



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS
MATERIAIS

ALIANDA DANTAS DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DE DESPOLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI
(TEREFTALATO DE ETILENO) E PREVISÃO DE PROPRIEDADES DE
BORRACHA NATURAL EMPREGANDO ESPECTROSCOPIA E IMAGENS
NO INFRAVERMELHO

Recife

2018

ALIANDA DANTAS DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DE DESPOLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI
(TEREFTALATO DE ETILENO) E PREVISÃO DE PROPRIEDADES DE
BORRACHA NATURAL EMPREGANDO ESPECTROSCOPIA E IMAGENS
NO INFRAVERMELHO**

Tese apresentada ao Programa de Pós –
Graduação em Ciências dos Materiais da
Universidade Federal de Pernambuco como parte
dos requisitos para obtenção do Título de Doutor
em Ciências dos Materiais.

Orientadoras:

Yêda Medeiros Bastos de Almeida e Maria
Fernanda Pimentel (UFPE, Brasil)

Co-Orientador:

Glória Maria Vinhas (UFPE, Brasil)

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB4-1758

- O48a Oliveira, Alianda Dantas de.
Avaliação superficial do poli (tereftalato de etileno) e previsão de propriedades de borracha natural empregando espectroscopia e imagens no infravermelho / Alianda Dantas de Oliveira . – 2018.
143f. : fig., tab.
- Orientadora: Yêda Medeiros Bastos de Almeida
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Ciência de materiais. Recife, 2018.
Inclui referências e apêndices.
1. Ciência de materiais. 2. Ataque químico. 3. Borracha natural. I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de. (Orientadora). II. Título.

620.11

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2018-62

ALIANDA DANTAS DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) E
PREVISÃO DE PROPRIEDADES DE BORRACHA NATURAL EMPREGANDO
ESPECTROSCOPIA E IMAGENS NO INFRAVERMELHO**

Tese apresentada ao Programa de Pós – Graduação
em Ciências dos Materiais da Universidade Federal
de Pernambuco como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Doutor em Ciências dos
Materiais.

Aprovado em: 30 / 07 / 2018

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientador)

Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Suzana Moreira de Lima

Departamento de Sistemas, Projetos e Controles Industriais
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco

Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino

Departamento de Energia Nuclear
Universidade Federal de Pernambuco

Dra. Fernanda Araújo Honorato

Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Severino Alves Júnior

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

*Aos meus pais e
ao meu marido Eduardo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar presente em minha vida.

Agradeço aos meus pais por me incentivarem a estudar e me apoiar quando resolvi sair de casa em busca de um sonho. Painho e mainha aqui está, consegui, vou mais além e serei eternamente grata.

Agradeço ao meu marido Eduardo Maia Paiva pelo apoio, companherismo, paciência, amor e carinho.

Agradeço aos meus “segundo pais” Lúcia Maia e Humberto Afonso que me acolheram quando eu mais precisei e me incentivaram a seguir em frente.

Agradeço à minha primeira orientadora Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida pelos ensinamentos e carinho durante a realização deste trabalho.

Agradeço à minha segunda orientadora Profa. Dra. Maria Fernanda Pimentel que esteve comigo desde o mestrado e me ensinou muitas coisas além dos ensinamentos teóricos para este trabalho. Obrigada pelos conselhos e incentivo que foram essenciais para me tornar uma profissional mais capaz.

Agradeço à minha Co-orientadora Profa. Dra. Glória Maria Vinhas pelas reuniões que tivemos e discussões construtivas para realização deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Celio Pasquini pela disponibilidade e ensinamentos durante a minha temporada na Unicamp e por disponibilizar a Câmera SisuCHEMA SWIR para aquisição das imagens deste trabalho.

Agradeço aos Professores Dr. Severino Alves Júnior, a Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino, a Dra. Fernanda Araújo Honorato, a Dra. Suzana Moreira de Lima, pela disponibilidade em fazer parte da banca examinadora.

Agradeço ao “NATA” (Carol, Danilo, Leandro, Sara, Neirivaldo, Josiane e Vitor) pelas risadas, discussões na hora do cafezinho, apoio, incentivo, conselhos, ensinamentos e principalmente a amizade.

Agradeço aos integrantes do grupo de pesquisa, Rafaella Sales e José Francielson, pelos ensinamentos e amizade.

Agradeço a todos os integrantes do Laboratório de Combustíveis – LAC da UFPE: técnicos, estagiários, gerentes, professores, em especial à Paula.

Agradeço a todos os integrantes do Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização – LMPC, em especial a Gelsoneide e Carlinha.

Agradeço ao Grupo de Instrumentação e Automação (GIA) do Instituto de Química da UNICAMP, pelo acolhimento e ensinamentos, em especial ao Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder e a Cristiane Vidal.

Agradeço a Dra. Viviane Fonseca Caetano pelos estudos preliminares com PET.

Agradeço à fábrica M&G (Cabo de Santo Agostinho – PE) pela doação dos filmes de PET.

Agradeço à Pirelli Pneus Ltda. (Santo André – SP) pelas amostras de borrachas cedidas para este trabalho.

Agradeço à Claudia Maria Pena Bizi pelo suporte durante a realização do trabalho junto a Pirelli.

Agradeço ao Prof. Dr. Everaldo Paulo de Medeiros da Empraba Algodão (Campina Grande – PB) por disponibilizar a Câmera SisuCHEMA SWIR para os últimos ensaios deste trabalho.

Ao CNPq, INCTAA, NUQAAPE, CAPES e LAC pelos auxílios e bolsas concedidos.

RESUMO

Este trabalho foca na utilização da espectroscopia no infravermelho associada a técnicas quimiométricas, para o desenvolvimento de métodos analíticos para dois materiais poliméricos. A primeira parte trata da avaliação do processo de despolimerização superficial do poli (tereftalato de etileno) – PET, acompanhado pela espectroscopia na região do infravermelho médio (MIR) e imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo (NIR). Neste estudo, a superfície de amostras de PET (grau garrafa) foram expostas a diferentes agentes químicos. Durante a exposição do polímero aos agentes (soluções alcalinas, ácida e ao etanol) em diferentes tempos, foram obtidas imagens na região do infravermelho próximo. Os gráficos de escores e loadings da análise de componentes principais (PCA) nas imagens deixam evidente a formação do etileno glicol no PET por meio da banda de combinação ($-C-O + OH$), principalmente quando as amostras foram expostas ao hidróxido de sódio. Em alguns casos, observou-se alterações nesta banda nas duas primeiras horas de exposição química. Não foram observados caminhos preferenciais para os agentes químicos nas superfícies analisadas. Foram adquiridos também espectros de infravermelho médio utilizando reflectância total atenuada nas superfícies expostas ao hidróxido de sódio. O ataque químico também ficou evidenciado, mas apenas após 15 dias de exposição. O segundo trabalho aborda a avaliação do desempenho de três espectrofotômetros portáteis e um de bancada, operando na região do infravermelho próximo para prever parâmetros de qualidade da borracha natural. Os espectros foram pré-processados com primeira derivada. Os modelos por mínimos quadrados parciais desenvolvidos mostram-se em geral satisfatórios. Os valores dos erros médios quadráticos de previsão (RMSEP) estão de acordo com os métodos de referência para os parâmetros viscosidade Mooney (VM) e índice de retenção de plasticidade (PRI). Dentre os parâmetros analisados, o teor de nitrogênio, delta-teta, peso molecular (PM), distribuição de peso molecular (DPM) e extrato acetônico, os modelos mostraram-se bastante promissores do ponto de vista de determinações de rotina na indústria.

Palavras-chave: PET. Ataque químico. Imagem hiperespectral. Borracha natural. Espectrofotômetros portáteis. Calibração multivariada.

ABSTRACT

This work focusses on the use of infrared spectroscopy associated with chemometric techniques to develop analytical methods for two polymeric materials. The first part deals with an evaluation of the surface depolymerization process of PET – poly (ethylene terephthalate), accompanied by spectroscopic analysis in the medium infrared (MIR) region and near infrared (NIR) hyperspectral images. In this study, the sample surfaces of PET (degree bottle) were exposed to different chemical agents. During exposure of the polymer to the agents (alkaline, acid solutions and ethanol) at different times, images were obtained in the near infrared region. The scores and loadings plots of the principal component analysis (PCA) of the images show the formation of ethylene glycol in the PET by means of the combination band ($-\text{C}-\text{O} + \text{OH}$), especially when samples were exposed to sodium hydroxide. In some cases, changes in this band were observed in the first two hours of chemical exposure. No preferential paths were observed for the chemical agents on the surfaces analyzed. Medium infrared spectra using attenuated total reflectance were also acquired on the surfaces exposed to sodium hydroxide. Chemical attack was also identified, but only after 15 days of exposure. In the second part, the performance of three portable and one benchtop near infrared spectrometers are evaluated to predict natural rubber quality parameters. Spectra were pre-processed using first derivative. The partial least squares regression models developed showed, in general, satisfactory results. The values of the root mean squares errors of prediction (RMSEP) showed values in accordance with the reference methods for the parameters Mooney viscosity and plasticity retention index (PRI). Among the analyzed parameters including the nitrogen content, delta – teta, molecular weight (MW), molecular weight distribution (DPM) and acetone extract, the models are promising from the point of view of routine determinations in the industry.

Keywords: PET. Chemical attack. Hyperspectral images. Natural rubber. Portable Spectrophotometers. Multivariate calibration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura do PET	22
Figura 2 –	Etapa de pré-polimerização. Reações: a) Esterificação direta e b) Transesterificação.	23
Figura 3 –	Etapa de Policondensação..	23
Figura 4 –	Mecanismo da hidrólise do PET em meio alcalino.	25
Figura 5 –	Extração do látex da seringueira...	29
Figura 6 –	Estrutura do pneu..	31
Figura 7 –	Tipos de vibrações moleculares em uma molécula triatômica.	36
Figura 8 –	Diagrama de energia potencial para osciladores (a) harmônicos e (b) anarmônico.....	37
Figura 9 –	Ilustração do esquema de medida do ATR.....	38
Figura 10 –	Ilustração da reflectância difusa.....	39
Figura 11 –	Tipos de Imagens: a) Imagem em escala de cinza, b) Imagem RGB (representação da curva de intensidade de um <i>pixel</i> na imagem RGB), c) Imagem multiespectral ou hiperespectral (representação da curva de refletância de um <i>pixel</i> na imagem)	40
Figura 12 –	a) Desdobramento do hipercubo e b) Redobrimento.....	41
Figura 13 –	Modelo PCA..	44
Figura 14 –	Representação esquemática da PCA na imagem hiperespectral NIR do PET mostrando o desdobramento da matriz tridimensional em uma matriz dimensional e a relação entre os escores e os loadings das imagens da PCA.	45
Figura 15 –	Acessório para ensaio de despolimerização.....	50
Figura 16 –	Câmera hiperespectral SisuCHEMA SWIR utilizada na aquisição das imagens	51
Figura 17 –	Instrumentos portáteis: a) MicroNIR e b) NanoNIR, durante a medida dos espectros de infravermelho nas amostras de borracha..	57
Figura 18 –	Espectros dos filmes de PET pré-processados com SNV utilizando suavização Savitzky-Golay com polinômio de 2ª ordem com janelas de 5 pontos.	58
Figura 19 –	Imagens dos escores e loadings da PC1 e PC2 para os filmes de PET após ataque químico com (a) ácido fosfórico; (b) hidróxido de sódio; (c) ácido ascórbico; (d) bicarbonato de sódio; (e) ácido cítrico; (f) etanol.	59
Figura 20 –	Espectros médios brutos do PET (grau garrafa) na região do NIR..	61
Figura 21 –	Imagens dos escores e <i>loadings</i> das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de hidróxido de sódio (Faixa 1)..	62
Figura 22 –	Imagens dos escores e <i>loadings</i> das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de hidróxido de sódio (Faixa 2)..	62
Figura 23 –	Imagens dos escores e <i>loadings</i> das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de hidróxido de sódio (Faixa 3).	63

Figura 24 –	Imagens dos escores e loadings das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com solução de hidróxido de sódio nos tempos de exposição T0, T2 e T4 (Faixa 3).....	64
Figura 25 –	Amostras de PET durante o tempo de exposição ao NaOH a) Tempo zero, b) 30 dias e c) 60 dias.	64
Figura 26 –	Imagens dos escores e <i>loadings</i> das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de ácido ascórbico (Faixa 3).....	65
Figura 27 –	Imagens dos escores e <i>loadings</i> das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de ácido ascórbico nos tempos de exposição T0, T2 e T4 (Faixa 3)..	66
Figura 28 –	Imagens dos escores e <i>loadings</i> das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de ácido fosfórico (Faixa 2).	66
Figura 29 –	Imagens dos escores e <i>loadings</i> das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de ácido fosfórico (Faixa 3)..	67
Figura 30 –	Imagens dos escores e <i>loadings</i> das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de ácido fosfórico nos tempos de exposição T0, T2 e T4 (Faixa 3)..	68
Figura 31 –	Imagens dos escores e <i>loadings</i> das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de bicarbonato de sódio (Faixa 3).....	68
Figura 32 –	Imagens dos escores e <i>loadings</i> das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de bicarbonato de sódio nos tempos de exposição T0, T2 e T4 (Faixa 3)..	69
Figura 33 –	Imagens dos escores e <i>loadings</i> das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com ácido cítrico (Faixa 3)..	70
Figura 34 –	Imagens dos escores e <i>loadings</i> das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de ácido cítrico nos tempos de exposição T0, T2 e T4 (Faixa 3).	71
Figura 35 –	Imagens dos escores e <i>loadings</i> das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com etanol (Faixa 2).	72
Figura 36 –	Imagens dos escores e <i>loadings</i> das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com etanol na Faixa 3..	73
Figura 37 –	Escores e <i>loadings</i> das imagens da PCA das amostras de PET expostas aos agentes químicos (ordem da ilustração: ácido ascórbico - aa, ácido cítrico - ac, ácido fosfórico - af, bicarbonato de sódio - bs, etanol – et, e hidróxido de sódio - hs) no tempo 96 h	74
Figura 38 –	Escores e <i>loadings</i> das imagens na segunda PC da PCA aplicada às imagens de PET expostas aos agentes químicos (ordem da ilustração: ácido ascórbico - aa, ácido cítrico - ac, ácido fosfórico - af, bicarbonato de sódio - bs, etanol – et, e hidróxido de sódio - hs) no tempo 96 h.	74
Figura 39 –	Escores e loadings das imagens da PCA das amostras de PET (75 x 55 mm) expostas ao NaOH por 96 h.	75
Figura 40 –	PCA dos espectros do PET com ataque químico com NaOH durante o tempo de exposição. (a) Escores da PC1 versus PC2, (b) <i>loadings</i> da PC1 e (c)	

	<i>loadings</i> da PC2. Legenda da letra (a): Zero (0), 2h, 4h e 8h e 24 a 96 h.....	76
Figura 41 –	Espectro médio bruto do PET na região MID antes do ataque químico com a solução de NaOH..	78
Figura 42 –	Espectros na região MID do PET para diferentes tempos de exposição à solução de hidróxido de sódio.....	79
Figura 43 –	Espectros na região MID do PET antes e após exposição à solução de hidróxido de sódio. Tempo zero e 60 dias.	80
Figura 44 –	Espectros na região MID do PET para os diferentes tempos de exposição à solução de hidróxido de sódio pré-processados com SNV..	80
Figura 45 –	PCA dos espectros MID do PET antes e após exposição à solução de hidróxido de sódio. a) escores da PC1 e b) <i>Loadings</i> da PC1 e c) <i>Loadings</i> da PC2. Legenda das amostras 0h, 2h, 4h, 8h, 24h, 48h, 72h, 96h, 15d, 30d e 60d de exposição (h – horas e d – dias).	81
Figura 46 –	Micrografias das amostras de PET a) antes e b) e depois do ataque químico com NaOH por 30 dias.....	83
Figura 47 –	Análises de TG e DTG do PET antes (PET zero) e depois da exposição ao NaOH nos tempos de 30 (PET 30) e 60 (PET 60) dias.....	84
Figura 48 –	Termograma do PET antes e depois da exposição a solução de NaOH. Os perfis em vermelho, verde e azul correspondem respectivamente ao PET antes do ataque químico (PET zero) e aos PET após exposição ao agente químico com 30 dias e 60 dias..	84
Figura 49 –	Espectros brutos das amostras de borracha. a) MicroNIR1, b) MicroNIR2, c) NanoNIR e d) FT – NIR.....	85
Figura 50 –	Estrutura polimérica do poli-cis-1,4-isopreno.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Composição em porcentagem dos materiais nos pneus de passeio e carga .	30
Tabela 2 –	Regiões espectrais do infravermelho.....	35
Tabela 3 –	Tempos de exposição a agentes químicos (etanol e as soluções de ácido fosfórico, hidróxido de sódio, ácido ascórbico, bicarbonato de sódio e ácido cítrico).	50
Tabela 4 –	Figuras de mérito para os modelos desenvolvidos nos instrumentos portáteis e de bancada com e sem seleção de variáveis.	89
Tabela 5 –	Figuras de mérito para os modelos desenvolvidos nos instrumentos portáteis e de bancada com e sem seleção de variáveis.	92
Tabela 6 –	Figuras de mérito para os modelos desenvolvidos nos instrumentos portáteis e de bancada com e sem seleção de variáveis.	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Variável Latente
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Refletância Total Atenuada
DPM	Distribuição do Peso Molecular
FT-NIR	Espectroscopia no Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier
HI-NIR	Imagens Hiperespectrais na Região do Infravermelho Próximo
ISO	International Organization for Standardization
MID	Infravermelho Médio
MSC	Correção de Sinal Multiplicativo
NR	Borracha Natural
NIR	Infravermelho Próximo
P0	Plasticidade Inicial
P30	Plasticidade Após Degradação Térmica
PC	Componentes principais
PCA	Análise de Componentes Principais
PLS	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais
PM	Peso Molecular
PRI	Índice de Retenção de Plasticidade
R ²	Coeficiente de Determinação
RGB	Vermelho, Verde e Azul (<i>Red, Green and Blue</i>)

RMSECV	Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático da Calibração estimado por Validação Cruzada
RMSEP	Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Previsão
SNV	Variação Normal Padrão
SG	Savitzky-Golay
VM	Viscosidade Mooney

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E IMAGENS HIPERESPECTRAIS.....	22
1.1.1	Poli (tereftalato de etileno) – PET	22
1.1.2	Exposição de PET a Diferentes Agentes Químicos	26
1.2	AVALIAÇÃO DA PREVISÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DA BORRACHA NATURAL UTILIZANDO ESPECTROFOTÔMETROS PORTÁTEIS E DE BANCADA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	29
1.2.1	Borracha Natural.....	29
1.2.2	A Borracha Natural e a Indústria Pneumática.....	30
1.3	OBJETIVOS	33
1.3.1	Processo de Despolimerização Superficial do Poli (Tereftalato De Etileno) Acompanhada por Espectroscopia no Infravermelho Médio e Imagens Hiperespectrais na Região do NIR.	33
1.3.1.1	<i>Geral</i>	33
1.3.1.2	<i>Específicos.....</i>	33
1.4	OBJETIVOS	34
1.4.1	Avaliação da Previsão de Parâmetros de Qualidade da Borracha Natural Utilizando Espectrofotômetros Portáteis e de Bancada na Região do Infravermelho Próximo.....	34
1.4.1.1	<i>Geral</i>	34
1.4.1.2	<i>Específicos.....</i>	34
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	35
2.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	35
2.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio.....	37
2.1.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo	38
2.1.4	Imagens Hiperespectrais.....	40
2.1.5	Quimiometria	42
2.1.6	Técnicas De Pré-Processamento.....	42

2.1.7	Análise Por Componentes Principais – PCA.....	43
2.1.8	Calibração Multivariada.....	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E IMAGENS HIPERESPECTRAIS.....	49
3.1.1	Amostras de PET	49
3.1.2	Exposição dos Filmes e Garrafas PET a Agentes Químicos	49
3.1.3	Aquisição das Imagens	51
3.1.4	Análise e Pré-Processamento dos Dados.....	51
3.1.5	Espectros no Infravermelho Médio.....	52
3.1.6	Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)	52
3.1.7	Caracterização Térmica.....	52
3.2	AVALIAÇÃO DA PREVISÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DA BORRACHA NATURAL UTILIZANDO ESPECTROFOTÔMETROS PORTÁTEIS E DE BANCADA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	53
3.2.1	Amostras de Borracha.....	53
3.2.2	Parâmetros de Qualidade e Instrumentação.....	53
3.2.2.1	<i>Viscosidade Mooney</i>	<i>53</i>
3.2.2.2	<i>Plasticidade Inicial (P0), Plasticidade Após Degradação Térmica (P30) E Índice De Retenção De Plasticidade (Pri)</i>	<i>54</i>
3.2.2.3	<i>Teor De Nitrogênio</i>	<i>55</i>
3.2.2.4	<i>Peso Molecular, Distribuição Do Peso Molecular E Delta – Teta</i>	<i>55</i>
3.2.2.5	<i>Extrato Acetônico</i>	<i>55</i>
3.2.3	Espectrofotômetros.....	56
3.2.3.1	<i>Espectrofotômetros Portáteis NIR.....</i>	<i>56</i>
3.2.3.2	<i>Espectrofotômetro de Bancada</i>	<i>57</i>
3.2.3.3	<i>Pré-Processamento dos Espectros.....</i>	<i>57</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1	PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) ACOMPANHADA	

	POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E IMAGENS HIPERESPECTRAIS	58
4.1.1	Análise dos Espectros NIR e Imagens dos Filmes de PET.	58
4.1.2	Espectros NIR das Imagens do PET (Grau Garrafa)	60
4.1.3	Pré-Processamento dos Dados e Análise das Imagens do PET (Grau Garrafa).....	61
4.1.4	Espectros no Infravermelho Médio do PET (Grau Garrafa) e Análise por PCA.....	77
4.1.5	Análise Morfológica.....	83
4.1.6	Análise Térmica.....	83
4.2	AVALIAÇÃO DA PREVISÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DA BORRACHA NATURAL UTILIZANDO ESPECTROFOTÔMETROS PORTÁTEIS E DE BANCADA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	85
4.2.1	Espectros NIR dos Diferentes Instrumentos (Portáteis e Bancada).....	85
4.2.2	Pré-processamento dos Espectros e Construção dos Modelos PLS.....	87
4.2.3	Coefficientes de Regressão e Informação Química.....	97
5	CONCLUSÕES.....	100
5.1	PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E IMAGENS HIPERESPECTRAIS	100
5.2	AVALIAÇÃO DA PREVISÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DA BORRACHA NATURAL UTILIZANDO ESPECTROFOTÔMETROS PORTÁTEIS E DE BANCADA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	100
6	PROPOSTAS FUTURAS	101
6.1	PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E IMAGENS HIPERESPECTRAIS	101
6.2	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA BORRACHA NATURAL UTILIZANDO ESPECTROFOTÔMETROS PORTÁTEIS E DE BANCADA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	102

REFERÊNCIAS.....	103
APÊNDICE A – IMAGENS DOS ESCORES E <i>LOADINGS</i> DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO NO TEMPO T0, T72, T96 NA FAIXA 2.....	113
APÊNDICE B –IMAGENS DOS ESCORES E <i>LOADINGS</i> DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO NO TEMPO T0, T48, T96 NA FAIXA 2.	113
APÊNDICE C – IMAGENS DOS ESCORES E <i>LOADINGS</i> DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO NO TEMPO T0, T72, T96 NA FAIXA 2.....	114
APÊNDICE D – IMAGENS DOS ESCORES E <i>LOADINGS</i> DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO NO TEMPO T0, T48, T96 NA FAIXA 2.....	114
APÊNDICE E – IMAGENS DOS ESCORES E <i>LOADINGS</i> DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO NO TEMPO T0, T72, T96 NA FAIXA 2.....	115
APÊNDICE F – IMAGENS DOS ESCORES E <i>LOADINGS</i> DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO NO TEMPO T0, T48, T96 NA FAIXA 2.....	115
APÊNDICE G – IMAGENS DOS ESCORES E <i>LOADINGS</i> DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO NO TEMPO T0, T72, T96 NA FAIXA 2.	116
APÊNDICE H – IMAGENS DOS ESCORES E <i>LOADINGS</i> DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO NO TEMPO T0, T48, T96 NA FAIXA 2.	116

APÊNDICE I– IMAGENS DOS ESCORES E <i>LOADINGS</i> DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO NO TEMPO T0, T72, T96 NA FAIXA 2.	117
APÊNDICE J – IMAGENS DOS ESCORES E <i>LOADINGS</i> DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO NO TEMPO T0, T48, T96 NA FAIXA 2.....	117
APÊNDICE K – IMAGENS DOS ESCORES E <i>LOADINGS</i> DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO NO TEMPO T0, T24, T96 NA FAIXA 2.....	118
APÊNDICE L – ESPECTROS MÉDIOS OBTIDOS A PARTIR DAS IMAGENS DE FILMES DE PET E PROPILENO (PP), BEM COMO DE UM FILME DE PET COM UMA PELÍCULA DE PP COLOCADA POR BAIXO.....	118
APÊNDICE M – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO VM EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.....	119
APÊNDICE N – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO N EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.	121
APÊNDICE O – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO DELTA – TETA EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.....	124
APÊNDICE P – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO P0 EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.....	126
APÊNDICE Q – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO P30 EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.	129

APÊNDICE R – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO PRI EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.	132
APÊNDICE S – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO PM EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.....	134
APÊNDICE T – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO DPM EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.....	137
APÊNDICE U – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO EXTRATO ACETÔNICO EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.	139
APÊNDICE V –COEFICIENTES DE REGRESSÃO E VARIÁVEIS SELECIONADAS POR JK (MARCADAS EM PRETO) PARA OS PARÂMETROS DA BORRACHA NATURAL PARA OS MODELOS OBTIDOS COM ESPECTROS DAS AMOSTRAS DE BORRACHA COLETADOS PELO INSTRUMENTO FT-NIR.....	142

1 INTRODUÇÃO

Esta trabalho trata da utilização da espectroscopia no infravermelho associada a técnicas quimiométricas, para desenvolvimento de métodos analíticos visando a avaliação do ataque químico no poli(tereftalato de etileno) – PET e controle de qualidade da borracha natural.

Na primeira parte deste trabalho, a superfície do PET (grau garrafa) foi avaliada quando exposta a diferentes agentes químicos por diferentes tempos de exposição. Neste processo, pode ocorrer a despolimerização parcial do PET. Em trabalhos relatados na literatura a ação dos agentes químicos em materiais poliméricos em geral é estudada tanto em condições mais drásticas de temperatura e/ou tensão mecânica, quanto imergindo o polímero nas soluções. No presente estudo, apenas a superfície do PET foi exposta aos agentes químicos e a temperatura ambiente, simulando condições mais brandas. Os efeitos causados na superfície ao longo do tempo foram avaliados empregando a imagem hiperspectral na região do infravermelho próximo e espectroscopia na região do infravermelho médio por reflexão total atenuada. Com ambas as técnicas pode-se avaliar de maneira rápida e eficaz uma mesma amostra de PET durante o tempo de exposição aos agentes químicos, sem destruí-la. A análise das imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo fornece simultaneamente informação espacial e espectral, permitindo, em princípio, evidenciar as regiões da superfície que foram expostas, bem como avaliar se há caminhos preferenciais para interação do agente químico com o PET. A espectroscopia na região do infravermelho médio com reflexão total atenuada, também foi utilizada para análise das superfícies expostas. Com o auxílio de técnicas quimiométricas, pode-se evidenciar bandas espectrais características das mudanças na superfície das amostras durante o ataque químico, relacionando com a possível despolimerização parcial.

O segundo estudo surgiu da demanda do setor pneumático para realizar análise em campo de amostras de borracha natural, sem moldagem, quando as mesmas chegam em grandes lotes na indústria. Para isto, se faz necessário o uso de instrumentos portáteis, como os empregados neste trabalho. Foram avaliados os desempenhos de instrumentos portáteis na região do infravermelho próximo associados à calibração multivariada para determinar parâmetros importantes no controle de qualidade da borracha: viscosidade Mooney, plasticidade inicial, índice de retenção de plasticidade, plasticidade após degradação térmica, teor de nitrogênio, peso molecular, distribuição de peso molecular, delta – teta e extrato

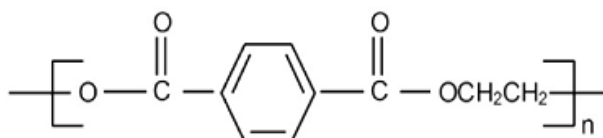
acetônico. Um equipamento de bancada na região do infravermelho próximo também foi avaliado com o intuito de comparar os modelos obtidos pelos instrumentos portáteis.

1.1 PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E IMAGENS HIPERESPECTRAIS

1.1.1 Poli (tereftalato de etileno) – PET

O poli (tereftalato de etileno) é classificado quimicamente como um poliéster aromático, de cadeia heterogênea (Figura 1). Termoplástico de baixo custo, semi-cristalino, o PET, apresenta as seguintes propriedades: alta resistência química, transparência, alta temperatura de transição vítrea (T_g), boa processabilidade e estabilidade térmica razoável (TEÓFILO *et al.*, 2009; LÓPEZ-FONSECA *et al.*, 2011; AOYAMA *et al.*, 2014).

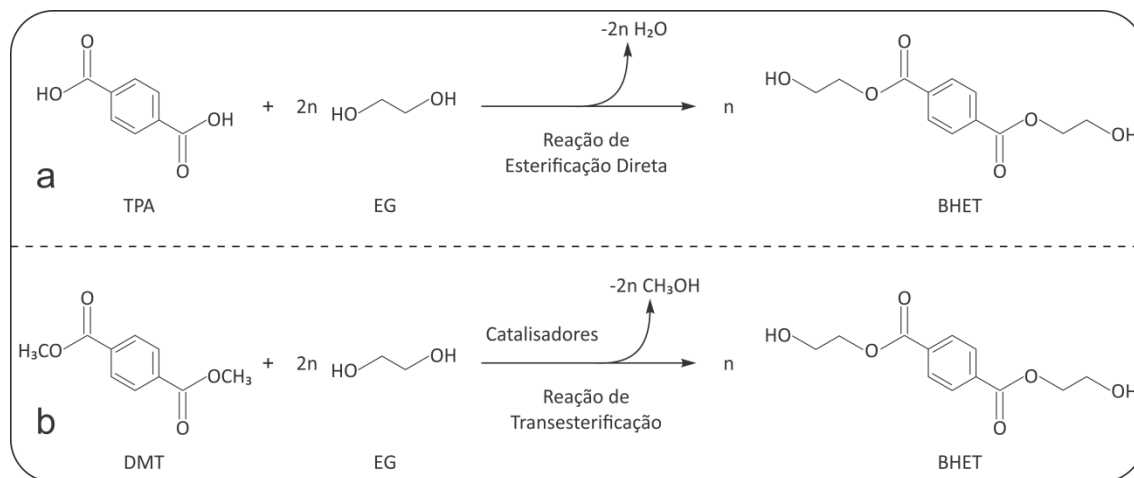
Figura 1 – Estrutura do PET. **Fonte:** Adaptada de FONSECA *et al.*, 2014.



O PET é usado para muitas aplicações industriais como fibras, filmes, garrafas, instrumentos elétricos e eletrônicos, produtos automobilísticos, utensílios domésticos, artigos esportivos, dentre outras.

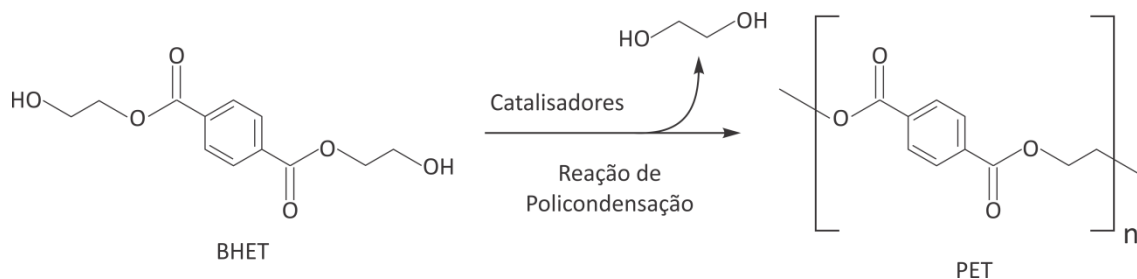
A produção de PET pode ocorrer em duas ou três etapas, dependendo da sua aplicação. Essas etapas são: pré-polimerização, policondensação e polimerização no estado sólido. A pré-polimerização ocorre tanto pela esterificação direta (Figura 2a), obtida a partir da reação do ácido tereftálico (TPA) com etileno glicol (EG) sem o uso de catalisador ou pela transesterificação (catalisada por óxido de antimônio, óxido de germânio e etc) do dimetil tereftalato (DMT) com EG (Figura 2b). Essa etapa tem como objetivo produzir o oligômero tereftalato de bis (2-hidroxietileno) – BHET (SHIN *et al.*, 1999; AWAJA e PAVEL 2005; PANG *et al.*, 2006).

Figura 2 – Etapa de pré-polimerização. Reações: a) Esterificação direta e b) Transesterificação. **Fonte:** Adaptada de ROMÃO *et al.*, 2009.



A etapa de policondensação (Figura 3) consiste no aquecimento do BHET a temperaturas em torno de 280-290°C (AWAJA e PAVEL, 2005), na presença de catalisadores (geralmente a base de antimônio), formando o PET (produto principal) e o EG (produto secundário) (PANG *et al.*, 2006).

Figura 3 – Etapa de Policondensação. **Fonte:** Adaptada de PANG *et al.*, 2006.



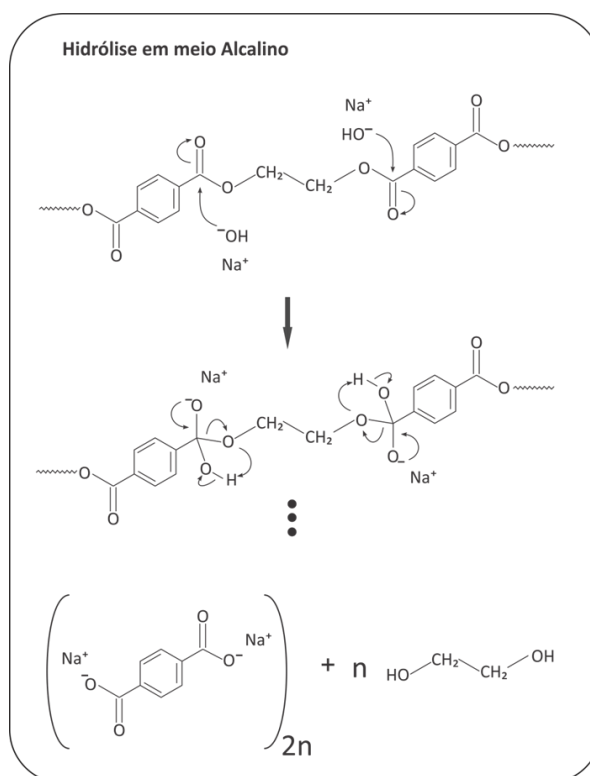
O PET produzido por estas duas etapas (pré-polimerização e policondensação) é adequado para produção de fibras têxteis que não necessitam de elevada massa molecular. Enquanto, para o PET com alta massa molecular, deve-se realizar uma reação de polimerização no estado-sólido (AWAJA e PAVEL, 2005).

A reação de polimerização no estado sólido é realizada a uma temperatura 220-230 °C. O principal aspecto desta reação é aumentar a cristalinidade do material. Artefatos processados por injeção-sopro, como garrafas carbonatadas, são provenientes deste tipo de polimerização (AWAJA e PAVEL, 2005; ROMÃO *et al.*, 2009).

Dentre as aplicações desse polímero, a produção de garrafas utilizadas principalmente por indústrias de refrigerantes e sucos, movimentaram em 2016, um mercado de 605 Ktons só no Brasil (PLÁSTICOS, 2018). O aumento da utilização dessas garrafas é principalmente por serem 93% mais leves e geraram 23% menos gás carbônico durante a produção em comparação com as de vidro (REVISTA PLÁSTICO INDUSTRIAL, 2018). No entanto, este polímero é um plástico não biodegradável, e tem se tornado um dos maiores poluentes no meio ambiente. Logo, uma solução para diminuir o descarte do PET pós - consumo e consequentemente diminuir o volume desse plástico no meio ambiente, é a sua reciclagem. A reciclagem química, em particular a despolimerização, tem se destacado dentre as demais, pois contribui economicamente e ecologicamente devido no seu processo obter os monômeros EG e TPA que são utilizados na fabricação de resina do PET (FONSECA *et al.*, 2014).

O mecanismo de reação de despolimerização do PET via hidrólise pode ser realizado de três maneiras diferentes: neutra, alcalina ou ácida. A hidrólise neutra é geralmente feita com o uso de água ou vapor. Já na hidrólise ácida utilizam-se ácidos como o ácido acético e o ácido sulfúrico (MANCINI e ZANIN, 2002). Assim como a hidrólise em meio neutro, a hidrólise ácida depende da ionização do ácido que esteja presente no meio reacional, que pode ser de um grupo final carboxílico ou da água. A formação de íons a partir da água é mínima, devido ao seu fraco grau de dissociação. Logo, a reação em meio ácido é mais rápida do que em meio neutro. Na hidrólise ácida, o início da reação se dá pela desestabilização da carbonila do grupo éster por meio do hidrogênio (H^+), protonando o carbono. Em seguida, a água entra na reação e o grupo final hidróxido sai, liberando o íon H^+ e refazendo a carbonila, formando um grupo final carboxílico. Por fim, a hidrólise alcalina é realizada utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) aquoso ou hidróxido de potássio (KOH) aquoso com concentrações de 4-20% massa. Em meio alcalino, a presença de um reagente mais nucleófilo, a hidroxila (OH^-), que contém um par de elétrons livres no oxigênio “ataca” o carbono da carbonila que possui carga parcial positiva. O resultado desse ataque é um intermediário tetraédrico, onde um dos oxigênios ligado a carbono acila fica carregado negativamente como mostrado na Figura 4. Um par de elétrons do oxigênio reconstitui a dupla ligação do carbono e libera o grupo final hidróxido. A reação se completa com o cátion da base, por ser mais forte que os poucos íons hidrogênio gerados pela ionização da água, formando um sal do ácido tereftálico (MANCINI e ZANIN, 2002; FONSECA *et al.*, 2014).

Figura 4 – Mecanismo da hidrólise do PET em meio alcalino. **Fonte:** Da autora.



A despolimerização do PET tem sido amplamente avaliadas na literatura utilizando as diferentes soluções supracitadas (MANCINI e ZANIN, 2002; TEÓFILO *et al.*, 2009; FONSECA *et al.*, 2014). Dentre as soluções, a solução de NaOH tem se destacado por ser a mais agressiva como agente químico como pode ser observado nos trabalhos a seguir.

Mancini e Zanini (2002) despolimerizaram o PET utilizando o hidróxido de sódio à temperatura de 100°C e pressão atmosférica por 5 h, obtiveram 98% do material polimérico degradado. Já Ng *et al.* (2009) avaliaram a despolimerização do PET com NaOH a 70°C por 120 h e obtiveram 70 % do material degradado.

Este tipo de reciclagem é de suma importância principalmente para fins alimentícios, deste modo, a indústria deve seguir a Resolução (RDC N.20/2008) de março de 2008, que tem como objetivo estabelecer riscos gerais e critérios de avaliação/autorização em embalagens de PET com proporções variáveis de PET virgem (grau alimentício) e de PET pós-consumo reciclado descontaminado (grau alimentício), destinados a entrar em contato com alimentos.

Além disso, mesmo com o produto final como, por exemplo, garrafas PET (virgem ou recicladas) de refrigerantes, este polímero apresenta a desvantagem de ter uma permeabilidade a diferentes substâncias, devido as suas paredes pouco espessas e /ou irregular, devido ao

estiramento da cadeia ou problema gerado no processamento, sendo portanto susceptíveis a contaminação externa por agentes químicos (MULLER e ISRAELSOHN-AZULAY, 2009).

1.1.2 Exposição de PET a Diferentes Agentes Químicos

O ataque químico a um material acontece quando envolve reações entre o agente químico e o polímero (TEÓFILO *et al.*, 2009). O material polimérico após sofrer exposição aos agentes químicos pode sofrer alterações como: perda de transparência, variações de cor, ganho de massa (caso o polímero absorva o agente químico), perda de massa (se o polímero for degradado pelo agente químico ou se este extrai moléculas de baixa massa molar do polímero) e dissolução (se o agente químico for um bom solvente) (MOSKALA, 1998; TEÓFILO *et al.*, 2009).

O ataque químico é comumente confundido com *Environmental Stress Cracking* (ESC), pois o polímero também sofre às mesmas alterações supracitadas, no entanto, para que ocorra o ESC, o polímero tem que sofrer uma tensão mecânica externa (TEÓFILO e RABELLO, 2013).

Um grande número de agentes químicos (fluidos agressivos), a depender do tipo de polímero, é relatado na literatura. Al-Saidi *et al.* (2003) investigaram a resistência do policarbonato ao ESC utilizando álcool isopropílico, éter monometílico de etilenoglicol e metanol. Os resultados evidenciaram falhas no policarbonato durante o processo ESC com todos os agentes químicos testados, sendo o éter monometílico de etilenoglicol o agente químico mais agressivo entre os citados.

