa das fibras de PET fornecidas pela empresa M&G.

Análise	Faixa de variação das análises		
	1º remessa	Após irradiações	Após 2º remessa
DEG (% massa/massa)	(1,05-1,45)	(0,98-1,45)	(0,98-2,38)
GCT (miliequivalente/kg)	(28,45-58,81)	(28,45-58,81)	(20,40-58,81)
IV (UA)	(715-765)	(680-765)	(680-765)

Fonte: Resultados dos parâmetros avaliados fornecidos pela fábrica M&G (Cabo de Santo Agostinho-PE).

Após a ampliação dos valores destas análises foi verificado a diferença entre o maior e o menor valor, para todos os dados envolvidos. Essa fase é importante, visto que a norma ASTM E1655-05 (*Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*) adotada para a realização de modelos de calibração estabelece que a faixa de variação da propriedade de interesse deve ser de preferência cinco vezes (mas não inferior a três vezes) maior que a reprodutibilidade do método de referência. Como não se tem a reprodutibilidade destas análises, esta comparação foi realizada com os dados da repetitividade (“repê”). A repetitividade dos métodos foi fornecida pela fábrica M&G. Estas informações encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Faixa do parâmetro estendida, diferença entre o maior e menor valor, repetitividade e exigência da norma.

Análise	Faixa de variação estendida	Diferença entre maior e menor valor	repê	5 x(repê)
DEG (% massa/massa)	(0,98-2,38)	1,40	0,10	0,50
GCT (miliequivalente/kg)	(20,40-58,81)	38,41	2,11	10,55
IV (UA)	(680-765)	85	3,88	19,4

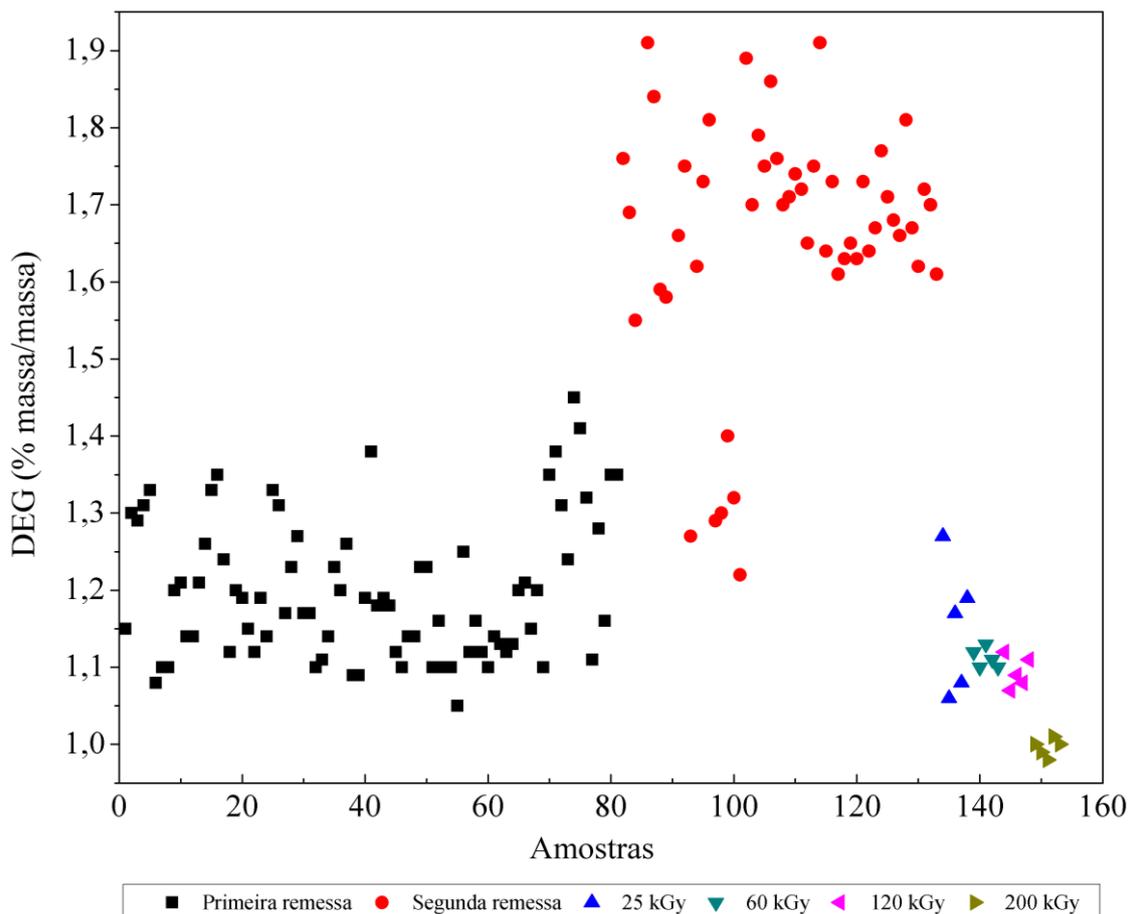
Fonte: Resultados dos parâmetros avaliados e valores da repetitividade (repê) fornecidos pela fábrica M&G (Cabo de Santo Agostinho-PE).

Através das informações da Tabela 4.3 foi observado a norma ASTM E 1655-05 é atendida, já que a diferença entre o maior e o menor valor na faixa da propriedade estendida é maior que cinco vezes a repetitividade das análises estudadas.

Para uma melhor visualização da distribuição dos valores dos resultados, foram construídas três figuras que ilustram graficamente os teores de dietilenoglicol (Figura 4.2), grupos carboxílicos terminais (Figura 4.3) e índice de viscosidade (Figura 4.4).

A Figura 4.2 ilustra os valores obtidos para o teor de dietilenoglicol. Foi observado uma pequena diminuição dos teores de dietilenoglicol com a irradiação das amostras e um aumento relativamente considerável com a adição das amostras da segunda remessa para altos valores de DEG.

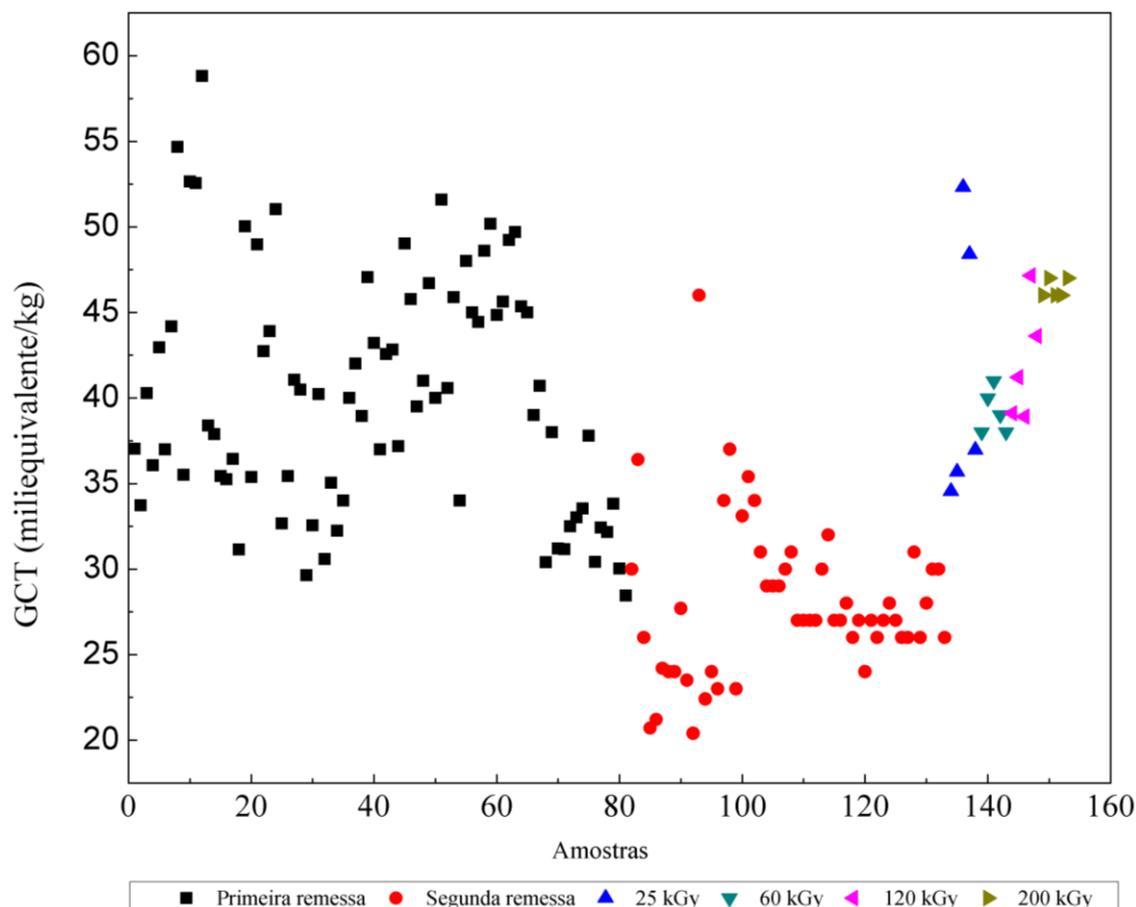
Figura 4.2 – Teores de dietilenoglicol para a primeira remessa, após irradiações e segunda remessa das amostras de fibras de PET.



Fonte: da autora.

A Figura 4.3 ilustra os valores obtidos para os grupos carboxílicos terminais. Foi observado que não houve alteração na faixa dos valores dos grupos carboxílicos com a irradiação das amostras. Foi observado que a adição das amostras da segunda remessa proporcionou ampliação da faixa de valores dos grupos carboxílicos terminais para baixos valores de GCT.

Figura 4.3 – Teores dos grupos carboxílicos terminais para a primeira remessa, após irradiações e segunda remessa das amostras de fibras de PET.

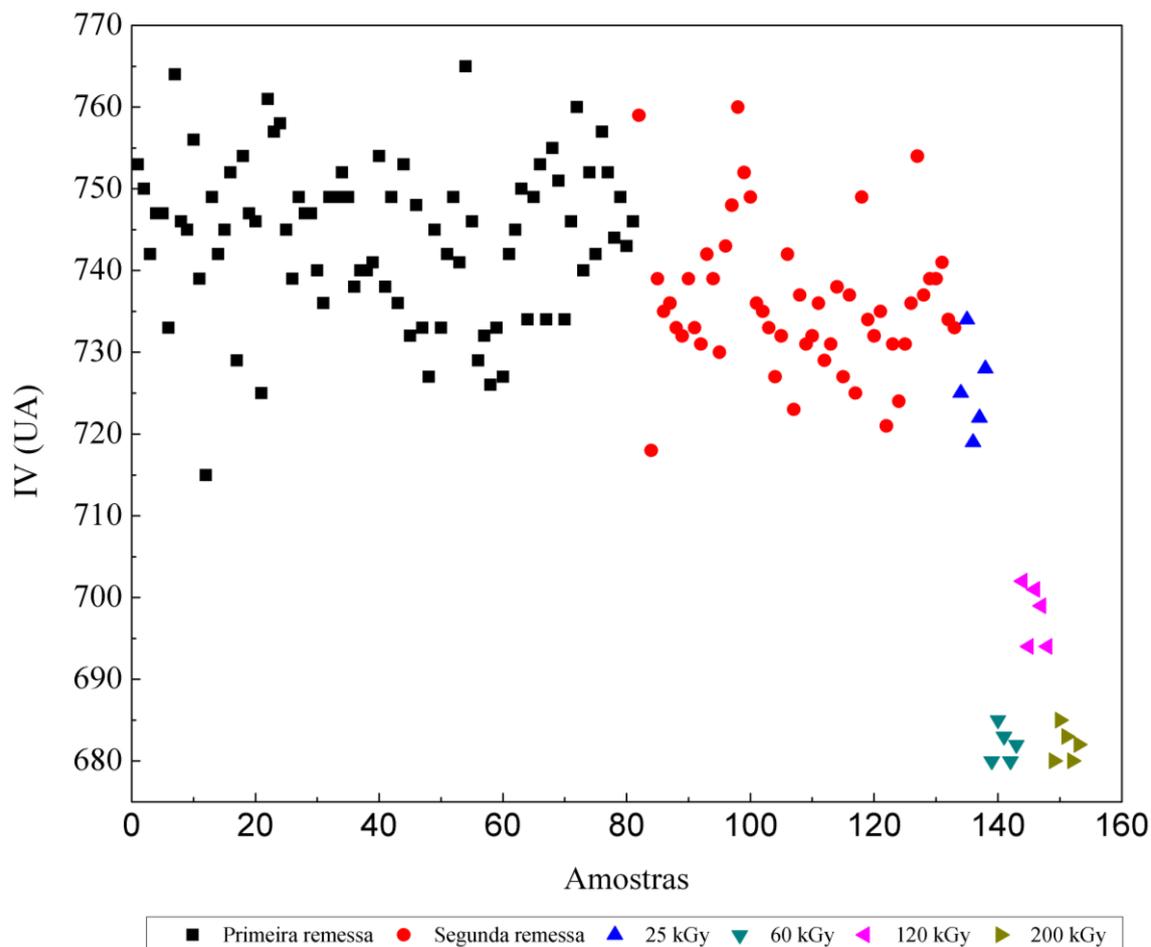


Fonte: da autora.

A Figura 4.4 ilustra os valores obtidos para as análises de índice de viscosidade. Foi observado que a dose de radiação de 25 kGy não ocasionou degradação das fibras, já que os valores permaneceram na faixa da primeira e segunda remessa. Já as amostras que foram irradiadas nas doses de 60, 120 e 200 kGy apresentaram uma diminuição dos valores de IV. As doses de 60 e 200 kGy diminuíram para o mesmo patamar, enquanto que as que foram irradiadas a 120 kGy ficaram na faixa intermediária entre as doses de 25 e 60 ou 200 KGy. A adição das amostras da segunda remessa não provocou uma ampliação da variabilidade dos resultados do índice de viscosidade.

Este artifício de tentar aumentar a faixa de variação dos parâmetros de qualidade através da radiação gama foi baseado em trabalhos da literatura. Caetano *et al.* (2013) variou os valores das propriedades mecânicas resistência à tração na ruptura e módulo de elasticidade do poli(tereftalato de etileno) utilizando radiação gama nas doses de 25, 60, 120, 240 e 500 kGy.

Figura 4.4 – Resultados do índice de viscosidade para a primeira remessa, após irradiações e segunda remessa das amostras de fibras de PET.



Fonte: da autora.

Uma explicação plausível para a ocorrência e a aleatoriedade das variações nos resultados obtidos após as irradiações pode ser atribuída às reações de cisão e reticulação que ocorrem durante a submissão do polímero à radiação gama. As reações de cisão e reticulação podem ocorrer tanto de forma simultânea, como também podem acontecer a predominância de uma em relação à outra, sendo isso determinado a partir da estrutura química do polímero e das condições de irradiação (Charlesby, 1952).

4.3 DETECÇÃO DE AMOSTRAS ANÔMALAS (*OUTLIERS*)

O processo de busca de amostras anômalas é semelhante tanto para os espectros obtidos pelos métodos convencionais como os obtidos por imagem, já que ambos tiveram os modelos construídos utilizando o software *The Unscrambler*. Lembrando que para cada conjunto de amostras oriundos dos três equipamentos foram realizados estudos de

outliers para cada propriedade em estudo, ou seja uma análise para o DEG, outra para os GCT e outra para o IV.

Para a identificação dos possíveis *outliers* foi construído um modelo PLS com todas as amostras. Com a construção dos modelos PLS são gerados gráficos de resíduos de X e em y em função do *leverage*. A partir desses gráficos, foi possível a identificação e exclusão dos *outliers*. As amostras consideradas como *outliers* foram as que apresentaram altos valores de *leverage* e de resíduos. Também foi analisado a presença de amostras que possuíam altos valores de *leverage*, mas com pequeno valor residual e vice-versa. Este tipo de amostra requer uma análise mais cuidadosa, pois ela pode conter informações pertinentes ao modelo de calibração, devendo sua remoção ser estudada com maior atenção.

Após a exclusão de todas as amostras consideradas como *outliers*, uma nova calibração foi realizada e os valores do RMSECV obtidos antes e depois da exclusão de tais amostras foram comparados com a finalidade de avaliar o resultado de tal eliminação. A partir deste resultado, pode-se julgar de forma definitiva se tal amostra era realmente *outlier*.

4.4 CONSTRUÇÃO DOS MODELOS PLS

4.4.1 Determinação do teor de dietilenoglicol

4.4.1.1 Modelos com espectros NIR obtidos pelo equipamento Spectrum 400

Para dar início a construção dos modelos PLS inicialmente deve-se separar os conjuntos de dados em amostras de calibração e validação externa. Para tal finalidade nesse trabalho foi utilizado o algoritmo SPXY, após a remoção prévia dos *outliers*. O conjunto de calibração foi composto de 80 amostras de calibração e 39 amostras de validação externa. Para a determinação do DEG foram construídos vários modelos PLS, que encontram-se na Tabela 4.4. Todos modelos construídos foram utilizando o algoritmo Jack-Knife e o filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2º ordem (para diferentes janelas de pontos). Os modelos construídos apresentaram desempenho semelhante, quanto a capacidade de previsão e considerados estatisticamente equivalentes para um nível de confiança de 95%, quando realiza-se a comparação utilizando o Teste F. Apresentaram RMSEP de 0,07 a 0,09 % massa/massa, correlações quadráticas de 0,80 a 0,88 para os modelos de previsão e baixo número de fatores (4 ou 5).

Tabela 4.4 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlação quadrática (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para previsão do teor de dietilenoglicol através de espectros obtidos pelo Spectrum 400.

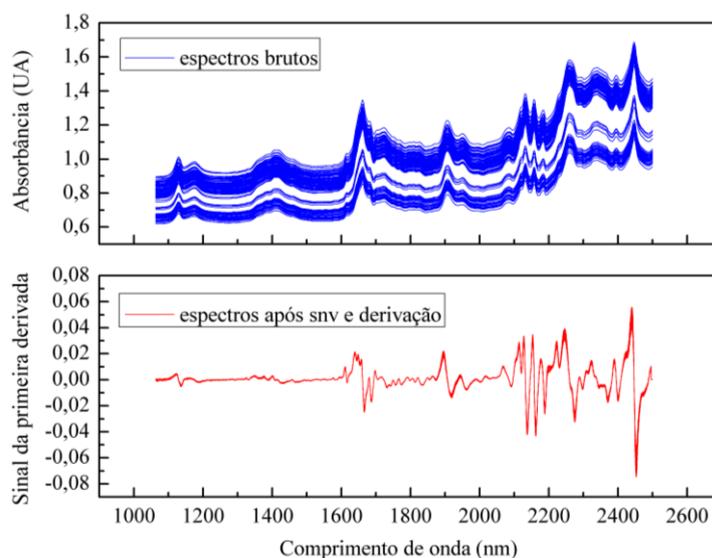
Pré-processamento*	RMSECV (% massa/massa)	R^2	RMSEP (% massa/massa)	R^2	n
SNV e SV 15 pontos	0,09	0,83	0,07	0,88	5
SNV e SV 17 pontos	0,09	0,84	0,08	0,85	5
SNV e SV 19 pontos	0,09	0,84	0,08	0,86	5
SNV e DV 15 pontos	0,09	0,85	0,08	0,85	4
SNV e DV 17 pontos	0,09	0,85	0,09	0,80	4
SNV e DV 19 pontos	0,09	0,85	0,08	0,85	4

*SV (suavização); DV (derivada).

Fonte: da autora

Para a discussão, foi escolhido o modelo cujos espectros passaram pela combinação dos pré-processamentos: SNV e logo em seguida derivação com filtro Savitzky-Golay usando polinômio de 2º ordem com janela de 15 pontos (Figura 4.5). Este modelo apresentou um RMSEP de 0,08 % massa/massa, uma correlação quadrática de 0,85 e a necessidade de apenas 4 fatores para a construção do modelo.

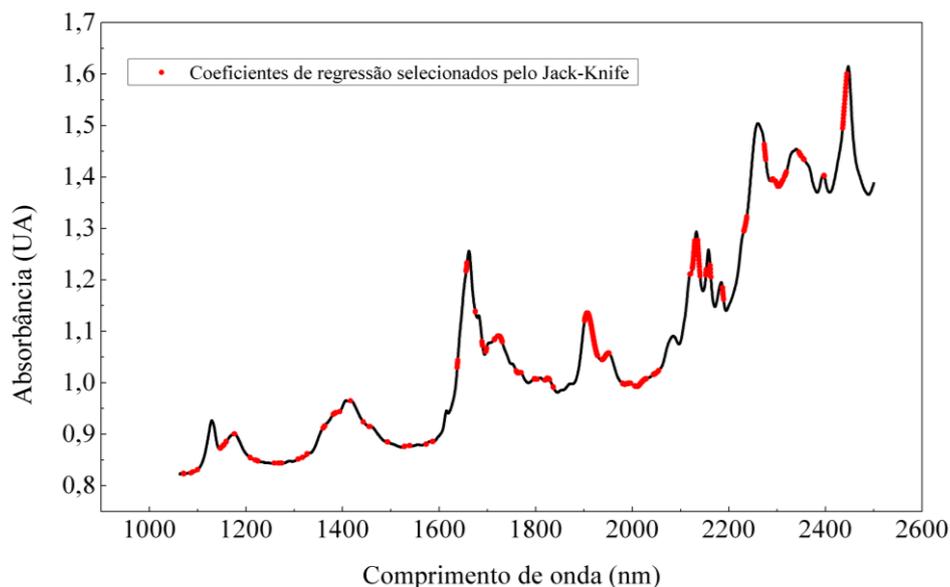
Figura 4.5 - Espectros de todas as amostras obtidos pelo equipamento Spectrum 400 sem e após pré-processamento (SNV e derivação).



Fonte: da autora.

Na Figura 4.6 foi observado que o algoritmo Jack-Knife selecionou variáveis como informativas em todas as bandas, exceto na banda 9 que corresponde ao terceiro sobretom do estiramento do grupo C-O.

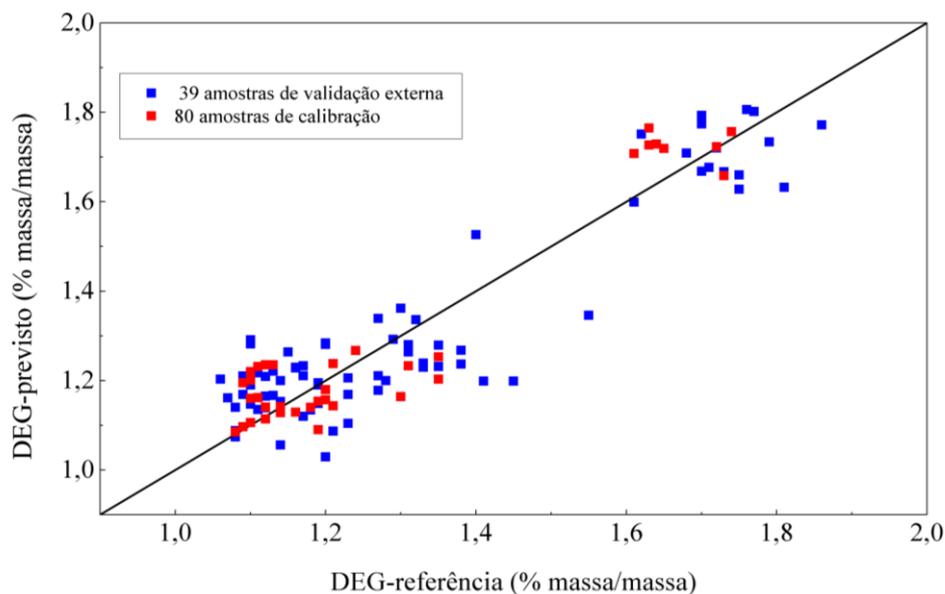
Figura 4.6 - Espectro NIR do PET obtido através do equipamento Spectrum 400 para a determinação do teor de dietilenoglicol com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.



Fonte: da autora.

Na Figura 4.7 é ilustrado os resultados dos valores previstos para o teor de dietilenoglicol versus valores obtidos experimentalmente para os conjuntos de calibração e de validação externa.

Figura 4.7 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para o teor de dietilenoglicol para as amostras de calibração e de validação externa, para espectros obtidos pelo equipamento Spectrum 400.



Fonte: da autora.

4.4.1.2 Modelos com espectros NIR obtidos pelo equipamento Diamond20

Foram utilizadas 84 amostras para o conjunto de calibração e 40 amostras para o conjunto de validação externa. Os modelos construídos, através do algoritmo Jack-Knife e utilizando filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2º ordem (para diferentes janelas de pontos), apresentaram desempenho semelhante para previsão do DEG, tendo RMSEP na faixa de 0,07-0,09 % massa/massa e considerados estatisticamente equivalentes para um nível de confiança de 95%, através da comparação utilizando o Teste F. Além disso, os modelos apresentaram correlações quadráticas, iguais ou superiores a 0,87 para os modelos de previsão e baixo número de fatores entre 4 a 6. A Tabela 4.5 ilustra os resultados dos modelos de calibração e de validação externa construídos para determinação do teor do dietilenoglicol.

Tabela 4.5 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para previsão do teor de dietilenoglicol através de espectros obtidos pelo Diamond20.

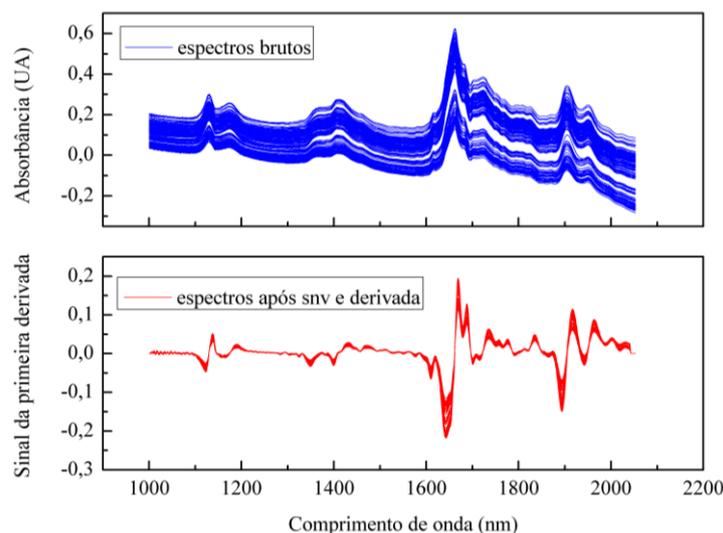
Pré-processamento*	RMSECV (% massa/massa)	R^2	RMSEP (% massa/massa)	R^2	n
SNV e SV 15 pontos	0,07	0,91	0,08	0,91	6
SNV e SV 17 pontos	0,08	0,90	0,09	0,87	6
SNV e SV 19 pontos	0,08	0,89	0,09	0,87	6
SNV e DV 15 pontos	0,07	0,92	0,08	0,90	4
SNV e DV 17 pontos	0,07	0,92	0,07	0,91	5
SNV e DV 19 pontos	0,07	0,91	0,08	0,91	5

*SV (suavização); DV (derivada).

Fonte: da autora.

O modelo escolhido para a discussão foi aquele cujos espectros passaram pela combinação dos pré-processamentos: SNV e logo após derivação com filtro Savitzky-Golay utilizando polinômio de 2° ordem com janela de 15 pontos (Figura 4.8). Esse modelo apresentou um RMSEP de 0,08 % massa/massa, correlação quadrática de 0,90, além da necessidade de apenas 4 fatores para a construção do modelo.

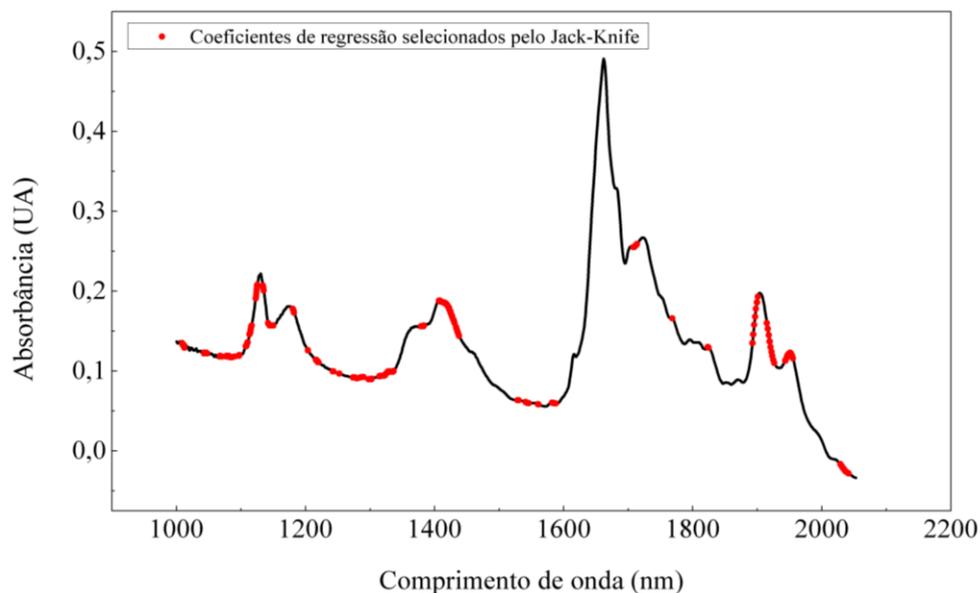
Figura 4.8 - Espectros de todas as amostras obtidos pelo equipamento Diamond20 sem e após pré-processamento (SNV e derivação).



Fonte: da autora.

O algoritmo Jack-Knife selecionou variáveis em todas as bandas, exceto na banda 4 referente ao primeiro sobretom do estiramento do grupo aromático C-H sobreposto com o primeiro sobretom do estiramento do grupo metileno (Figura 4.9).

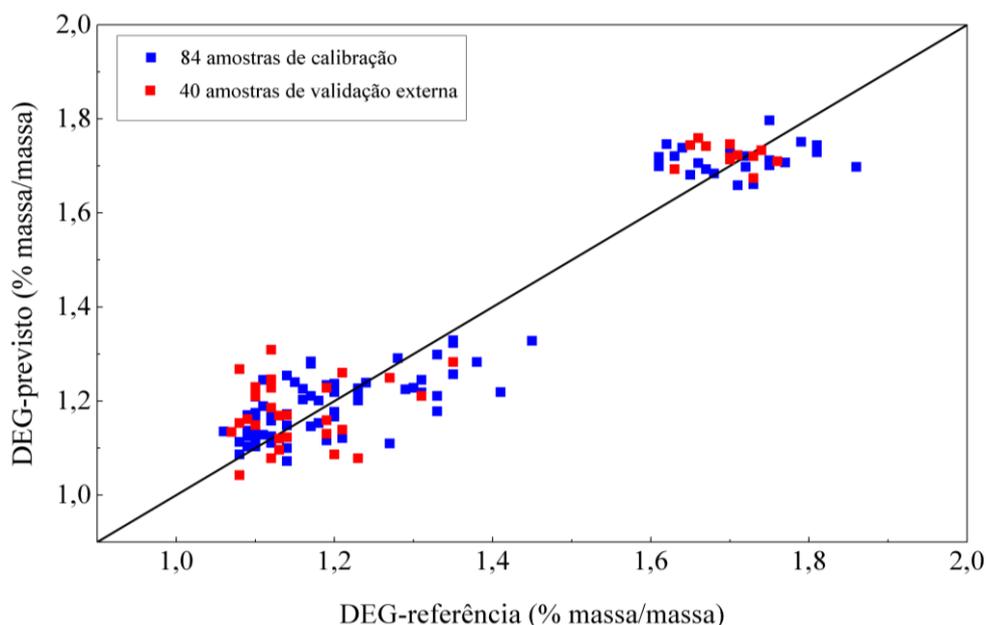
Figura 4.9 - Espectro NIR do PET obtido através do equipamento Diamond 20 para a determinação do teor de dietilenoglicol com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.



Fonte: da autora.

Na Figura 4.10 é ilustrado os resultados dos valores previstos para o teor de dietilenoglicol versus valores obtidos experimentalmente para os conjuntos de calibração e de validação externa.

Figura 4.10 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para o teor de dietilenoglicol para as amostras de calibração e de validação externa, para espectros obtidos pelo equipamento Diamond20.



Fonte: da autora.

4.4.1.3 Modelos com espectros NIR obtidos pela câmara de imagem SisuCHEMA SWIR

Os modelos foram construídos através dos espectros médios originados das imagens das fibras, ou seja, para cada imagem da amostra de fibra foi realizada a média dos seus espectros e assim obteve-se um espectro único que o representaria como todo. Com os espectros médios foram construídos os modelos empregando o software *The Unscrambler*. Foram utilizadas 96 amostras para calibração e 39 para validação externa. Os modelos construídos, através do algoritmo Jack-Knife e utilizando o filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2º ordem (para diferentes janelas de pontos), apresentaram desempenho semelhante e considerados equivalentes segundo o Teste F para um nível de confiança de 95%, para a determinação do DEG. Apresentaram RMSEP na faixa de 0,08 ou 0,09 % massa/massa, correlações quadráticas de 0,89 ou 0,91 e a necessidade de 4 a 6 fatores para a construção do modelo PLS (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para previsão do teor de dietilenoglicol através de espectros obtidos pelo equipamento SisuCHEMA SWIR.

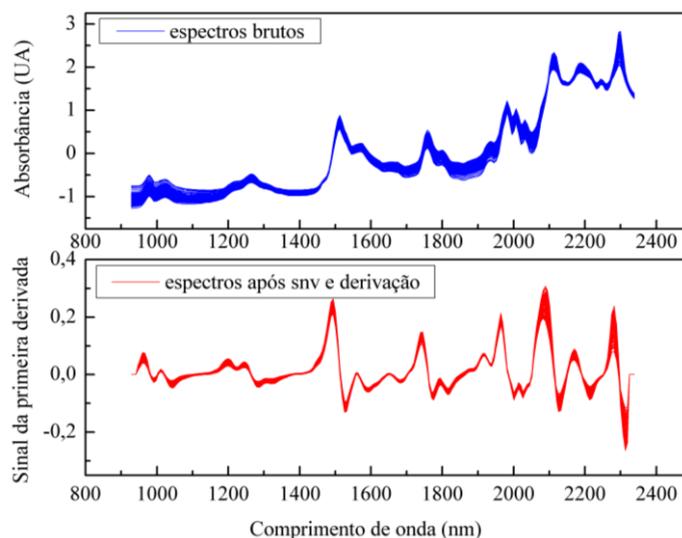
Pré-processamento*	RMSECV (% massa/massa)	R^2	RMSEP (% massa/massa)	R^2	n
SNV e SV 5 pontos	0,11	0,81	0,09	0,89	5
SNV e SV 7 pontos	0,10	0,81	0,09	0,89	6
SNV e SV 9 pontos	0,11	0,78	0,09	0,89	6
SNV e DV 5 pontos	0,11	0,80	0,08	0,89	5
SNV e DV 7 pontos	0,10	0,83	0,08	0,91	4
SNV e DV 9 pontos	0,10	0,83	0,08	0,91	4

*SV (suavização); DV (derivada).

Fonte: da autora.

Para a discussão, foi escolhido o modelo cujos espectros passaram pela combinação dos pré-processamentos: SNV e derivação com filtro Savitzky-Golay utilizando polinômio de 2º ordem e janela de 7 pontos (Figura 4.11), pois apresentou o menor número de fatores e correlação quadrática de 0,91. Outro modelo que apresentou desempenho semelhante foi aquele cujos espectros passaram pela combinação de pré-processamento: SNV e derivação com filtro Savitzky-Golay utilizando polinômio de 2º ordem e janela de 9 pontos.

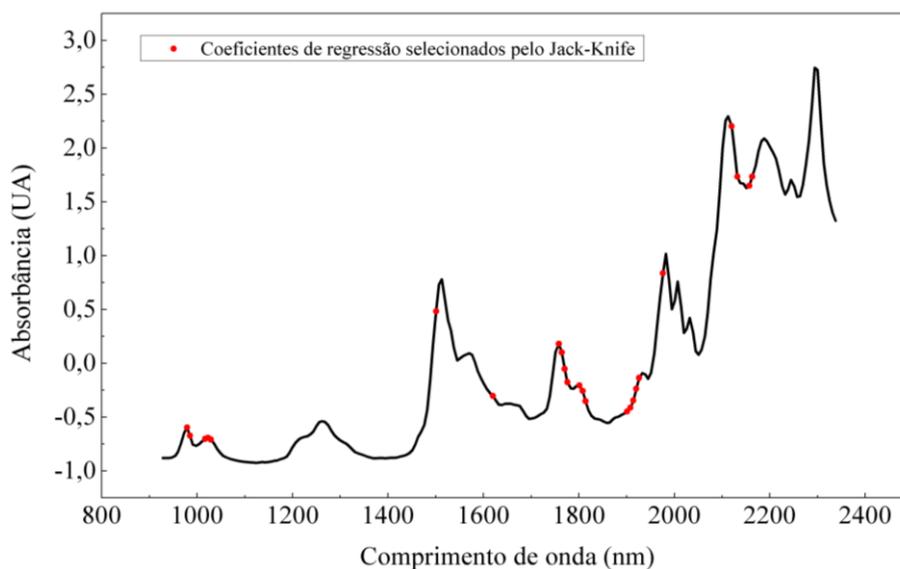
Figura 4.11 – Espectros de todas as amostras obtidos pelo equipamento SisuCHEMA SWIR sem e após pré-processamento (SNV e derivação).



Fonte: da autora.

O algoritmo Jack-Knife selecionou variáveis como informativas as contidas em todas as bandas, exceto nas bandas 3, 5, 11, 12 e 15 que são referentes a combinação do C-H aromático com C-H alifático; primeiro sobretudo do estiramento do grupo metileno; combinação do estiramento e vibração do anel do grupo aromático C-H; combinação do estiramento e vibração do anel do grupo aromático C-H; e sobreposições envolvendo grupos metileno, aromático C-H e COO, respectivamente (Figura 4.12).

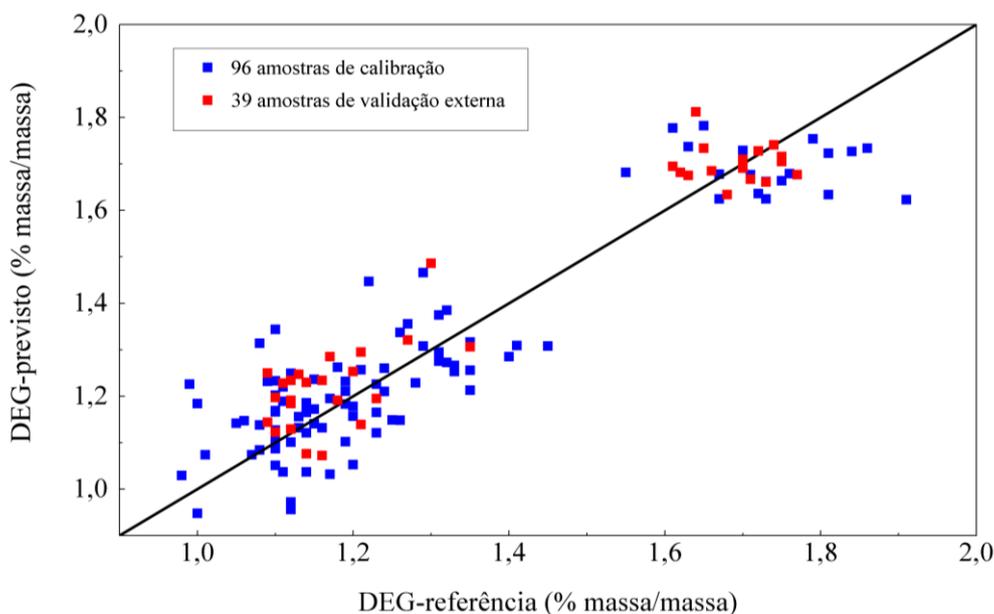
Figura 4.12 - Espectro NIR do PET obtido através da câmara SisuCHEMA SWIR para a determinação do teor de dietilenoglicol com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.



Fonte: da autora.

Na Figura 4.13 é ilustrado os resultados dos valores previstos para o teor de dietilenoglicol versus valores obtidos experimentalmente para os conjuntos de calibração e de validação externa.

Figura 4.13 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para o teor de dietilenoglicol para as amostras de calibração e de validação externa, para espectros obtidos pela câmara SisuCHEMA SWIR.



Fonte: da autora.

4.4.1.4 Comparação dos melhores modelos para os equipamentos avaliados em relação ao DEG

Na Tabela 4.7 encontram-se os resultados dos RMSEP's dos melhores modelos construídos com os espectros registrados pelos equipamentos Spetrum 400 e Diamond20 e também com os espectros médios obtidos das imagens pelo SisuCHEMA SWIR. Pode-se observar que os resultados foram iguais e também apresentaram a mesma necessidade de apenas 4 fatores para a construção do modelo PLS. Considerando os parâmetros avaliados, qualquer um deles apresentará o mesmo resultado quando for aplicado para o controle de qualidade na indústria.

Tabela 4.7 – Equipamentos avaliados, raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e número de fatores do PLS (n).

Equipamento	Pré-processamento	RMSEP (% massa/massa)	n
Spectrum 400	SNV e derivada 15 pontos	0,08	4
Diamond 20	SNV e derivada 15 pontos	0,08	4
SisuCHEMA SWIR	SNV e derivada 7 pontos	0,08	4

Fonte: da autora.

4.4.2 Determinação dos grupos carboxílicos terminais

4.4.2.1 Modelos com espectros NIR obtidos pelo Equipamento Spectrum 400

Foram utilizadas 73 amostras para calibração e 40 amostras para validação externa. Os modelos construídos, através do algoritmo Jack-Knife e utilizando o filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2ª ordem (para diferentes janelas), para determinação dos grupos carboxílicos terminais apresentaram desempenho semelhante e considerados estatisticamente equivalentes no nível de confiança de 95%, quando aplica-se o Teste F. Os RMSEP's foram de 2,50 a 3,20 miliequivalente/kg, correlações quadráticas iguais ou superiores a 0,81 e número de fatores de 5 a 10. Foi escolhido para discussão o modelo cujos espectros passaram pela combinação dos pré-processamentos SNV e em seguida derivação com filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 15 pontos (Figura 4.5, item 4.4.1.1). Este modelo apresentou RMSEP de 2,88 miliequivalente/kg, correlação quadrática de 0,83 e a utilização de 5 fatores.

Tabela 4.8 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para previsão dos grupos carboxílicos terminais através de espectros obtidos pelo equipamento Spectrum 400.

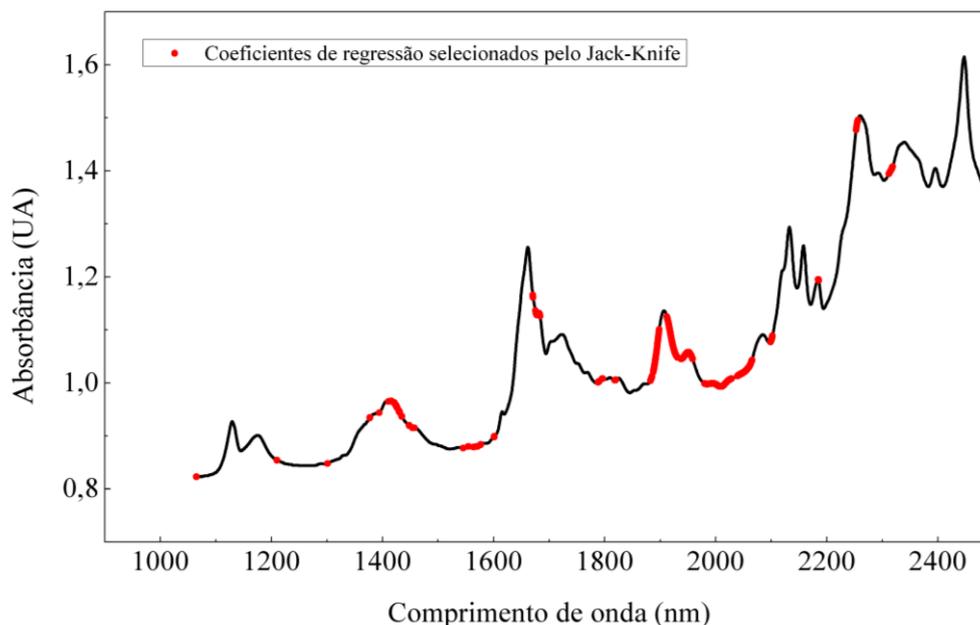
Pré-processamento*	RMSECV miliequivalente /kg)	R^2	RMSEP miliequivalente /kg)	R^2	n
SNV e SV 15 pontos	2,61	0,90	2,50	0,86	8
SNV e SV 17 pontos	2,81	0,90	2,60	0,86	10
SNV e SV 19 pontos	3,02	0,88	3,20	0,81	5
SNV e DV 15 pontos	2,68	0,90	2,88	0,83	5
SNV e DV 17 pontos	2,65	0,90	2,92	0,83	5
SNV e DV 19 pontos	2,72	0,90	3,08	0,83	6

*SV (suavização); DV (derivada).

Fonte: da autora.

O algoritmo selecionou como variáveis importantes (Figura 4.14) todas as bandas, exceto as bandas 5, 10, 11 e 15 que são referentes a primeiro sobretom do estiramento do grupo metileno; combinação do estiramento e vibração do anel do grupo aromático C-H; combinação do estiramento e vibração do anel do grupo aromático C-H; e sobreposições envolvendo grupos metileno, aromático C-H e COO, respectivamente.

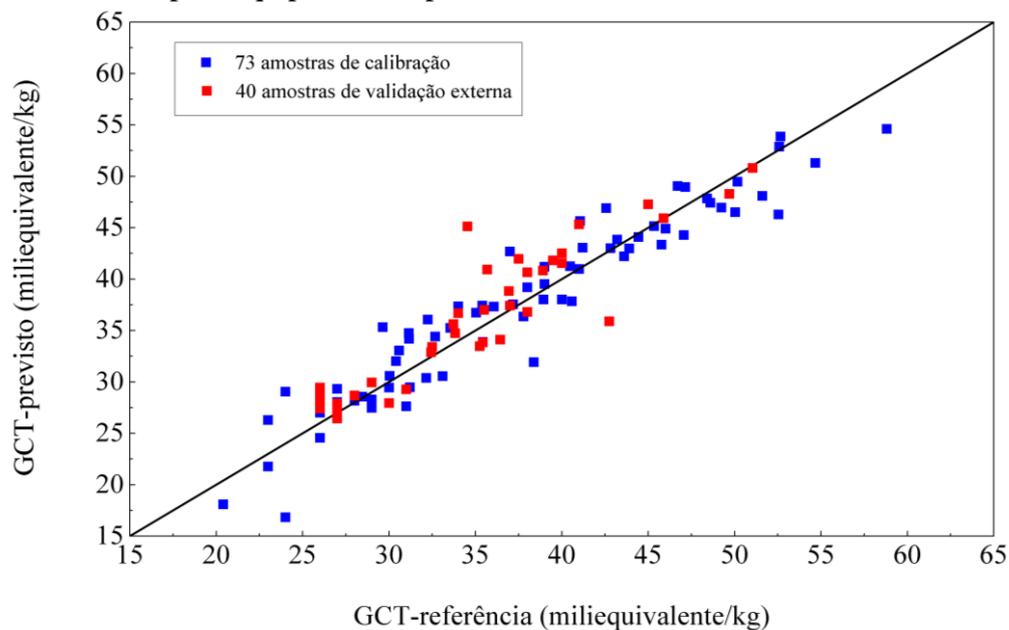
Figura 4.14 - Espectro NIR do PET obtido através do equipamento Spectrum 400 para a determinação dos grupos carboxílicos terminais com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.



Fonte: da autora.

Na Figura 4.15 é ilustrado os resultados dos valores previstos para a determinação dos grupos carboxílicos terminais versus valores obtidos experimentalmente para os conjuntos de calibração e de validação externa.

Figura 4.15 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para os grupos carboxílicos terminais para as amostras de calibração e de validação externa, para espectros obtidos pelo equipamento Spectrum 400.



Fonte: da autora.

4.4.2.2 Modelos com espectros NIR obtidos pelo Equipamento Diamond20

Foram selecionadas 92 amostras para calibração e 40 amostras para validação externa. Os modelos construídos (Tabela 4.9), através do algoritmo Jack-Knife e utilizando o filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2ª ordem (para diferentes janelas), apresentaram desempenho semelhante quanto a previsão dos grupos carboxílicos terminais, comprovada através de um teste F com nível de confiança de 95%. Os valores de RMSEP encontram-se na faixa de 2,64 a 2,89 miliequivalente/kg, correlações quadráticas de 0,88 ou 0,90 e número de fatores do PLS de 7 ou 8.

Tabela 4.9 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para previsão dos grupos carboxílicos terminais através de espectros obtidos pelo equipamento Diamond20.

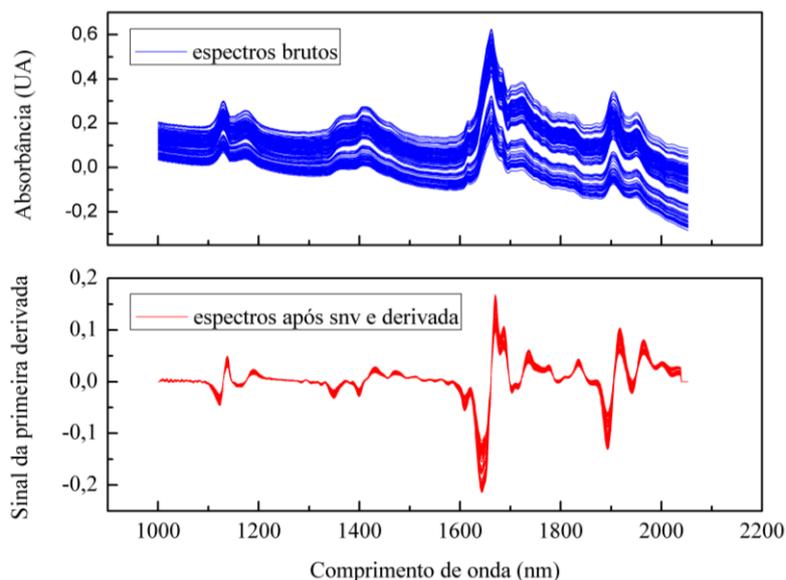
Pré-processamento*	RMSECV miliequivalente/ kg)	R^2	RMSEP miliequivalente/ kg)	R^2	n
SNV e SV 15 pontos	2,68	0,90	2,68	0,90	8
SNV e SV 17 pontos	2,82	0,90	2,89	0,88	7
SNV e SV 19 pontos	2,65	0,90	2,64	0,90	8
SNV e DV 15 pontos	2,85	0,88	2,85	0,88	7
SNV e DV 17 pontos	2,68	0,90	2,65	0,90	8
SNV e DV 19 pontos	2,39	0,92	2,76	0,90	7

*SV (suavização); DV (derivada).

Fonte: da autora.

O modelo escolhido para a discussão foi aquele modelo cujos espectros passaram pela combinação dos pré-processamentos: SNV e em seguida derivação com filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2º ordem e janela de 19 pontos (Figura 4.16). Esse modelo apresentou um RMSEP de 2,76 miliequivalente/kg, uma correlação quadrática de 0,90 para o modelo de previsão, e a necessidade de 7 variáveis latentes.

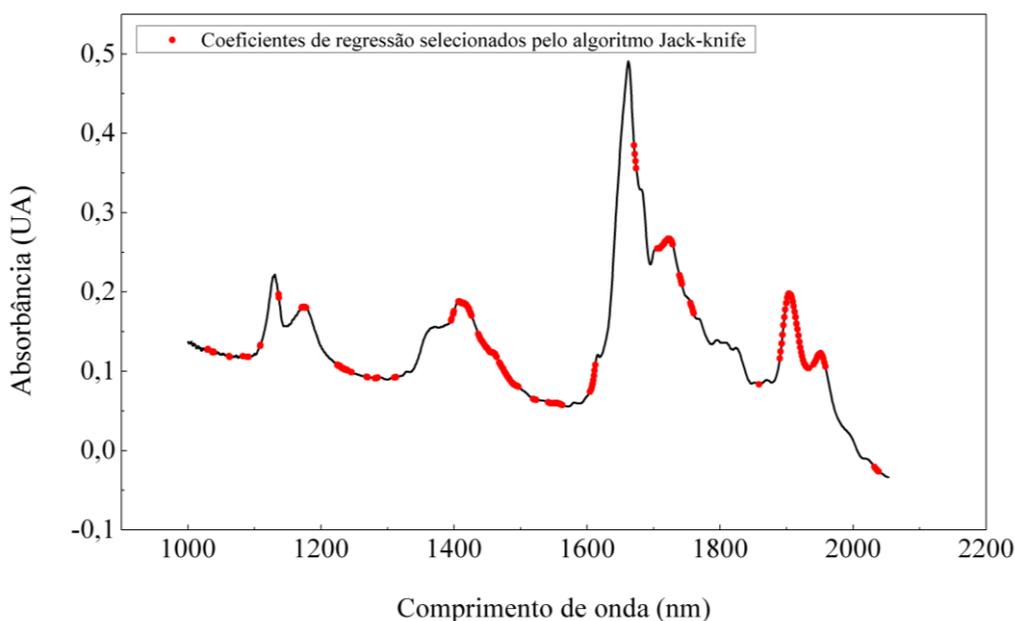
Figura 4.16- Espectros de todas as amostras obtidos pelo equipamento Diamond20 sem e após pré-processamento (SNV e derivação).



Fonte: da autora.

As variáveis selecionadas pelo algoritmo de Jack-Knife como informativas para a construção do modelo PLS foram todas aquelas contidas nas bandas do PET, exceto a banda 6, referente ao primeiro sobretom do estiramento do C-H alifático (Figura 4.17).