Morrison *et al.* (2008) observaram que garrafas PET contendo água gaseificada apresentaram falhas, quando submersas em soluções alcalinas de bicarbonato de sódio, em um ambiente com alta umidade.

Muller e Israelsohn-Azulay (2009) estudaram a contaminação de garrafas(seladas) de PET com refrigerantes de cola em contato com tolueno, xileno, ciclohexano, metilciclohexano e aguarrás. Eles observaram que os solventes orgânicos penetraram na garrafa sem nenhuma fuga aparente do refrigerante e ainda relataram que houve fissuras na garrafa, devido à pressão interna de gaseificação e a ação do agente químico.

Morrison *et al.* (2010) estudaram o efeito da dureza da água em garrafas PET contendo refrigerante. Várias soluções foram testadas com bicarbonato de sódio, nas seguintes proporções: 168 ppm NaHCO_3 em água deionizada; 168 ppm NaHCO_3 com 220 ppm de CaCl_2

em água deionizada; 168 ppm de NaHCO_3 com 136 ppm de ZnCl_2 em água deionizada. Também foram testadas a água mole obtida da torneira da cidade de Eagan (somente água e na proporção de 9,6% de água mole e 90,4% de água deionizada) e Cincinnati (somente água na temperatura ambiente e a água quente). Como conclusão, os autores observaram que não existe nenhuma correlação significativa entre a falha na garrafa e a alcalinidade da água.

Garcia *et al.* (2017) mostraram que o PET em contato com carbonato de etileno e hidróxido de potássio utilizando a temperatura de 130 °C degradou-se num período de 24h.

Geralmente, estudos de ataques químicos em materiais poliméricos são avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), ângulo de contato, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) (LIU e GAO, 2005; ROSMANINHO *et al.*, 2006; NG *et al.*, 2009). No entanto, estas técnicas são destrutivas, e impossibilitam avaliar o efeito do tempo de exposição de um agente químico empregando a mesma amostra. Logo, é importante o desenvolvimento de métodos analíticos que permitam avaliar de forma não destrutiva e com rapidez as alterações químicas sofridas no polímero durante sua exposição a agentes químicos. A espectroscopia de infravermelho próximo e médio (NIR e MID) aliada a métodos quimiométricos pode atender a esses requisitos e tem sido bastante aplicada na área de polímeros como, por exemplo: na determinação morfológica e na cristalinidade do PET usando NIR e modelos de calibração multivariados (MILLER e EICHINGER, 1990); na determinação da taticidade de filmes de polipropileno na região do MID associados com modelos de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e regressão por componentes principais – PCR (OZZETTI *et al.*, 2002); no monitoramento *in-line* do efeito da cor do PET usando NIR e PLS (GHITA *et al.*, 2008); na determinação da resistência à tração na ruptura e módulo de elasticidade de filmes de PET utilizando MID e modelos PLS e regressão linear múltipla – MLR (CAETANO *et al.*, 2013) e na análise qualitativa e quantitativa de plastificantes em políácido láctico (PLA) usando MID e análise por componentes independentes – ICA (KASSOUF *et al.*, 2016).

Recentemente uma técnica que vem se consolidando na área de polímeros é a análise de imagens hiperespectrais, particularmente na região do infravermelho próximo (HI-NIR). Imagens NIR fornecem simultaneamente informação espacial e espectral em uma amostra, permitindo avaliar as informações sobre a composição e distribuição de componentes, além de selecionar áreas de interesse de uma determinada amostra (DE JUAN *et al.*, 2009).

Gosselin *et al.* (2008) desenvolveram um sensor *on-line* na obtenção de imagem NIR para controlar variações de cristalinidade espaço-temporal em superfície de filmes do HDPE (polietileno de alta densidade), LDPE (polietileno de baixa densidade) e PP (polipropileno).

Métodos de análise de imagem (MIA) e regressão multivariada de imagem (MID) foram comparados a técnicas de calibração. As distribuições espaciais da cristalinidade foram validadas e os resultados foram compatíveis com as condições de processo.

Serranti *et al.* (2010) utilizaram imagens hiperespectrais no infravermelho próximo ao visível (vis – NIR), na faixa espectral de 400-1000 nm, e empregando a técnica quimiométrica PCA foi possível distinguir claramente os contaminantes de todos os polímeros (PVC, PET, PE e PP).

Shinzawa *et al.* (2012 a) utilizaram imagens hiperespectrais ($5000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) para estudar a variação da estrutura do poli (ácido láctico) - PLA com diferentes níveis de teor de argila. O efeito da intercalação da argila é elucidado pela análise da mudança da posição de uma banda nas imagens hiperespectrais das amostras de nanocompósitos de PLA. Com isso, foi possível extrair informação quimicamente significativa de variação da estrutura cristalina.

Em outro trabalho, Shinzawa *et al.* (2012 b) estudaram a degradação por hidrólise de fibras de PLA utilizando imagens hiperespectrais ($4900 - 4600 \text{ cm}^{-1}$). Eles observaram a redução da intensidade espectral da banda de PLA cristalino, ao qual associaram a diminuição da massa molecular induzida pela degradação por hidrólise. Segundo os autores, a degradação aconteceu predominantemente na região amorfa do PLA.

Unger *et al.* (2014) estudaram a miscibilidade de blendas na proporção 50/50 (w/w) de poli(3-hidroxibutirato) – PHB e poli(ácido láctico) – PLA utilizando a espectroscopia de imagem ($2000 - 800 \text{ cm}^{-1}$). Os resultados mostraram que existe uma separação de fases na blenda PHB/PLA nesta composição e, além disto, em blendas PHB/PLA com 50 e 60 % em peso de PHB existe um *gap* de miscibilidade, ou seja, há separação com uma fase rica em PHB e outra em PLA.

Moroni *et al.* (2015) utilizaram a imagem hiperespectral (900 – 1700 nm) para classificar o PET e PVC – poli (cloreto de vinila) em diferentes ciclos de vida destes dois polímeros, com o intuito de melhorar a qualidade dos produtos reciclados nas aplicações industriais. Eles obtiveram 100% de precisão na classificação utilizando esta técnica.

Caetano *et al.* (2016) construíram modelos empíricos multivariados utilizando imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo (NIR), para mapear o teor de dietilenoglicol (DEG) e grupos carboxílicos terminais (GCT) em amostras de fibras de PET. Os mapas de distribuição permitiram visualizar as áreas com altas concentrações dos teores de dietilenoglicol e grupos carboxílicos terminais.

Muroga *et al.* (2018) utilizaram imagens hiperespectrais para avaliar a hidrólise do PLA nos processo de moldagem e cristalização do material. Através das imagens na região do NIR

associadas aos modelos de regressão por mínimos quadrados (PLS) foi possível visualizar diferenças durante o processo de hidrólise no PLA em distintos graus de cristalização.

Nas fontes consultadas não foram encontrados trabalhos, até o momento, que tratem da espectroscopia no infravermelho e imagens hiperespectrais na região do infravermelho próximo (NIR) para avaliar a superfície do PET após ataque químico ao longo do tempo e possíveis caminhos preferencias aos quais estes agentes penetraram no polímero.

1.2 AVALIAÇÃO DA PREVISÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DA BORRACHA NATURAL UTILIZANDO ESPECTROFOTÔMETROS PORTÁTEIS E DE BANCADA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

1.2.1 Borracha Natural

A borracha natural (NR) é um produto proveniente do látex da seringueira, planta que pertence ao gênero *Hevea*, da família *Euphorbiaceae* e tem como principal espécie a *Hevea brasiliensis* (Willd. ex ADR. de Juss.) Muell. –Arg. (DALL’ANTONIA *et al.*, 2006). A obtenção da borracha natural se dá pela coagulação e secagem do látex da seringueira, que é obtido pelas sangrias dos caules da planta, como pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 – Extração do látex da seringueira. **Fonte:** <http://ocorreionews.com.br>. Acessado: 09/10/2017.



O constituinte prioritário da borracha natural é o poli(cis-1,4-isopreno) que apresenta cerca de 94 % da massa molar média do polímero, seguido dos compostos não-borrachosos ou

não-isoprenados (lipídios, proteínas e polipeptídios, hidratos de carbono e minerais), que somados, representam 6 % da massa molar restante (ROLERE *et al.*, 2015).

A produção mundial total de borracha natural atingiu 12,5 milhões de toneladas em 2016. Segundo a *International Rubber Study Group* (IRSG), o continente asiático foi o maior contribuidor mundial, atingindo uma parcela de 92 % deste valor. A produção interna de borracha natural no Brasil supre a demanda nacional com um terço do seu consumo, o que corresponde a aproximadamente 1,5% da produção mundial. No entanto, o Brasil tem muitas áreas disponíveis e aptas para o cultivo da seringueira, sem a necessidade de desmatamentos, podendo assim aumentar a demanda de produção (INTERNATIONAL RUBBER STUDY GROUP, 2017; VIAS SEGURAS, 2017).

A borracha natural é matéria prima para diversos setores industriais, tais como, produção de calçados, brinquedos, construção civil, hospitalar e pneumático (MORENO *et al.*, 2003, DALL’ANTONIA *et al.*, 2006).

1.2.2 A Borracha Natural e a Indústria Pneumática

Como já mencionado, a borracha natural geralmente é obtida a partir do látex oriundo de diferentes formas de cultivos, este fato faz com que o processamento dessa matéria-prima não seja padronizado e, como consequência disto, o produto final gerado apresenta qualidade, em geral, abaixo das exigências da indústria pneumática, que é a principal consumidora de borracha natural (DALL’ANTONIA *et al.*, 2006).

O pneu é um compósito polimérico composto por elastômeros e aditivos. Os principais componentes do pneu e a porcentagem em peso de cada material, por tipo de automóvel, estão apresentados na Tabela 1.

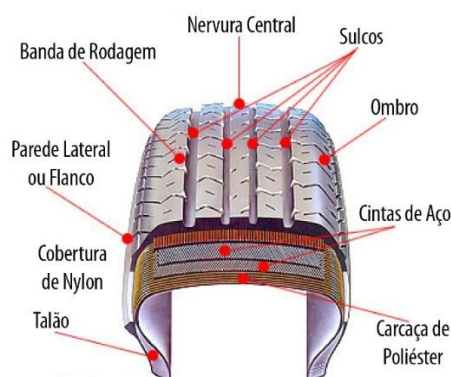
Tabela 1 – Composição em porcentagem dos materiais nos pneus de passeio e carga (Adaptado de Lagarinhos e Tenório, 2008).

Materiais	Pneu de automóvel (%)	Pneu de carga* (%)
Borracha Natural	14	27
Borracha Sintética	27	14
Negro de fumo	28	28
Aço	14-15	14-15
Tecido, aceleradores, antiozônio, óleos e etc	16-17	16-17

*pneu de carga: ônibus e caminhão.

Cada um dos componentes do pneu apresenta uma função específica e, portanto, é de suma importância o monitoramento de cada componente, para garantir a qualidade do produto final, e consequentemente, o conforto do condutor e a maior segurança do veículo, uma vez que este último se mantém em contato direto com o solo (VIAS SEGURAS, 2017). A Figura 6 ilustra um corte transversal do pneu no qual pode ser visto as partes que compõem a sua estrutura.

Figura 6 – Estrutura do pneu. **Fonte:** www.vias-seguras.com. Acessado em: 20/06/2017.



A borracha natural é um dos componentes mais importante do pneu, pois ela proporciona a baixa geração de calor, boa resistência a abrasão e alta resistência a rupturas. No entanto, para garantir a qualidade desta matéria-prima diversos parâmetros relacionados à pureza (teor de nitrogênio, extrato acetônico, sujidade, umidade e cinzas) e ao comportamento tecnológico no processamento (viscosidade e plasticidade) devem ser avaliados (MORENO *et al.*, 2003; DALL'ANTONIA *et al.*, 2006).

A viscosidade Mooney (VM) é uma das mais importantes análises para a borracha natural, pois com este ensaio se pode medir e checar o grau de estabilização da viscosidade em borrachas estabilizadas, podendo-se avaliar o comportamento deste polímero frente aos processos industriais (MORENO *et al.*, 2003)

A plasticidade inicial (P0) está relacionada ao tamanho da cadeia de poli-isopreno, mostrando uma visão geral da microestrutura do material. A plasticidade após degradação térmica (P30) avalia o estado de degradação da borracha, como o próprio nome sugere. Já o índice de retenção de plasticidade (PRI) refere-se a resistência termooxidativa do material (MORENO *et al.*, 2003; SILVA e PASQUINI, 2015)

O teor de nitrogênio (%N) fornece uma estimativa da quantidade de proteínas presentes na borracha seca, enquanto que o extrato acetônico está diretamente relacionado aos lipídios (constituintes não borrachosos) na borracha seca (DALL'ANTONIA *et al.*, 2006).

O peso molecular (PM), distribuição do peso molecular (DPM) e delta-teta são obtidos através de análises reométricas. O peso molecular (PM) é proporcional à viscosidade do material, logo, à medida que se aumenta a viscosidade o peso molecular médio também aumenta. A distribuição do peso molecular (DPM) está relacionada à deformação contínua ou fluência do material, quando este é submetido à uma tensão de cisalhamento ou extensão. Já o delta – teta ($\Delta\theta$) está relacionado à quantidade de cadeias ramificadas do polímero (GUERRA *et al.*, 2004).

A determinação destes parâmetros, principalmente da viscosidade Mooney e plasticidade, requer um longo tempo de análise, tornando os métodos dispendiosos devido ao alto consumo de energia e manutenção dos equipamentos. Dentro desse contexto, encontra-se a espectroscopia no infravermelho próximo, que é uma técnica não destrutiva, que gera respostas rápidas num curto intervalo de tempo capaz de explorar as informações químicas relacionadas a estes parâmetros reológicos.

Na literatura são encontrados trabalhos que relatam o uso da espectroscopia NIR para determinações de parâmetros associados a borracha natural. Pasquini *et. al* (2005) determinaram a viscosidade Mooney em borracha natural pré-vulcanizada (homogeinizada ou não-homogeinizada), utilizando a espectroscopia NIR, utilizando um instrumento de bancada, associada à regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Os espectros foram pré-processados com *baseline* e primeira derivada (polinômio de segunda ordem e janela de 11 pontos). Nos modelos foram obtidos RMSEP 3,6 e 3,9 unidades de viscosidade Mooney em amostras de borracha homogeinizada ou não-homogeinizada, respectivamente.

Silva e Pasquini (2015) compararam e avaliaram o uso da espectroscopia por reflectância e imagens hiperespectrais, ambos, na região do infravermelho próximo para determinar os parâmetros de qualidade da borracha: viscosidade Mooney (VM), plasticidade inicial (P_0), índice de retenção de plasticidade (PRI) e plasticidade após degradação térmica (P30). Foram utilizados dois equipamentos de bancada e a câmera NIR para a obtenção dos espectros. Diferentes pré-processamentos foram testados nos espectros obtidos nestes diferentes equipamentos. Os modelos foram construídos usando PLS e os melhores RMSEPs para os parâmetros estudados MV, P_0 , P30, e PRI foram 4,3 unidades de viscosidade Mooney, 1,8 unidades de plasticidade Wallace, 3,4 unidades de plasticidade Wallace, e 5.3%,

respectivamente. Os resultados dos estudos mostraram que as propriedades das borrachas podem ser avaliadas com precisão muito semelhante por PLS nos dois tipos de equipamentos.

Nos trabalhos citados foram utilizados espectrômetros de bancada que não são viáveis para realizar análise em campo, sendo esta uma necessidade do setor pneumático, já que as amostras de borracha natural chegam em grandes lotes e precisam ser moldadas para serem avaliadas. Diante disto, este trabalho avalia a utilização de espectrômetros portáteis para determinação de propriedades das borrachas naturais como VM, P₀, PI30, e PRI, e os parâmetros que ainda não foram relatados na literatura, como, por exemplo, o teor de nitrogênio (% N), peso molecular (PM), distribuição de peso molecular (DPM), delta – teta e extrato acetônico.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Processo de Despolimerização Superficial do Poli (Tereftalato de Etileno) Acompanhada por Espectroscopia no Infravermelho Médio e Imagens Hiperespectrais na Região do NIR.

1.3.1.1 Geral

Avaliar os efeitos de agentes químicos na superfície do PET (grau garrafa) empregando a espectroscopia na região do infravermelho e imagens hiperspectrais.

1.3.1.2 Específicos

- Identificar áreas do material polimérico onde ocorreu ataque químico, empregando imagens hiperespectrais;
- Avaliar a possibilidade de identificação de caminhos preferenciais na absorção dos agentes químicos ou degradação do polímero empregando imagens hiperespectrais;
- Avaliar os efeitos dos agentes químicos na superfície do polímero ao longo do tempo utilizando a espectroscopia NIR e MID;
- Identificar possíveis bandas no infravermelho que caracterizam a modificação da superfície do PET depois do ataque químico;

- Avaliar a morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Caracterização Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA) antes e depois do ataque químico no PET.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. Avaliação da Previsão de Parâmetros de Qualidade da Borracha Natural Utilizando Espectrofotômetros Portáteis e de Bancada na Região do Infravermelho Próximo

1.4.1.1 Geral

Comparar o desempenho analítico de três instrumentos portáteis na região do infravermelho próximo em amostras de borracha de natural, para previsão dos principais parâmetros de qualidade.

1.4.1.2 Específicos

- Desenvolver modelos de calibração multivariada a partir de espectros obtidos de instrumentos portáteis para determinar parâmetros de qualidade da borracha;
- Comparar os modelos obtidos em três instrumentos portáteis;
- Comparar a eficiência dos instrumentos portáteis com o de bancada.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A radiação infravermelha (IV) corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e micro-ondas. Essa faixa de radiação compreende os números de ondas que variam de cerca de 12.800 a 10 cm^{-1} (SKOOG *et al.*, 2009) e é subdividida em três regiões, infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MID) e infravermelho distante (FIR). Os limites aproximados para cada região espectral são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Regiões espectrais do infravermelho.

Região	Número de onda (cm^{-1})	Comprimento de onda (nm)
NIR	12.800 - 4000	780 - 2500
MID	4000 - 400	2500 – 5000
FIR	200 - 10	5000 – 100.000

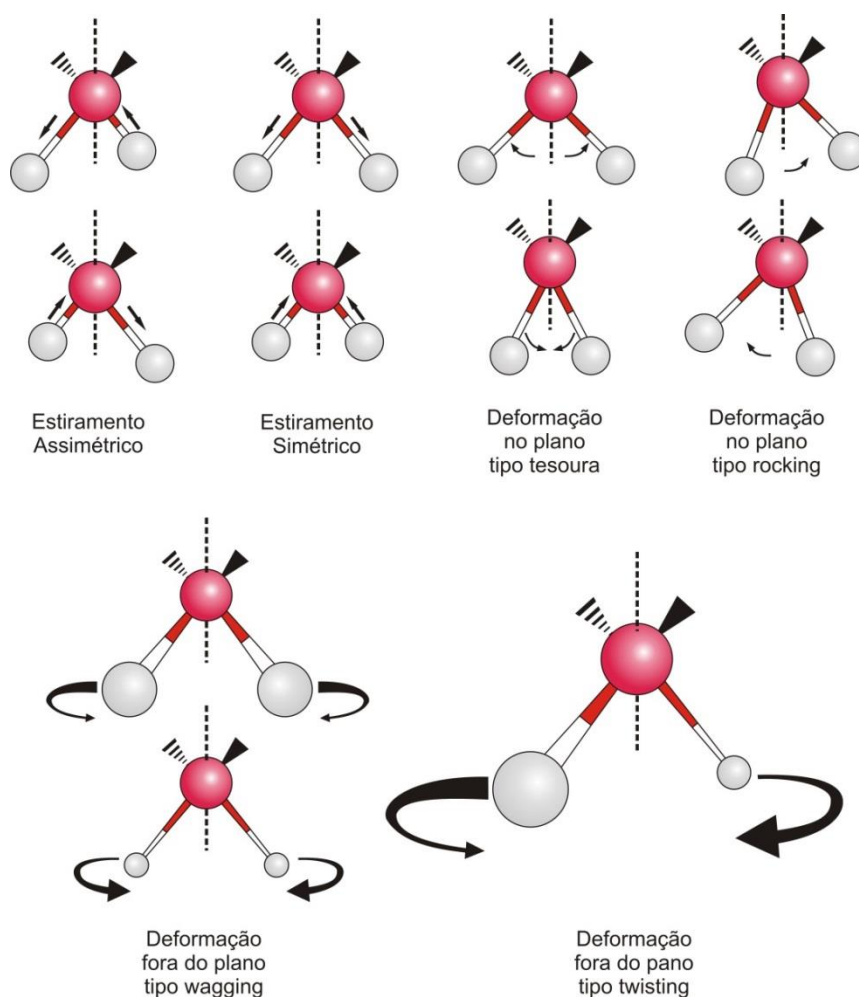
Fonte: SKOOG *et al.*, 2009.