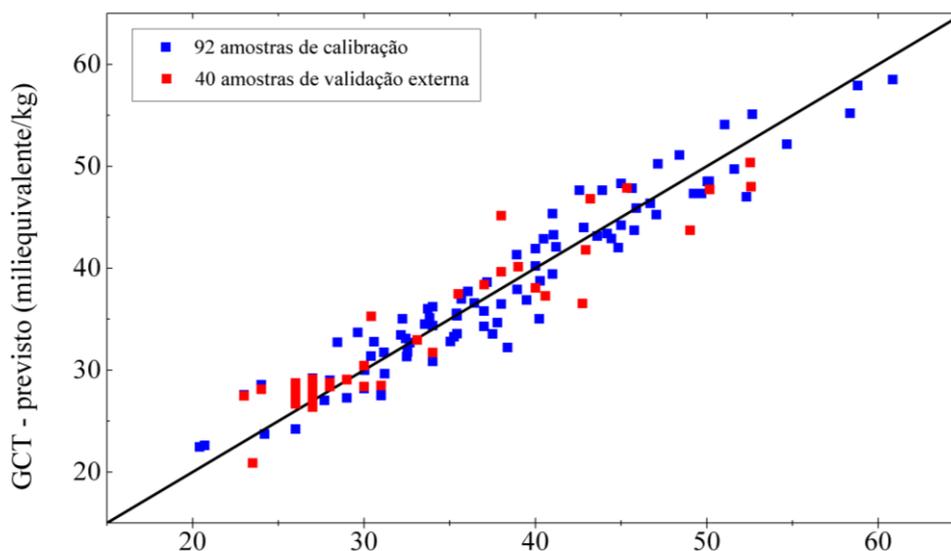
Figura 4.17 - Espectro NIR do PET obtido através do equipamento Diamond20 para a determinação dos grupos carboxílicos terminais com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.



Fonte: da autora.

Na Figura 4.18 é ilustrado os resultados dos valores previstos para a determinação dos grupos carboxílicos terminais versus valores obtidos experimentalmente para os conjuntos de calibração e de validação externa.

Figura 4.18 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para os grupos carboxílicos terminais para as amostras de calibração e de validação externa, para espectros obtidos pelo equipamento Diamond20.



Fonte: da autora.

4.4.2.3 Modelos com espectros NIR obtidos pela câmara SisuCHEMA SWIR

Foram utilizadas 94 amostras para calibração e 40 amostras para predição. Os modelos construídos (Tabela 4.10), através do algoritmo Jack-Knife e utilizando o filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2ª ordem (para diferentes janelas), para determinação dos grupos carboxílicos terminais apresentaram desempenho semelhante (comprovado pelo teste F com 95% de confiança), exceto para: RMSEP de 3,81 miliequivalente/kg comparado com o RMSEP de 2,62 miliequivalente/kg; e com o RMSEP de 3,65 miliequivalente/kg quando comparado com o RMSEP de 2,62 miliequivalente/kg). Os modelos construídos apresentaram RMSEP na faixa de 2,62 a 3,81 miliequivalente/kg, correlações quadráticas a partir de 0,74 para os modelos de previsão e número de fatores do PLS de 5 a 7. Foi escolhido para discussão o modelo cujos espectros passaram pela combinação dos pré-processamentos: SNV e logo em seguida derivação com filtro Savitzky-Golay usando polinômio de 2º ordem e janela de 5 pontos (Figura 4.19). Este modelo apresentou RMSEP de 2,88 miliequivalente/kg, correlação quadrática de 0,85 e a utilização de 5 variáveis latentes.

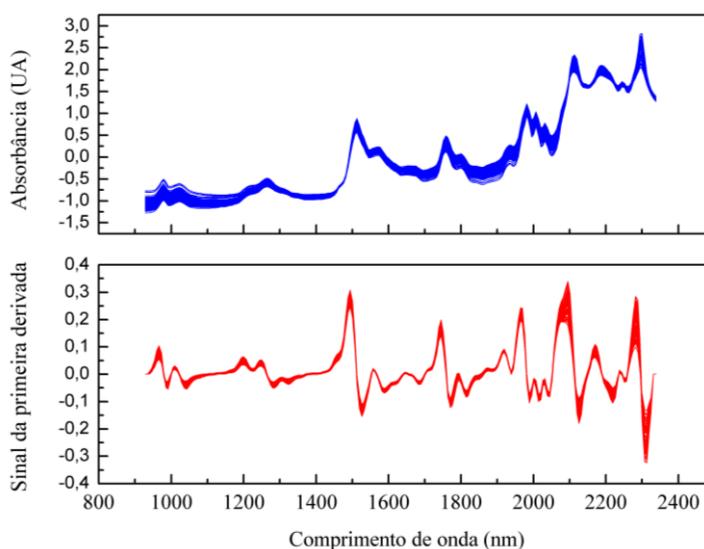
Tabela 4.10 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para determinação dos grupos carboxílicos terminais através de espectros obtidos pelo equipamento SisuCHEMA SWIR.

Pré-processamento*	RMSECV miliequivalente /kg)	R^2	RMSEP miliequivalente/ kg)	R^2	n
SNV e SV 5 pontos	3,56	0,79	3,35	0,79	6
SNV e SV 7 pontos	3,55	0,79	3,65	0,77	7
SNV e SV 9 pontos	3,41	0,81	3,81	0,74	6
SNV e DV 5 pontos	3,44	0,81	2,88	0,85	5
SNV e DV 7 pontos	3,39	0,81	2,85	0,85	7
SNV e DV 9 pontos	3,37	0,81	2,62	0,86	7

*SV (suavização); DV (derivada).

Fonte: da autora.

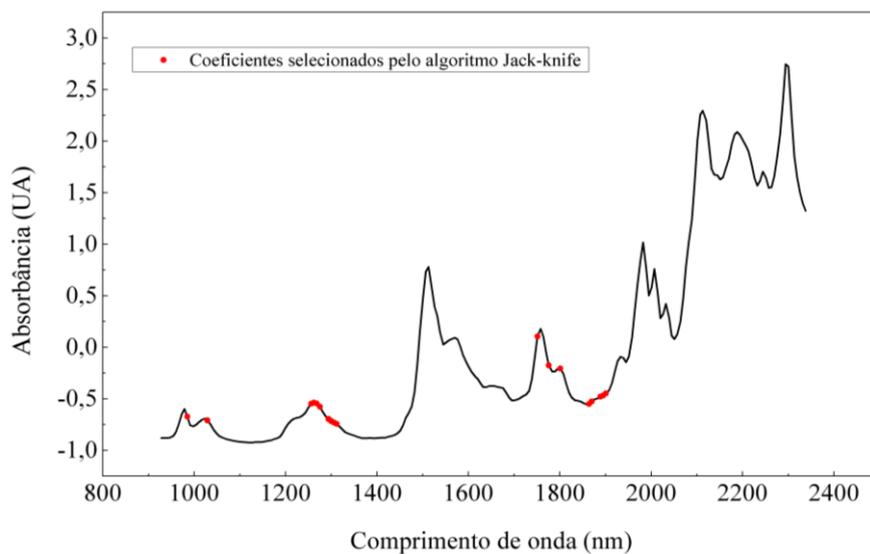
Figura 4.19- Espectros de todas as amostras obtidos pelo equipamento SisuCHEMA SWIR sem e após pré-processamento (SNV e derivação).



Fonte: da autora.

O algoritmo Jack-Knife selecionou como informativas as variáveis das bandas 1, 2, 3, 7 e 8 que são referentes ao segundo sobretom do estiramento do grupo aromático C-H; ao segundo sobretom do estiramento do grupo metileno; combinação do C-H aromático; ao estiramento do grupo O-H e bandas de combinação, da água; e ao segundo sobretom do estiramento do grupo C=O, respectivamente (Figura 4.20).

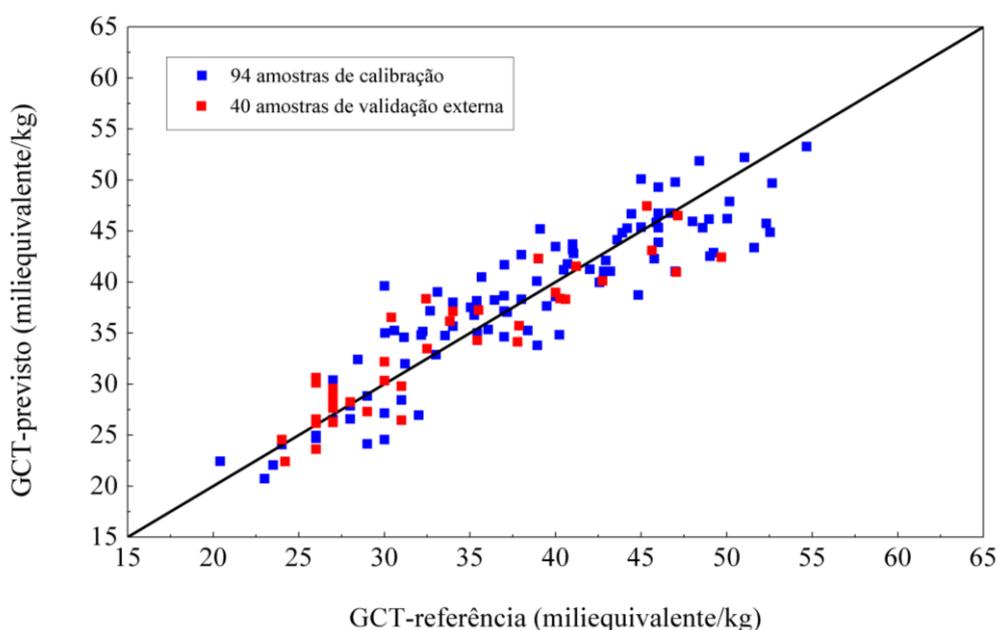
Figura 4.20 - Espectro NIR do PET obtido através do equipamento SisuCHEMA SWIR para a determinação dos grupos carboxílicos terminais com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.



Fonte: da autora.

Na Figura 4.21 é ilustrado os resultados dos valores previstos para a determinação dos grupos carboxílicos terminais versus valores obtidos experimentalmente para os conjuntos de calibração e de validação externa.

Figura 4.21 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para a determinação dos grupos carboxílicos terminais para as amostras de calibração e de validação externa, para espectros obtidos pelo equipamento SisuCHEMA SWIR.



Fonte: da autora.

4.4.2.4 Comparação dos melhores modelos para os equipamentos avaliados em relação ao GCT

Comparando-se os melhores modelos construídos (Tabela 4.11), observou-se que os modelos obtidos pelo Spectrum 400 e SisuCHEMA SWIR possuem valores de RMSEP's iguais, assim como também a necessidade de 5 fatores do PLS. Esses modelos também quando comparados, utilizando o Teste F com nível de confiança de 95%, com o modelo construído através dos espectros obtidos pelo Diamond20 apresentam-se equivalentes. No entanto, os modelos obtidos através do Spectrum 400 e SisuCHEMA SWIR apresentaram um diferencial a mais em relação ao Diamond20, pois necessitam de um menor número de fatores (5) para a construção do modelo enquanto que o Diamond20 necessita de 7 fatores do PLS para a construção do modelo.

Tabela 4.11 – Equipamentos avaliados, raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e número de fatores do PLS (n) para os grupos carboxílicos terminais.

Equipamento	Pré-processamento	RMSEP (miliequivalente/kg)	n
Spectrum 400	SNV e derivada 15 pontos	2,88	5
Diamond 20	SNV e derivada 19 pontos	2,76	7
SisuCHEMA SWIR	SNV e derivada 5 pontos	2,88	5

Fonte: da autora.

4.4.3 Determinação do índice de viscosidade

4.4.3.1 Modelos com espectros NIR obtidos pelo Equipamento Spectrum 400

Foram utilizadas 86 amostras para calibração e 32 amostras para predição. Os modelos construídos (Tabela 4.12), através do algoritmo Jack-Knife e utilizando o filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2ª ordem (para diferentes janelas), para determinação do índice de viscosidade apresentaram desempenho semelhante e são estatisticamente equivalentes, comprovado através do Teste F com nível de 95% de confiança. Porém, através dessa tabela verifica-se que os modelos apresentaram valores de RMSEP (11,32 a 13,41 UA) bem superiores a repetitividade do método convencional (3,88UA). Apresentaram correlações quadráticas na faixa de 0,59 a 0,69 e número de fatores do PLS de 5 a 14.

Tabela 4.12 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para determinação do índice de viscosidade através de espectros obtidos pelo equipamento Spectrum 400.

Pré-processamento*	RMSECV (UA)	R^2	RMSEP (UA)	R^2	n
SNV e SV 15 pontos	10,94	0,74	13,41	0,61	14
SNV e SV 17 pontos	11,73	0,71	12,25	0,69	10
SNV e SV 19 pontos	10,95	0,74	12,66	0,64	10
SNV e DV 15 pontos	10,92	0,74	11,32	0,66	7
SNV e DV 17 pontos	10,48	0,76	12,63	0,59	5
SNV e DV 19 pontos	9,42	0,81	11,82	0,64	7

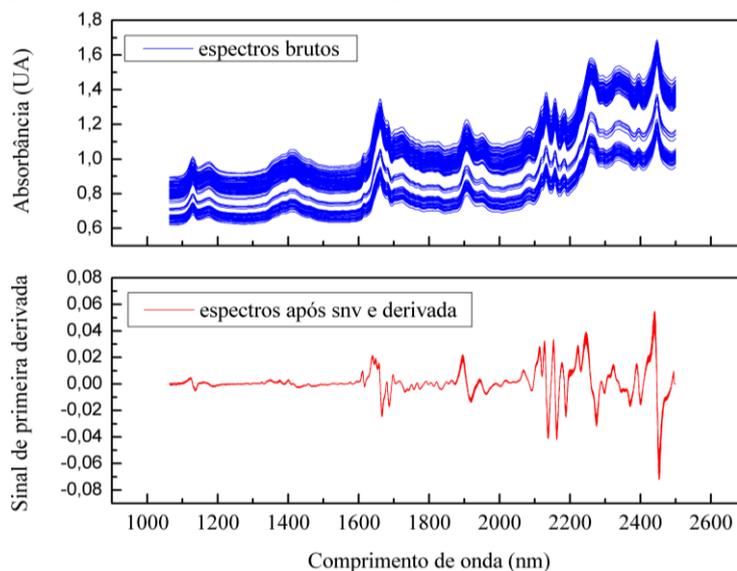
*SV (suavização); DV (derivada).

Fonte: da autora.

A partir dos resultados da Tabela 4.12 foi escolhido para discussão o modelo cujos espectros passaram pela combinação dos pré-processamentos: variação normal padrão e em seguida derivação usando o filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2º ordem e janela de 17 pontos (Figura 4.22). Este modelo apresentou RMSEP de 12,63 UA, correlação quadrática de 0,59 e a utilização de 5 variáveis latentes. As variáveis selecionadas pelo Jack-Knife como informativas para a construção do modelo PLS foram aquelas contidas nas bandas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 9 referentes sobretudo do estiramento do grupo aromático C-H; segundo sobretudo do estiramento do grupo metileno; combinação do C-H aromático com C-H alifático; primeiro sobretudo do

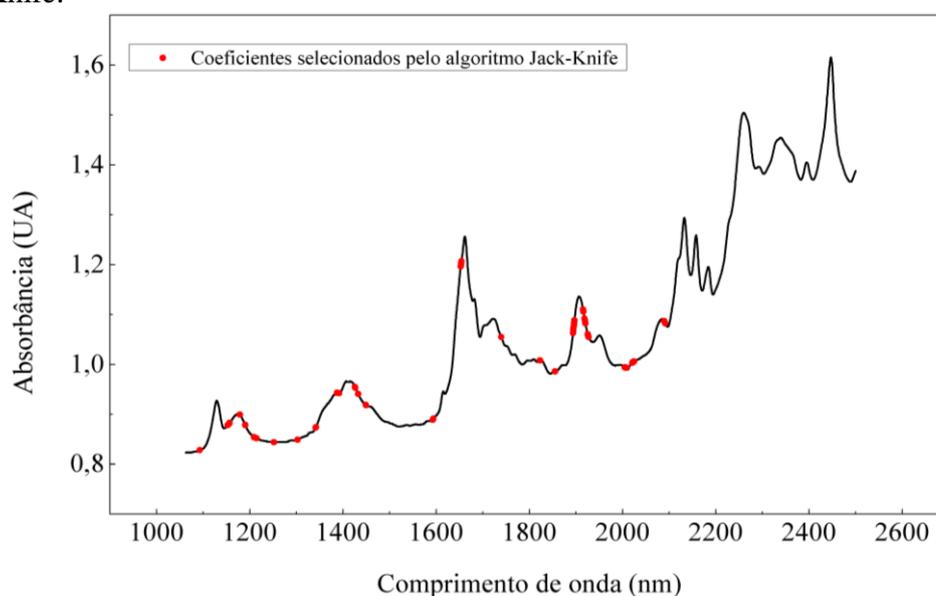
estiramento do grupo aromático C-H sobreposto com o primeiro sobretom do estiramento do grupo metileno; primeiro sobretom do estiramento do grupo metileno; primeiro sobretom do estiramento do C-H alifático; estiramento do grupo O-H e bandas de combinação, da água; e terceiro sobretom do estiramento do grupo C-O, respectivamente (Figura 4.23).

Figura 4.22 - Espectros de todas as amostras obtidos pelo equipamento Spectrum 400 sem e após pré-processamento (SNV e derivação).



Fonte: da autora.

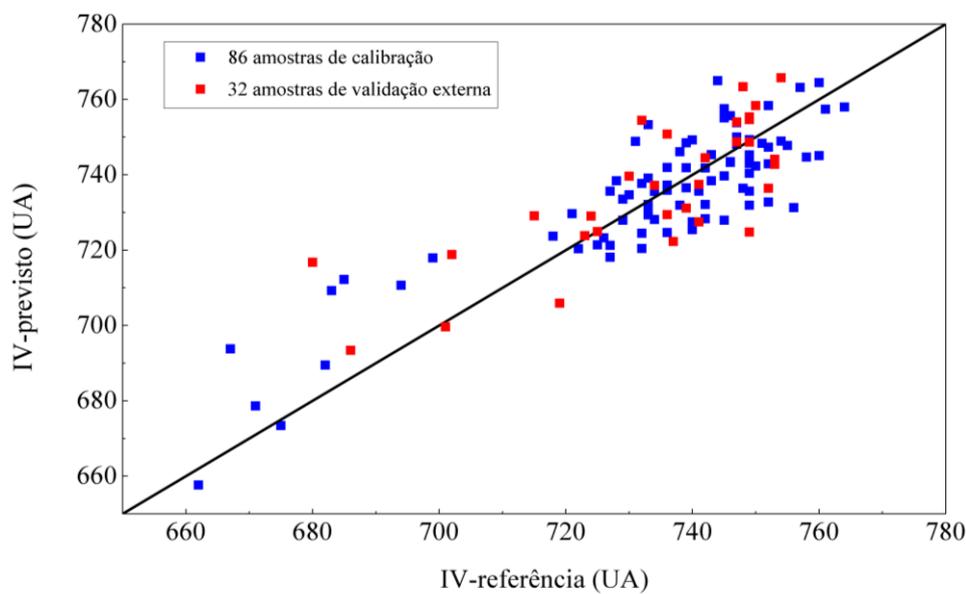
Figura 4.23 - Espectro NIR do PET obtido através do equipamento Spectrum 400 para a determinação do índice de viscosidade com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.



Fonte: da autora.

Na Figura 4.24 é ilustrado os resultados dos valores previstos para a determinação dos índices de viscosidade versus valores obtidos experimentalmente para os conjuntos de calibração e de validação externa.

Figura 4.24 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para a determinação dos índices de viscosidade para as amostras de calibração e de validação externa, para espectros obtidos pelo equipamento Spectrum 400.



Fonte: da autora.

4.4.3.2 Modelos com espectros NIR obtidos pelo Diamond20

Foram utilizadas 87 amostras para calibração e 53 amostras para validação externa. Os modelos construídos, através do algoritmo Jack-Knife e utilizando o filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2ª ordem (para diferentes janelas), para determinação do índice de viscosidade demonstraram desempenho semelhante e são estatisticamente equivalentes, comprovado através do Teste F com nível de 95% de confiança (Tabela 4.13). No entanto, os modelos apresentaram valores de RMSEP (10,38 a 13,56 UA) superiores a repetitividade do método convencional (3,88UA) assim como para o equipamento anterior, correlações quadráticas na faixa de 0,55 a 0,67 e número de fatores do PLS de 8 a 10. Foi escolhido para discussão o modelo cujos espectros passaram pela combinação dos pré-processamentos: SNV e em seguida derivação usando filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 19 pontos (Figura 4.16, item 4.4.2.2). Esse modelo apresentou RMSEP de 11,27 UA, correlação quadrática de 0,66 e a utilização de 8 fatores.

Tabela 4.13 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlações quadráticas (R^2), raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para determinação do índice de viscosidade através de espectros obtidos pelo equipamento Diamond20.

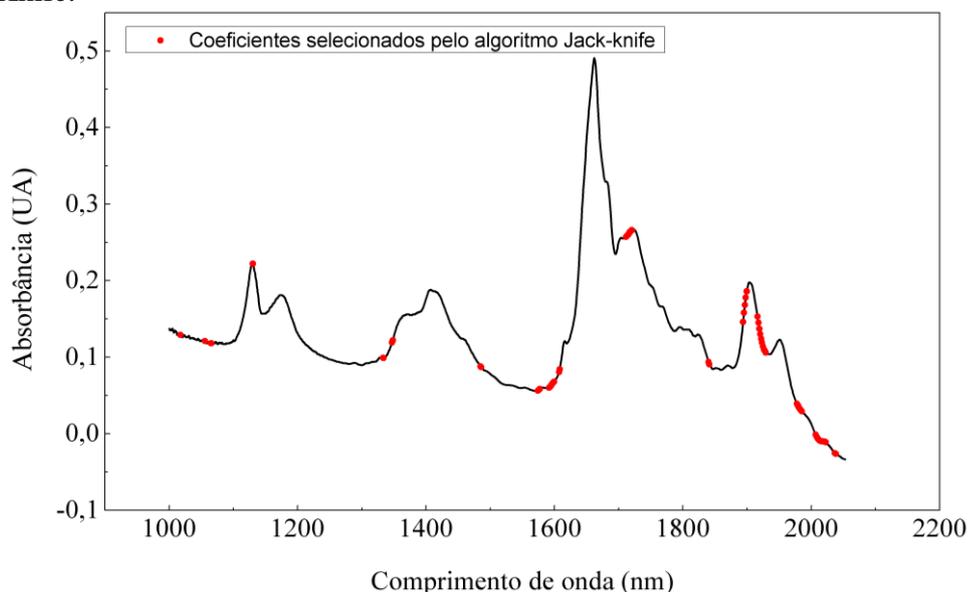
Pré-processamento*	RMSECV (UA)	R^2	RMSEP (UA)	R^2	n
SNV e SV 15 pontos	12,95	0,62	13,38	0,56	9
SNV e SV 17 pontos	13,77	0,59	12,88	0,59	10
SNV e SV 19 pontos	13,30	0,61	13,56	0,55	8
SNV e DV 15 pontos	11,80	0,69	10,88	0,64	10
SNV e DV 17 pontos	11,53	0,71	10,38	0,67	9
SNV e DV 19 pontos	11,16	0,72	11,27	0,66	8

*SV (suavização); DV (derivada).

Fonte: da autora.

As variáveis selecionadas pelo algoritmo de Jack-Knife como informativas para a construção do modelo PLS foram as contidas nas bandas 3, 5, 6, 7 e 8 referentes a combinação do C-H aromático com C-H alifático; primeiro sobretudo do estiramento do grupo metileno; primeiro sobretudo do estiramento do C-H alifático; estiramento do grupo O-H e bandas de combinação, da água; e segundo sobretudo do estiramento do grupo C=O, respectivamente (Figura 4.25).

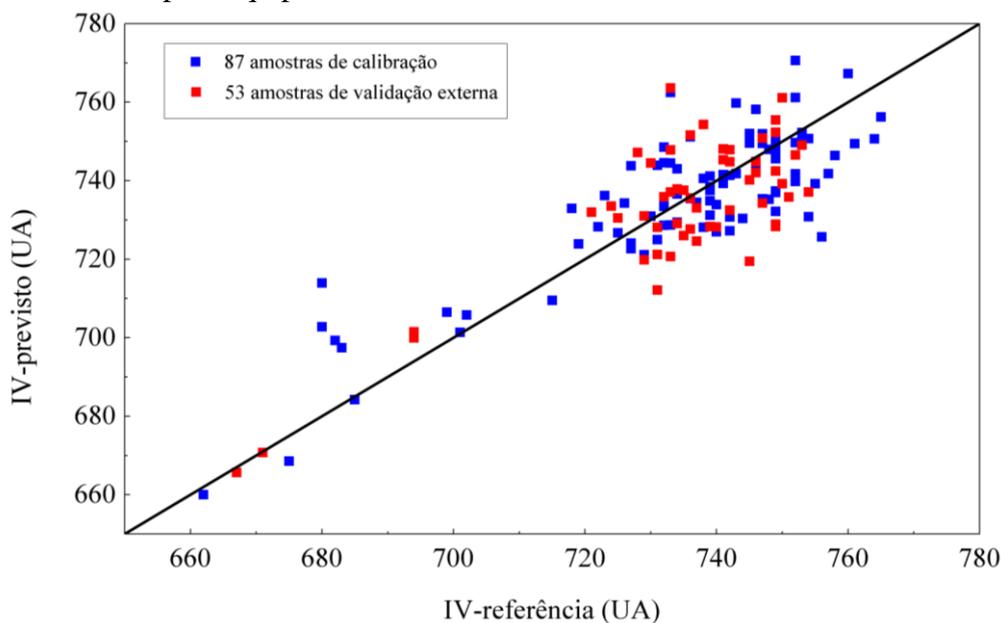
Figura 4.25 - Espectro NIR do PET obtido através do equipamento Diamond20 para a determinação dos índices de viscosidade com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.



Fonte: da autora.

Na Figura 4.26 é ilustrado os resultados dos valores previstos para a determinação dos índices de viscosidade versus valores obtidos experimentalmente para os conjuntos de calibração e de validação externa.

Figura 4.26 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para os índices de viscosidade para as amostras de calibração e de validação externa, para os espectros obtidos pelo equipamento Diamond20.



Fonte: da autora.

4.4.3.3 Modelos com espectros NIR obtidos pela câmara SisuCHEMA SWIR

Foram utilizadas 73 amostras para calibração e 42 amostras para validação externa. Os modelos construídos, através do algoritmo Jack-Knife e utilizando o filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2ª ordem (para diferentes janelas), para determinação do índice de viscosidade demonstraram desempenho semelhante e são estatisticamente equivalentes, comprovado através do Teste F com nível de 95% de confiança (Tabela 4.14). Exceto, para o valor do RMSEP de 15,24 UA com o RMSEP de 11,04 UA, esses quando comparados não são estatisticamente equivalentes a um nível de confiança de 95%. Entretanto, os modelos apresentaram valores elevados de RMSEP (11,04 a 15,24 UA) quando comparados a repetitividade do método convencional (3,88UA), correlações quadráticas muito baixas na faixa de 0,25 a 0,56 e número de fatores do PLS de 6 a 15. Foi escolhido para discussão o modelo cujos espectros passaram pela combinação dos pré-processamentos: SNV e em seguida derivação usando filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2º ordem e janela de 9 pontos (Figura 4.27). Este modelo apresentou RMSEP de 13,31 UA, correlação quadrática de 0,45 e a utilização de 6 variáveis latentes.

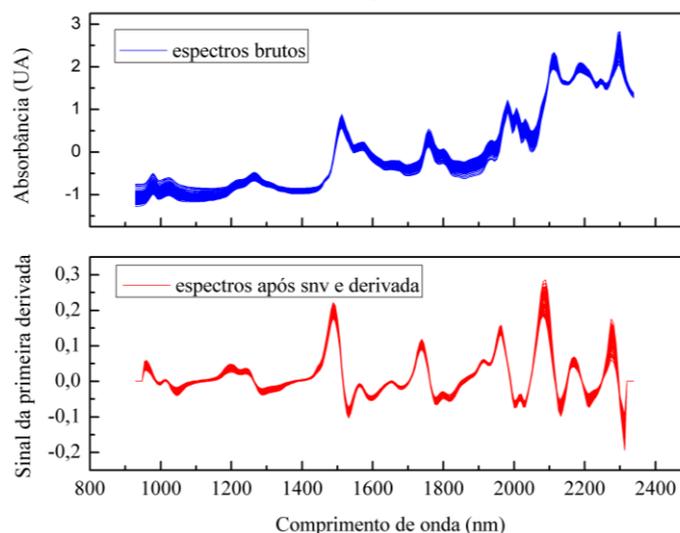
Tabela 4.14 - Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de validação cruzada (RMSECV), correlação (R), correlações quadráticas (R^2), Raízes quadradas dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) e números de fatores PLS (n) para previsão do índice de viscosidade através de espectros obtidos pelo equipamento da SisuCHEMA SWIR.

Pré-processamento*	RMSECV (UA)	R^2	RMSEP (UA)	R^2	n
SNV e SV 5 pontos	10,79	0,62	12,25	0,49	10
SNV e SV 7 pontos	13,87	0,41	14,38	0,35	11
SNV e SV 9 pontos	11,18	0,61	11,04	0,62	15
SNV e DV 5 pontos	13,64	0,41	15,24	0,25	9
SNV e DV 7 pontos	10,97	0,62	11,77	0,56	13
SNV e DV 9 pontos	11,53	0,58	13,31	0,45	6

*SV (suavização); DV (derivada).

Fonte: da autora.

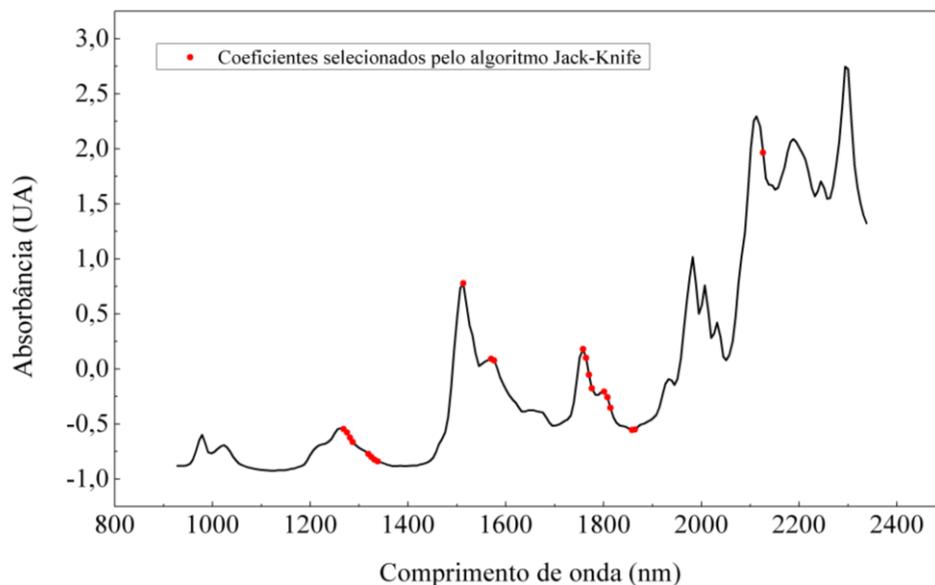
Figura 4.27- Espectros de todas as amostras obtidos pela câmara SisuCHEMA SWIR sem e após pré-processamento (SNV e derivação).



Fonte: da autora.

As variáveis selecionadas pelo Jack-Knife como informativas foram aquelas contidas nas bandas 3, 5, 7, 8 e 10 que são referentes a combinação do C-H aromático com C-H alifático; primeiro sobretudo do estiramento do grupo metileno; estiramento do grupo O-H e bandas de combinação, da água; segundo sobretudo do estiramento do grupo C=O; segundo sobretudo do estiramento do grupo C=O; e combinação do estiramento e vibração do anel do grupo aromático C-H, respectivamente (Figura 4.28).

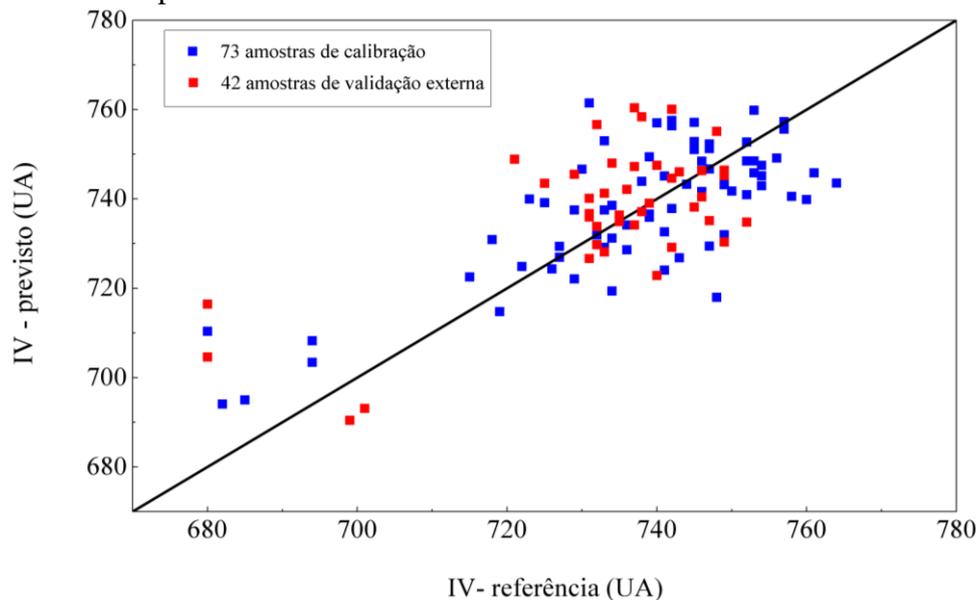
Figura 4.28 - Espectro NIR do PET obtido através da câmara SisuCHEMA SWIR para a determinação do índice de viscosidade com as variáveis selecionadas pelo Algoritmo de Jack-Knife.



Fonte: da autora.

Na Figura 4.29 é ilustrado os resultados dos valores previstos para a determinação dos índices de viscosidade versus valores obtidos experimentalmente para os conjuntos de calibração e de validação externa.

Figura 4.29 - Gráfico dos valores previstos em função dos valores de referência para os índices de viscosidade para as amostras de calibração e de validação externa, para os espectros obtidos pela câmara SisuCHEMA SWIR.



Fonte: da autora.

Analisando todos os modelos construídos para a determinação do índice de viscosidade pelos espectros registrados pelos três equipamentos observa-se que: os valores de RMSEP's são bem elevados quando comparados com a repetitividade do método de referência (3,88UA) e com correlações quadráticas baixas. De uma forma geral, os resultados obtidos empregando o equipamento Spectrum 400 apresentaram os maiores RMSEP's e menores correlações. Já os resultados mais consistentes foram obtidos com os espectros adquiridos no equipamento Diamond20, usando SNV e derivada utilizando filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2° ordem e janela de 19 pontos. Neste caso, o modelo precisou de 8 variáveis latentes, fornecendo valor de RMSEP de 11,27 UA.

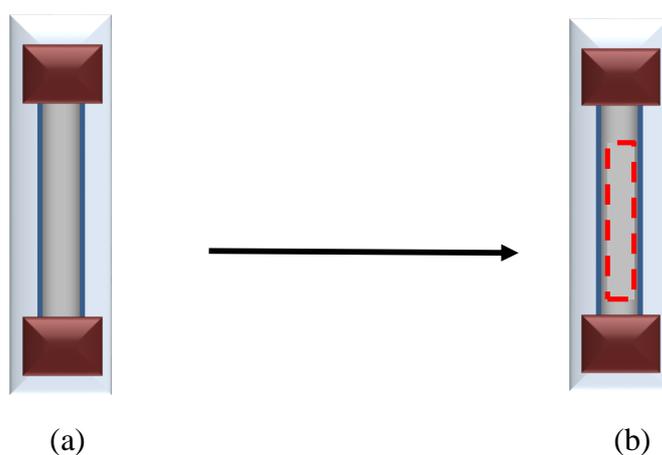
4.5 MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO DOS PARÂMETROS DEG E GCT

Para avaliar a variabilidade espacial dos teores de dietilenoglicol e dos grupos carboxílicos terminais, em uma área selecionada na fibra, foram empregados os melhores modelos PLS desenvolvidos nos itens anteriores pela câmera SisuCHEMA para prever a concentração desses parâmetros de qualidade em cada pixel da imagem.

Para testar o modelo PLS, foram utilizadas amostras retiradas do conjunto de validação externa com valores do teor de dietilenoglicol e dos grupos carboxílicos terminais diferentes. No total foram utilizadas 4 amostras de validação externa para cada análise em estudo, ou seja 4 amostras para o DEG e 4 amostras para os GCT. Destas amostras escolhidas do conjunto de validação externa foram selecionadas áreas no tamanho 251 x 61 pixels, ou seja com 15311 pixels para predição de DEG e GCT.

Para cada amostra, antes da seleção da área acima, já havia sido previamente selecionada uma imagem de área maior como mostra a Figura 4.30b, variando de tamanho de acordo com o comprimento de cada amostra de fibra fornecida pela fábrica. Nesta seleção foram retiradas as laterais da direita e da esquerda para garantir que não haveriam áreas com registro do espectro do teflon pelo equipamento de imagem, como também as partes superiores e inferiores que estavam com reflexo dos pesos de metais que seguravam a amostra.

Figura 4.30 – (a) Desenho da fibra em cima do suporte segurada nas extremidades por pesos de metais e (b) Área da fibra selecionada pela primeira vez no ambiente MATLAB.



Fonte: da autora.

4.5.1 Mapas de distribuição dos teores de dietilenoglicol

Para a construção dos mapas de distribuição para o DEG foi utilizado o melhor modelo para determinação do teor de dietilenoglicol que foi aquele cujos espectros passaram pela combinação de pré-processamentos: variação normal padrão e em seguida derivação com filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2ª ordem e 7 pontos.

Na Tabela 4.15 são mostrados os resultados das análises de teor de dietilenoglicol para as amostras que foram selecionadas do conjunto de validação externa dentre as disponíveis para a determinação do DEG.

Tabela 4.15 – Amostras de predição selecionadas e seus respectivos valores das análises do teor de dietilenoglicol.

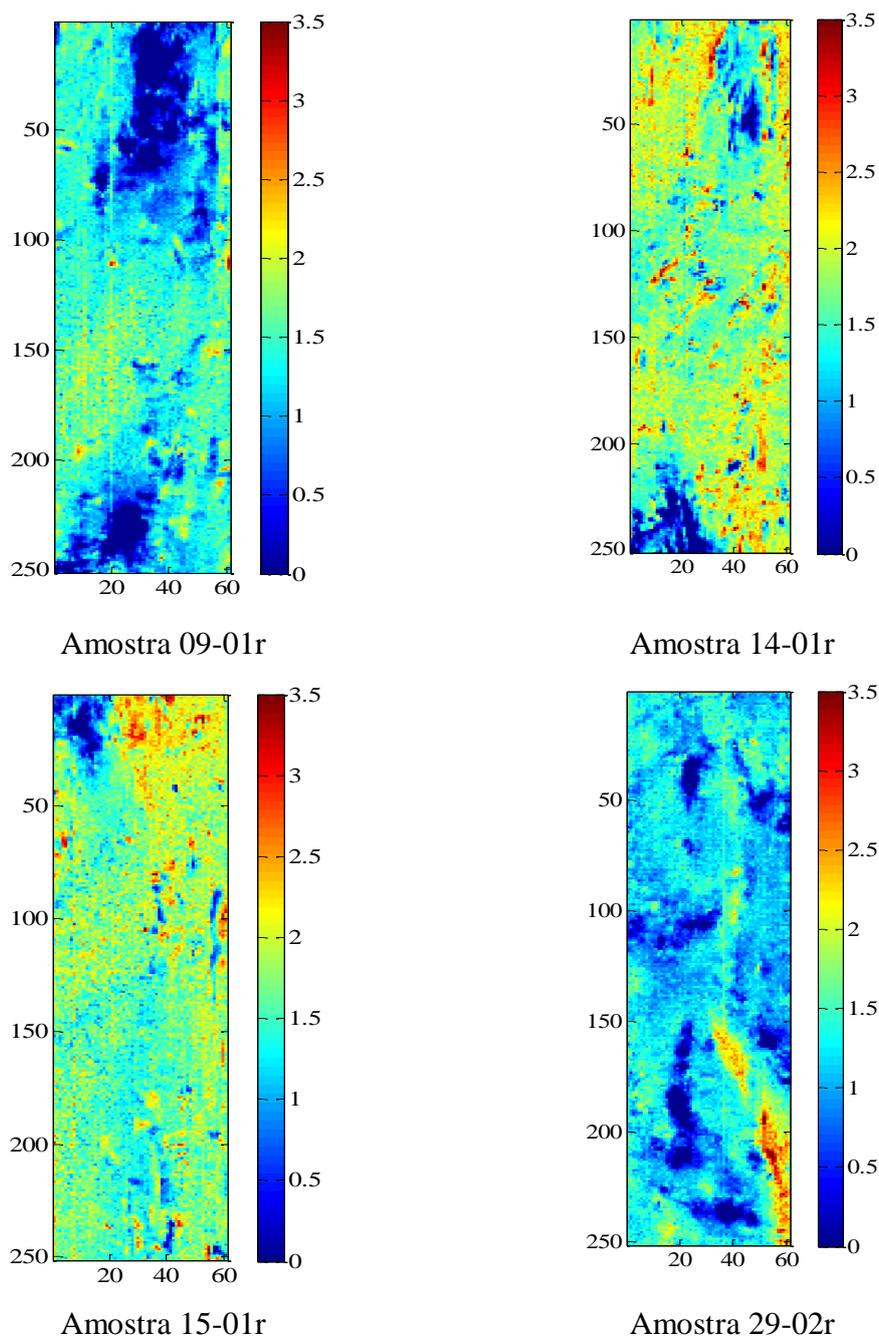
Amostra	DEG (% massa/massa)
09-01r	1,20
14-01r	1,26
15-01r	1,33
29-02r	1,74

Fonte: da autora.

A Figura 4.31 mostra os mapas de distribuição das concentrações de dietilenoglicol das amostras de validação externa selecionadas da Tabela 4.15. Através destes mapas de distribuição da concentração é possível quantificar os pixels que contém mais ou menos DEG. Os pixels vermelhos são os que a concentração de DEG é mais alta e em contraste os da tonalidade azul são os que possuem menos DEG. Observa-se que a distribuição dos teores de DEG segue por toda a área da fibra para as amostras 14-01r e 15-01r com alguns pontos de maior concentração. Já para as amostras 09-01 r e 29-02r, a concentração de DEG está mais concentrada na parte central e inferior da imagem para a amostra 09-01r e para a amostra 29-02r na parte inferior da imagem. Contudo nota-se uma maior concentração de DEG na amostra 29-02r que pode ser visualizado na Figura 8.37 e ser verificado pela Tabela 4.15. Como já ressaltado, o dietilenoglicol, mesmo em quantidades pequenas, exerce influência nas propriedades físicas e químicas das fibras de PET. Se a concentração é alta em certos pontos, esses estarão mais sujeitos a diminuição da resistência ao calor; diminuição da estabilidade térmica oxidativa; diminuição da estabilidade a radiação UV; e influência no tingimento do polímero (SHIN *et al.*, 1999;

CHOI e KHAN, 1988). Os mapas de distribuição podem ser úteis para avaliar melhorias no processo que permitam minimizar estes pontos de concentração alta dos teores de DEG.

Figura 4.31- Mapas de distribuição da quantidade do teor de dietilenoglicol em amostras de fibras de PET.



Fonte: da autora.

4.5.2 Mapas de distribuição para os grupos carboxílicos terminais

Para a construção dos mapas de distribuição para o GCT foi utilizado o melhor modelo para determinação dos grupos carboxílicos terminais que foi aquele cujos espectros passaram pela combinação de pré-processamentos: variação normal padrão e logo após derivação com filtro Savitzky-Golay com polinômio de 2º ordem e janela de 5 pontos.

Na Tabela 4.16 são mostrados os resultados das análises dos grupos carboxílicos terminais para as amostras que foram selecionadas do conjunto de validação externa dentre as disponíveis para a determinação dos GCT.

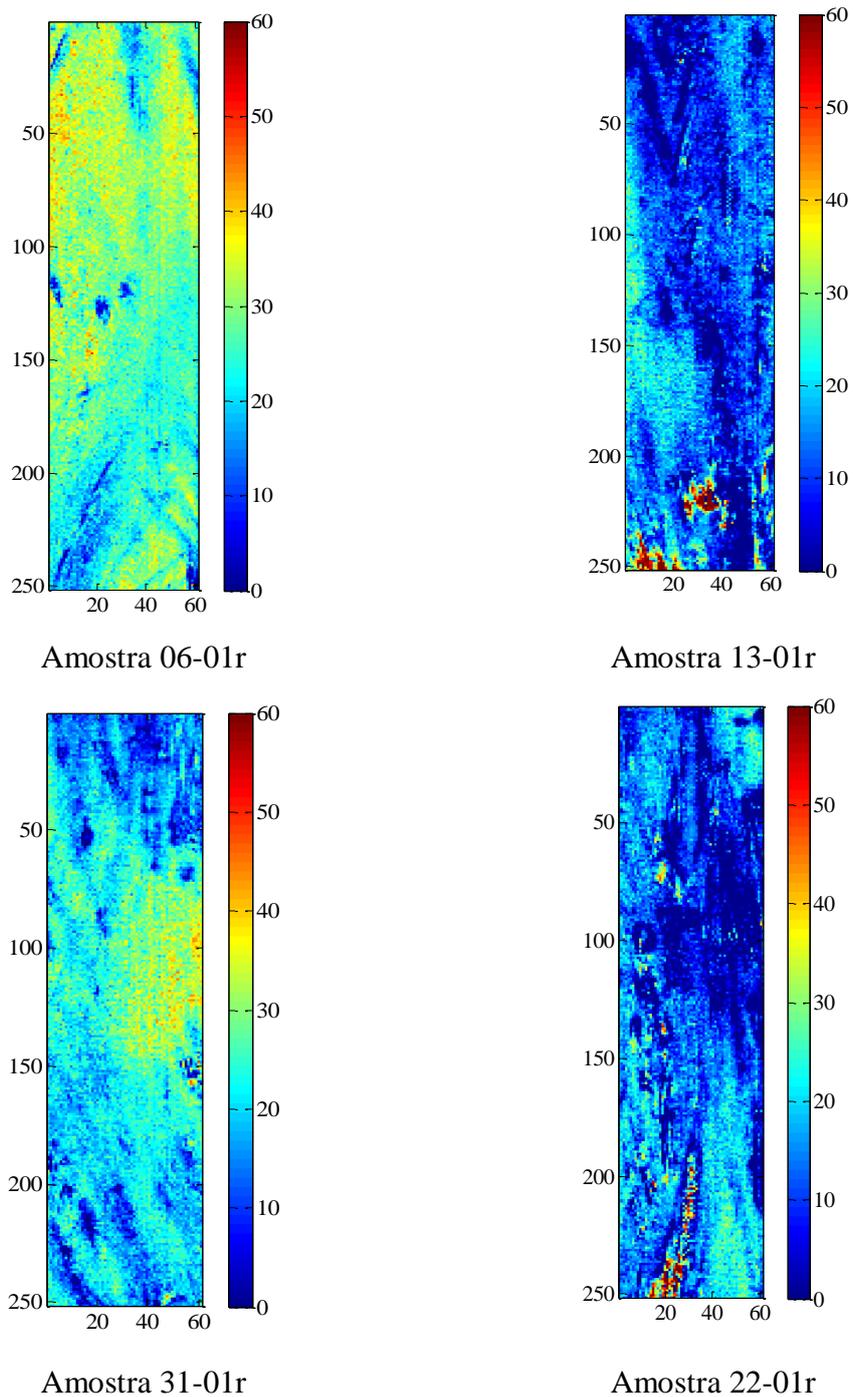
Tabela 4.16 - Amostras de predição selecionadas e seus respectivos valores das análises dos grupos carboxílicos terminais.

Amostra	GCT (miliequivalente/kg)
06-01r	37,00
13-01r	38,38
31-01r	40,23
22-01r	42,74

Fonte: da autora.

A Figura 4.32 mostra os mapas de distribuição da concentração dos teores dos grupos carboxílicos terminais das amostras de validação externa selecionadas da Tabela 4.16. Observa-se que a distribuição da concentração dos grupos carboxílicos terminais não é homogênea. Há pontos onde há concentrações bem mais elevadas e portanto mais sujeitos à degradação. Esses mapas também podem ser úteis para se obter um melhor entendimento sobre o processo e também otimizá-lo para evitar pontos de concentração elevada.

Figura 4.32 - Mapas de distribuição da quantidade dos grupos carboxílicos terminais em amostras de fibras de PET.



Fonte: da autora.

Parte II - Estudo do *Environmental Stress Cracking* por espectroscopia NIR de imagem

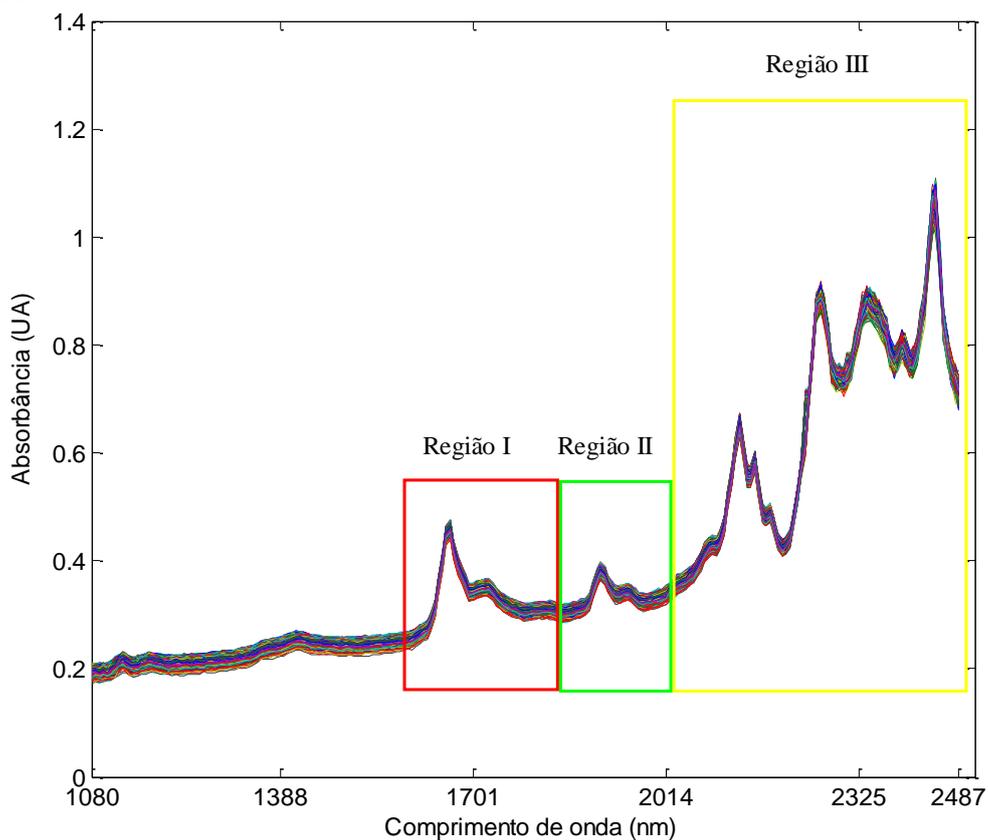
O objetivo dessa segunda parte do trabalho foi avaliar a possibilidade de prever regiões mais sujeitas ao *Environmental Stress Cracking*, utilizando imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo e PLS-DA. Para isso foram registradas imagens de amostras de filmes de PET reciclado uma antes ao ESC (amostra intacta) e outra depois ao ESC. O ESC foi provocado por tensão mecânica juntamente com a ação da solução de hidróxido de sódio nas concentrações de 3 e 5 mol L⁻¹. Essas concentrações foram escolhidas baseadas em testes preliminares e no trabalho de Teófilo *et al.* (2009). Os testes realizados comprovaram que as soluções de hidróxido de sódio a partir da concentração de 3 mol L⁻¹ permitiam a visualização com clareza do ESC, tornando possível a comparação das regiões antes e após ao ESC por espectroscopia NIR de imagem.

A imagem da amostra após o ESC foi utilizada apenas para localizar as regiões onde ocorreriam o ESC e definir na amostra intacta, os pixels que seriam usados nas duas classes: “região sujeita ao ESC ” e “região não sujeita ao ESC ”. Portanto, os espectros dos pixels destas duas regiões na amostra intacta foram utilizados no conjunto de calibração para construção do modelo PLS-DA. Após construído, o modelo foi empregado para prever regiões mais sujeitas ao ESC na amostra intacta.

4.6 ESPECTRO NIR DE IMAGEM DO FILME DE PET RECICLADO

Na Figura 4.33 é ilustrado o espectro bruto do filme de PET reciclado adquirido por espectroscopia NIR de imagem sem ter sofrido o fenômeno do ESC (amostra intacta). As regiões do espectro que foram estudadas são a I, II e III. Esta divisão em regiões foi realizada baseada no artigo de Miller e Eichinger (1990), que conseguiram visualizar diferenças espectrais nestas regiões entre o PET a granel não cristalizado e cristalizado a 230° por 5 min. Os filmes de PET utilizados nesta tese não sofreram alterações intencionais em sua cristalinidade, como também não se tem informações prévias sobre a sua cristalinidade. Apenas, por trabalhos anteriores, como o de Shah (2007), supõe-se que as regiões dos polímeros que possuam uma menor cristalinidade ou estrutura amorfa serão mais suscetíveis a ESC.

Figura 4.33 – Espectro NIR do filme de PET reciclado obtido pela câmara SisuCHEMA SWIR.



Fonte: da autora.

Na Tabela 4.17 encontram-se as regiões do filme de PET destacadas na Figura 4.33 com suas respectivas identificações das bandas.

Tabela 4.17 - Bandas de combinações e sobretons do PET.