A radiação infravermelha é menos energética que a ultravioleta e visível, logo a mesma não é capaz de promover transições eletrônicas. Para que ocorra a absorção na radiação IV, uma molécula deve sofrer uma variação de momento de dipolo como consequência da transição vibracional ou rotacional. Apenas nessas condições o campo elétrico alternado da radiação é capaz de interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. Desta forma, moléculas heteronucleares como HCl, apresentam variação no momento de dipolo e, consequentemente, absorvem radiações infravermelha. Nas moléculas homonucleares como O_2 e N_2 , não há uma variação no momento de dipolo durante a vibração e rotação, logo, tais moléculas não absorvem essa radiação (BURNS e CIURCZAK, 2001; SKOOG *et al.*, 2009).

Para se compreender a interação da radiação IV com as moléculas é preciso estudar o comportamento vibracional. As vibrações moleculares são divididas em duas categorias: estiramento e deformação. A vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos, podendo ser assimétrica e simétrica em grupos de mais de dois átomos ligados. As vibrações de deformação são caracterizadas por uma variação no ângulo entre duas ligações e são de quatro tipos: deformação

simétrica (tesoura) e assimétrica (rocking) no plano e deformação simétrica (wagging) e deformação assimétrica (twisting) fora do plano (SKOOG *et al.*, 2009). A Figura 7 ilustra os vários tipos de vibrações.

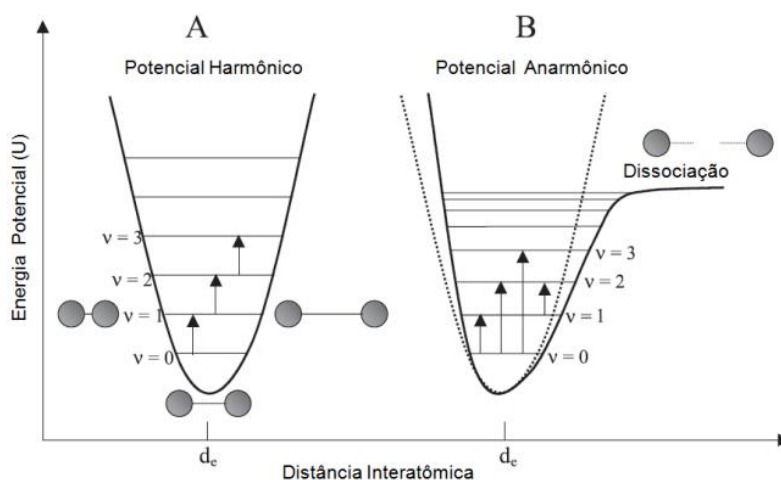
Figura 7 – Tipos de vibrações moleculares em uma molécula triatômica. **Fonte:** Da autora.



Utilizando-se os tratamentos clássicos e mecânico-quântico de um oscilador harmônico (Figura 8a), as transições entre os níveis de energia vibracional somente podem ocorrer entre níveis adjacentes de energia, $\Delta v = \pm 1$. Além disso, a diferença entre os níveis energéticos vibracionais são, nestes sistemas, sempre os mesmos (PASQUINI, 2003). Para descrever sistemas moleculares, as energias de ligação obedecem ao comportamento representado pelo modelo da oscilação anarmônica (Figura 8b). Segundo esse modelo, na medida em que dois núcleos se aproximam a repulsão entre suas nuvens eletrônicas aumenta. Em contrapartida,

quando os seus núcleos se distanciam, há um aumento da energia potencial levando à dissociação da ligação. Para esse modelo, são permitidas as transições diretas entre mais de um nível energético e existem diferenças entre os espaçamentos desses níveis. (BURNS e CIURCZAK, 2001; PASQUINI, 2003; SKOOG *et al.*, 2009).

Figura 8 – Diagrama de energia potencial para osciladores **(a)** harmônicos e **(b)** anarmônico (Fonte: PASQUINI, 2003).

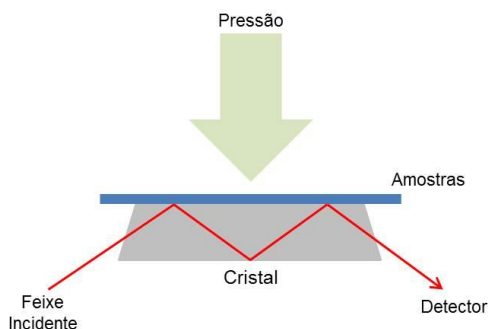


2.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio

A região do infravermelho médio (MID) apresenta espectros com bandas de absorção bem definidas relacionados essencialmente às transições vibracionais moleculares fundamentais ($\Delta v = \pm 1$). A faixa espectral do MID conhecida como região de impressão digital (4000 – 400 nm) é bastante útil para identificação de compostos, visto que pequenas diferenças na estrutura e na constituição das moléculas resultam em mudanças significativas no perfil e na distribuição dos picos de absorção (SKOOG *et al.*, 2009).

O infravermelho médio, tem se destacado na análise qualitativa e quantitativa de amostras por meio de medidas principalmente de absorção. As formas de análise mais comuns realizadas na região do infravermelho médio são transmitância, reflectância difusa e reflectância total atenuada (ATR). Neste trabalho será abordada a reflectância total atenuada (Figura 9).

Figura 9 – Ilustração do esquema de medida do ATR. **Fonte:** Da autora.



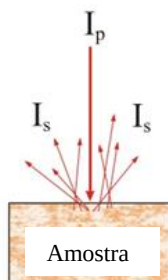
Como observado na Figura 8 o feixe de radiação incidente (infravermelho) é direcionado para um cristal de índice de refração relativamente alto. Em seguida, ele é refletido internamente no cristal e segue para o detector. Quando o feixe é refletido dentro do cristal, é criada uma onda evanescente que penetra poucos micrômetros na amostra. Uma parte da radiação da onda evanescente é absorvida pela amostra. Para garantir que a amostra esteja totalmente em contato com o cristal uma pressão é exercida sobre ela. (PUTTNAM *et al.*, 1965).

2.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo

Como já mencionado, a faixa da radiação no infravermelho próximo (NIR) compreende os números de onda 12.800 a 4000 cm^{-1} , que corresponde ao intervalo de comprimentos de onda de 780 a 2500 nm (Tabela 2). As bandas de absorção nessa região são associadas principalmente a sobretons e combinações de vibrações fundamentais de ligações N-H, C-H, O-H e S-H (PASQUINI, 2003). Os sobretons possuem frequências aproximadamente duas ou três vezes mais altas, 1º e 2º sobretons, respectivamente e bandas com intensidade até 1000 vezes menor que a intensidade da absorção na frequência fundamental da vibração. Já as bandas de combinação, a intensidade é, em geral, 10 vezes menor que a intensidade da absorção nas frequências fundamentais. Estas bandas surgem quando ocorre interação entre duas, ou mais, vibrações diferentes que, quando combinadas, absorvem em frequências aproximadamente iguais à soma ou diferença de suas frequências fundamentais (SKOOG *et al.*, 2009).

Assim como no infravermelho médio, existem diferentes formas de medidas analíticas na região NIR e neste trabalho a reflectância difusa foi utilizada. Na refletância difusa (Figura 10) a radiação penetra (I_p : radiação incidida) na camada superficial da amostra excitando-a e se espalhando em todas as direções (PASQUINI, 2003). A radiação refletida difusamente é então detectada (I_s).

Figura 10 – Ilustração da reflectância difusa. **Fonte:** Adaptada de PASQUINI, 2003.



Espectros obtidos por reflectância difusa no infravermelho próximo são altamente afetados por espalhamento de radiação. A principal consequência disso é verificada no comportamento da linha base, que pode sofrer deslocamentos. Um tratamento matemático adequado pode ajudar neste caso, retirando a fonte de variabilidade oriunda apenas de efeitos físicos e deixando somente a informação de interesse, ou seja, a informação química da amostra (PASQUINI, 2018).

A espectroscopia na região do infravermelho, e mais particularmente na região NIR, apresenta alta sobreposição espectral sendo difícil correlacionar um único comprimento de onda com uma propriedade de interesse, logo, o uso de ferramentas matemáticas e estatísticas, ou seja, técnicas quimiométricas, são essenciais à análise dos espectros IR, de forma que se possam extrair informações relevantes ao problema.

São várias as vantagens da espectroscopia NIR, dentre elas, destacam-se: a possibilidade de determinações diretas (sem pré-tratamento da amostra), natureza não-invasiva e não-destrutiva, rapidez na obtenção dos resultados e desenvolvimento de aplicações em linha de processo com utilização de sondas de fibra óptica (SIESLER *et al.*, 2002).

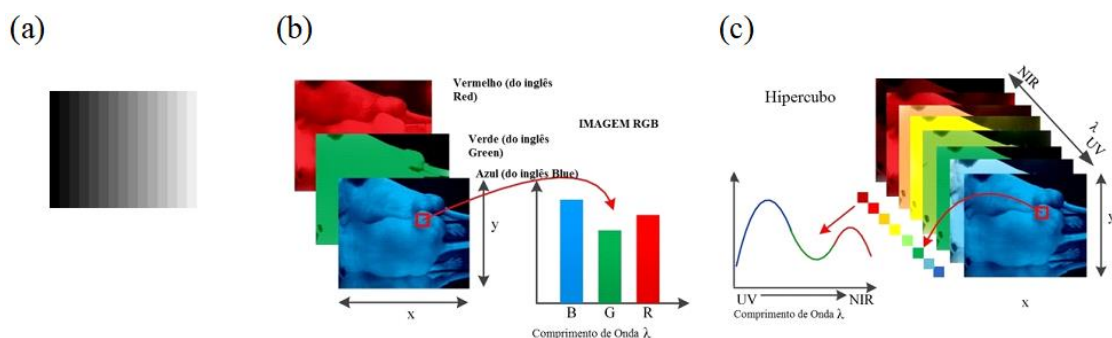
Os instrumentos MID e NIR mais comuns utilizam espectrômetros com Transformada de Fourier (FT). Estes sistemas com FT fornecem maior precisão nas medidas, melhor relação sinal/ruído e melhor reprodutibilidade do comprimento de onda. No entanto, estes equipamentos são caros e inapropriados para fazer análise em campo. Dentro deste contexto, surgem os instrumentos portáteis na região do NIR e MID, que apesar de apresentarem uma instrumentação menos robusta que os equipamentos de bancada, são mais baratos e permitem análise em campo (PAIVA *et al.*, 2015). O uso de instrumentos portáteis em diferentes áreas já foi demonstrado com êxito para o controle de qualidade de polimorfos (SILVA *et al.*, 2017), na quantificação de biodiesel adulterados com óleo vegetal (PAIVA *et al.*, 2015) e para determinação do controle de qualidade em manga (MARQUES *et al.*, 2016).

Além dos instrumentos portáteis, atualmente, a análise de imagem hiperespectral tem se destacado para obtenção de dados na região do infravermelho devido à capacidade de associar informação espacial à informação espectral, como já mencionado.

2.1.4 Imagens Hiperespectrais

As imagens são representações espaciais de um objeto. Para imagens de superfície (imagens com duas dimensões) o menor elemento é o *pixel*, já as imagens em três dimensões são os voxels. Além das coordenadas espaciais x e y dos *pixels* ou x , y , z dos voxels, as imagens são formadas por uma dimensão espectral (comprimento de onda/número de onda) denominada canal. As imagens podem ser representadas por um único canal, imagens em escala de cinza, por três canais RGB (Red, Green e Blue), e por muitos canais espectrais (imagens multiespectral ou hiperespectral). O processamento da imagem é baseado em diferentes propriedades da imagem, tais como forma, textura e cor (PRATS-MONTALBÁN et al., 2011; VIDAL e AMIGO, 2012). A representação dessas imagens está ilustrada na Figura 11.

Figura 11 – Tipos de Imagens: **a)** Imagem em escala de cinza, **b)** Imagem RGB (representação da curva de intensidade de um *pixel* na imagem RGB), **c)** Imagem multiespectral ou hiperespectral (representação da curva de refletância de um *pixel* na imagem). **Fonte:** LU e FEI, 2014.

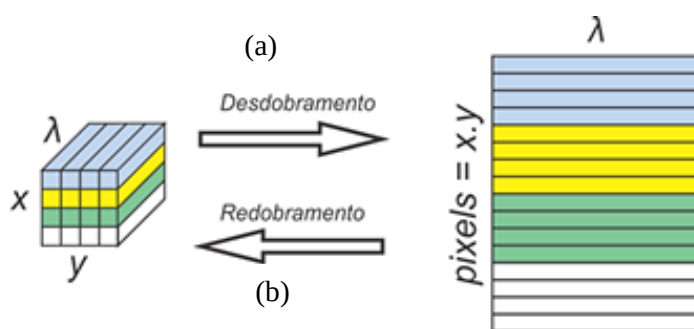


A Imagem Hiperespectral (HSI: Hyperspectral Images) é um tipo particular de imagem em que cada *pixel* é representado por um espectro, como mostrado na Figura 10 c, que pode ser adquirido por técnicas analíticas, tais como, espectroscopia UV-Vis, Raman e infravermelho. A matriz de dados HSI é organizada como um hipercubo e são compostas por milhares, ou às vezes, milhões de dados, armazenados em *pixels*, que geralmente estão correlacionados com os seus *pixels* vizinhos (VIDAL e AMIGO, 2012).

As imagens obtidas podem ser influenciadas por diferentes fontes, como instabilidade do instrumento, a dispersão da luz (NIR) ou à característica física da amostra (rugosidade). Estas fontes indesejáveis podem causar a presença de pixels anômalos (chamados de *dead pixels*) e *spikes* nas imagens. Os *dead pixels* apresentam espectros com valores zero ou ausentes e eles podem estar agrupados ou sozinhos. Já os *spikes* são caracterizados pelo aumento abrupto de intensidade do espectro seguido por uma diminuição também abrupta. A presença destas anomalias pode influenciar fortemente alguns métodos quimiométricos, como a PCA, resultando em valores errôneos. Por isso, a remoção desses *pixels* e *spikes* por valores médios ou medianos dos *pixels* vizinhos devem ser feita antes de qualquer processamento na imagem (VIDAL e AMIGO, 2012).

Para explorar a imagens hiperespectrais deve-se desdobrar o hipercubo (3D) em uma matriz de dados bidimensional (2D) (Figura 12 a). Cada *pixel* é considerado como uma amostra e os valores dos sinais em cada comprimento de onda são dispostos em colunas. No entanto, com desdobramento da matriz de dados a informação espacial da imagem é perdida, pois não considera a relação de intensidade entre os *pixels* vizinhos. No entanto, com redobramento da matriz (2D) a informação espacial é recuperada (Figura 12 b). (DE JUAN *et al.*, 2009; PRATSMONTALBÁN *et al.*, 2011).

Figura 12 – a) Desdobramento do hipercubo e b) Redobramento. **Fonte:** Da autora.



O desenvolvimento de computadores, *softwares* e equipamento de aquisição de imagens tem consolidado cada vez mais o uso de imagens como ferramenta na química analítica (VIDAL e AMIGO, 2012). Em virtude da grande quantidade de dados espectrais gerados na análise de imagens, é indispensável o uso de ferramentas quimiométricas, para extrair informações destas imagens (DE JUAN *et al.*, 2009).

2.1.5 Quimiometria

A Quimiometria pode ser definida como a interseção de três áreas conhecidas: química, estatística e matemática, para extrair uma maior quantidade de informação química em um conjunto de dados multivariados (FERREIRA, 2015).

Com o advento da quimiometria foram desenvolvidas novas ferramentas para tratamento de dados, sendo estas aplicadas em diferentes áreas, como na indústria de petróleo, materiais poliméricos, farmacêutica, alimentícia, dentre outras. As técnicas mais utilizadas para este fim são: planejamento e otimização de experimentos, análise por componentes principais, e calibração multivariada (BARROS NETO *et al.*, 2006).

2.1.6 Técnicas de Pré-processamento

Antes de qualquer tratamento quimiométrico nos espectros se faz necessário o uso de técnicas de pré-processamento para minimizar fontes irrelevantes como: variações sistemáticas ou aleatórias, causadas geralmente por instabilidade do instrumento ou espalhamento da radiação (RINNAN *et al.*, 2009).

As técnicas de pré-processamento podem ser aplicadas no conjunto de amostras ou nas variáveis. A normalização, ponderação, suavização, correção de linha de base, derivada, correção multiplicativa do sinal (MSC- *Multiplicative Signal Correction*) e variação normal padrão (SNV - *Standard Normal Variate*) são exemplos de pré-processamentos nas amostras. Enquanto que, centralização dos dados na média, escalonamento e autoescalonamento são técnicas aplicadas às variáveis (RINNAN *et al.*, 2009; BEEBE *et al.*, 1998).

Nos espectros NIR obtidos por refletância difusa é comum observar a presença de desvios de linha de base decorrentes do espalhamento da radiação. Assim, para corrigir esses efeitos indesejados são comumente utilizadas as seguintes técnicas de pré-processamento: MSC, SNV e derivadas espectrais.

MSC realiza uma correção dos efeitos aditivos e multiplicativos no espectros antes da modelagem nos dados. São calculados coeficientes (b_{oe} , $b_{ref,1}$), que relacionam o espectro original (x_{org}) a um espectro de referência (x_{ref}), de acordo com a Equação 1. Em seguida, os espectros corrigidos (x_{corr}) são estimados a partir da Equação 2 (RINNAN *et al.*, 2009).

$$x_{org} = b_0 + b_{ref,1} \cdot x_{ref} + e \quad (1)$$

$$\mathbf{x}_{corr} = \frac{\mathbf{x}_{org} - b_0}{b_{ref,1}} = \mathbf{x}_{ref} + \frac{\mathbf{e}}{b_{ref,1}} \quad (2)$$

No pré-processamento SNV, as amostras são autoescaladas, e pode ser representada matematicamente pela Equação 3:

$$x_i = \frac{\mathbf{x}_{org} - \mathbf{m}}{\mathbf{s}} \quad (3)$$

Em que: $\mathbf{m}$ é a média e $\mathbf{s}$ é o desvio-padrão do espectro (FEARN *et al.*, 2009).

Na derivada são corrigidos os efeitos aditivos e multiplicativos nos espectros e, além disso, melhora a resolução de picos sobrepostos. No entanto, a aplicação desta técnica provoca um aumento no ruído espectral, sendo necessária a utilização de métodos de suavização. O algoritmo mais utilizado para esse fim é o de Savitzky-Golay (RINNAN *et al.*, 2009).

Na análise de imagens também são utilizadas as técnicas de pré-processamento espectrais mencionadas, no entanto para isto, deve-se inicialmente desdobrar a matriz de dados tridimensional.