Região	Referência das bandas
III	Primeiro sobreton do estiramento do grupo aromático C-H sobreposto com o primeiro sobreton do estiramento do grupo metileno; e primeiro sobreton do estiramento do grupo metileno, respectivamente.
IV	Estiramento do grupo O-H e bandas de combinação, da água; e segundo sobreton do estiramento do grupo C=O, respectivamente.
V	Terceiro sobreton do estiramento do grupo C-O; combinação do estiramento e vibração do anel do grupo aromático C-H; combinação do estiramento e vibração do anel do grupo aromático C-H; combinação do estiramento e vibração do anel do grupo aromático C-H; combinação do estiramento e deformação angular do grupo metileno; e sobreposições envolvendo grupos metileno, aromático C-H e COO, respectivamente.

Fonte: Miller e Eichinger (1990); Lammers *et al.* (1995).

4.7 ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Foram utilizadas no total 2 amostras de PET reciclado, rotuladas de Amostra I e Amostra II. Para ambas as amostras foram registradas imagens antes (amostra intacta) e após serem submetidas ao ESC. A Amostra I foi submetida a tensão mecânica juntamente com a solução de hidróxido de sódio de 3 mol L^{-1} e a Amostra II foi submetida a tensão mecânica juntamente com a solução de hidróxido de sódio de 5 mol L^{-1} .

Para as Amostra I e II foram realizadas análises por componentes principais (PCA's), com o intuito de avaliar variações espectrais no filme polimérico intacto (antes ao ESC) e após ESC. Os mapas dos escores também foram utilizados para auxiliar na localização exata e seleção dos pixels para compor o conjunto de calibração do PLS-DA.

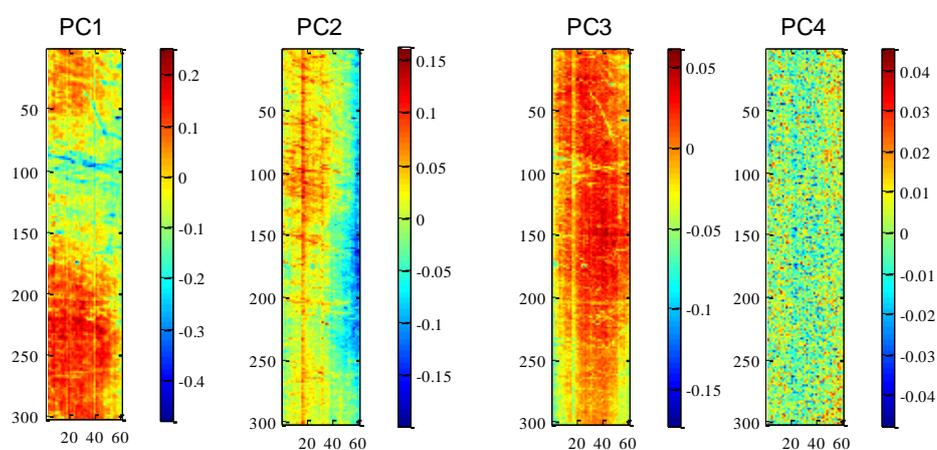
Na construção destas PCA's foram utilizadas imagens de dimensões: 301×61 (18361 pixels) para a Amostra I e 228×51 (11628 pixels) para a Amostra II, cada uma, com a utilização de 226 canais espectrais, que serão rotuladas de “imagem I ou II”. Esta imagem corresponde a uma área selecionada da Amostra I ou II. Na escolha da região que seria avaliada levou-se em consideração uma área central do filme, ou seja, que não contemplasse as bordas das amostras de filmes de PET, pois estas sofrem influência do suporte do teflon, tendo então uma mistura do espectro do PET com o espectro do teflon. Também foram evitadas áreas das imagens que tivessem anomalias nos comprimentos de onda (*spikes*) de forma acentuada e que não poderiam ser removidos sem alterar a qualidade dos espectros. Os *spikes* podem ser definidos como “aumentos súbitos e agudos seguido por um declínio acentuado no espectro” (VIDAL e AMIGO, 2012). Estas anomalias ocorrem durante a aquisição das imagens, possivelmente por falhas no detector. No entanto, alguns *spikes* podem ter permanecido na PCA por não ser possível localizar o seu respectivo comprimento de onda que estaria comprometido. Isso é justificado pela enorme quantidade de espectros envolvidos, o que dificulta uma busca mais minuciosa.

Antes da realização das PCA's foi realizada a remoção de comprimentos de onda anômalos (*spikes*) e em seguida a realização da combinação dos pré-processamentos variação normal padrão e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 3 pontos.

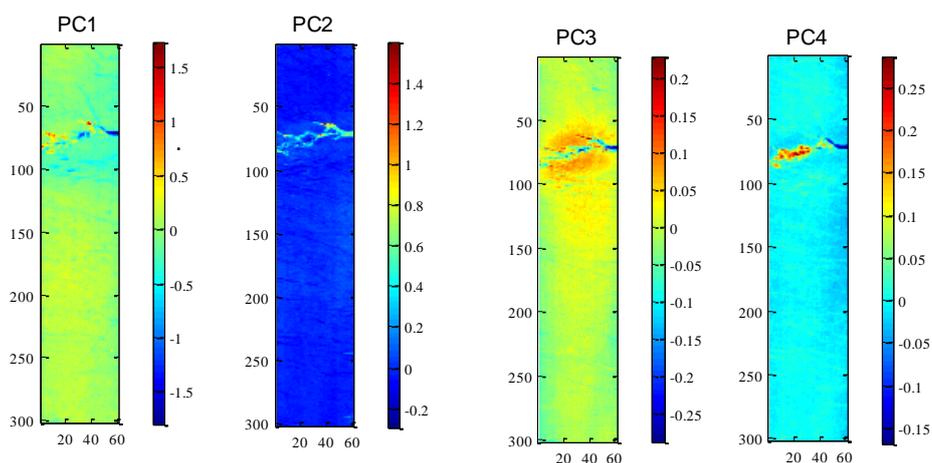
4.7.1 Amostra I

Na Figura 4.34 são ilustradas os escores das PCA's da amostra antes ao e após o ESC. Na Figura 4.34a foi observado que não é possível identificar com clareza variações significativas nos pixels que estariam correlacionadas com o ESC. Já a Figura 4.34b mostra com a região que sofreu o ESC. O resultado da PCA para a “imagem I” (Figura 4.34b) permitiu a localização exata da região que sofreu ESC e assim delimitar esta mesma região na amostra antes ao ESC.

Figura 4.34- (a) Mapas dos escores da PCA da “imagem I” antes; e (b) após ao ESC.



(a)



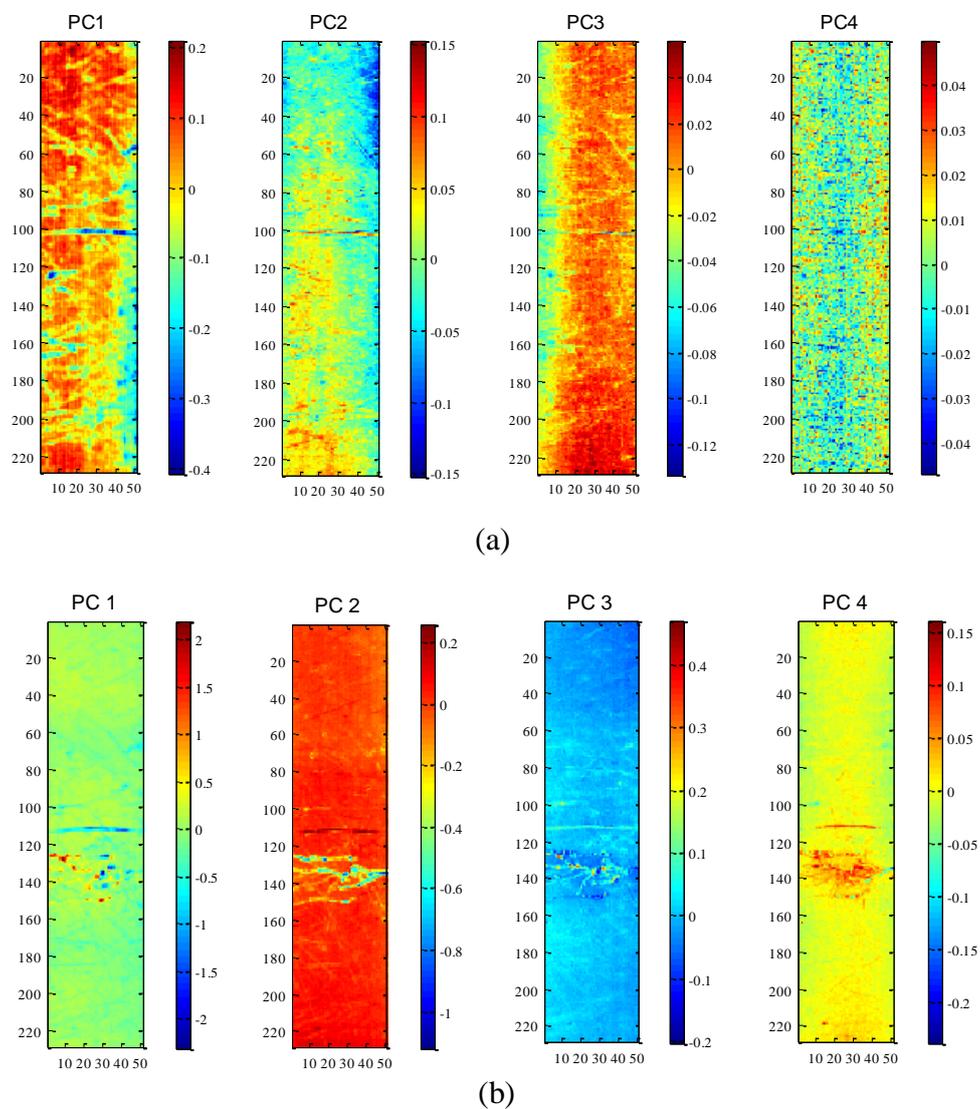
(b)

Fonte: da autora.

4.7.2 Amostra II

Na Figura 4.35 são ilustrados os mapas dos escores da PCA antes (amostra intacta) e após ao ESC da Amostra II. Na Figura 4.35a foi observado que não é possível identificar variações nos pixels relacionadas ao ESC, assim como aconteceu na “imagem I”. Mas, na Figura 4.35b, é possível visualizar com facilidade a região que sofreu o ESC. O resultado da PCA para a “imagem II” após ao ESC (Figura 4.35b), possibilitou localizar a região que sofreu o ESC.

Figura 4.35 – (a) Mapas dos escores da PCA da “imagem II” antes; e (b) após ao ESC.



Fonte: da autora.

4.8 ANÁLISE DISCRIMINANTE PELOS MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS-DA)

Foram construídos modelos PLS-DA a partir das três regiões espectrais ilustradas na Figura 4.33 (item 4.6) e denominadas de primeira região (1595 a 1851 nm), segunda região (1858 a 2001 nm) e terceira região (2007 a 2487 nm). Esta divisão foi baseada no trabalho de Miller e Eichinger (1990). O objetivo foi verificar a contribuição de cada região na construção dos modelos PLS-DA para previsão das áreas mais sujeitas ao ESC baseada em alguma alteração nos espectros da imagem do filme de PET. Destaca-se que este trabalho não visa a identificação de qual alteração seria, e sim mostrar se existe ou não algum tipo de alteração espectral perceptível.

Para as regiões espectrais estudadas foram utilizadas a combinação de pré-processamentos: variação normal padrão e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 3 pontos. Esta combinação foi adotada visando aumentar a relação sinal-ruído e corrigir efeitos de espalhamento. A combinação de pré-processamentos foi feita após a remoção de comprimentos de onda anômalos. Essa remoção foi realizada a partir de observações visuais, baseando-se no comprimento de onda e seu respectivo comportamento nos espectros da imagem. A escolha do número de variáveis, para cada região, foi realizada no software *The Unscrambler* de acordo com o método da validação cruzada completa.

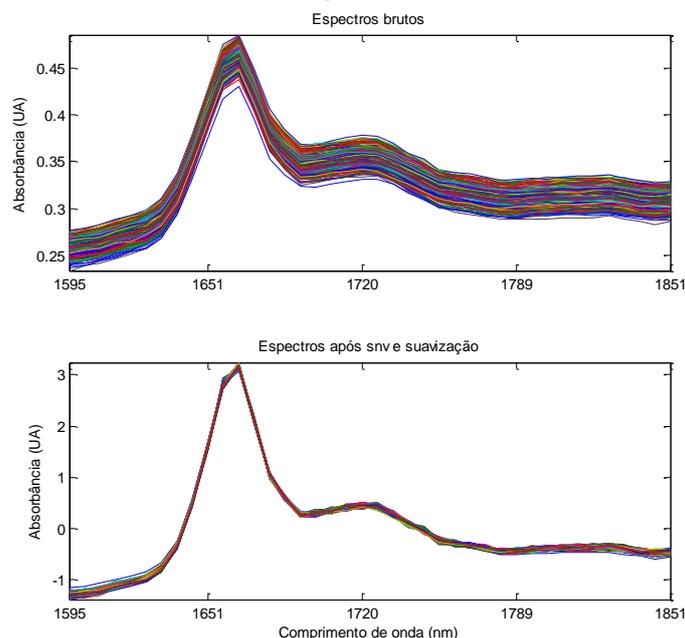
4.8.1 Amostra I

Para a construção dos modelos PLS-DA foi utilizada a imagem I, que é uma área selecionada da Amostra I, antes ao ESC (amostra intacta). Para compor o conjunto de calibração foram utilizadas duas áreas da imagem I, cada uma com dimensão de 13 x 10, ou seja 130 pixels. Uma área corresponde a uma região que não sofreu o ESC (para a qual foi atribuído o valor “0” no PLS-DA) e a outra uma que sofreu o ESC (para a qual foi atribuído o valor “1” no PLS-DA). Estas áreas foram identificadas fazendo-se a correspondência com os mapas dos escores da amostra após o ESC. Na etapa de predição foi utilizada toda a imagem I.

4.8.1.1 Primeira região do espectro

Foi utilizada a região espectral de 1595 a 1851 nm. Após retirada dos *spikes*, foram utilizados 40 canais espectrais. A Figura 4.36 ilustra a primeira região antes e após a combinação dos pré-processamentos: variação normal padrão e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 3 pontos. Para a construção dos modelos PLS-DA foram necessárias 2 variáveis latentes.

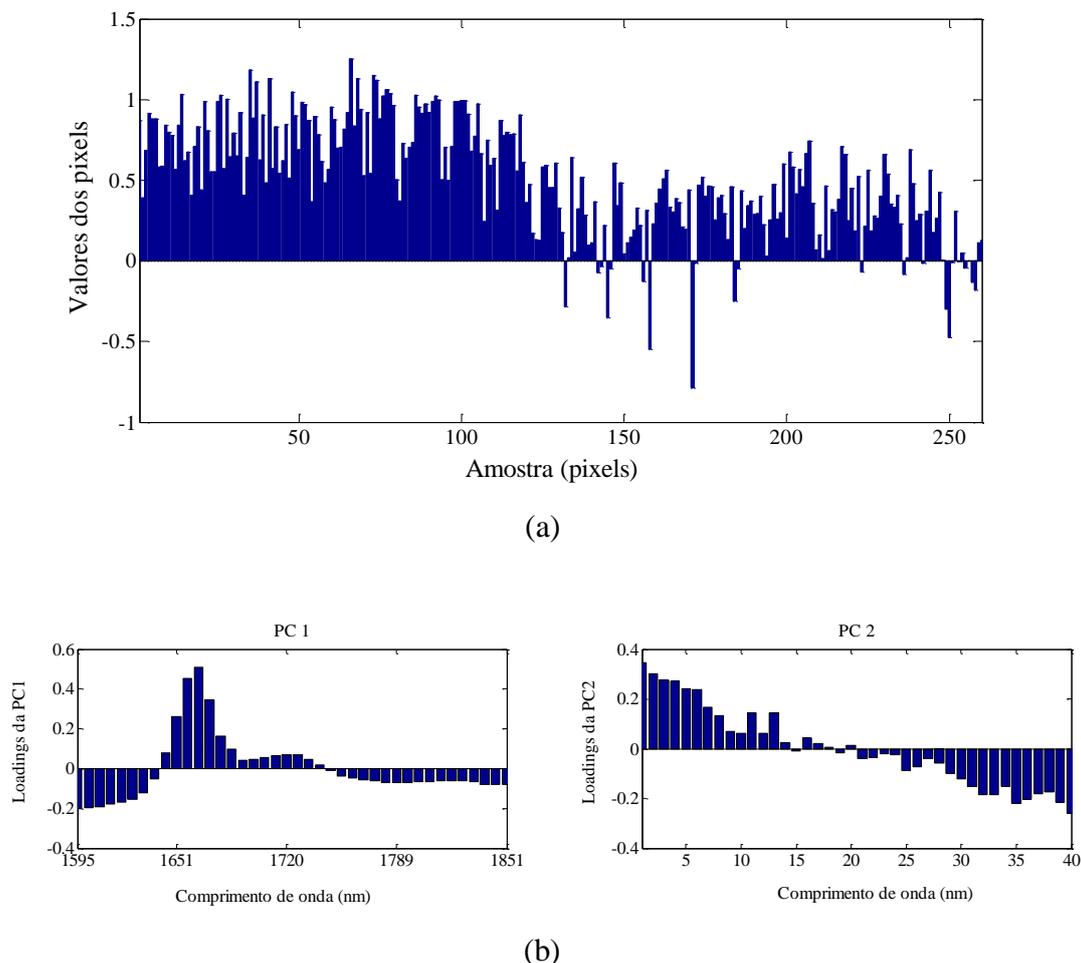
Figura 4.36 – Primeira região espectral da imagem I de filme de PET antes do ESC, sem e após pré-processamento (SNV e suavização).



Fonte: da autora.

A Figura 4.37a mostra que os 130 primeiros valores correspondem aos pixels que foram usados na construção do modelo PLS-DA como pertencentes a classe “sujeitos a ESC” (atribuído valor 1) e os 130 valores restantes correspondem a previsão dos pixels usados na construção dos modelos como pertencentes a classe “não sujeita ao ESC (atribuído valor zero). A Figura 4.37b mostra os gráficos dos *loadings* (pesos), que ilustram a contribuição de cada variável original para uma determinada variável latente (também denominada como PC, componente principal). Pode-se observar por esses gráficos que a PC1 ilustra que as variáveis contidas nas bandas presentes na terceira região tiveram um maior peso (valores mais altos no eixo dos *loadings*), contribuindo assim para a construção do modelo PLS-DA, já a PC2 está ilustrando somente contrastes de iluminação.

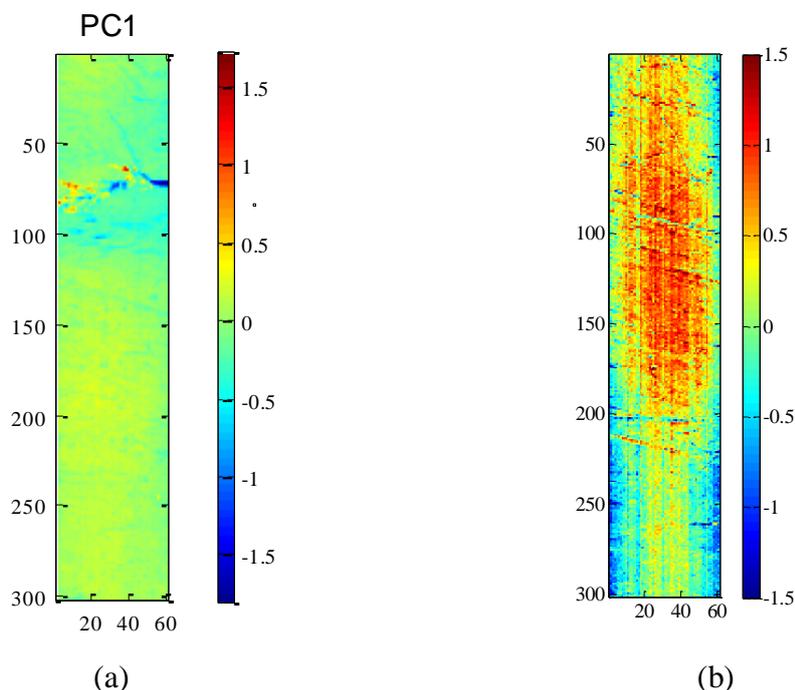
Figura 4.37 – Resultados para a imagem I para a terceira região: (a) gráfico dos valores dos pixels que foram usados na construção do modelo PLS-DA; (b) gráfico dos *loadings* do modelo PLS-DA.



Fonte: da autora.

Para efeitos de comparação, na Figura 4.38a e 4.38b tem-se a PC1 da imagem I após ao ESC e os valores previstos pelo PLS-DA na amostra intacta, respectivamente, para a imagem I. Na Figura 4.38b, as regiões na imagem que possuem valores mais altos, de coloração vermelha de forma mais intensa, são mais favoráveis ao ESC. Comparando-se a imagem da Figura 4.38a e 4.38b, foi verificado que a área afetada pelo ESC está dentro da área prevista com valores altos no mapa de escores do modelo PLS-DA (Figura 4.38b). Isso mostrou que a primeira região possui algum tipo de alteração no espectro que pode favorecer ao ESC.

Figura 4.38 – Resultados para a imagem I para a primeira região: (a) Mapas dos escores da PC1 para a amostra após ESC; e (b) Mapa dos escores do PLS-DA.



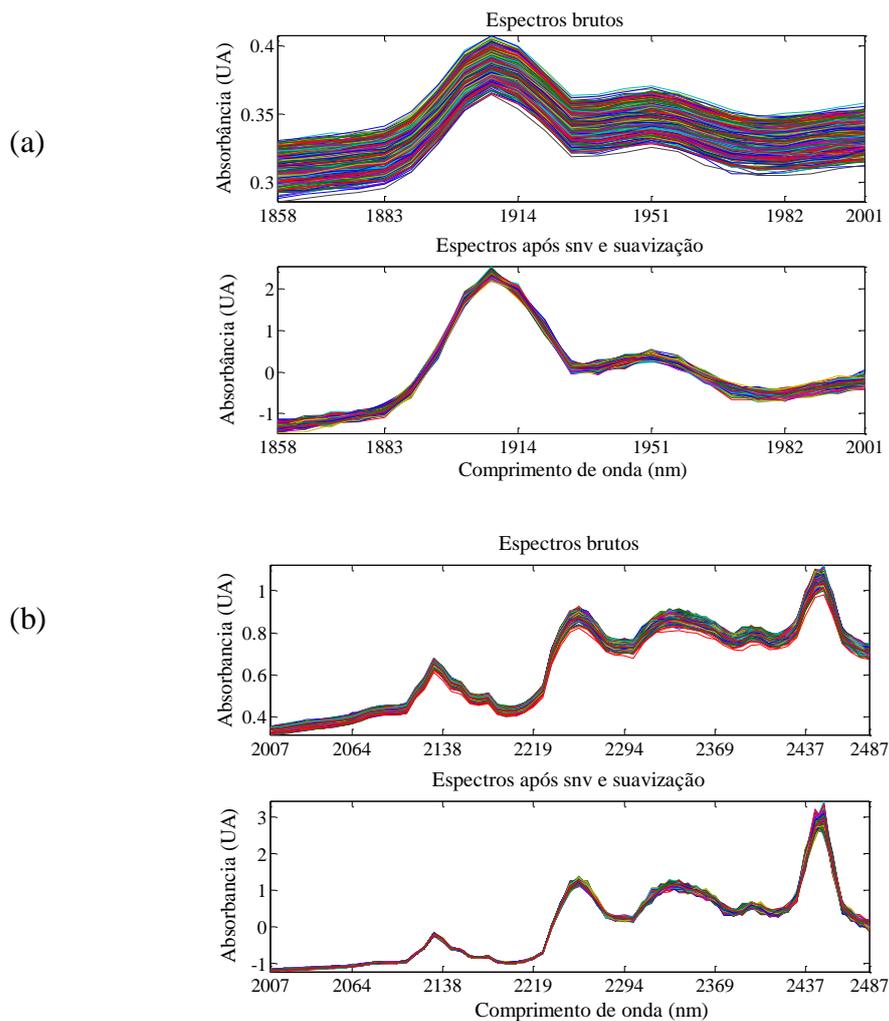
Fonte: da autora.

4.8.1.2 Segunda e terceira região do espectro avaliadas de forma isolada

Foram utilizadas as regiões espectrais de 1858 a 2001 nm (segunda região) e 2007 a 2487 nm (terceira região). Para a segunda região e terceira região foram utilizados 23 e 67 canais espectrais, respectivamente. Nestas regiões foram utilizadas a combinação dos pré-processamentos: variação normal padrão e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 3 pontos, após a remoção de comprimentos de onda anômalos. As Figuras 4.39a e 4.39b ilustram os espectros antes e após os pré-processamentos para a segunda e terceira região, respectivamente. As Figuras 4.40a e 4.40b ilustram os valores correspondentes aos pixels que foram utilizados na construção do modelo PLS-DA para a segunda e terceira região, respectivamente. De acordo o resultado apresentado pelo software *Unscrambler*, seriam necessárias 2 e 12 variáveis latentes para a segunda e terceira região, respectivamente. Como o número de variáveis para a terceira região foi alto, devido a inclusão de ruídos também na modelagem, foram utilizadas 6 variáveis latentes para a construção desse modelo. Esse número foi escolhido a partir de vários testes e através da avaliação dos *loadings*. Através destes gráficos (Figuras 4.39a e 4.39b) foi observado que os modelos PLS-DA para estas regiões não

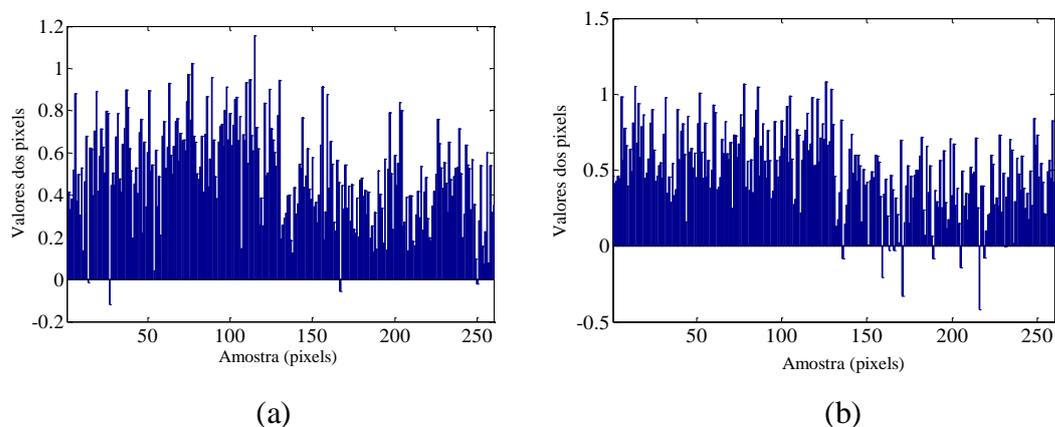
foram eficazes, pois não conseguiram classificar as áreas que seriam favoráveis ou não ao ESC. Contudo a terceira região mostra indícios de ser uma região promissora para a classificação de áreas favoráveis ou não ao ESC.

Figura 4.39- (a) Segunda região espectral da imagem I de filme de PET antes do ESC, sem e após pré-processamento (SNV e suavização); e (b) Terceira região espectral da imagem I de filme de PET antes do ESC, sem e após pré-processamento (SNV e suavização).



Fonte: da autora.

Figura 4.40- (a) gráfico dos valores dos pixels que foram usados na construção do modelo PLS-DA para: (a) segunda região espectral da imagem I do filme de PET antes do ESC; e (b) terceira região espectral da imagem I do filme de PET antes do ESC.

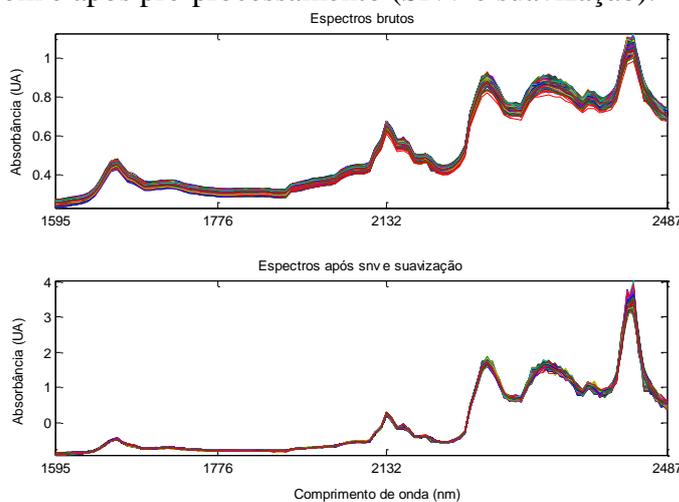


Fonte: da autora.

4.8.1.3 Primeira e terceira região avaliadas juntas

Como a classificação do modelo PLS-DA foi eficaz para a primeira região e como também a terceira região mostrou-se promissora, estas duas regiões foram avaliadas juntas. Então, foram utilizadas as regiões espectrais: 1595 a 1851 nm (primeira região) e 2007 a 2487 nm (terceira região). Foram utilizados no total 110 canais espectrais. Nessas regiões foram utilizadas a combinação dos pré-processamentos: variação normal padrão e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 3 pontos, após a remoção de comprimentos de onda anômalos (Figura 4.41).

Figura 4.41 – Primeira e terceira região estudadas juntas da imagem I de filme de PET antes do ESC, sem e após pré-processamento (SNV e suavização).

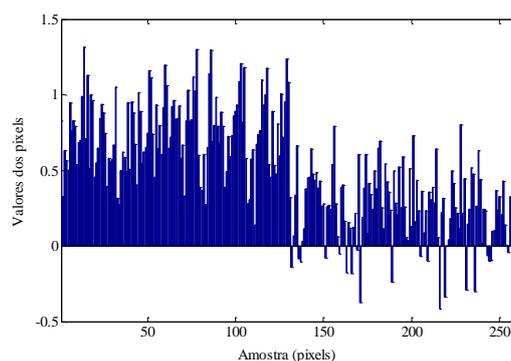


Fonte: da autora.

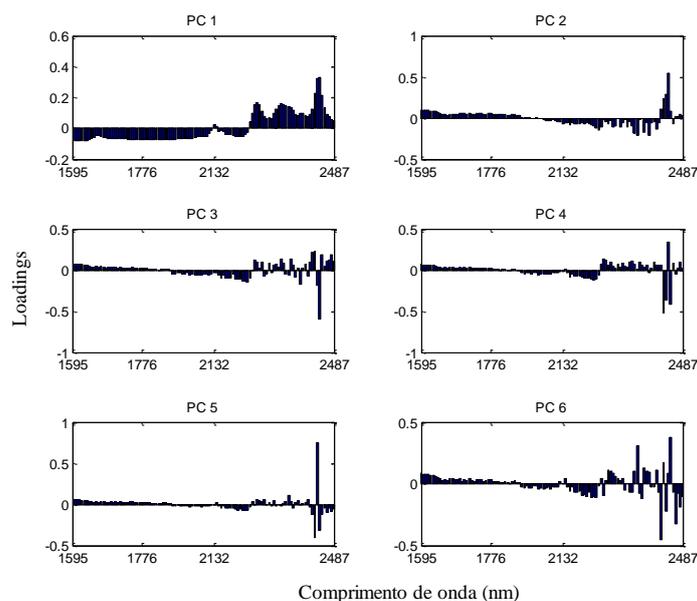
A Figura 4.42a ilustra os valores correspondentes aos pixels que foram utilizados na construção do modelo PLS-DA, ou seja, os 130 primeiros valores correspondem aos pixels que foram usados na construção do modelo PLS-DA como pertencentes a classe “sujeitos a ESC” (atribuído valor 1) e os 130 valores restantes correspondem a previsão dos pixels usados na construção dos modelos como pertencentes a classe “não sujeita a ESC (atribuído valor zero). Foram utilizadas 6 variáveis latentes para a construção do modelo PLS-DA. A Figura 4.42b ilustra os gráficos de *loadings*. Observa-se na Figura 4.42b que nas PC1 e PC2, as bandas referentes a primeira e terceira região tiveram os maiores valores dos *loadings*, mostrando que elas têm mais peso para a construção do modelo.

Figura 4.42- Resultados para a imagem I para a primeira e terceira região avaliadas juntas: (a) gráfico dos valores dos pixels que foram usados na construção do modelo PLS-DA; e (b) gráfico dos *loadings* do modelo PLS-DA.

(a)



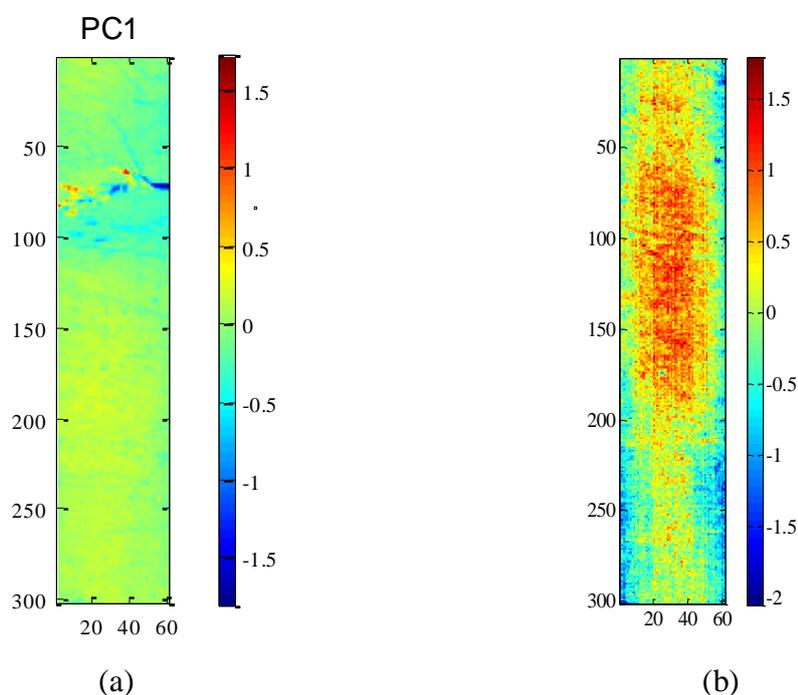
(b)



Fonte: da autora.

Na Figura 4.43a e 4.43b tem-se a PC1 da imagem I após o ESC e os valores previstos pelo PLS-DA na amostra intacta, respectivamente, para a imagem I. Na Figura 4.43b, as regiões na imagem que possuem valores mais altos, que correspondem a cor mais intensa vermelha, são mais favoráveis ao ESC. Comparando-se a imagem da Figura 4.43a e 4.43b, foi verificado que a área afetada pelo ESC está dentro da área prevista com valores altos na imagem de previsão. Isso mostrou que o modelo consegue distinguir de forma eficaz as áreas favoráveis ou não ao ESC com a junção destas duas regiões.

Figura 4.43 – Resultados para a imagem I para a primeira e terceira região avaliadas juntas: (a) Mapas dos escores da PC1 para a amostra após ESC; (b) Mapa dos escores do PLS-DA.

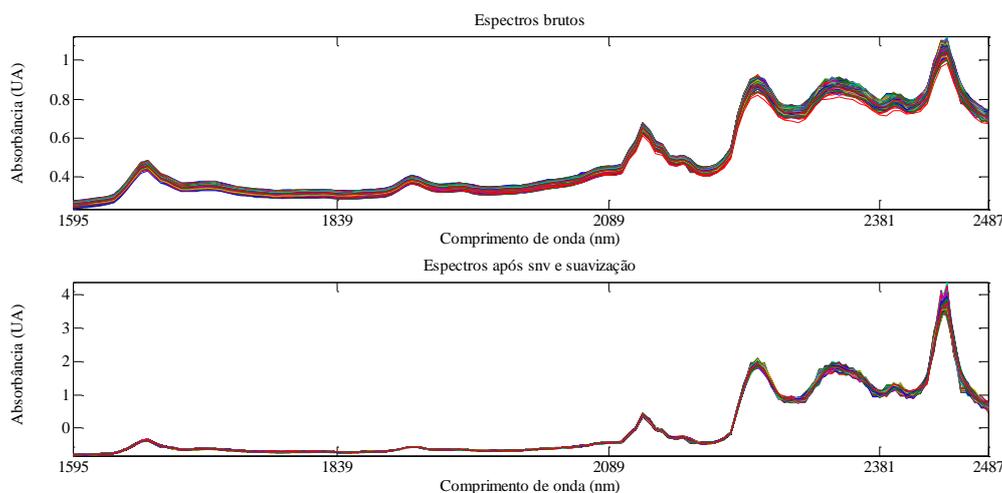


Fonte: da autora.

4.8.1.4 Três regiões do espectro

Foi também empregada para a modelagem PLS-DA uma região espectral que contemplasse as três regiões estudadas, que seria de 1595 até 2487 nm. Após remoção dos *spikes* foram utilizados 136 canais espectrais. A Figura 4.44 ilustra o espectro completo antes e após a aplicação da combinação dos pré-processamentos: variação normal padrão e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 3 pontos, após a remoção dos comprimentos de onda anômalos.

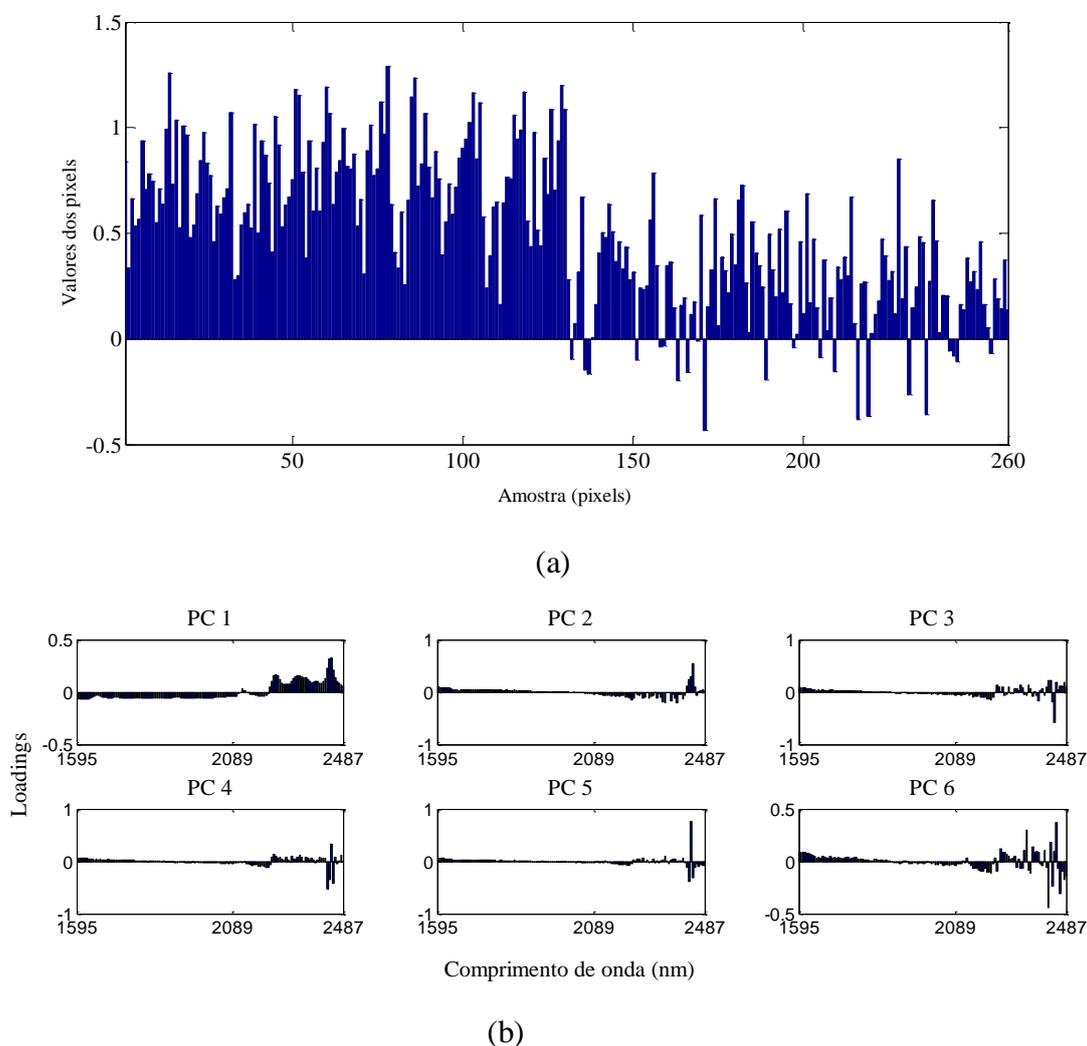
Figura 4.44 – Espectro completo da imagem I de filme de PET antes do ESC, sem e após pré-processamento (suavização e SNV).



Fonte: da autora.

A Figura 4.45a ilustra que os 130 primeiros valores correspondem aos pixels que foram usados na construção do modelo PLS-DA como pertencentes a classe “sujeitos a ESC” (atribuído valor 1) e os 130 valores restantes correspondem a previsão dos pixels usados na construção dos modelos como pertencentes a classe “não sujeita ao ESC (atribuído valor zero). Após testes no software *Unscrambler*, verificou-se que são necessárias 6 variáveis latentes para a construção deste modelo PLS-DA. Foi observado que a junção das três regiões também conseguem classificar as regiões que são favoráveis ou não ao ESC. Valores positivos próximos a um correspondem às áreas favoráveis ao ESC e os valores próximos a zero correspondem às áreas que não são favoráveis ao ESC. Na Figura 4.45b é ilustrado os gráficos dos *loadings* onde ilustram que as três regiões contribuem na classificação do modelo PLS-DA. Contudo, pode-se observar que na PC1 fica evidenciado valores mais altos de *loadings* para as variáveis contidas na terceira região e menores valores para as variáveis contidas nas outras duas regiões.

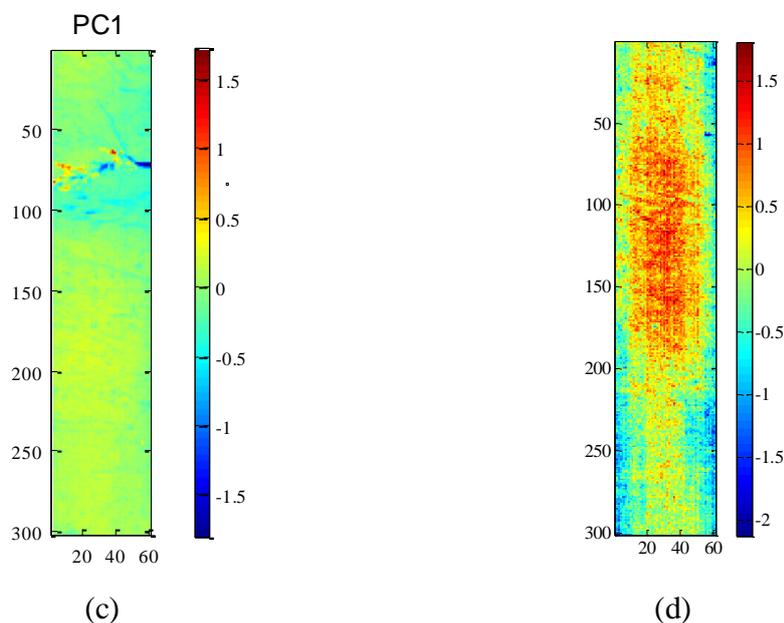
Figura 4.45- Resultados para a imagem I com as três regiões: (a) gráfico dos valores dos pixels que foram usados na construção do modelo PLS-DA; e (b) gráfico dos *loadings* do modelo PLS-DA.



Fonte: da autora.

Nas Figura 4.46a e 4.46b tem-se a PC1 da imagem I após ao ESC e os valores previstos pelo PLS-DA para as três regiões em estudo na amostra intacta referente a Amostra I. Na Figura 4.46b, as regiões na imagem que possuem valores mais altos, que correspondem a cor mais intensa vermelha, são mais favoráveis ao ESC. Comparando-se as Figuras 4.46a e 4.46b pode-se observar que o modelo consegue também prever áreas que são favoráveis ao ESC, pois a área onde ocorreu o ESC, ilustrado na Figura 4.46a, está dentro da prevista pelo modelo na Figura 4.46b.

Figura 4.46- Resultados para a imagem I com o espectro com as três regiões: (a) Mapas dos escores da PC1 para a amostra após ESC; e (b) Mapa dos escores do PLS-DA.



Fonte: da autora.

4.8.2 Amostra II

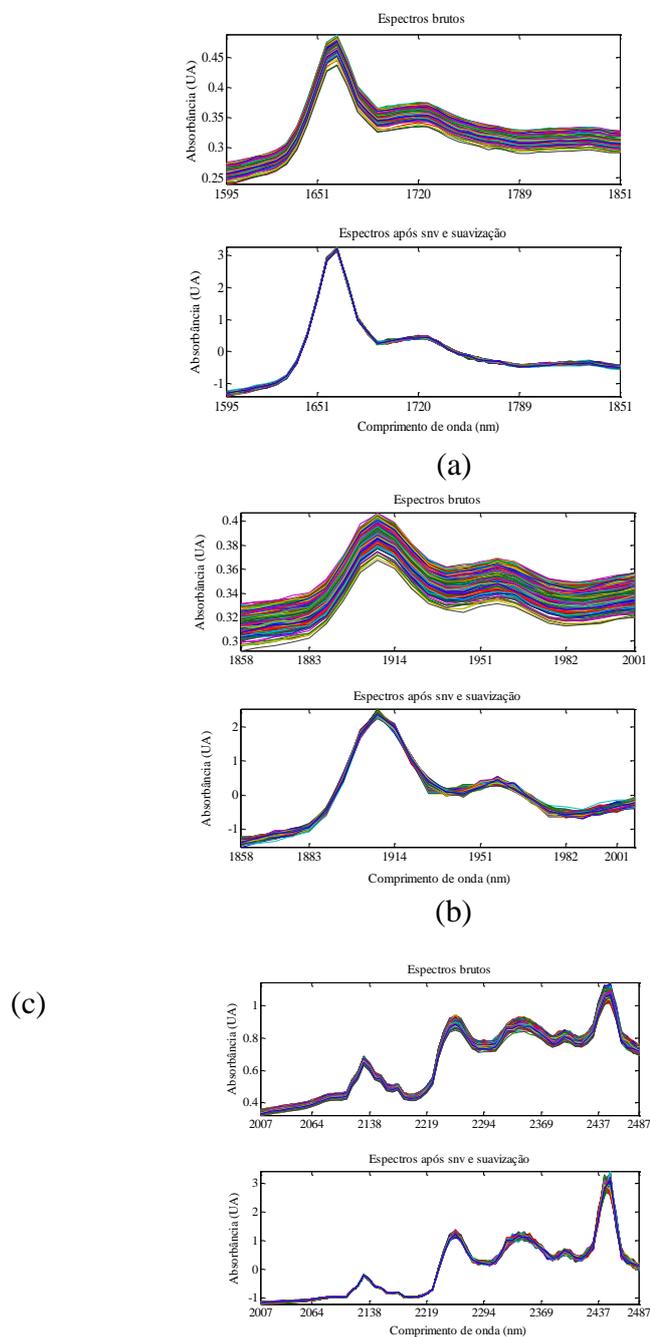
Foi utilizada a imagem II, que é a imagem “selecionada” da amostra II, antes ao ESC. Para a etapa de calibração foram utilizadas duas áreas da imagem II, cada uma com dimensão de 14 x 16, que corresponde a 224 pixels. Uma área dessa corresponde a uma região que não sofreu o ESC e a outra uma que sofreu o ESC. Na etapa de predição foi utilizada toda a imagem II.

4.8.2.1 Primeira, segunda e terceira região do espectro isoladas

Foram utilizadas as regiões espectrais: 1595 a 1851 nm, 1858 a 2001 nm e 2007 a 2487 nm para a primeira, segunda e terceira região, respectivamente. Em relação aos canais espectrais, após a retirada dos *spikes*, foram utilizados 41, 24 e 67 comprimentos de onda para a primeira, segunda e terceira região, respectivamente.

A Figura 4.47 ilustra essas regiões antes e após a aplicação da combinação dos pré-processamentos: variação normal padrão e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 3 pontos, após a remoção dos comprimentos de onda anômalos.

Figura 4.47 – (a) Primeira região espectral, (b) Segunda região espectral, e (c) terceira região espectral da imagem II de filme de PET antes do ESC, sem e após pré-processamento (SNV e suavização).

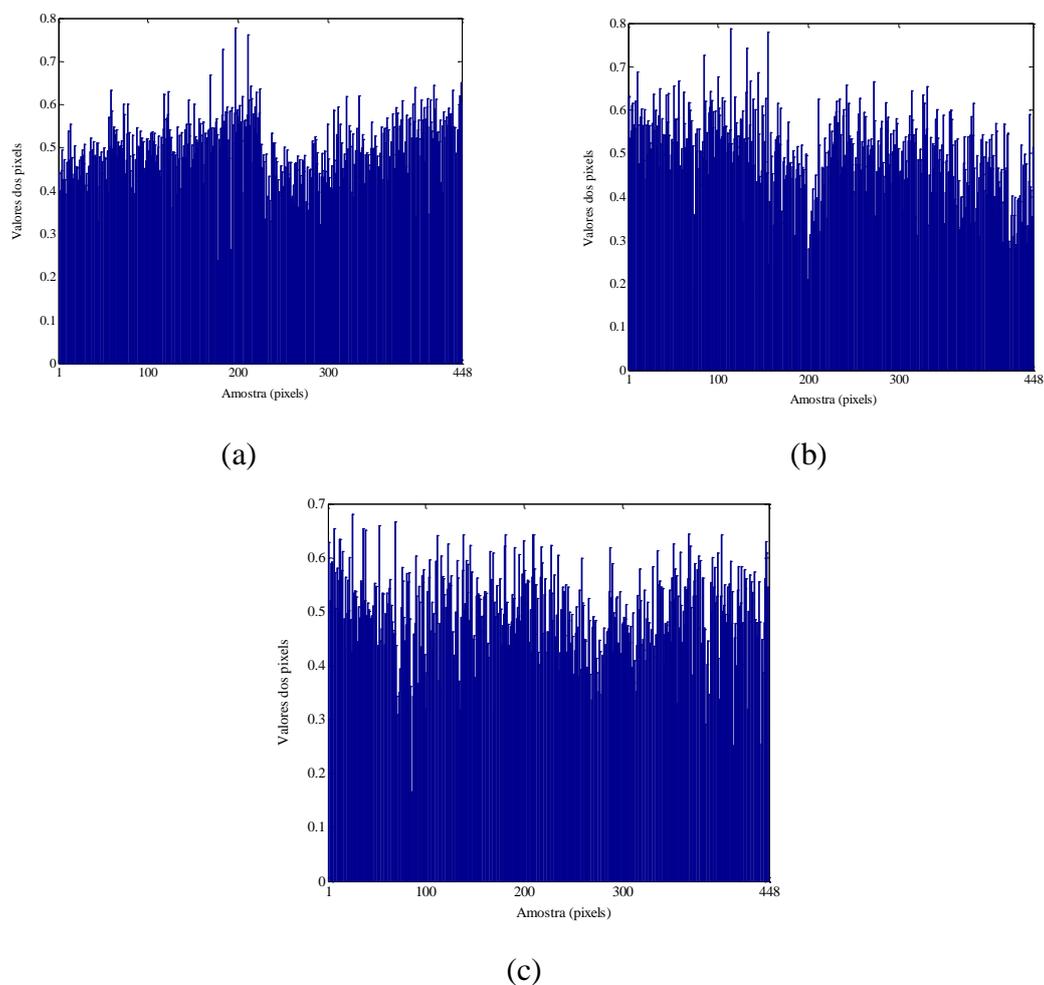


Fonte: da autora.

Na Figuras 4.48a, 4.48b e 4.48c ilustram os valores previstos para os pixels usados na modelagem do PLS-DA para a primeira, segunda e terceira região, respectivamente. Através destes gráficos foi observado que os modelos PLS-DA para estas regiões não foram eficazes, pois não conseguiram classificar as áreas que seriam

favoráveis ou não ao ESC. Foram utilizadas 2, 2 e 2 variáveis latentes para a primeira, segunda e terceira região, respectivamente, para a construção dos modelos PLS-DA.

Figura 4.48 – Gráficos dos valores dos pixels que foram usados na construção do modelo PLS-DA para: (a) Primeira região espectral, (b) Segunda região espectral; e (c) terceira região espectral da imagem II de filme de PET antes do ESC.

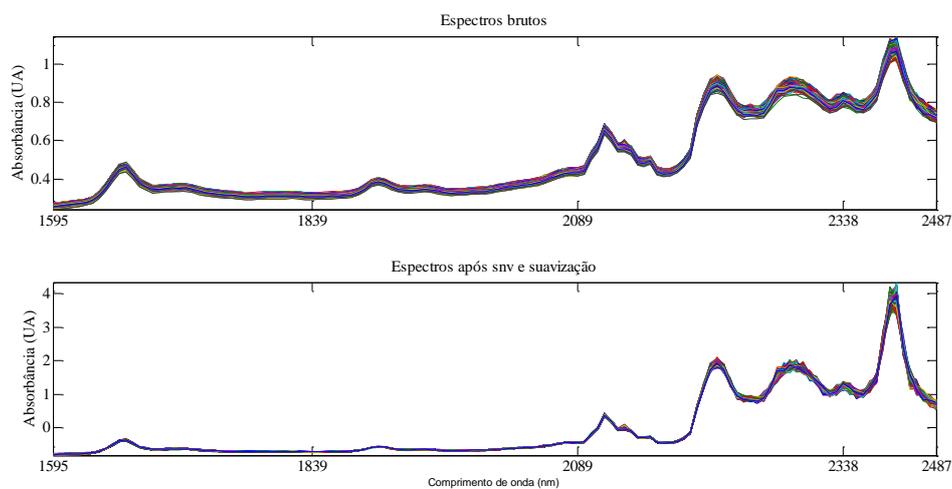


Fonte: da autora.