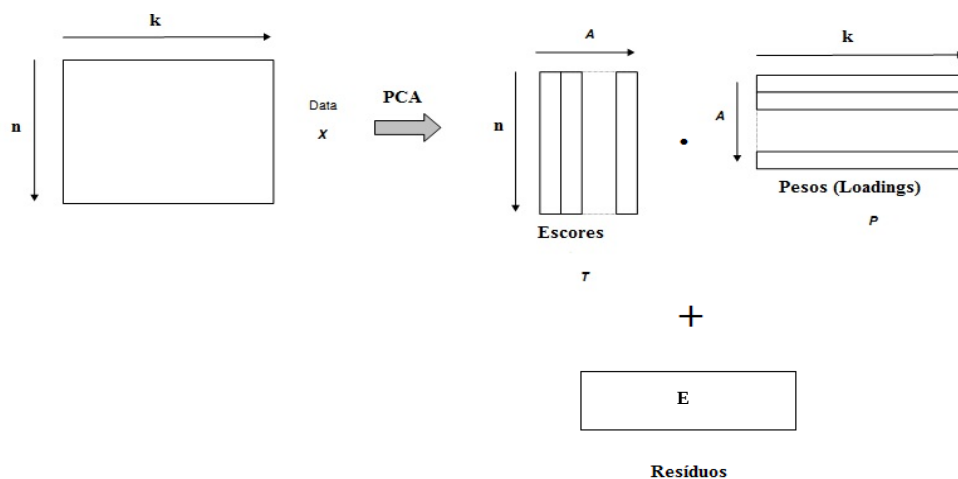
2.1.7 Análise por Componentes Principais – PCA

Análise por Componentes Principais (PCA) é uma ferramenta de análise exploratória que tem como objetivo reduzir a dimensionalidade dos dados e representar sua variabilidade em um novo sistema de eixos ortogonais, chamados de PCs ou variáveis latentes (A). O novo sistema de eixos é criado pela combinação linear das variáveis originais e permite a visualização das características da amostra em uma menor dimensão. Pode-se, por exemplo, descrever as diferenças e semelhanças entre as amostras, através dos escores, que são as projeções das amostras nesse novo sistema de eixos, e através dos *loadings*, que são a contribuição de cada variável ao novo sistema de eixos ortogonais, indicar o quanto cada variável original contribuiu para uma determinada PC (BEEBE *et al.*, 1998). Matematicamente a PCA é representado pela Equação 4:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \mathbf{P}^T + \mathbf{E} \quad (4)$$

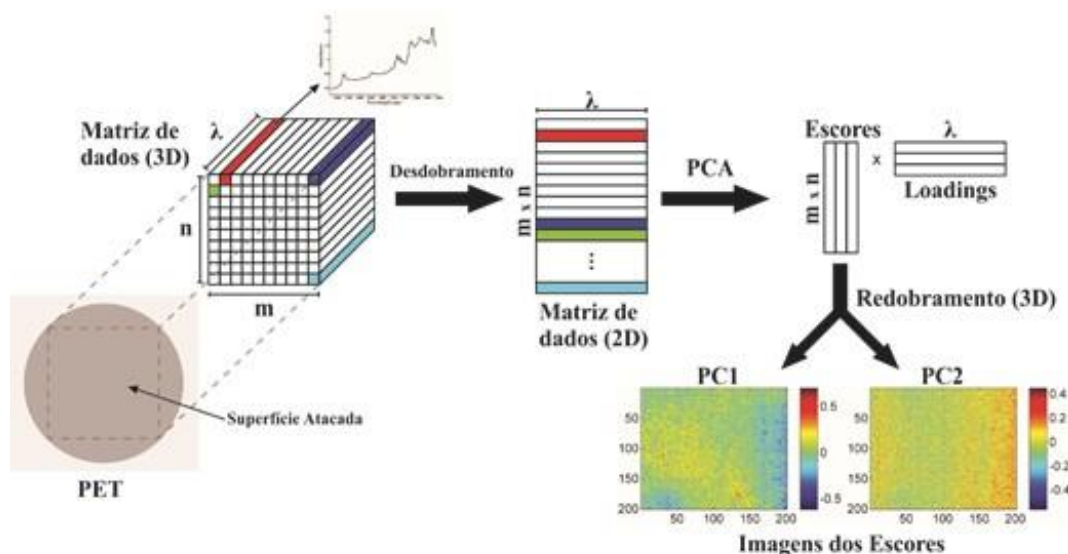
Em que a matriz de dados $\mathbf{X}$, com dimensões $n \times k$, se decompõe em três matrizes: de escores (matriz $\mathbf{T}$, com dimensões $n \times A$), de *loadings* (matriz $\mathbf{P}$, com dimensões $A \times k$) e de resíduos (matriz $\mathbf{E}$, mesmas dimensões de $\mathbf{X}$). A decomposição dos dados em uma análise de componentes principais está ilustrada na Figura 13.

Figura 13 – Modelo PCA. **Fonte:** BRERETON, 2009.



Assim, como quando utilizada para tratar dados espectrais clássicos, a PCA também permite reduzir a dimensionalidade dos dados em imagens. Isto é feito através do desdobramento da matriz 3D em uma matriz 2D, onde cada *pixel* é considerado como uma amostra. Os escores (que contém a informação espacial) apontam as diferenças e similaridades entre os *pixels* e os *loadings* (que contém a informação espectral) trazem a contribuição de cada variável. Após os modelos PCA, a imagem é redobrada (matriz 3D), resultando em imagens para cada PC com suas distribuições de *pixels* e a variabilidade destes, bem como os perfis dos loadings. A Figura 14 apresenta um esquema da PCA das imagens no PET analisadas na primeira parte deste trabalho.

Figura 14 – Representação esquemática da PCA na imagem hiperespectral NIR do PET mostrando o desdobramento da matriz tridimensional em uma matriz dimensional e a relação entre os escores e os loadings das imagens da PCA. **Fonte:** Da autora.



2.1.8 Calibração Multivariada

Os dados espectrais na região do infravermelho geralmente são muito complexos, tornando difícil a utilização destes de modo univariado direto em métodos analíticos quantitativos e qualitativos. Portanto, o uso de métodos de calibração multivariada torna-se indispensável para extrair as informações contidas no conjunto de dados (PASQUINI, 2018).

De modo geral, a calibração multivariada consiste na construção de modelos matemáticos para relacionar dados de saída de um instrumento às concentrações dos analitos ou a outras propriedades da amostra (BEEBE, 1998).

O processo de calibração multivariada é constituído de três etapas: a calibração, a validação interna e a validação externa. A etapa de calibração estabelece um modelo matemático, obtido relacionando-se a matriz de dados das variáveis medidas (matriz $\mathbf{X}$), de dimensões ($n \times m$), que pode ser por exemplo dados espectrais, onde nessa matriz as linhas representam as amostras cujos espectros foram registrados e as colunas, as variáveis (comprimentos ou números de onda). O vetor $\mathbf{y}$ com dimensão n representa o parâmetro de interesse. Na etapa de validação interna, geralmente realizado por validação cruzada, o modelo é avaliado utilizando-se ferramentas estatísticas de diagnóstico. Por fim, na validação externa

os modelos matemáticos validados são utilizados para prever valores de concentração ou outras propriedades desconhecidas nas amostras (FERREIRA, 2015).

Entre as técnicas de calibração multivariada temos: a Regressão Linear Múltipla – MLR, a Regressão por Componentes Principais – PCR e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – PLS. Neste trabalho foi aplicada a técnica PLS.

Durante a decomposição e a compressão dos dados no modelo PLS são consideradas, a matriz $\mathbf{X}$ e a matriz $\mathbf{Y}$. O PLS assim como a análise de componentes principais consiste numa projeção da matriz de dados com objetivo de representar a variabilidade destes, presente em muitas variáveis, em uma quantidade menor de fatores (FERREIRA, 2015; BEEBE, 1998).

Na etapa de construção dos modelos PLS, as matrizes de trabalho, $\mathbf{X}$ e $\mathbf{Y}$, são decompostas em suas matrizes de *loadings* e escores, como mostra as Equações 5 e 6:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}^T + \mathbf{E} \quad 5$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{U}\mathbf{Q}^T + \mathbf{F} \quad 6$$

Onde, as matrizes dos escores, *loadings* e resíduos são, respectivamente, $\mathbf{T}$, $\mathbf{P}$ e $\mathbf{E}$ para a matriz $\mathbf{X}$, enquanto que $\mathbf{U}$, $\mathbf{Q}$ e $\mathbf{F}$ para a matriz $\mathbf{Y}$.

Para definir o número adequado de variáveis latentes do modelo PLS, geralmente se emprega a validação cruzada. A validação cruzada consiste em, a partir de uma matriz contendo as amostras de calibração, aplicar o procedimento de modelagem em que se faz a retirada de uma ou mais amostras para a predição, e as amostras remanescentes são utilizadas para modelagem. Repete-se este procedimento até que se tenha feito a predição com todas as amostras. Se um número de fatores é insuficiente para o modelo, temos um subajuste dele. Ao contrário, um número excessivo de fatores, conduz ao sobreajuste do modelo. Como mencionado o objetivo final do modelo de calibração é a previsão de novas amostras, sendo assim, a validação final do modelo deve ser realizada por um conjunto de teste ou de validação externa. Para atestar a qualidade e confiabilidade dos modelos de regressão desenvolvidos, os valores da propriedade de interesse são estimados e comparados com os valores reais, calculando assim os resíduos gerados por este modelo (BRERETON, 2009; FERREIRA, 2015). O parâmetro mais usado para expressar a exatidão de um método analítico que emprega uma das técnicas de regressão multivariada é a raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada (RMSECV), dado pela expressão 7:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{cal}} (y_{cal,i} - \hat{y}_{cal,i})^2}{n_{cal}}} \quad 7$$

Sendo, $y_{cal,i}$ é o valor do parâmetro ou propriedade de interesse obtido pelo método de referência, $\hat{y}_{cal,i}$ é o valor do parâmetro estimado pelo modelo, e o n_{cal} , é o número total de amostras utilizadas na etapa de calibração.

Na etapa de validação externa, amostras que não participaram da etapa de construção dos modelos de calibração, são avaliadas para verificar a capacidade preditiva do modelo. A raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (RMSEP), é estimada conforme descrito pela Equação 8:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{pred}} (y_{pred,i} - \hat{y}_{pred,i})^2}{n_{pred}}} \quad 8$$

Onde, $y_{pred,i}$ é o valor do parâmetro ou propriedade de interesse obtido pelo método de referência, $\hat{y}_{pred,i}$ o valor do parâmetro estimado pelo modelo e n_{pred} , o número total de amostras utilizadas na etapa de validação.

O *Bias* representa os desvios sistemáticos entre os valores previstos pelo modelo e os valores de referência que são refletidos em um valor de tendência alto (FERREIRA, 2015). O *Bias*, para o conjunto de calibração, é calculado de acordo com a equação 9:

$$Bias_{cal} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{cal}} (\hat{y}_i - y_i)}{n_{cal} - A - 1} \quad 9$$

Em que, $\hat{y}_i$ e y_i são respectivamente os valores previstos pelo modelo e os valores de referência. n_{cal} é o número de amostras de calibração e A é o número de variáveis latentes do modelo. Para previsão, o denominador da equação torna-se n_{pred} .

O teste de significância estatística do *Bias* dos modelos PLS pode ser realizada utilizando o teste *t student*, nas amostras do conjunto de validação externa, de acordo com a norma ASTM E 1655-05. Para tanto, o cálculo do *t* envolve o desvio padrão dos erros de validação (SDV - standard deviation of validation). As equações 10 e 11, demonstram como o SDV e o valor de *t* são calculados:

$$SDV = \sqrt{RMSEP^2 - Bias^2} \quad 10$$

$$t_{calc} = \frac{|Bias|\sqrt{N_{pred}}}{SDV} \quad 11$$

onde, N_{pred} é o número de amostras de previsão do modelo.

Em seguida o valor de t_{calc} é comparado com o $t_{crítico}$ tabelado para distribuição t de *student*. O *Bias* do modelo PLS é estatisticamente significativo se o valor de t_{calc} for maior que o respectivo valor crítico, considerando ν graus de liberdade no nível de 95% de confiança.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E IMAGENS HIPERESPECTRAIS

3.1.1 Amostras de PET

As amostras de filmes de PET (6 amostras) foram fornecidas pela fábrica M&G (Cabo de Santo Agostinho-PE), enquanto que as amostras de garrafas PET (refrigerantes de cola) foram coletadas em domicílio. Estas foram cortadas na região lateral em pedaços retangulares (75 x 55 mm) totalizando 12 amostras com espessura da amostra é de 270 μm .

3.1.2 Exposição dos Filmes e Garrafas PET a Agentes Químicos

Os filmes de PET, como também as amostras de PET grau garrafa foram expostos aos seguintes agentes químicos – etanol (grau analítico e fabricado pela Merck) e as soluções de ácido fosfórico, hidróxido de sódio, ácido ascórbico, bicarbonato de sódio e ácido cítrico, todas, com concentrações de 3 mol/L. Segundo Teófilo *et al.* (2009) a concentração de 3 mol/L foi mais agressiva na superfície das amostras de PET em estudos realizados por *stress cracking*. Já os agentes químicos supracitados foram selecionados por causar alterações superficiais e falhas no PET (etanol, hidróxido de sódio e bicarbonato de sódio), e por serem encontrados em bebidas comercializadas (ácido fosfórico, ácido ascórbico e ácido cítrico) (TEÓFILO *et al.*, 2009; MORRISON *et al.*, 2008; BERLINET *et al.*, 2008; BACIGALUPI *et al.*, 2015; PENCZEK *et al.*, 2015). Os experimentos com as amostras de garrafas PET foram realizados em duplicata.

Os tempos de exposição dos filmes de PET aos agentes químicos, como também do PET grau garrafa estão apresentados na Tabela 3.

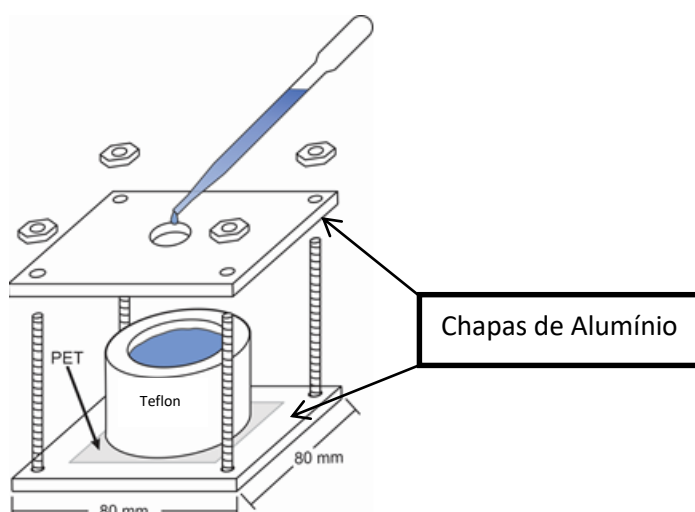
Tabela 3 – Tempos de exposição a agentes químicos (etanol e as soluções de ácido fosfórico, hidróxido de sódio, ácido ascórbico, bicarbonato de sódio e ácido cítrico).

Amostras	Tempo de exposição (horas -h) / (dias -d)
Filmes de PET	(24, 48, 72)h
PET (grau garrafa)	(2,4,8,24,48,72,96) h;(15,30,60) d

Nos primeiros testes, os filmes de PET foram imersos nos agentes químicos contidos em placas de Petri que continha os agentes químicos, e permaneceram mergulhados durante os tempos de exposição especificados a temperatura ambiente. Após a avaliação dos resultados, novos testes foram realizados utilizando PET grau garrafa. Para este estudo foram utilizados 6 acessórios produzidos pela Empresa Altecval (Figura 15). O acessório consiste de um cilindro de teflon (50 mm) com diâmetro interno de 41 mm, duas chapas de alumínio (80 mm x 80 mm e 5 mm de espessura) e parafusos.

As amostras de PET foram colocadas entre a barra de alumínio e o cilindro de teflon. Todos os agentes químicos citados foram inseridos pela parte superior do acessório, com auxílio de uma pipeta de Pasteur descartável, como mostrado na Figura 14. O acessório foi utilizado para garantir que apenas a superfície do PET permanecesse em contato com o agente químico.

Figura 15 – Acessório para ensaio de despolimerização. **Fonte:** Da autora.



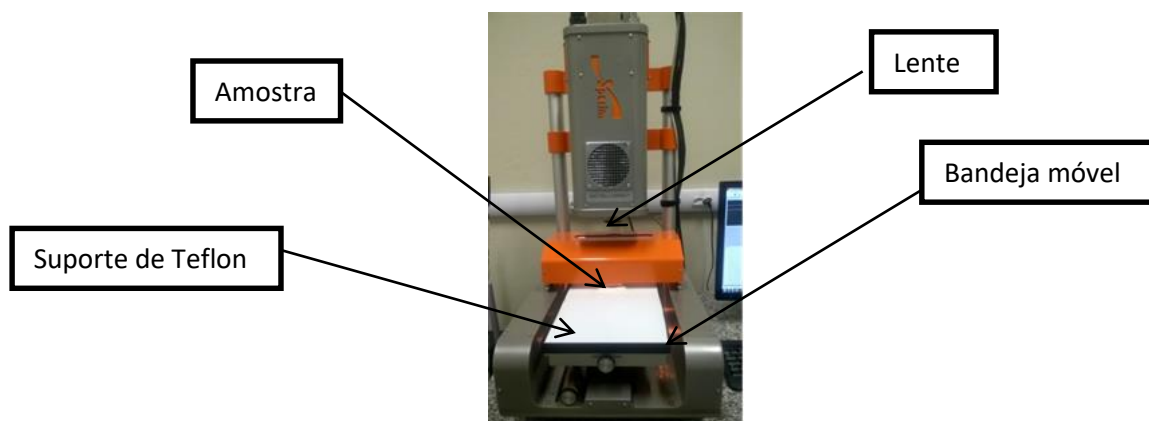
Ao término de cada tempo de exposição, as amostras de PET foram lavadas com água destilada e bem secas com papel absorvente. Em seguida, as amostras eram submetidas a

aquisição de imagem HSI-NIR e a obtenção de espectros no MID (somente para as amostras expostas ao NaOH). Após cada medição espectral as amostras foram colocadas de volta no acessório durante um período de tempo adicional, garantindo que uma mesma amostra fosse analisada em todos os tempos de exposição.

3.1.3 Aquisição das Imagens

As Imagens Hiperespectrais na região do Infravermelho Próximo (HIS-NIR) foram adquiridas para cada amostra de PET (filme ou garrafa) utilizando o sistema de imagem química SisuCHEMA da Specim®, ilustrada na Figura 16. A faixa espectral utilizada foi de 928-2524 nm (256 variáveis), com resolução espectral e espacial de 10 nm e 150 μ m, respectivamente. As medidas foram realizadas colocando as amostras sobre um suporte de teflon mantendo-as bem fixas e esticadas com auxílio de fitas crepe.

Figura 16 – Câmera hiperespectral SisuCHEMA SWIR utilizada na aquisição das imagens. **Fonte:** Da autora.



3.1.4 Análise e Pré-processamento dos Dados

Geralmente as imagens hiperespectrais são afetadas pela presença de *pixels* anômalos (*dead pixels*), causados por falhas no detector durante a aquisição da imagem. Após a aquisição das imagens, estes *pixels* anômalos foram removidos e substituídos pelos valores médios dos *pixels* vizinhos para melhorar a qualidade da imagem. Em geral as imagens foram cortadas (200 x 200 *pixels*) com o objetivo de selecionar a região de interesse, que corresponde à área da

imagem do PET onde havia sido exposto ao agente químico. Para identificação das áreas onde ocorreu o ataque químico, também foram analisadas as imagens completas (75 x 55 mm).

Nos espectros das HSI-NIR e MID foram aplicados diferentes técnicas de pré-processamento espectrais, como, SNV, MSC, 1ª derivada com filtro de Savitzky-Golay (polinômio de 2ª ordem, usando diferentes janelas) com objetivo de corrigir os ruídos e o efeito de espalhamentos nestes espectros. Em seguida, as imagens e os espectros no MID foram analisados por PCA. Esta análise exploratória foi usada para tentar identificar possíveis caminhos preferenciais em que o agente químico penetrasse no PET (HSI-NIR), bem como as alterações na superfície durante o tempo de exposição a estes agentes (espectroscopia HIS-NIR e MID) e identificação de áreas expostas aos agentes químicos. Todo o tratamento quimiométrico foi realizado utilizando o Matlab® R2010a e o software HYPER-tools (MOBARAKI e AMIGO, 2017).

3.1.5 Espectros no Infravermelho Médio

Para a aquisição dos espectros foi utilizado o espectrômetro de infravermelho Spectrum 400 da Perkin Elmer com o acessório de Refletância Total Atenuada (UATR: *Universal Attenuated Total Reflectance*) com cristal de diamante e reflexão única. Conforme especificado pela fabricante, a penetração da radiação é cerca de 2 μm em 1000 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por espectro. Para cada amostra de PET no tempo de exposição aos agentes químicos foram tomadas oito medidas espectrais em diferentes áreas da amostra.

3.1.6 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas com um microscópio FEI Quanta FEG 250. No preparo das amostras, estas foram metalizadas com a deposição de uma camada de ouro. Micrografias foram adquiridas com 2.000 x magnificação e voltagem de 2.00 Kv.

3.1.7 Caracterização Térmica

A caracterização térmica foi realizada através de ensaios de calorimetria exploratória diferencia (DSC) em um equipamento Q1000 da TA Instruments em atmosfera de argônio com

vazão de 50 mL min⁻¹, com razão de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente (25 °C) até 300°C.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento da TA Instruments, modelo TGA 2950 em atmosfera de argônio com vazão 60 mL min⁻¹, com razão de aquecimento de 10°C/min, intervalo de 25°C a 800°C. Em seguida, diminui-se a vazão do gás (argônio) para 40 mL min⁻¹.

3.2. AVALIAÇÃO DA PREVISÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DA BORRACHA NATURAL UTILIZANDO ESPECTROFOTÔMETROS PORTÁTEIS E DE BANCADA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

3.2.1 Amostras de borracha

As amostras de borracha natural foram cedidas pela Pirelli Pneus Ltda – Santo André – SP. Os tipos de borrachas fornecidas pertencem a grade industrial: RSS, SIR, SMR20, STR e GEB. O envio das amostras era feito semanalmente, em pequenos lotes ao laboratório de Instrumentação e Automação em Química Analítica, situado no Instituto de Química da Unicamp.