4.8.2.2 Três regiões do espectro juntas

Foi utilizada a região espectral de 1595 a 2487 nm. Após remoção dos *spikes* foram utilizados 134 canais espectrais. A Figura 4.49 ilustra o espectro com as três regiões antes e após a aplicação da combinação dos pré-processamentos: variação normal padrão e suavização com filtro Savitzky–Golay com polinômio de 2ª ordem e janela de 3 pontos, após a remoção dos comprimentos de onda anômalos.

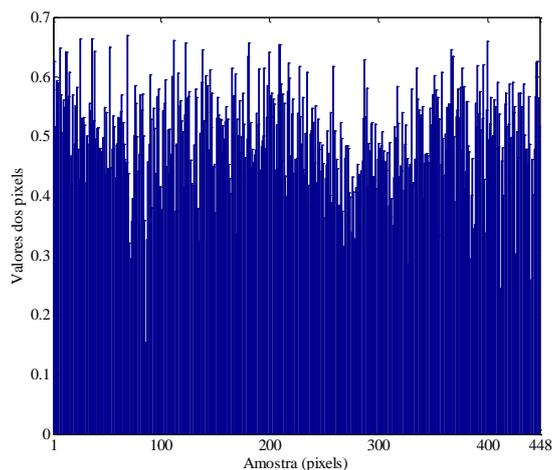
Figura 4.49 – Espectro das três regiões da imagem II de filme de PET antes do ESC, sem e após pré-processamento (SNV e suavização).



Fonte: da autora.

Na Figura 4.50 é ilustrado os valores previstos para os pixels usados na modelagem do PLS-DA para as três regiões selecionadas do espectro completo. Foram necessárias 2 variáveis latentes para a construção do modelo. Foi verificado que o modelo utilizando as três regiões também não foi eficaz para classificar as áreas que seriam favoráveis ou não ao ESC.

Figura 4.50– Gráfico dos valores dos pixels que foram usados na construção do modelo PLS-DA para a amostra II utilizando as três regiões.



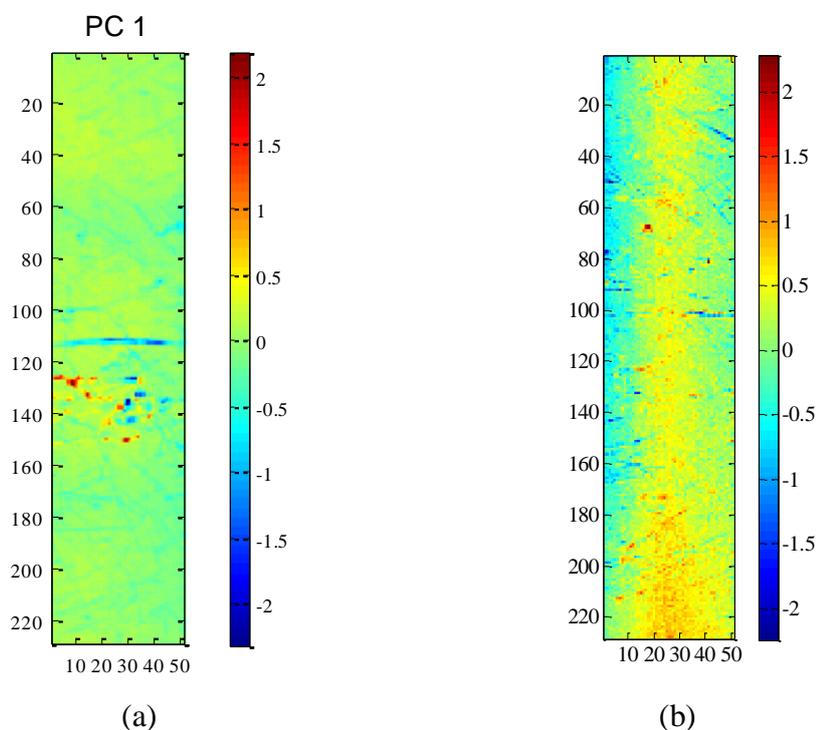
Fonte: da autora.

4.9 PREVISÃO DO ESC COM O MODELO PLS-DA DA AMOSTRA I

Como o modelo PLS –DA construído a partir da amostra I foi eficaz em classificar as áreas onde ocorreriam o ESC, este mesmo modelo foi aplicado na amostra II. Foi testado o modelo construído a partir da primeira região da amostra I, pois esse apresentou o melhor resultado, pois necessita apenas de 2 variáveis latentes para a construção do modelo PLS-DA, além de utilizar somente 40 canais espectrais.

Nas Figuras 4.51a e 4.51b têm-se o mapa dos escores da PC1 para a amostra II após ESC e o mapa dos escores do PLS-DA para a imagem II realizado com o modelo construído a partir da primeira região do filme da Amostra I, respectivamente. Através dessas figuras observa-se que o modelo não conseguiu prever as áreas que seriam favoráveis ou não ao ESC. O mapa de escores da Figura 4.51b apresenta alguns pontos de coloração vermelha mais intensa, mas que não coincidem com a região que sofreu o ESC na Figura 4.51a.

Figura 4.51 - Resultados para a imagem II: (a) Mapas dos escores da PC1 para a amostra após ESC; e (b) Mapa dos escores do PLS-DA.



Fonte: da autora.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Parte I

Os modelos PLS construídos, através dos espectros e das imagens (espectros médios), para determinação dos parâmetros: dietilenoglicol e grupos carboxílicos terminais nos três equipamentos foram considerados adequados para implantação na rotina de controle de qualidade do processo, pois os valores do RMSEP foram equivalentes à estimativa da repetitividade do método de referência (0,10 % massa/massa e 2,11 miliequivalente/kg, respectivamente para o teor de dietilenoglicol e dos grupos carboxílicos terminais). Os métodos convencionais utilizados na fábrica para a obtenção desses parâmetros é cromatografia e titulação para os teores de dietilenoglicol e grupos carboxílicos terminais, respectivamente.

No caso do parâmetro índice de viscosidade, os resultados não foram satisfatórios, pois os valores dos RMSEP's foram maiores que a repetitividade do método de referência (3,88 UA).

Os mapas de distribuição, obtidos através das imagens pelo equipamento SisuCHEMA SWIR, dos teores de dietilenoglicol e grupos carboxílicos terminais permitiram visualizar as áreas com altas concentrações destes parâmetros de qualidade. Os mapas podem ser úteis para um melhor entendimento do processo e para otimizá-lo no sentido de minimizar essas áreas mais concentradas onde a fibra está mais sujeita à degradação, no caso dos grupos carboxílicos terminais, e problemas de tingimento, em relação ao teor de dietilenoglicol.

Parte II

Para a Amostra I que foi submetida a tensão mecânica e ao contato com o agente químico hidróxido de sódio 3M, foram obtidos modelos PLS-DA eficazes quando construídos com a região do espectro correspondente a primeira região (1595 a 1851 nm); ou com duas regiões avaliadas juntas (primeira e terceira região) ou com as três regiões avaliadas juntas (primeira, segunda e terceira região). Contudo o modelo construído com apenas a primeira região é mais eficiente, pois necessita de uma quantidade menor de variáveis (40 canais espectrais), além de somente duas variáveis latentes para realizar a classificação das áreas favoráveis ou não ao ESC.

A Amostra II foi submetida a tensão mecânica e ao contato com o agente químico hidróxido de sódio 5M. Ao contrário do que ocorreu na Amostra I, nas regiões estudadas, assim como em suas combinações, não ocorreu a distinção de áreas favoráveis ou não ao ESC. Isso pode ser atribuído ao fato de que para a Amostra II, na região onde ocorreu o ESC, não existia alterações significativas no espectro para prever áreas susceptíveis ao ESC, como fissuras, ranhuras ou defeitos ou regiões amorfas.

Esses resultados embora preliminares, abrem uma nova linha de pesquisa tratando da avaliação e compreensão do fenômeno de ESC empregando imagens hiperespectrais no NIR.

Como propostas futuras sugere-se:

- Para a primeira parte desse trabalho, a ampliação dos valores dos resultados de índice de viscosidade, através da radiação gama em doses mais altas (120-500 kGy), para fibras de PET podem resultar em modelos mais eficientes.
- Na segunda parte deste trabalho, sugere-se aplicar a estratégia desenvolvida em mais amostras, aplicar outros pré-processamentos e outras técnicas de tratamento quimiométrico dos dados. Também sugere-se utilizar outros solventes que também possam desencadear o ESC juntamente com a tensão mecânica.

REFERÊNCIAS

^aABIPET: “Panorama do setor”. Disponível em: < <http://www.abipet.org.br/index.html?Method=mostrarInstitucional&id=36>>. Acesso em 22 de dez de 2014.

^bABIPET: “Reciclagem - Aplicações para PET Reciclado”. Disponível em: < <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=72>>. Acesso em 22 de dez de 2014.

AL-ABDULRAZZAK, S.; LOFGREN, E. A.; JABARIN, S. A. End-group determination in poly(ethylene terephthalate) by infrared spectroscopy. *Polymer International*, 2002, v. 51, p. 174-182.

AL-GHOUTI, M. A.; AL-DEGS, Y. S.; AMER, M. Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Talanta*, 2008, v. 76, p. 1105-1112.

ALMEIDA, M. R.; FIDELIS, C. H. V.; BARATA, L. E. S.; POPPI, R. J. Classification of Amazonian rose wood essential oil by Raman spectroscopy and PLS-DA with reliability estimation. *Talanta*, 2013, v. 117, p. 305-311.

AL-SAIDI, L. F.; MORTENSEN, K.; ALMDAL, K. Environmental stress cracking resistance. Behaviour of polycarbonate in different chemicals by determination of the time-dependence of stress at constant strains. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, v. 82, p. 451-461.

AMIGO, J. M.; RAVN, C.; GALLAGHER, N. B.; BRO, R. A comparison of a common approach to partial least squares-discriminant analysis and classical least squares in hyperspectral imaging. *International Journal of Pharmaceutics*, 2009, v. 373, p. 179-182.

ANDENA, L.; CASTELLANI, L.; CASTIGLIONI, A.; MENDOGNI, A.; RINK, M.; SACCHETTI, F. Determination of environmental stress cracking resistance of polymers: Effects of loading history and testing configuration. *Engineering Fracture Mechanics*, 2013, v. 101, p. 33-46.

AMIGO, J. M. Practical issues of hyperspectral imaging analysis of solid dosage forms. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, v. 398, p. 93-109.

AOYAMA, S.; PARK, Y. T.; OUGIZAWA, T.; MACOSKO, C. W. Melt crystallization of poly(ethylene terephthalate): Comparing addition of graphene vs. carbon nanotubes. *Polymer*, 2014, v. 55, p. 2077-2085.

ARNOLD, J. C. The influence of liquid uptake on environmental stress cracking of glassy polymers. *Materials Science and Engineering A*, 1995, v. 197, p. 119-124.

ARRIZABALAGA, I.; GÓMEZ-LASERNA, O.; ARAMENDIA, J.; ARANA, G.; MADARIAGA, J. M. Applicability of a Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform handheld spectrometer to perform in situ analyses on Cultural Heritage materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, v. 129, p. 259-267.

ASTM D7409-07e1, Standard Test Method for Carboxyl End Group Content of Polyethylene Terephthalate (PET) Yarns, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.

ASTM D882-12, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

ASTM E1655-05(2012), Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

BALLABIO, D.; CONSONNI, V. Classification tools in chemistry. Part 1: linear models. PLS-DA. *Analytical Methods*, 2013, v. 5, p. 3790-3798.

BAPTISTAO, M.; ROCHA, W. F.C.; POPPI, R. J. Quality control of the paracetamol drug by chemometrics and imaging spectroscopy in the near infrared region. *Journal of Molecular Structure*, 2011, v. 1002, p. 167-171.

BARTHUS, R. C.; MAZO, L. H.; POPPI, R. J. Aplicação de métodos de calibração multivariada para a determinação simultânea de Riboflavina (VB2), tiamina (VB1), piridoxina (VB6) e nicotinamida (VPP). *Química Nova*, 2007, v. 30, n. 7, p. 1638-1643.

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

BELEITES, C.; STEINER, G.; SOWA, M. G.; BAUMGARTNER, R.; SOBOTTK, S.; SCHACKERT, G.; SALZER, R. Classification of human gliomas by infrared imaging spectroscopy and chemometric image processing. *Vibrational Spectroscopy*, 2005, v. 38, p. 143-149.

BENÍTEZ, J. J.; CENTENO, M. A.; DIT PICARD, C. L.; MERDRIGNAC, O.; LAURENT, Y.; ODRIOZOLA, J. A. In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFTS) study of the reversibility of CdGeON sensors towards oxygen. *Sensors and Actuators B*, 1996, v. 31, p. 197-202.

BEVILACQUA, M.; MARINI, F. Local classification: Locally weighted-partial least squares-discriminant analysis (LW-PLS-DA). *Analytica Chimica Acta*, 2014, v. 838, p. 20-30.

BLANCO, M.; COELLO, J.; ITURRIAGA, H.; MASPOCH, S.; BERTRAN, E. Determination of accelerators and antioxidants in vulcanized rubber by fourier transform infrared spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta*, 1997, v. 353, p. 351-358.

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

BORRÀS, E.; AMIGO, J. M.; BERG, F. V. D.; BOQUÉ, R.; BUSTO, O. Fast and robust discrimination of almonds (*Prunus amygdalus*) with respect to their bitterness by using near infrared and partial least squares-discriminant analysis. *Food Chemistry*, 2014, v. 153, p. 15-19.

BREITKREITZ, M. C.; DE SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro II com o-fenantrolina. Um tutorial, parte III. *Química Nova*, 2014, v. 37, n.3, p. 564-573.

BURGER, J.; GOWEN, A. Data handling in hyperspectral image analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2011, v. 108, p. 13-22.

CAETANO, V. F.; VINHAS, G. M.; PIMENTEL, M. F.; SIMÕES, S. S.; DE ARAÚJO, M. C. U. Prediction of mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) using infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, v. 127, p. 3441-3446.

CALIANDRO, R.; DI PROFIO, G.; NICOLOTTI, O. Multivariate analysis of quaternary carbamazepine-saccharin mixtures by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2013, v. 78-79, p. 269-279.

CAMACHO, W.; LLUCH, A. V.; RIBES-GREUS, A.; KARLSSON, S. Determination of Moisture Content in Nylon 6,6 by Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, v. 87, p. 2165-2170.

CANECA, A.R.; PIMENTEL, M. F.; GALVÃO, R. K. H.; DA MATTA, C. E.; DE CARVALHO, F. R.; RAIMUNDO JR., I. M.; PASQUINI, C.; ROHWEDDER, J. J. R. Assessment of infrared spectroscopy and multivariate techniques for monitoring the service condition of diesel-engine lubricating oils. *Talanta*, 2006, v. 70, p. 344-352.

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

CANTARELLI, M. A.; FUNES, I. G.; MARCHEVSKY, E. J.; CAMIÑA, J. M. Determination of oleic acid in sunflower seeds by infrared spectroscopy and multivariate calibration method. *Talanta*, 2009, v. 80, p. 489-492.

CARNEIRO, R. L.; POPPI, R. J. Infrared imaging spectroscopy and chemometric tools for in situ analysis of an imiquimod pharmaceutical preparation presented as cream. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, v. 118, p. 215-220.

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

CHOI, K. Y.; KHAN, A. A. Optimal state estimation in the transesterification stage of a continuous polyethylene terephthalate condensation polymerization process. *Chemical Engineering Science*, 1987, v. 43, p. 749-762.

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, p. 46-52, 2002.

CUCINA, D.; DI SALVATORE, A.; PROTOPAPAS, M. K. Outliers detection in multivariate time series using genetic algorithms. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2014, v. 132, p. 103-110.

DA CUNHA JR., A. P. DA; DA CUNHA, V. P. P.; SILVEIRA JR., L.; MARTIN, A. A. Modelo de calibração da concentração de metilmetacrilato em solução aquosa utilizando espectroscopia de absorção no ultravioleta. *Química Nova*, 2003, v. 26, n. 6, p. 850-854.

DA SILVA, V. A. G.; TALHAVINI, M.; PEIXOTO, I. C. F.; ZACCA, J. J.; MALDANER, A. O.; BRAGA, J. W. B. Non-destructive identification of different types and brands of blue pen inks in cursive handwriting by visible spectroscopy and PLS-DA for forensic analysis. *Microchemical Journal*, 2014, v. 116, p. 235-243.

DANESHPAZHOUEH, A.; SAMI, A. Entropy-based outlier detection using semi-supervised approach with few positive examples. *Pattern Recognition Letters*, 2014, v. 49, p. 77-84.

DE AZEVEDO, L. M. **Redes neurais artificiais e mínimos quadrados parciais na modelagem da força colorística da fibra de poliéster**. 2014. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco.

DE BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. *Química Nova*, 2006, v. 29, n. 6, p. 1401-1406.

DE JUAN, A.; MAEDER, M.; HANCEWICZ, T.; TAULER, R. Local rank analysis for exploratory spectroscopic image analysis. Fixed Size Image Window-Evolving Factor Analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2005, v. 77, p. 64-74.

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*, 2010, v. 96, p. 126-131.

DE PAOLI, M. A. *Degradação e estabilização de polímeros*. 2ª versão on-line (revisada), 2008.

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

DE SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, Parte I. *Química Nova*, 2012, v. 35, n. 1, p. 223-229.

DOMINGO, E.; TIRELLI, A. A.; NUNES, C. A.; GUERREIRO, M. C.; PINTO, S. M. Melamine detection in milk using vibrational spectroscopy and chemometrics analysis: A review. *Food Research International*, 2014, v. 60, p. 131-139.

DUARTE, L. T.; PAULA E SILVA, E. M.; BRANCO, J. R. T.; LINS, V. F. C. Production and characterization of thermally sprayed polyethylene terephthalate coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2004, v. 182, p. 261-267.

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

EFRON, B.; TIBSHIRANI, R. J. *An Introduction to the Bootstrap*. New York: Chapman & Hall, 1993.

EVERARD, C. D.; KIM, M. S.; LEE, H. A comparison of hyperspectral reflectance and fluorescence imaging techniques for detection of contaminants on spinach leaves. *Journal of Food Engineering*, 2014, v. 143, p. 139-145.

FABER, N. K. M. Estimating the uncertainty in estimates of root mean square error of prediction: application to determining the size of an adequate test set in multivariate calibration. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1999, v. 49, p. 79-89.

FARRELL, J. A.; HIGGINS, K.; KALIVAS, J. H. Updating a near-infrared multivariate calibration model formed with lab-prepared pharmaceutical tablet types to new tablet types in full production. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2012, v. 61, p. 114-121.

FERRARI, C.; FOCA, G.; ULRICI, A. Handling large datasets of hyperspectral images: Reducing data size without loss of useful information. *Analytica Chimica Acta*, 2013, v. 802, p. 29-39.

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

FERREIRA, D. S.; GALÃO, O. F.; PALLONE, J. A. L.; POPPI, R. J. Comparison and application of near-infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopy for determination of quality parameters in soybean samples. *Food Control*, 2014, v. 35, p. 227-232.

FLEMING, O. S.; CHAN, K. L. A.; KAZARIAN, S. G. High-pressure CO₂-enhanced polymer interdiffusion and dissolution studied with in situ ATR-FTIR spectroscopic imaging. *Polymer*, 2006, v. 47, p. 4649–4658.

FREURE, C.; CHEN, G.; HORTON, J. H. Examination of solvent interactions at the surface of poly(ethylene)terephthalate films using atomic force microscopy and infrared spectroscopy. *Surface Science*, 1999, v. 437, p. 231-238.

FILGUEIRAS, P. R.; SAD, C. M. S.; LOUREIRO, A. R.; SANTOS, M. F. P.; CASTRO, E. V. R.; DIAS, J. C. M.; POPPI, R. J. Determination of API gravity, kinematic viscosity and water content in petroleum by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*, 2014, v. 116, p. 123-130.

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*, 2005, v. 67, p. 736–740.

GELADI, P. Review Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, v. 58, p. 767–782.

GHARIBNEZHAD, F.; MUJICA, L. E.; RODELLAR, J. Applying robust variant of Principal Component Analysis as a damage detector in the presence of outliers. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2015, v. 50-51, p. 467–479.

GHASEMI, J.; SAAIDPOUR, S.; BROWN, S. D. QSPR study for estimation of acidity constants of some aromatic acids derivatives using multiple linear regression (MLR) analysis. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2007, v. 805, p. 27-32.

GHITA, O. R.; BAKER, D. C.; EVANS, K. E. An in-line near-infrared process control tool for monitoring the effects of speed, temperature, and polymer colour in injection moulding. *Polymer Testing*, 2008, v. 27, p. 459–469.

GIACOMO, D. R.; STEFANIA, D. Z. A multivariate regression model for detection of fumonisins content in maize from near infrared spectra. *Food Chemistry*, 2013, v. 141, p. 4289–4294.

GOMES, A. A. **Algoritmo das Projeções Sucessivas aplicado à seleção de variáveis em regressão PLS**. 2012. 124 f.. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba.

GONTIJO, L. C.; GUIMARÃES, E.; MITSUTAKE, H.; DE SANTANA, F. B.; SANTOS, D. Q.; BORGES NETO, W. Quantification of soybean biodiesels in diesel blends according to ASTM E1655 using mid-infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*, 2014, v. 117, p. 1111-1114.

GOSSELIN, R.; RODRIGUE, D.; DUCHESNE, C. On-Line Prediction Of Crystallinity Spatial Distribution Across Polymer Films Using NIR Spectral Imaging And Chemometrics Methods. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2008, v. 86, p. 869-878.

GOSSELIN, R.; RODRIGUE, D.; DUCHESNE, C. A hyperspectral imaging sensor for on-line quality control of extruded polymer composite products. *Computers and Chemical Engineering*, 2011, v. 35, p. 296-306.

GOWEN, A. A.; MARINI, F.; ESQUERRE, C.; O'DONNELL, C. L.; DOWNEY, G.; BURGER, J. Time series hyperspectral chemical imaging data: Challenges, solutions and applications. *Analytica Chimica Acta*, 2011, v. 705, p. 272– 282.

GREDILLA, A.; DE VALL EJUELO, S. F-O; AMIGO, J. M.; DE DIEGO, A.; MADARIAGA, J. M. Unsupervised pattern-recognition techniques to investigate metal pollution in estuaries. *Trends in Analytical Chemistry*, 2013, v. 46, p. 59-69.

GÜRÜ, M.; ÇUBUK, M. K.; ARSLAN, D.; FARZANIAN, S. A.; BILICI, I. An approach to the usage of polyethylene terephthalate (PET) waste as roadway pavement material. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, v. 279, p. 302-310.

HAMMES, F.; HILLE, T.; KISSEL, T. Reflectance infrared spectroscopy for in-line monitoring of nicotine during a coating process for an oral thin film. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2014, v. 89, p. 176-182.

HE, H-J; WU, D.; SUN, D-W. Rapid and non-destructive determination of drip loss and pH distribution in farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets using visible and near-infrared (Vis-NIR) hyperspectral imaging. *Food Chemistry*, 2014, v. 156, p. 394–401.

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*, 2009, v. 51, p. 152–155.

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

HUANG, Z-H; LI, W-J; WANG, J.; ZHANG, T. Face recognition based on pixel-level and feature-level fusion of the top-level's wavelet sub-bands. *Information Fusion*, 2015, v. 22, p. 95–104.

IMRAN, M.; KIM, B.-K.; HAN, M.; CHO, B. G.; KIM, D. H. Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET). *Polymer Degradation and Stability*, 2010, v. 95, p. 1686 - 1693.

INÁCIO, M. R. C.; DE LIMA, K. M. G.; LOPES, V. G.; PESSOA, J. D. C.; TEIXEIRA, G. H. A. Total anthocyanin content determination in intact açai (*Euterpe oleracea* Mart.) and palmitero-juçara (*Euterpe edulis* Mart.) fruit using near infrared spectroscopy (NIR) and multivariate calibration. *Food Chemistry*, 2013, v. 136, p. 1160-1164.

INUWA, I. M; HASSAN, A.; WANG, D.; SAMSUDIN, S. A.; HAAFIZ, M. K. M.; WONG, S. L.; JAWAID, M. Influence of exfoliated graphite nanoplatelets on the flammability and thermal properties of polyethylene terephthalate/polypropylene nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, v. 110, p. 137-148.

IQBAL, A.; SUN, D-W; ALLEN, P. Review An overview on principle, techniques and application of hyperspectral imaging with special reference to ham quality evaluation and control. *Food Control*, 2014, v. 46, p. 242-254.

JANSEN, A. J. Environmental Stress Cracking –The plastic killer. *Advanced materials & processes*, 2004, p. 50-53.

JANSEN, A. J. Ductile-to-brittle transition of plastic materials - Failure analysis of polymers often shows that the part failed after the material changed from a ductile to a brittle microstructure. *Advanced materials & processes*, 2006, p. 39-42.

KAMRUZZAMAN, M.; SUN, D-W; GAMAL, E.; ALLEN, P. Fast detection and visualization of minced lamb meat adulteration using NIR hyperspectral imaging and multivariate image analysis. *Talanta*, 2013, v. 103, p. 130–136.

KIM, D.; LEE, K.T. Analysis of specific migration of monomers and oligomers from polyethylene terephthalate bottles and trays according to the testing methods as prescribed in the legislation of the EU and Asian countries. *Polymer Testing*, 2012, v. 31, p. 1001–1007.

KUCHERYAVSKIY, S. A new approach for discrimination of objects on hyperspectral images. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2013, v. 120, p. 126–135

KUMAR, N.; BANSAL, A.; SARMA, G. S.; RAWAL, R. K. Review Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview. *Talanta*, 2014, v. 123, p. 186–199.

LAMMERS, H.; UUM, M. P. B. V.; KLEIJN, J. P. Process analysis: properties of poly(ethylene terephthalate) measured by near infrared spectroscopy,^{2a}. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1995, v. 196, p. 2029-2034.

LEARDI, R.; SEASHOLTZ, M. B.; PELL, R. J. Variable selection for multivariate calibration using a genetic algorithm: prediction of additive concentrations in polymer films from Fourier transform-infrared spectral data. *Analytica Chimica Acta*, 2002, v. 461, p. 189–200.

LEITNER, R.; MCGUNNIGLE, G.; KRAFT, M.; DE BIASIO, M.; REHRMANN, V.; BALTHASAR, D. Real-time Detection of Flame-Retardant Additives in Polymers and Polymer Blends with NIR Imaging Spectroscopy. *Proceedings of SPIE*, 2009, v. 7312.

LEIVA-VALENZUELA, G. A.; LU, R.; AGUILERA, J. M. Assessment of internal quality of blueberries using hyperspectral transmittance and reflectance images with whole spectra or selected wavelengths. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2014, v. 24, p. 2-13.

LI, W.; WOROSILA, G. D. Quantitation of active pharmaceutical ingredients and excipients in powder blends using designed multivariate calibration models by near-infrared spectroscopy. *International Journal of Pharmaceutics*, 2005, v. 295, p. 213-219.

LIMA, K. M. G.; RAIMUNDO JR., I. M.; SILVA, A. M. S.; PIMENTEL, M. F. Sensores ópticos com detecção no infravermelho próximo e médio. *Química Nova*, 2009, v. 32, n. 6, p. 1635-1643.

LIMA, A.; BAKKER, J. Artigo de Revisão: Espectroscopia no infravermelho próximo para a monitorização da perfusão tecidual. *Revista Brasileira de Terapia Intensiva*, 2011, v. 23, n. 3, p. 341-351.

LIN, H.; CHEN, Q.; ZHAO, J.; ZHOU, P. Determination of free amino acid content in *Radix Pseudostellariae* using near infrared (NIR) spectroscopy and different multivariate calibrations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2009, v. 50, p. 803-808.

LIU, D.; SUN, D.; QU, J.; ZENG, X.; PU, H.; MA, JI. Feasibility of using hyperspectral imaging to predict moisture content of porcine meat during salting process. *Food Chemistry*, 2014, v. 152, p. 197-204.

LÓPEZ, A.; ARAZURI, S.; GARCÍA, I.; MANGADO, J.; JARÉN, C. A Review of the Application of Near-Infrared Spectroscopy for the Analysis of Potatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, v. 61, p. 5413-5424.

LYRA, W. S.; DA SILVA, E. C.; DE ARAÚJO, M. C. U.; FRAGOSO, W. D.; VERAS, G. Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. *Química Nova*, 2010, v. 33, n. 7, p. 1594-1597.

MACDONALD, W. A. New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation. *Polymer International*, 2002, v. 51, p. 923-930.

MANCINI, S. D.; MATOS, I. G.; ALMEIDA, R. F. Determinação da variação da viscosidade intrínseca do poli (tereftalato de etileno) de embalagens, *Polímeros [online]*, 2004, v.14, n. 2, p. 69-73.

MARCINČIN, A. Modification of fiber-forming polymers by additives. *Progress in Polymer Science*, 2002, v. 27, p. 853-913.

MARTENS, H.; MARTENS, M. Modified Jack-knife estimation of parameter uncertainty in bilinear modelling by partial least squares regression (PLSR). *Food Quality and Preference*, 2000, v. 11, p. 5-16.

MCINTYRE, J. E. *Synthetic fibres: nylon, polyester, acrylic, polyolefin*. Cambridge England: Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute, 2000.

MILLER, C. E.; EICHINGER, B. E. Determination of Crystallinity and Morphology of Fibrous and Bulk Poly(ethylene terephthalate) by Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 1990, v. 44, n. 3, p. 496-504.

MIRSCHER, G.; SAVCHUK, O.; SCHERZER, T.; GENEST, B. Process control of printing processes with in-line NIR spectroscopy and elimination of the influence of the substrate on the prediction of the coating weight. *Progress in Organic Coatings*, 2013, v. 76, p. 86-93.

- MOLTÓ, J.; FONT, R.; CONESA, J. A. Kinetic model of the decomposition of a PET fibre cloth in an inert and air environment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, v.79, p. 289-296.
- MORGANO, M. A.; FARIA, C. G.; FERRÃO, M. F. Determinação de proteína em café cru por espectroscopia NIR e regressão PLS. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2005, v. 25, n. 1, p. 25-31.
- MORRISON, E. D.; MALVEY, M. W.; JOHNSON, R. D.; ANACKER, J. L.; BROWN, K. A. Effect of chemical environments on stress cracking of poly(ethylene terephthalate) beverage bottles. *Polymer Testing*, 2008, v. 27, p. 660–666.
- MORRISON, E.D.; MALVEY, M. W.; JOHNSON, R. D.; HUTCHISON, J. S. Mechanism of stress cracking of poly(ethylene terephthalate) beverage bottles: A method for the prevention of stress cracking based on water hardness. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, v. 95, p. 656-665.
- MOSKALA, E. J. A fracture mechanics approach to environmental stress cracking in poly(ethyleneterephthalate). *Polymer*, 1998, v. 39, n.3, p. 675-680.
- MULLER, D.; ISRAELSOHN-AZULAY, O. Chemical Contamination of Soft Drinks in Sealed Plastic Bottles by Environmental Stress Cracking. *Journal of Forensic Sciences*, 2009, v. 54, n. 1, p. 128-131.
- NAES, T. Leverage and Influence Measures for Principal Component Regression. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1989, v. 5, p. 155-168.
- NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. *A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification*. Chichester: NIR Publications, 2004.
- NEVES, A. C. O.; DE ARAÚJO, A. A.; SILVA, B. L.; VALDERRAMA, P.; MARÇO, P. H.; DE LIMA, K. M.G. Near infrared spectroscopy and multivariate calibration for simultaneous determination of glucose, triglycerides and high-density lipoprotein in animal plasma. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2012, v. 66, p. 252–257.
- NOGALES-BUENO, J.; BACA-BOCANEGRA, B.; RODRÍGUEZ-PULIDO, F. J.; HEREDIA, F. J.; HERNÁNDEZ-HIERRO, J. M. Use of near infrared hyperspectral tools for the screening of extractable polyphenols in red grape skins. *Food Chemistry*, 2015, v. 172, p. 559–564.
- OBIORA-ILOUNO, H. O.; MBEGBU, J. I. A Jackknife Approach to Error-Reduction in Nonlinear Regression Estimation. *American Journal of Mathematics and Statistics*, 2013, v. 3, n. 1, p. 32-39.
- ORDOUDI, S. A.; PASCUAL, M. M.; TSIMIDOU, M. Z. On the quality control of traded saffron by means of transmission Fourier-transform mid-infrared (FT-MIR) spectroscopy and chemometrics. *Food Chemistry*, 2014, v. 150, p. 414–421.

OZZETTI, R. A.; OLIVEIRA FILHO, A. P.; SCHUCHARDT, U.; MANDELLI, D. Determination of Tacticity in Polypropylene by FTIR with Multivariate Calibration. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, v. 85, p. 734-745.

PASQUINI, C. Review Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2003, v. 14, n. 2, p. 198-219.

PIMENTEL, M. F.; DE BARROS NETO, B. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. *Química Nova*, 1996, v. 19, n. 3, p. 268-277.

PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO, G. M. G. S.; DA CRUZ, R. S.; STRAGEVITCH, L.; PACHECO FILHO, J. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Microchemical Journal*, 2006, v. 82, p. 201-206.

PINZI, S.; ALONSO, F.; OLMO, J. G.; DORADO, M. P. Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis to monitor reaction products during biodiesel production. *Fuel*, 2012, v. 92, p. 354-359.

PIQUERAS, S.; DUPONCHEL, L.; TAULER, R.; DE JUAN, A. Monitoring polymorphic transformations by using in situ Raman hyperspectral imaging and image multiset analysis. *Analytica Chimica Acta*, 2014, v. 819, p. 15-25.

PRODUTOS. Disponível em: < <http://www.mgfibrasbrasil.com.br/produtos/>>. Acesso em 22 de dez de 2014.

PANG, K.; KOTEK, R.; TONELLI, A. Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. *Progress in Polymer Science*, 2006, v. 31, p. 1009–1037.

PASIKATAN, M. C.; STEELE, J. L.; SPILLMAN, C. K.; HAQUE, E. Review Near infrared reflectance spectroscopy for online particle size analysis of powders and grounds materials. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2001, v. 9, p. 153-164.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2003, v. 14, n. 2, p. 198-219.

PIRZADEH, E.; ZADHOUSH, A.; HAGHIGHAT, M. Hydrolytic and Thermal Degradation of PET Fibers and PET Granule: The Effects of Crystallization, Temperature, and Humidity. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, v. 106, p. 1544-1549.

POHL, H. A. Determination of Carboxyl End Groups in a Polyester, Polyethylene Terephthalate. *Analytical Chemistry*, 1954, v. 26, n.10, p. 1614-1616.

PONDER, L. H. Gas Chromatographic Determination of Diethylene Glycol in Poly(Ethylene Terephthalate). *Analytical Chemistry*, 1968, v. 40, n. 1, p. 229-231.

PRATS-MONTALBÁN, J. M.; DE JUAN, A.; FERRER, A. Review Multivariate image analysis: A review with applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2011, v. 107, p. 1-23.

PU, H.; SUN, D-W; MA, J.; LIU, D.; KAMRUZZAMAN, M. Hierarchical variable selection for predicting chemical constituents in lamb meats using hyperspectral imaging. *Journal of Food Engineering*, 2014, v. 143, p. 44-52.

RADY, A. M.; GUYER, D. E.; KIRK, W.; DONIS-GONZÁLEZ, I. R. The potential use of visible/near infrared spectroscopy and hyperspectral imaging to predict processing-related constituents of potatoes. *Journal of Food Engineering*, 2014, v. 135, p. 11-25.

REBOUCAS, M. V.; SANTOS, J. B.; PIMENTEL, M. F.; TEIXEIRA, L. S. G. A novel approach for development of a multivariate calibration model using a Doehlert experimental design: Application for prediction of key gasoline properties by Near-infrared Spectroscopy. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2011, v. 107, p. 185-193.

RINNAN, A.; VAN DE BERG, F.; ENGELSEN, S. B. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. *Trends in Analytical Chemistry*, 2009, v. 28, n. 10, p. 1201-1222.

RIBEIRO, L. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; MAIA, B. H. L. N. S.; RAMOS, L. P.; PEREIRA-NETTO, A. B. Prediction of linolenic and linoleic fatty acids content in flax seeds and flax seeds flours through the use of infrared reflectance spectroscopy and multivariate calibration. *Food Research International*, 2013, v. 51, p. 848–854.

ROBESON, L. M. Environmental Stress Cracking: A Review. *Polymer engineering and Science*, 2013, p. 453-467.

ROHMAN, A.; MANA, Y. B. C. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. *Food Research International*, 2010, v. 43, p. 886–892.

ROMÃO, 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*, 2009, vol.19, n.2, p. 121-132.

RUSTUM, R.; ADELOYE, A. J. Replacing Outliers and Missing Values from Activated Sludge Data Using Kohonen Self-Organizing Map. *Journal of Environmental Engineering*, 2007, v. 133, p. 909-916.

SABIN, G. P.; DE SOUZA, A. M.; BREITKREITZ, M. C.; POPPI, R. J. Desenvolvimento de um algoritmo para identificação e correção de *spikes* em espectroscopia Raman de imagem. *Química Nova*, 2012, v. 35, n. 3, p. 612-615.

SABIN, G. P.; LOZANO, V. A.; ROCHA, W. F. C.; ROMÃO, W.; ORTIZ, R. S.; POPPI, R. J. Characterization of sildenafil citrate tablets of diferente sources by near infrared chemical imaging and chemometric tools. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2013, v. 85, p. 207-212.

SAKAMOTO, T.; FUJIMAKI, Y.; TAKADA, Y.; AIDA, K.; TERAHARA, T.; KAWANISHI, T.; HIYAMA, Y. Non-destructive analysis of tulobuterol crystal reservoir-type transdermal tapes using near infrared spectroscopy and imaging. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2013, v. 74, p. 14–21.

SANCHES, N. B.; DIAS, M. L.; PACHECO, E. B. A.V. Environmental Stress Cracking Behavior of Bottle and Fiber Grade Poly(ethylene terephthalate) in Contact With Aqueous Amine Solutions. *Polymer engineering and science*, 2008, p. 1953-1962.

SARRAGUÇA, M. C.; RIBEIRO, P. R. S.; SANTOS, A. O.; SILVA, M. C. D.; LOPES, J. A. A PAT approach for the on-line monitoring of pharmaceutical co-crystals formation with near infrared spectroscopy. *International Journal of Pharmaceutics*, 2014, v. 471, p. 478–484.

SERRANTI, S.; GARGIULO, A.; BONIFAZI, G. Characterization of post-consumer polyolefin wastes by hyperspectral imaging for quality control in recycling processes. *Waste Management*, 2011, v. 31, p. 2217–2227.

SHAH, V. *Handbook of plastics testing and failure analysis*. Brea: Wiley-Interscience, 3. ed., 2007.

SHIN, J.; LEE, Y.; PARK, SUNWON. Optimization of the pre-polymerization step of polyethylene terephthalate (PET) production in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 1999, v. 75, p. 47-55.

SHINZAWA, H.; NISHIDA, M.; TANAKA, T.; KANEMATSU, W. Crystalline structure and mechanical property of poly(lactic acid) nanocomposite probed by near-infrared (NIR) hyperspectral imaging. *Vibrational Spectroscopy*, 2012, v. 60, p. 50–53.

SILVA, F. E. B.; FERRÃO, M. F.; PARISOTTO, G.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M. M. Simultaneous determination of sulphamethoxazole and trimethoprim in powder mixtures by attenuated total reflection-Fourier transform infrared and multivariate calibration. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2009, v. 49, p. 800-805.

SIMÕES, S. S. **Desenvolvimento de métodos validados para a determinação de captopril usando espectrometria NIRR e calibração multivariada**. 2008. 83 f.. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba.

SNYDER, A. B.; SWEENEY, C. F.; RODRIGUEZ-SAONA, L. E.; GIUSTI, M. M. Rapid authentication of concord juice concentration in a grape juice blend using Fourier-Transform infrared spectroscopy and chemometric analysis. *Food Chemistry*, 2014, v. 147, p. 295-301.

SOBOLEVA, N. I.; SAMSONOVA, T. I.; MIKHAILOV, G. D. Determination of diethylene glycol content of poly(ethylene terephthalate) and products its synthesis by gas chromatography. *Plenum Publishing Corporation*, 1981, n. 4, p. 54-55.

SOUSA, A. R.; AMORIM, K. L. E.; MEDEIROS, E. S.; MÉLO, T. J. A.; RABELLO, M. S. The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, v. 91, p. 1504-1512.

SOUZA, D. M.; MADARI, B. E.; GUIMARÃES, F. F. Aplicação de técnicas multivariadas e inteligência artificial na análise de espectros de infravermelho para determinação de matéria orgânica em amostras de solos. *Química Nova*, 2012, v. 35, n. 9, p. 1738-1745.

SOUZA, A. M.; BREITKREITZ, M. C.; FILGUEIRAS, P. R.; ROHWEDDER, J. J. R.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. *Química Nova*, 2013, v. 36, n. 7, p. 1057-1065.

SOUZA, J. S.; FERRÃO, M. F. Aplicações da espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de medicamentos contendo diclofenaco de potássio. Parte I: Dosagem por regressão multivariada. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 2006, v. 42, n. 3, p. 437-445.

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*, 2006, v. 69, p. 643-649.

SULUB, Y.; DERUDDER, J. Determination of polymer blends composed of polycarbonate and rubber entities using near-infrared (NIR) spectroscopy and multivariate calibration. *Polymer Testing*, 2013, v. 32, p. 802-809.

SUN, D-W. *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control*. Nova York: Elsevier, 2009.

SUTTIWIJITPUKDEE, N.; SATO, H.; UNGER, M.; OZAKI, Y. Effects of Hydrogen Bond Intermolecular Interactions on the Crystal Spherulite of Poly(3-hydroxybutyrate) and Cellulose Acetate Butyrate Blends: Studied by FT-IR and FT-NIR Imaging Spectroscopy. *Macromolecules*, 2012, v. 45, p. 2738-2748.

TANG, H.Y.; CHEN, J. Y.; GUO, Y. H. A novel process for preparing anti-dripping polyethylene terephthalate fibers. *Materials and Design*, 2010, v. 31, p. 3525-3530.

TEÓFILO, E. T.; MELO, R. N.; SILVA, S. M. L.; RABELLO, M. S. Stress Cracking e Ataque Químico do PET em Diferentes Agentes Químicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2009, v. 19, n. 3, p. 202-211.

THEOPHANIDES, T. *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. Croatia: Intech, 2012.

TURNBULL, A.; MAXWELL, A. S.; PILLAI, S. Comparative assessment of slow strain rate, 4-pt bend and constant load test methods for measuring environment stress cracking of polymers. *Polymer Testing*, v. 19, p. 117-129.

URBANO-CUADRADO, M.; DE CASTRO, M. D. L.; PÉREZ-JUAN, P. M.; GARCÍA-OLMO, J.; GÓMEZ-NIETO, M. A. Near infrared reflectance spectroscopy and multivariate analysis in enology Determination or screening of fifteen parameters in different types of wines. *Analytica Chimica Acta*, 2004, v. 527, p. 81-88.

ULRICI, A.; SERRANTI, S.; FERRARI, C.; CESARE, D.; FOCA, G.; BONIFAZI, G. Efficient chemometric strategies for PET–PLA discrimination in recycling plants using hyperspectral imaging. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2013, v. 122, p. 31-39.

UNGER, M.; SEDLMAIR, J.; SIESLER, H. W.; HIRSCHMUGL, C. 3D FT-IR imaging spectroscopy of phase-separation in a poly(3-hydroxybutyrate)/poly(l-lactic acid) blend. *Vibrational Spectroscopy*, 2014, v. 75, p. 169–172.

VARMUZA, K.; FILZMOSER, P. *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*. Boca Raton: CRC Press, 2009.

VERDUN, S.; CARIOU, V.; QANNARI, E. M. Weighted PLS-discriminant analysis with application to conventional sensory profiling. *Food Quality and Preference*, 2012, v. 23, p. 25-29.

VERMAAK, I.; VILJOEN, A.; LINDSTRÖM, S. W. Hyperspectral imaging in the quality control of herbal medicines – The case of neurotoxic Japanese star anise. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2013, v. 75, p. 207– 213.

VIDAL, M.; AMIGO, J. M. Pre-processing of hyperspectral images. Essential steps before image analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2012, v. 117, p. 138–148.

VOHLAND, M.; BESOLD, J.; HILL, J.; FRÜND, H. C. Comparing diferente multivariate calibration methods for the determination of soil organic carbon pools with visible to near infrared spectroscopy. *Geoderma*, 2011, v. 166, p. 198-205.

WEHRENS, R. *Chemometrics with R - Multivariate Data Analysis in the Natural Sciences and Life Sciences*. New York: Springer, 2011.

WEI, R.; OESER, T.; BARTH, M.; WEIGL, N.; LÜBS, A.; SCHULZ-SIEGMUND, M.; HACKER, M. C.; ZIMMERMANN, W. Turbidimetric analysis of the enzymatic hydrolysis of polyethyleneterephthalate nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2014, v. 103, p. 72-78.

WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações*. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2005.

WU, D.; SUN, D-W. Application of visible and near infrared hyperspectral imaging for non-invasively measuring distribution of water-holding capacity insalmon flesh. *Talanta*, 2013, v. 116, p. 266–276.

YALÇIN, A.; ERGUN, D.; UÇAR, O. I.; ÖZDEMİR, D. Determination of aluminum rolling oil additives and contaminants using infrared spectroscopy coupled with genetic algorithm based multivariate calibration. *Vibrational Spectroscopy*, 2010, v. 54, p. 10-20.

Yan, X. Multivariate outlier detection based on self-organizing map and adaptive nonlinear map and its application. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2011, v. 107, p. 251-257.

YI, W-S; CUI, D-S; LI, Z.; WU, L-L; SHEN, A-G; HU, J-M. Gastric cancer differentiation using Fourier transform near-infrared spectroscopy with unsupervised pattern recognition. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, v. 101, p. 127-131.

ZHANG, X.; TAULER, R. Application of Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares (MCR-ALS) to remote sensing hyperspectral imaging. *Analytica Chimica Acta*, 2013, v. 762, p. 25-38.

ZHOU, H. **Effects of microcrystallinity on physical aging and environmental stress cracking of poly (ethylene terephthalate) (PET)**. 2005. 241 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade de Toledo, Toledo, Ohio.

ZHU, C.; HIEFTJE, G. M. Near-Infrared Analysis of Chemical Constituents and Physical Characteristics of Polymers. *Applied Spectroscopy*, 1992, v. 46, n. 1, p. 69-72.

ZIMMERER, C.; HEINRICH, G.; WOLFF-FABRIS, F.; KOCH, E.; STEINER, G. Chemical reactions between poly(carbonate) and poly(vinyl amine) thermally induced by a high magnetic field pulse. *Polymer*, 2013, v. 54, p. 6732-6738.

Apêndices

APÊNDICE A – Valores dos resultados das análises dos teores de dietilenoglicol, grupos carboxílicos terminais e índice de viscosidade.

Amostra*	DEG (% massa/massa)	GCT (miliequivalente/kg)	IV (UA)
1-01r	1,15	37,02	753
2-01r	1,30	33,72	750
3-01r	1,29	40,27	742
4-01r	1,31	36,07	747
5-01r	1,33	42,94	747
6-01r	1,08	37,00	733
7-01r	1,10	44,18	764
8-01r	1,10	54,67	746
9-01r	1,20	35,51	745
10-01r	1,21	52,66	756
11-01r	1,14	52,55	739
12-01r	1,14	58,81	715
13-01r	1,21	38,38	749
14-01r	1,26	37,87	742
15-01r	1,33	35,43	745
16-01r	1,35	35,25	752
17-01r	1,24	36,44	729
18-01r	1,12	31,14	754
19-01r	1,20	50,03	747
20-01r	1,19	35,37	746
21-01r	1,15	48,96	725
22-01r	1,12	42,74	761
23-01r	1,19	43,91	757
24-01r	1,14	51,04	758
25-01r	1,33	32,67	745
26-01r	1,31	35,43	739
27-01r	1,17	41,06	749
28-01r	1,23	40,48	747

Continuação do APÊNDICE A – Valores dos resultados das análises dos teores de dietilenoglicol, grupos carboxílicos terminais e índice de viscosidade.

Amostra*	DEG (% massa/massa)	GCT (miliequivalente/kg)	IV (UA)
29-01r	1,27	29,63	747
30-01r	1,17	32,55	740
31-01r	1,17	40,23	736
32-01r	1,10	30,59	749
33-01r	1,11	35,04	749
34-01r	1,14	32,24	752
35-01r	1,23	34,00	749
36-01r	1,20	40,00	738
37-01r	1,26	42,00	740
38-01r	1,09	38,95	740
39-01r	1,09	47,05	741
40-01r	1,19	43,21	754
41-01r	1,38	37,00	738
42-01r	1,18	42,56	749
43-01r	1,19	42,82	736
44-01r	1,18	37,18	753
45-01r	1,12	49,03	732
46-01r	1,10	45,77	748
47-01r	1,14	39,49	733
48-01r	1,14	41,00	727
49-01r	1,23	46,71	745
50-01r	1,23	40,00	733
51-01r	1,10	51,60	742
52-01r	1,16	40,58	749
53-01r	1,10	45,89	741
54-01r	1,10	34,00	765
55-01r	1,05	48,00	746
56-01r	1,25	45,00	729

Continuação do APÊNDICE A – Valores dos resultados das análises dos teores de dietilenoglicol, grupos carboxílicos terminais e índice de viscosidade.

Amostra*	DEG (% massa/massa)	GCT (miliequivalente/kg)	IV (UA)
57-01r	1,12	44,43	732
58-01r	1,16	48,60	726
59-01r	1,12	50,17	733
60-01r	1,10	44,84	727
61-01r	1,14	45,64	742
62-01r	1,13	49,23	745
63-01r	1,12	49,69	750
64-01r	1,13	45,35	734
65-01r	1,20	45,00	749
66-01r	1,21	39,00	753
67-01r	1,15	40,71	734
68-01r	1,20	30,40	755
69-01r	1,10	38,00	751
70-01r	1,35	31,21	734
71-01r	1,38	31,16	746
72-01r	1,31	32,50	760
73-01r	1,24	33,02	740
74-01r	1,45	33,54	752
75-01r	1,41	37,79	742
76-01r	1,32	30,41	757
77-01r	1,11	32,43	752
78-01r	1,28	32,16	744
79-01r	1,16	33,83	749
80-01r	1,35	30,03	743
81-01r	1,35	28,45	746
1-02r	1,76	30,00	759
2-02r	1,61	26,00	733

Continuação do APÊNDICE A – Valores dos resultados das análises dos teores de dietilenoglicol, grupos carboxílicos terminais e índice de viscosidade.

Amostra*	DEG (% massa/massa)	GCT (miliequivalente/kg)	IV (UA)
3-02r	1,55	26,00	718
4-02r	2,38	20,70	739
5-02r	1,91	21,20	735
6-02r	1,84	24,20	736
7-02r	1,59	24,00	733
8-02r	1,58	24,00	732
9-02r	2,15	27,70	739
10-02r	1,66	23,50	733
11-02r	1,75	20,40	731
12-02r	1,27	46,00	742
13-02r	1,62	22,40	739
14-02r	1,73	24,00	730
15-02r	1,81	23,00	743
16-02r	1,29	34,00	748
17-02r	1,30	37,00	760
18-02r	1,40	23,00	752
19-02r	1,32	33,10	749
20-02r	1,22	35,40	736
21-02r	1,89	34,00	735
22-02r	1,70	31,00	733
23-02r	1,79	29,00	727
24-02r	1,75	29,00	732
25-02r	1,86	29,00	742
26-02r	1,76	30,00	723
27-02r	1,70	31,00	737
28-02r	1,71	27,00	731
29-02r	1,74	27,00	732

Continuação do APÊNDICE A – Valores dos resultados das análises dos teores de dietilenoglicol, grupos carboxílicos terminais e índice de viscosidade.

Amostra*	DEG (% massa/massa)	GCT (miliequivalente/kg)	IV (UA)
30-02r	1,72	27,00	736
31-02r	1,65	27,00	729
32-02r	1,75	30,00	731
33-02r	1,91	32,00	738
34-02r	1,64	27,00	727
35-02r	1,73	27,00	737
36-02r	1,61	28,00	725
37-02r	1,63	26,00	749
38-02r	1,65	27,00	734
39-02r	1,63	24,00	732
40-02r	1,73	27,00	735
41-02r	1,64	26,00	721
42-02r	1,67	27,00	731
43-02r	1,77	28,00	724
44-02r	1,71	27,00	731
45-02r	1,68	26,00	736
46-02r	1,66	26,00	754
47-02r	1,81	31,00	737
48-02r	1,67	26,00	739
49-02r	1,62	28,00	739
50-02r	1,72	30,00	741
51-02r	1,70	30,00	734
01d25	1,27	34,55	725
02d25	1,06	35,68	734
03d25	1,17	52,32	719
04d25	1,08	48,40	722
05d25	1,19	36,95	728

Continuação do APÊNDICE A – Valores dos resultados das análises dos teores de dietilenoglicol, grupos carboxílicos terminais e índice de viscosidade.

Amostra*	DEG (% massa/massa)	GCT (miliequivalente/kg)	IV (UA)
01d60	1,12	38,00	680
02d60	1,10	40,00	685
03d60	1,13	41,00	683
04d60	1,11	39,00	680
05d60	1,10	38,00	682
01d120	1,12	39,10	702
02d120	1,07	41,20	694
03d120	1,09	38,91	701
04d120	1,08	47,15	699
05d120	1,11	43,61	694
01d200	1,00	46,00	680
02d200	0,99	47,00	685
03d200	0,98	46,00	683
04d200	1,01	46,00	680
05d200	1,00	47,00	682

*XX – número da amostra; 01r-amostra originária da primeira remessa; 02r-amostra originária da segunda remessa; dXX ou dXXX-dose de radiação.