3.2.2 Parâmetros de Qualidade e Instrumentação

A determinação dos parâmetros de qualidade da borracha natural foi realizada na empresa Pirelli, utilizando os métodos de referência segundo as normas nacionais e procedimentos internos.

3.2.2.1 *Viscosidade Mooney*

A viscosidade Mooney das amostras foi determinada usando Viscosímetro Mooney Alpha Technologies – MV 2000 de acordo com a norma ABNT ISO 289: 2010 (ABNT ISO 289 -1, 2010).

Antes de iniciar o ensaio de Viscosidade Mooney uma amostra de borracha natural foi condicionada a temperatura de (23 ± 2°C) por no mínimo 30 minutos. A medida de viscosidade Mooney foi realizada colocando a amostra de borracha com massa de (27 ± 2g) dentro de uma câmara cilíndrica formada por duas matrizes sob pressão, em um viscosímetro Mooney. Dentro

da câmara encontra-se um cilindro metálico (rotor) que fica envolto pela amostra de borracha. O sistema foi pré-aquecido até estabilização da temperatura de $(100,0 \pm 0,5^\circ\text{C})$, em seguida iniciou-se o movimento de rotação do cilindro, e após um intervalo de tempo efetuou-se a leitura da viscosidade. Um valor de viscosidade (escala Mooney) é apresentado segundo a equação 12:

$$50ML (1 + 4)100^\circ\text{C} \quad 12$$

Em que, 50 é o valor da viscosidade expressa na escala Mooney (M) (onde cada unidade equivale a 0,083 Nm); L indica o uso do rotor grande (L, do inglês *large*); (1 e 4) min são respectivamente, o tempo de pré-aquecimento antes de acionar o rotor e o tempo de operação do rotor até a leitura final; 100°C foi a temperatura de realização do ensaio.

3.2.2.2 *Plasticidade Inicial (P0), Plasticidade Após Degradação Térmica (P30) e Índice de Retenção de Plasticidade (PRI)*

A plasticidade Wallace foi determinada utilizando um Plastímetro Wallace P12 de acordo com a norma ABNT NBR ISO 2000:2010 (ABNT NBR ISO 2000, 2010).

Inicialmente, um corpo de prova (pedaço de borracha) passou por um processo de homogeneização. A partir deste processo foi obtida uma manta, que desta são retirados 10 corpos de provas que são separados em dois grupos, com cinco amostras cada. No primeiro grupo foi determinada a plasticidade inicial (P_0), e no segundo grupo, as amostras passaram por um processo de degradação térmica em estufa com temperatura de $140 \pm 0,5^\circ\text{C}$ durante 30 minutos. Em seguida, as amostras ficaram expostas a temperatura ambiente por 30 ou 120 min antes do ensaio de plasticidade. Neste ensaio, também realizado no plastímetro Wallace, obtêm-se o valor de P30. O índice de retenção de plasticidade (PRI) é obtido a partir dos valores de plasticidade inicial (P_0) e da plasticidade após degradação térmica (P30) de acordo com a equação 13, segundo a Norma ABNT NBR ISO 2930:2010 (ABNT NBR ISO 2930, 2010).

$$PRI = \left(\frac{P30}{P0} \right) \times 100 \quad 13$$

3.2.2.3 Teor de Nitrogênio

O teor de nitrogênio foi determinado através de um analisador de nitrogênio (Marca Leco). O procedimento realizado para esta análise é realizado pelo método Kjeldahl.

3.2.2.4 Peso Molecular, Distribuição do Peso Molecular e Delta – Teta

As análises de caracterização das cadeias poliméricas foram realizadas em equipamento RPA (*Rubber Process Analyzer*) 2000 – Alpha Technologies. O RPA é um aparelho de teste reológico mecânico dinâmico e é universalmente usado para caracterizar elastômeros brutos e compostos não vulcanizados (GAO *et al.*, 2015).

O Peso Molecular (PM) é proporcional à viscosidade do material, ou seja, à medida que se aumenta a viscosidade, o peso molecular também aumenta. A relação de Mark-Houwink expressa a dependência da viscosidade com PM, como mostrado na equação 14 (GUERRA *et al.*, 2004).

$$\eta_0 = K(PM)^a \quad 14$$

Em que, K e a são constantes que dependem exclusivamente do polímero e do grau de enovelamento da molécula, respectivamente.

A Distribuição do Peso Molecular (DPM) está relacionada à deformação contínua ou fluência do material (*creep*). A fluência está associada ao envelhecimento físico do material. Região de altas taxas de cisalhamento será mais afetada pela distribuição de peso molecular.

Delta – Teta ($\Delta\theta$) está relacionado à quantidade de cadeias ramificadas do polímero. Quando um polímero recebe a ação de uma tensão, a resposta elástica é mais rápida em polímeros ramificados se comparado a um polímero sem ramificações. Quanto maior o valor de $\Delta\theta$, menor a quantidade de ramificações.

Todos os ensaios supracitados foram realizados através de análises reométricas, não apresentando normas específicas.

3.2.2.5 Extrato Acetônico

A determinação do extrato Acetônico foi realizada em mini-soxhlet. A extração da amostra (2g) foi com acetona por 16 horas. Em seguida, a acetona foi evaporada com auxílio de um banho-maria e a amostra foi colocada em estufa por 2 h a $70 \pm 5^\circ\text{C}$. A amostra foi resfriada

em um dessecador e logo em seguida pesada (DALL'ANTONIA *et al.*, 2006). A porcentagem de extrato acetônico foi medida segundo a equação 15:

$$\text{Extrato acetônico (\%)} = \frac{A}{B} \times 100 \quad 15$$

Sendo A e B, são a massa (g) do extrato e da amostra, respectivamente.

Este método também não apresenta uma norma específica.

3.1.3 Espectrofotômetros

3.2.3.1 *Espectrofotômetros portáteis NIR*

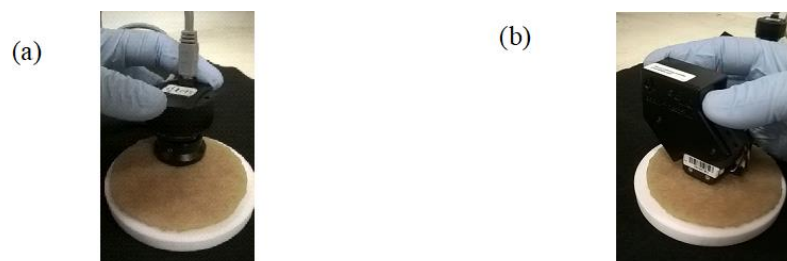
Três instrumentos portáteis na região do NIR foram utilizados. Dois instrumentos da marca *JDS Uniphase Corporation* (JDSU) denominado MicroNIR Spectrometer, e um da marca *Texas Instruments*, denominado DLP NIRscan Nano EVM, ou simplesmente, NanoNIR.

Como já citado o MicroNIR (Figura 17 a) apresenta duas versões, que neste trabalho serão denominados: MicroNIR1, que compreende a faixa espectral de 908 a 1670 nm, e MicroNIR2, que opera na faixa de 1150 a 2150 nm. Estes instrumentos possuem duas fontes de tungstênio, um filtro linear variável (LVF), e a detecção (InGaAs) é realizada por meio de um arranjo linear de sensores com 128 elementos. As resoluções do microNIR1 e microNIR2, são respectivamente 12,5 nm e 25 nm. Com esses instrumentos, os espectros foram registrados com média de 50 varreduras com tempo de integração de 8 ms.

O nanoNIR (Figura 17 b) opera na faixa espectral de 900 a 1700 nm. A configuração do instrumento tem uma arquitetura pós-dispersiva com um módulo de amostra de reflectância, que inclui duas lâmpadas de filamento de tungstênio de banda larga. Tem uma grade de difração e um arranjo de micro espelhos, que é usado como o seletor de comprimento de onda com um único ponto para o detector (InGaAs). Cada espectro deste instrumento foi adquirido como uma média de 50 varreduras com uma resolução de 7 nm, utilizando um modo Hadamard de multiplexação.

Para cada amostra de borracha foram tomadas 15 medidas espectrais em cada um dos equipamentos portáteis, devido a estes instrumentos acessarem uma área muito menor da amostra se comparado a espectrofotômetros de bancada.

Figura 17 – Instrumentos portáteis: **a)** MicroNIR e **b)** NanoNIR, durante a medida dos espectros de infravermelho nas amostras de borracha. **Fonte:** Da autora.



3.2.3.2 *Espectrofotômetro de Bancada*

Um espectrofotômetro FT-NIR de bancada, marca ABB Bomem Inc. (modelo MB 160D) foi utilizado para registrar os espectros de reflectância difusa. Os espectros foram obtidos na faixa de 10000 a 4000 cm^{-1} ($1000 - 2500\text{ nm}$) com resolução de 8 cm^{-1} e média de 50 varreduras por espectro. Para cada amostra de borracha foram tomadas 6 medidas espectrais com a finalidade de se obter um espectro médio representativo da amostra.

3.2.3.3 *Pré-processamento dos Espectros*

Os espectros das primeiras amostras de borracha analisadas nos equipamentos portáteis e de bancada foram submetidos aos seguintes pré-processamentos: SNV e primeira derivada (polinômio de segunda ordem e com diferentes janelas). Além disso, nestas amostras foram realizados modelos utilizando a validação cruzada completa (*full cross-validation*) para avaliar estes pré-processamentos juntamente com os parâmetros supracitados.

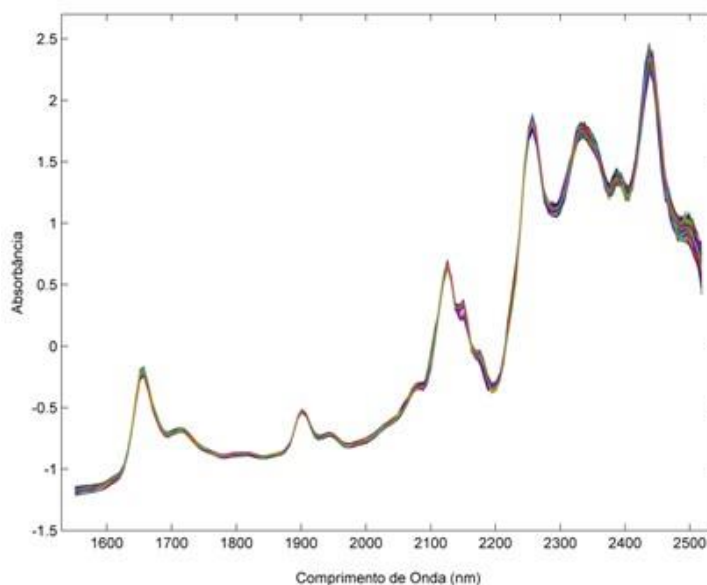
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E IMAGENS HIPERESPECTRAIS

4.1.1 Análise dos Espectros NIR e Imagens dos Filmes de PET

As imagens dos filmes de PET foram adquiridas antes e após os tempos de exposição do PET aos agentes químicos, conforme descrito na Tabela 3. Após remoção das faixas ruidosas, os espectros foram pré-processados com SNV e suavização Savitzky-Golay com polinômio de 2ª ordem e janelas de 5 pontos (Figura 18).

Figura 18 – Espectros dos filmes de PET pré-processados com SNV utilizando suavização Savitzky-Golay com polinômio de 2ª ordem com janelas de 5 pontos. **Fonte:** Da autora.

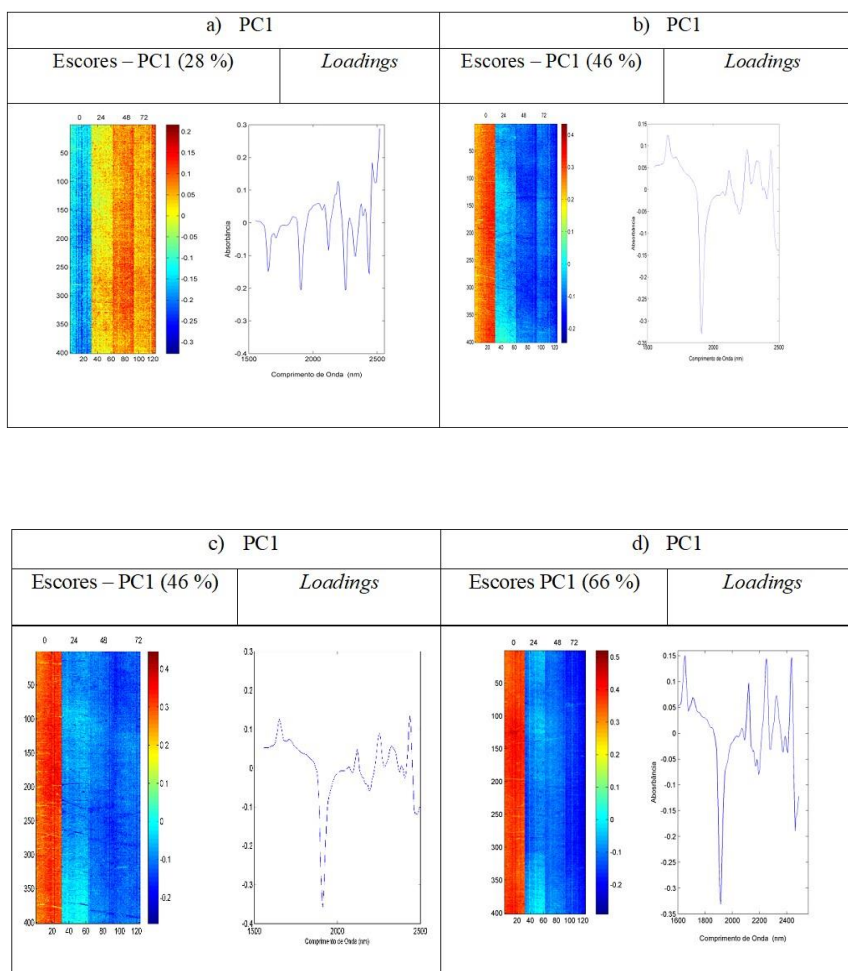


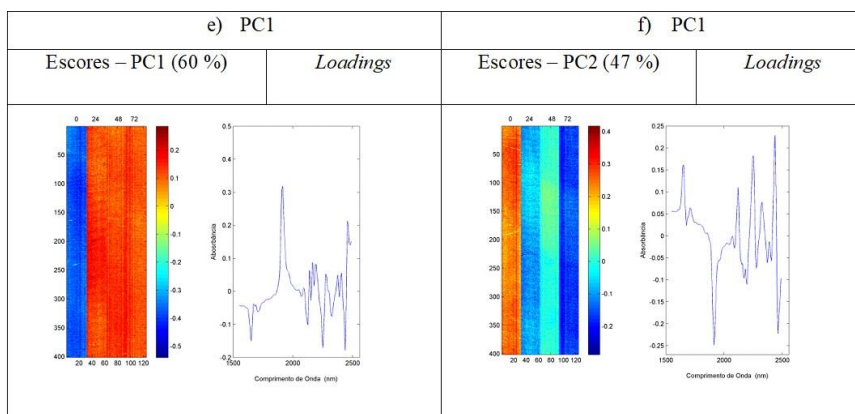
Após análise espectral foi realizada uma análise por componentes principais (PCA) nas imagens dos filmes no tempo zero (sem exposição ao ataque químico) e pós-ataque químico durante o tempo de exposição (24, 48, 72 horas). Foram encontradas algumas dificuldades neste processo. Um primeiro ponto evidenciado pelos escores da PCA, foi que os agentes químicos agiam preferencialmente pela região lateral do PET. Observou-se claramente, já na 1ª PC,

mudanças nos espectros dos polímeros a partir da região onde havia sido feito o corte do filme, indicando, como já mencionado, uma entrada preferencial dos agentes químicos na região do corte. Logo, uma nova PCA foi realizada, apenas empregando a área mais central da imagem do filme, pois o objetivo deste trabalho seria identificar caminhos preferenciais na área superficial do PET após ataque químico.

Na Figura 19 estão apresentadas as imagens dos gráficos dos escores da primeira PC dos filmes de PET (área central) após o ataque químico com as soluções de ácido fosfórico (a), hidróxido de sódio (b), ácido ascórbico (c), bicarbonato de sódio (d), ácido cítrico (e) e etanol (f).

Figura 19 – Imagens do escores e loadings da PC1 e PC2 para os filmes de PET após ataque químico com (a) ácido fosfórico; (b) hidróxido de sódio; (c) ácido ascórbico; (d) bicarbonato de sódio; (e) ácido cítrico; (f) etanol. **Fonte:** Da autora.





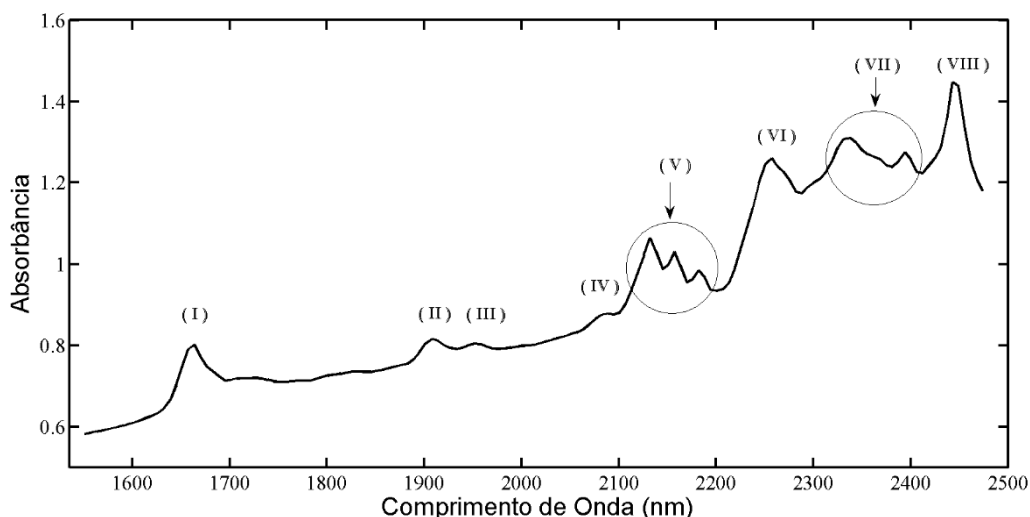
Como pode ser observada nas PC1 dos gráficos dos escores as regiões com escores negativos, ou seja, *pixels* azuis, apresentados nas Figuras 19 (a e e), e nas Figuras 19 (b, c, d e f) escores positivos (*pixels* vermelhos no mapa de cores) estão associadas ao espectro do PET no tempo zero, ou seja, sem exposição ao agente químico. No geral, há uma grande variabilidade dos dados em relação à banda de 1900 nm nos *loadings*, região das combinações de $(-C - O + OH)$, e com o tempo esta região vai se intensificando nos escores e *loadings* da PC1. A partir das análises realizadas nas imagens dos filmes de PET não foram observados caminhos preferenciais nos quais os agentes químicos poderiam penetrar mais facilmente no PET. Entretanto, como os filmes cortados foram completamente imersos nos agentes químicos, admitiu-se que a entrada dos agentes químicos foi favorecida pela região lateral cortada. Além disso, como as amostras de filmes fornecidas para este ensaio preliminar haviam acabado, decidiu-se avaliar garrafas comerciais de PET utilizando acessórios que serão discutidos a seguir.

4.1.2 Espectros NIR das Imagens do PET (grau garrafa)

A Figura 20 ilustra os espectros médios brutos da imagem do PET antes do ataque químico. As regiões espectrais ruidosas e sem informação espectral foram removidas, e a faixa espectral de 1551 a 2518 nm foi utilizada para análise dos dados. Como pode ser observado, o primeiro sobretom do estiramento do grupo aromático C-H está presente em torno de 1662 nm (I) e é sobreposto com o primeiro sobretom do estiramento do grupo metileno. A banda (II) pode ser atribuída ao estiramento de O-H em torno de 1908 nm. As bandas (III) e (IV) estão relacionadas com o segundo sobretom do estiramento $C = O$ e o terceiro sobretom do estiramento C-O respectivamente. As bandas V e VI podem ser atribuídas a bandas de combinação do aromático e do grupo metileno, respectivamente. Finalmente, a sobreposição

envolvendo grupos metileno, C-H aromático e COO é atribuída às faixas (VII) e (VIII). (MILLER e EICHINGER, 1990; WORKMAN JR. e WEYER, 2012).

Figura 20 – Espectros médios brutos do PET (grau garrafa) na região do NIR. **Fonte:** Da autora.



4.1.3 Pré-processamento dos Dados e Análise das Imagens do PET (grau garrafa)

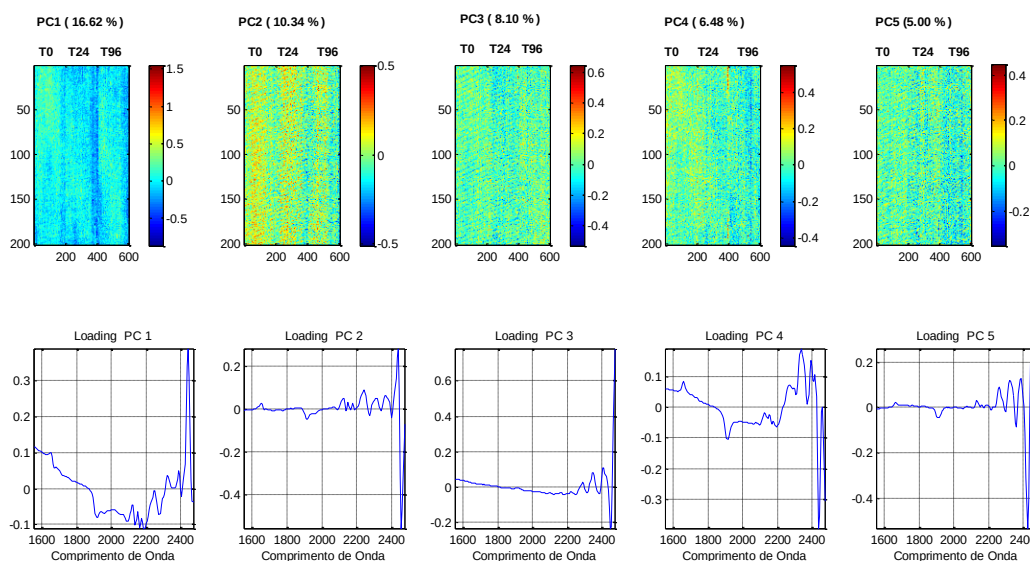
Das diferentes técnicas de pré-processamento testadas (SNV, MSC e 1ª Derivada), o pré-processamento SNV com suavização Savitzky-Golay, polinômio de 2ª ordem e janelas de 5 pontos evidenciaram uma melhor visualização das amostras de PET antes e após ataque químico.

As imagens foram organizadas em diferentes tempos de exposição do PET aos agentes químicos para saber o quanto variavam os *pixels* em cada tempo de exposição em relação ao PET no tempo zero. Além disso, diferentes faixas espectrais foram estudadas (Faixa 1: 1551 e 2474 nm; Faixa 2 – 1551 a 2400 nm e Faixa 3 – 1801 a 2251 nm). Para melhor compreensão a PCA das imagens dos PET estão separadas por subtítulos para os diferentes agentes químicos.

Hidróxido de Sódio

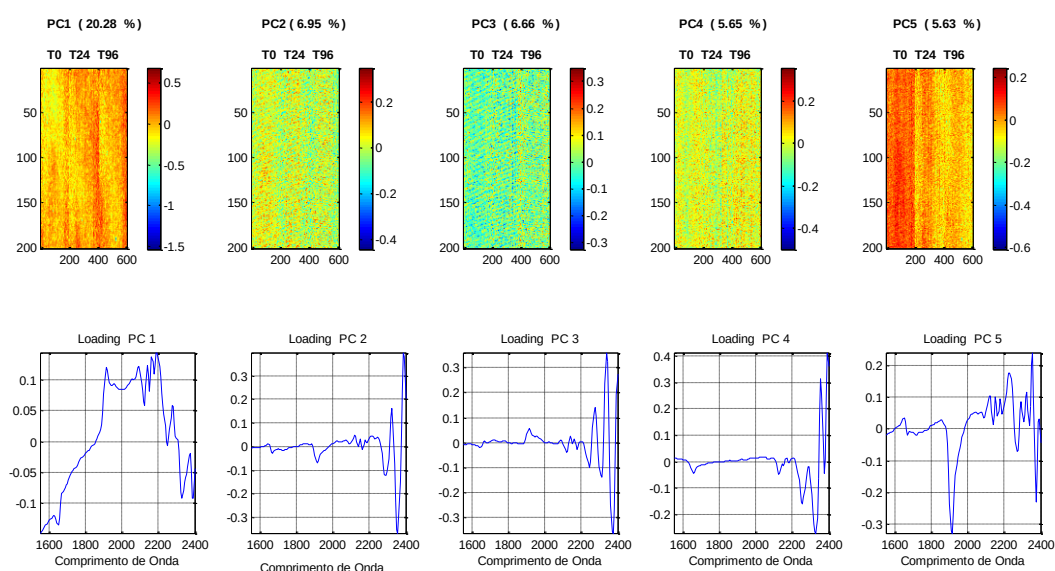
Inicialmente, foram estudados os PET expostos a solução de NaOH. Na Figura 21 estão apresentadas as imagens dos escores das cinco primeiras PCs do PET antes (T0) e após o ataque químico nos tempos (T24 e T96) com a solução de hidróxido de sódio na primeira faixa espectral.

Figura 21 – Imagens dos escores e *loadings* das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de hidróxido de sódio (Faixa 1). **Fonte:** Da autora.



Como pode ser observado nos escores das imagens das cinco primeiras componentes não houve um padrão claro em relação ao tempo de exposição, nem mostraram caminhos preferenciais. Logo, uma nova PCA (Figura 22) foi realizada com a segunda faixa espectral.

Figura 22 – Imagens dos escores e *loadings* das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de hidróxido de sódio (Faixa 2). **Fonte:** Da autora.



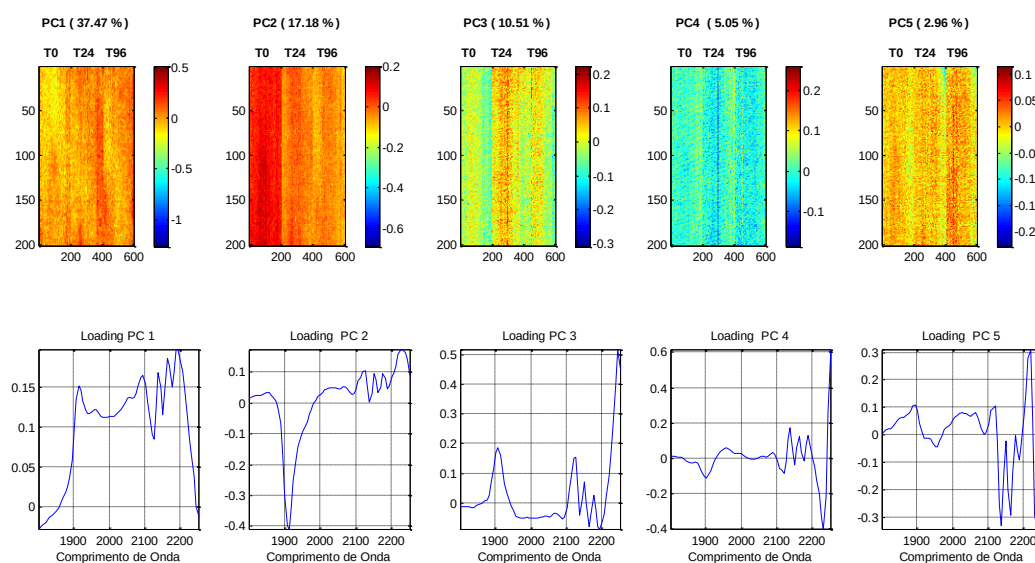
A PC1, apesar de explicar 20 % da variabilidade dos dados, mostra uma pequena interferência nos escores que pode ser associada ao efeito de espalhamento/iluminação durante a medida. Da PC2 até a PC4 mostram variações espectrais na banda em torno de 2440 nm de

CH aromático presente no PET. Não são observados padrões em relação ao tempo de exposição nessas quatro primeiras PCs.

Já no escore da imagem da PC5 foi possível observar informações associada ao tempo de exposição depois de 24h e 96h (*pixels* amarelos). Através dos *loadings*, é observada forte influência da região das combinações de ($-C - O + OH$), banda em torno 1900 nm. Não foram observados caminhos preferencias, mas um aumento nos valores de absorbância em 1900 nm com o tempo de exposição que pode ser atribuído à formação do etileno glicol, que é um dos produtos da hidrólise básica do PET, como já foi discutido na seção 1.1.1.

Uma nova faixa espectral, Faixa 3, foi selecionada sem a banda em torno de 2440 nm devido a influência desta na PCA das imagens na faixa anterior. A PCA com esta faixa está apresentada na Figura 23.

Figura 23 – Imagens dos escores e *loadings* das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de hidróxido de sódio (Faixa 3). **Fonte:** Da autora.

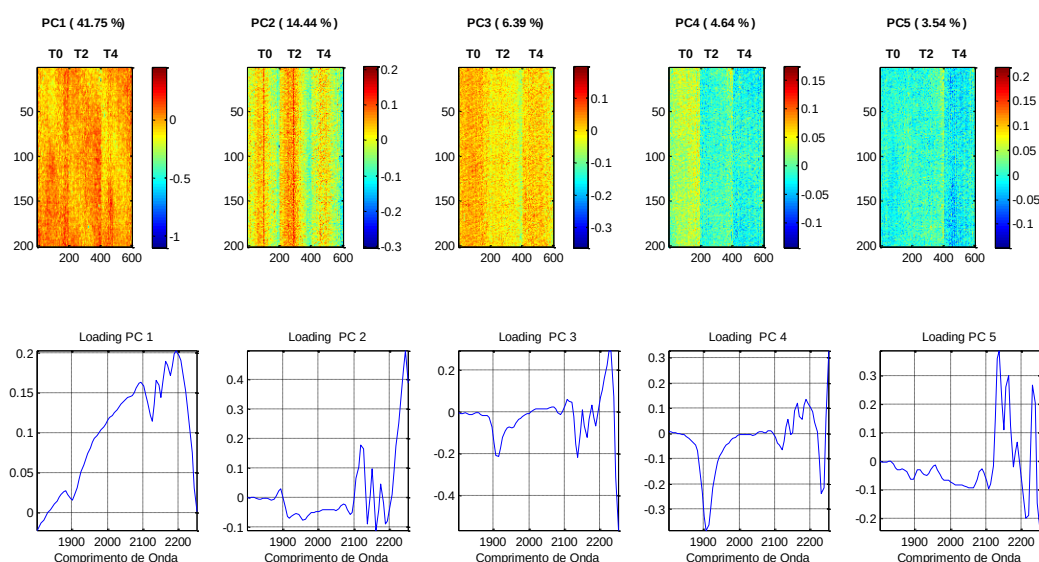


A variabilidade da banda em torno de 1900 nm agora é observada na PC2.

Várias combinações de tempo de exposição do PET à solução de NaOH foram testadas. Os tempos de exposição: T0, T72, T96 e T0, T48, T96 apresentaram resultados similares aos que foram discutidos anteriormente. Estes resultados se encontram no Apêndice A e B, respectivamente. Já nos tempos iniciais (T0, T2, T4) não apresentaram nenhuma influência na região das combinações ($-C - O + OH$) na segunda faixa espectral, como foi observado nos testes anteriores. Somente na terceira faixa espectral, na PC4 (Figura 24), foi observada a

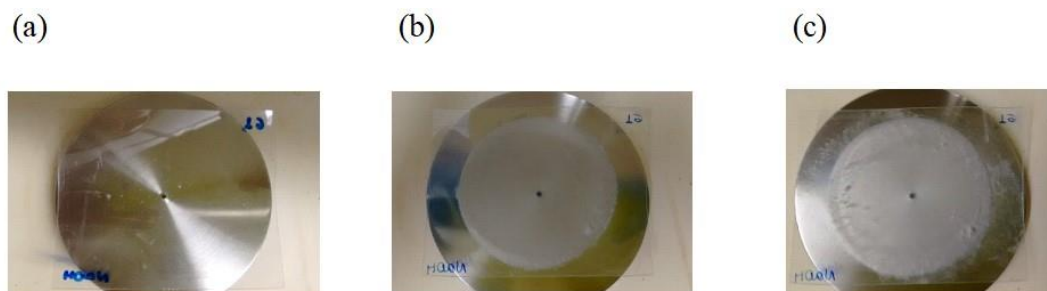
influência dessa região espectral. Isto se deve ao pouco tempo de exposição do PET à solução de NaOH.

Figura 24 – Imagens dos escores e loadings das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com solução de hidróxido de sódio nos tempos de exposição T0, T2 e T4 (Faixa 3). **Fonte:** Da autora.



Durante a exposição das amostras de PET a solução de NaOH também foram avaliados o aspecto visual destas amostras ao longo do tempo de exposição (Figura 25), no entanto, com tempos mais longos se comparado aos tempos utilizados nas imagens supracitadas .

Figura 25 – Amostras de PET durante o tempo de exposição ao NaOH **a)** Tempo zero, **b)** 30 dias e **c)** 60 dias. **Fonte:** Da autora.



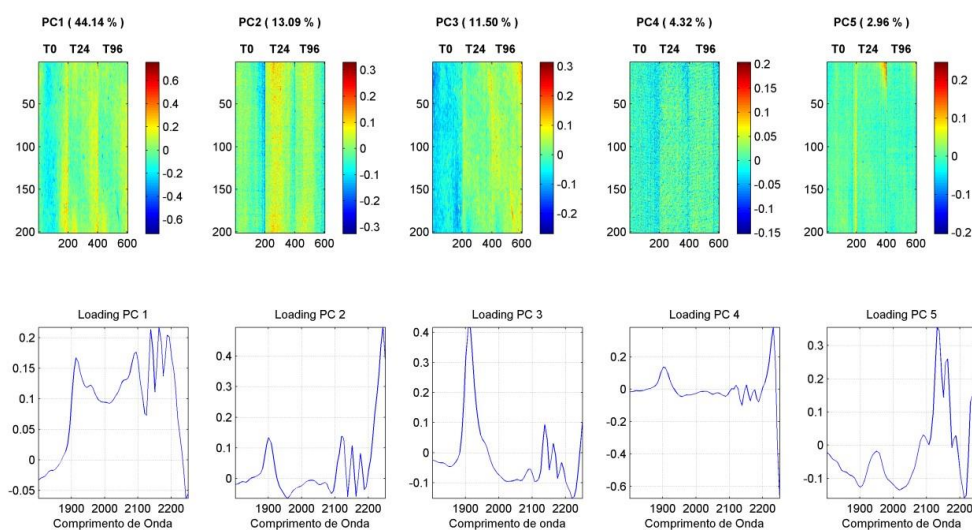
Nas primeiras horas de exposição não há uma modificação visual no PET. A partir dos 30 dias de exposição, observa-se certa coloração esbranquiçada como é mostrado na Figura 25b, que se intensifica após 60 dias. Esse fenômeno foi associado ao processo de hidrólise superficial do PET. A hidrólise consiste na despolimerização do PET que obtêm como produtos finais o ácido tereftálico (AT) e o etileno glicol (EG), como já foi discutido na seção 1.1.1. No

caso em estudo não foi obtido o AT, pois a reação não foi neutralizada com ácido sulfúrico, permanecendo como produto da reação o sal tereftalato de sódio. A reação de despolimerização do PET foi confirmada pelos dados espectrais após análise quimiométrica. As demais amostras de PET expostas a estes tempos utilizando os agentes químicos: ácido ascórbico, ácido fosfórico, bicarbonato de sódio, ácido cítrico e etanol, não apresentaram mudanças superficiais pelo aspecto visual.

Ácido Ascórbico

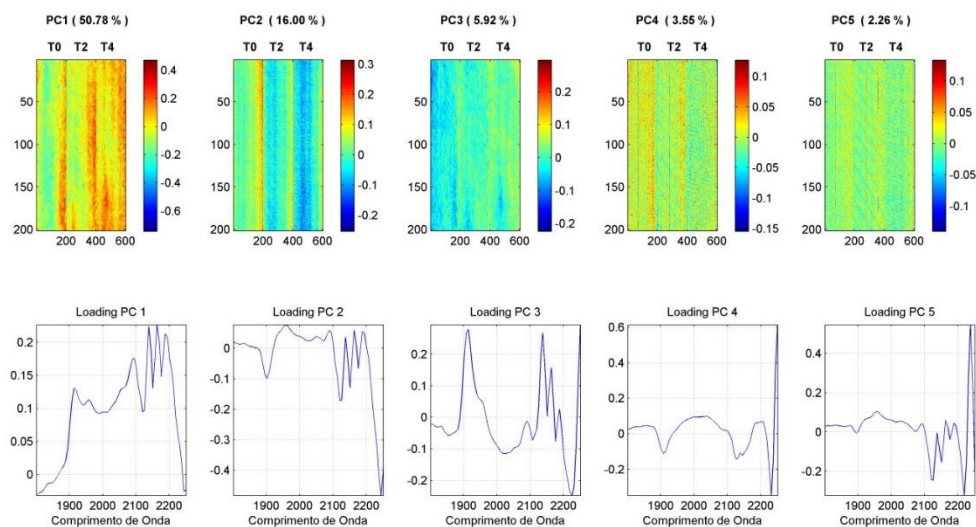
Dando continuidade à discussão dos resultados, as amostras de PET com solução de ácido ascórbico nos tempos (T0, T24 e T96) não apresentaram comportamento claro relacionado ao tempo de exposição empregando nas faixas 1 e 2, logo, uma PCA foi realizada na faixa espectral 3, como apresentada na Figura 26.

Figura 26 – Imagens dos escores e *loadings* das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de ácido ascórbico (Faixa 3). **Fonte:** Da autora.



O padrão mais evidente relacionado com o tempo de exposição é observado nos *loadings* da PC3, atribuído à região das combinações de ($-C - O + OH$). Na PCA dos tempos T0, T2, T4 também só foram observadas variações significativas na banda em torno de 1900 nm, quando estudada a Faixa espectral 3 como pode ser visto na Figura 27.

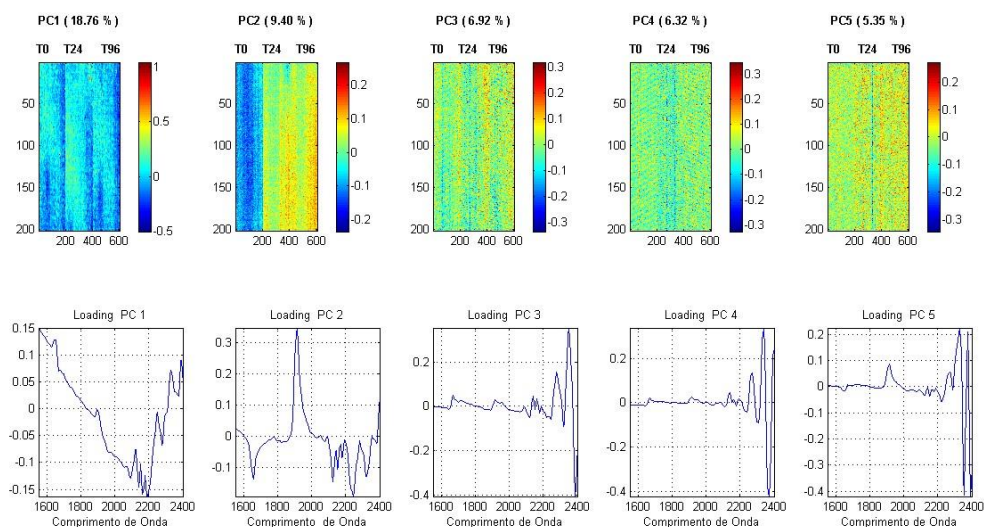
Figura 27 – Imagens dos escores e *loadings* das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de ácido ascórbico nos tempos de exposição T0, T2 e T4 (Faixa 3). **Fonte:** Da autora.



Ácido Fosfórico

As imagens das amostras de PET antes e após ataque químico com ácido fosfórico foram avaliadas utilizando a PCA a partir da faixa espectral 2, pois na faixa 1 não foram observados um comportamento claro durante o tempo de exposição. Na Figura 28 estão apresentados os escores da PCA.

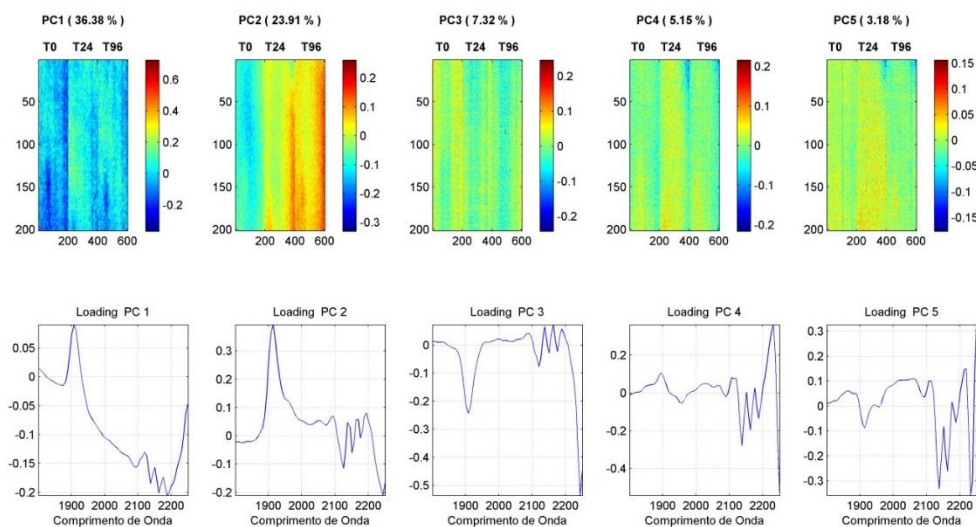
Figura 28 – Imagens dos escores e *loadings* das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de ácido fosfórico (Faixa 2). **Fonte:** Da autora.



A PC2 mostra a separação do PET com e sem ataque químico. Na interpretação dos *loadings* novamente observa-se a banda em torno de 1900 nm. Como já foi discutido na seção

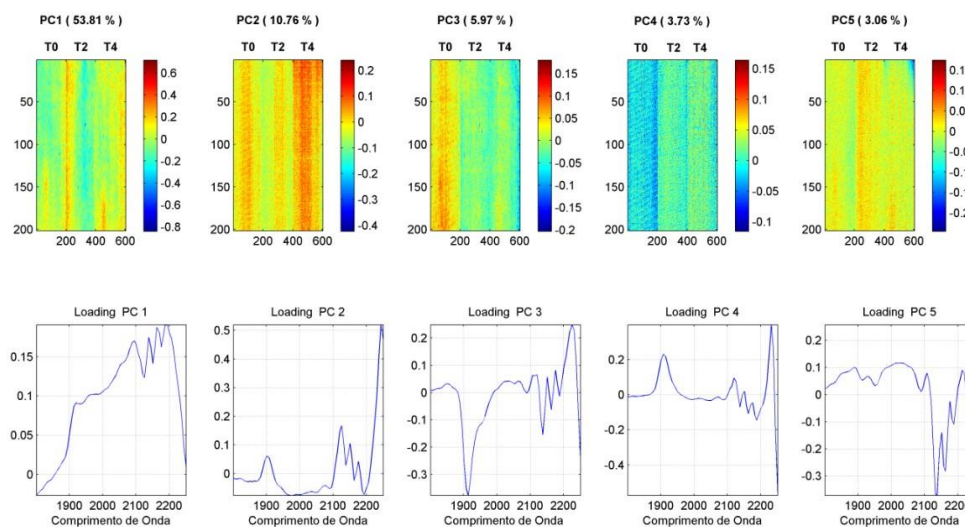
4.1.2, um dos produtos do mecanismo da hidrólise ácida do PET é o etileno glicol, que apresenta a região das combinações ($-C-O+OH$) no seu espectro. Na terceira faixa espectral também foi observado nos escores da PC2 a influência da banda de 1900 nm, como está apresentado na Figura 29.

Figura 29 – Imagens dos escores e *loadings* das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de ácido fosfórico (Faixa 3). **Fonte:** Da autora.



Após a avaliação das PCA nos tempos T0, T2 e T4 em todas as faixas espectrais pôde-se observar uma influência da banda de 1900 nm apenas na terceira faixa espectral como está apresentada na Figura 30.

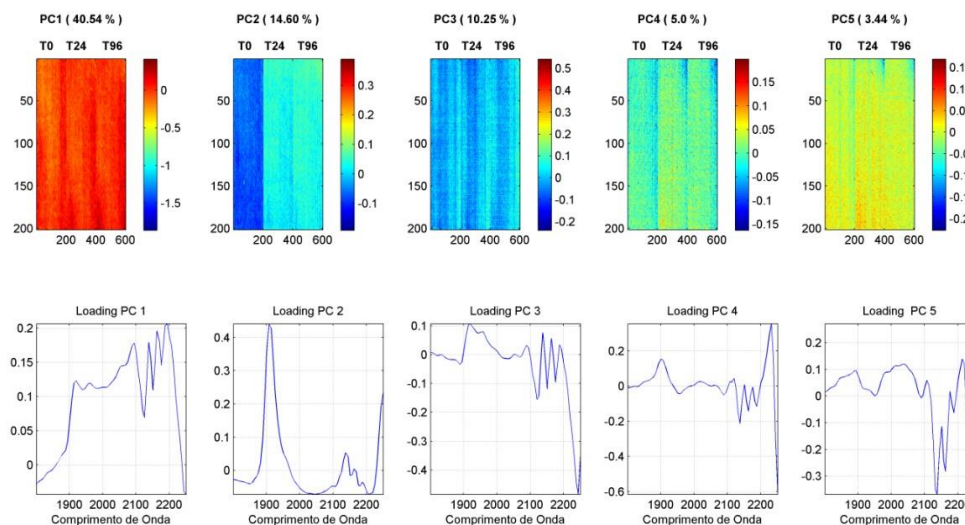
Figura 30 – Imagens dos escores e *loadings* das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de ácido fosfórico nos tempos de exposição T0, T2 e T4 (Faixa 3). **Fonte:** Da autora.



Bicarbonato de Sódio

Na Figura 31 estão apresentados os escores da PCA das imagens do PET que sofreram ataque químico com bicarbonato de sódio na faixa 3. As PCAs realizadas nas faixas 1 e 2 não apresentaram comportamento claro relacionado ao tempo de exposição.

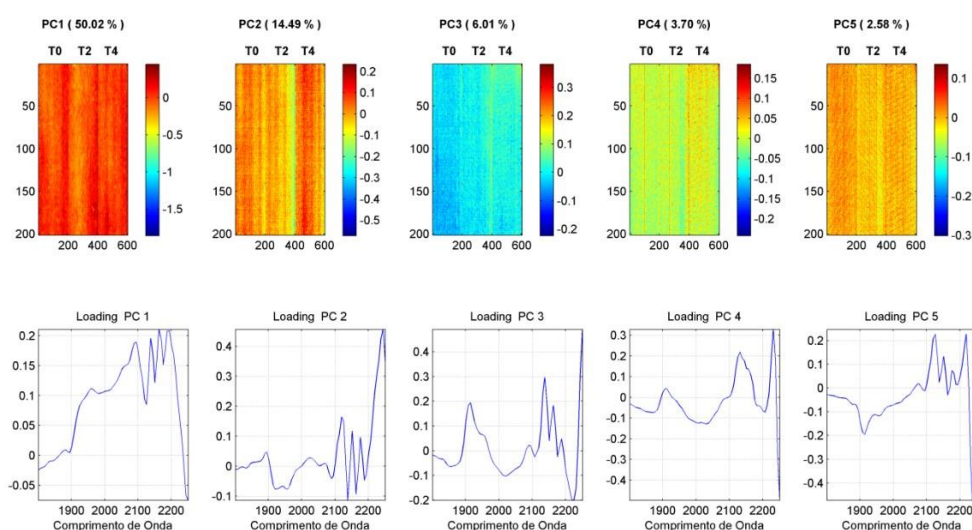
Figura 31 – Imagens dos escores e *loadings* das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de bicarbonato de sódio (Faixa 3). **Fonte:** Da autora.



Na PC2, os *pixels* apresentam uma maior variabilidade na região das combinações ($-C - O + OH$), diferenciando o PET sem ataque químico do PET com ataque com 24 e 96 horas de exposição.

A Figura 32 apresenta as primeiras horas de exposição do PET ao bicarbonato de sódio na Faixa 3. Até as 4 primeiras horas de exposição não foi observada a influência da banda de combinações ($-C - O + OH$) no PET.

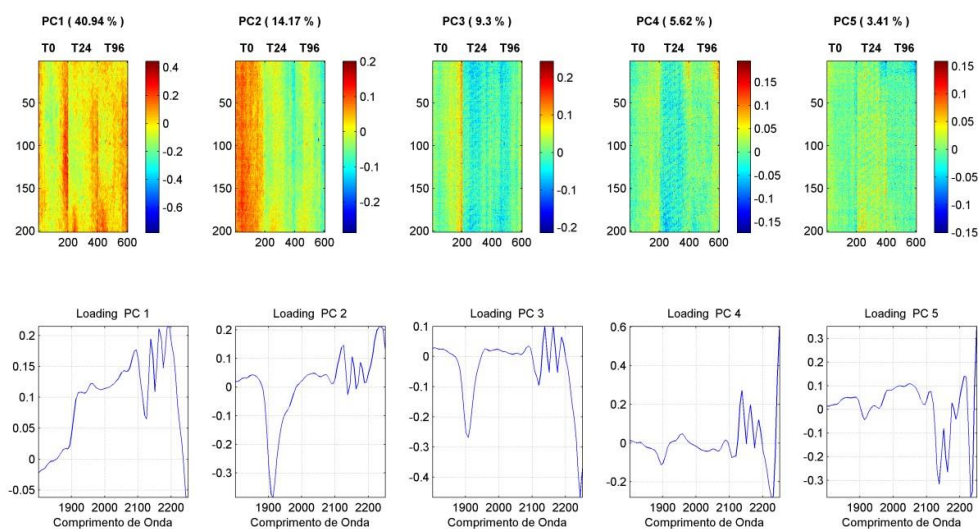
Figura 32 – Imagens dos escores e *loadings* das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de bicarbonato de sódio nos tempos de exposição T0, T2 e T4 (Faixa 3). **Fonte:** Da autora.



Ácido Cítrico

As amostras de PET com solução de ácido cítrico nos tempos (T0, T24 e T96) não apresentaram comportamento claro relacionado ao tempo de exposição empregando nas faixas 1 e 2, logo, uma PCA foi realizada na faixa espectral 3, como apresentada na Figura 33.

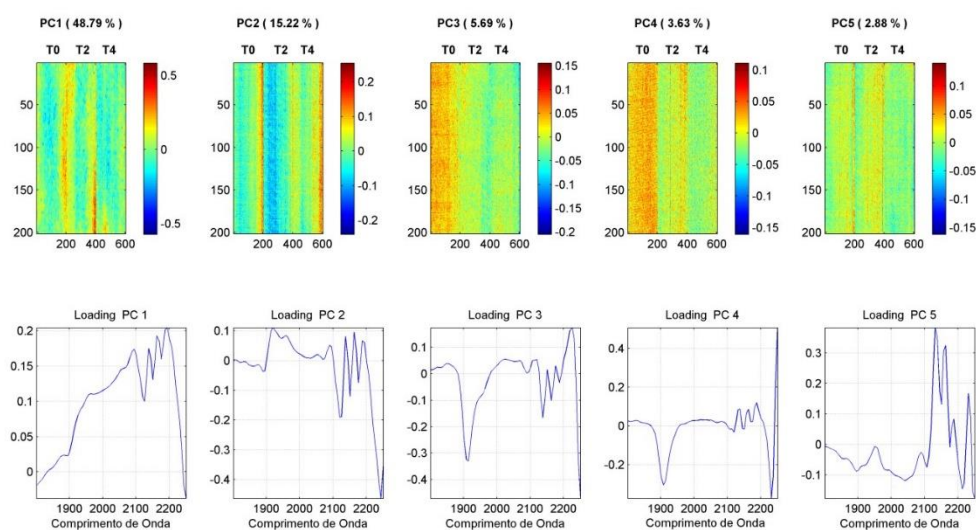
Figura 33 – Imagens dos escores e *loadings* das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com ácido cítrico (Faixa 3). **Fonte:** Da autora.



Na PC2 fica novamente evidente a banda de 1900 nm que diferencia o PET sem e com ataque químico.

Nos primeiros tempos de exposição do PET ao ácido cítrico, na Faixa 3, já se pode ver a influência da banda de 1900 nm na PC3 e PC4, como mostrado na Figura 34.

Figura 34 – Imagens dos escores e *loadings* das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com a solução de ácido cítrico nos tempos de exposição T0, T2 e T4 (Faixa 3). **Fonte:** Da autora.

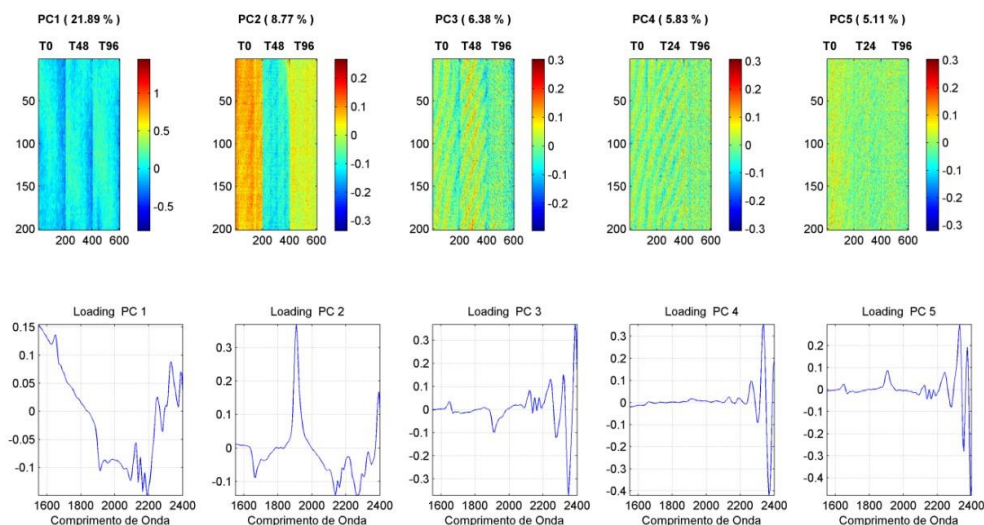


Como os resultados foram bastante similares entre os intervalos de tempo estabelecidos com os agentes: ácido ascórbico, ácido fosfórico, bicarbonato de sódio e ácido cítrico, somente as PCA na faixa espectral 2 com os tempos T0, T72, T96 e T0, T48, T96, foram inseridas nos Apêndices C a K com intuito de tornar o trabalho mais objetivo.

Etanol

A PCA das amostras de PET exposto ao etanol na faixa 1 não apresentaram diferenças significativas, logo uma nova PCA foi realizada utilizando a faixa 2 (Figura 35).

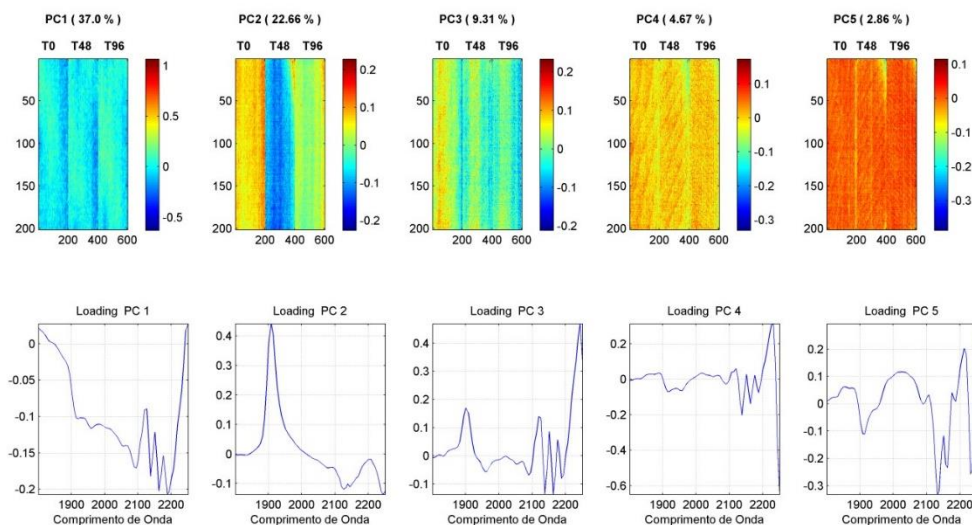
Figura 35 – Imagens dos escores e *loadings* das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com etanol (Faixa 2). **Fonte:** Da autora.



Na PC2 os maiores *loadings* estão associados à banda de 1900 nm. Como tínhamos observado nas PCs das amostras dos PETs atacadas com outros agentes químicos, a informação da banda em 1900nm estava associada a banda de combinações ($-\text{C}-\text{O}+\text{OH}$). Analisando a PC2, os pixels em vermelho estão associados a esta banda, no entanto a informação está contribuindo mais no PET sem ataque químico e um pouco no PET com 96 horas de exposição, isto fica mais evidente observando os escores da PC2. As PC3, PC4 e PC5 há uma variação nas bandas de 2254, 2332 e 2443 nm que são regiões características do PET e não estão relacionadas à exposição do PET aos agentes químicos..

Na faixa espectral 3 foi realizada uma nova PCA, como está apresentada na Figura 36.

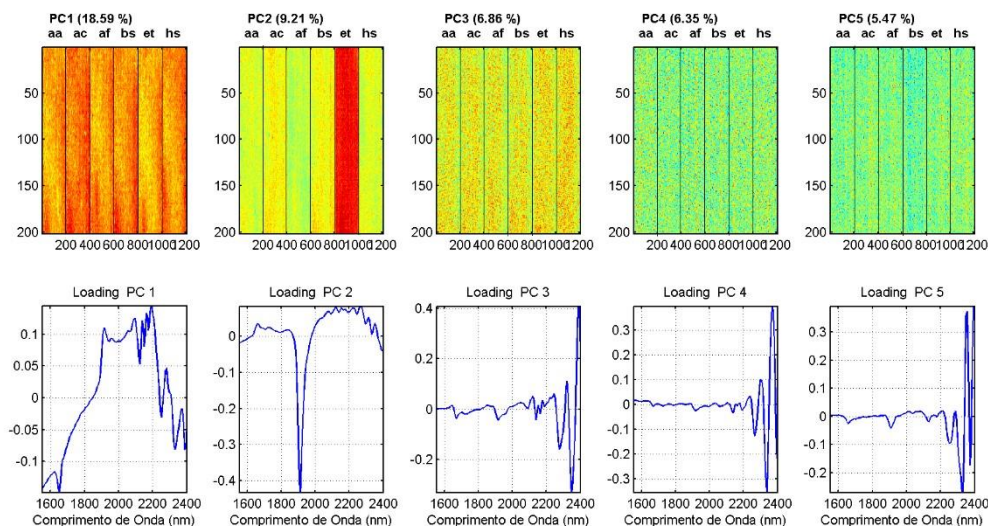
Figura 36— Imagens dos escores e *loadings* das cinco primeiras PCs da PCA aplicada às imagens do PET antes e após ataque químico com etanol na Faixa 3. **Fonte:** Da autora.



A PC2 mais uma vez traz informações da banda de 1900 nm com escores positivos e associados ao PET sem ataque químico. Isto porque nestas condições não foi observada despolimerização parcial utilizando este agente químico.

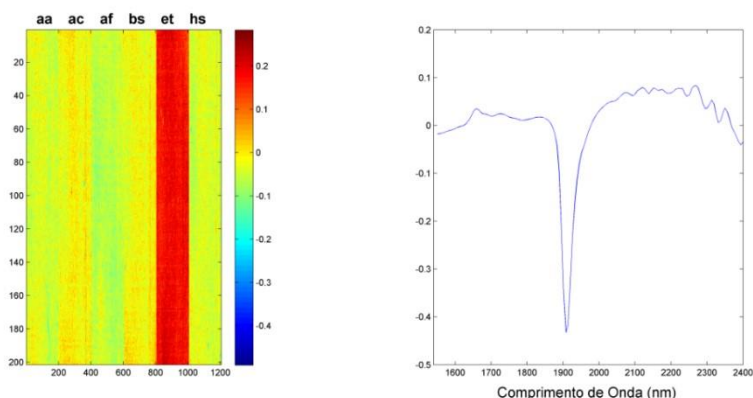
Com isso, para avaliar o comportamento da amostra exposta ao etanol em relação às outras amostras com diferentes agentes químicos (ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido fosfórico, bicarbonato de sódio e hidróxido de sódio) foi realizada uma PCA com tempo de exposição de 96 h, conforme ilustrado na Figura 37.

Figura 37 – Escores e *loadings* das imagens da PCA das amostras de PET expostas aos agentes químicos (ordem da ilustração: ácido ascórbico - aa, ácido cítrico - ac, ácido fosfórico - af, bicarbonato de sódio - bs, etanol – et, e hidróxido de sódio - hs) no tempo 96 h. **Fonte:** Da autora.



Os escores das imagens na PC2 mostram claramente que a exposição da amostra de PET ao etanol difere das outras. Para facilitar o entendimento da relação dos *pixels* nos escores e os *loadings* das imagens, a Figura 38, apresenta os mapas de cores somente da PC2.

Figura 38 – Escores e *loadings* das imagens na segunda PC da PCA aplicada às imagens de PET expostas aos agentes químicos (ordem da ilustração: ácido ascórbico - aa, ácido cítrico - ac, ácido fosfórico - af, bicarbonato de sódio - bs, etanol – et, e hidróxido de sódio - hs) no tempo 96 h. **Fonte:** Da autora.

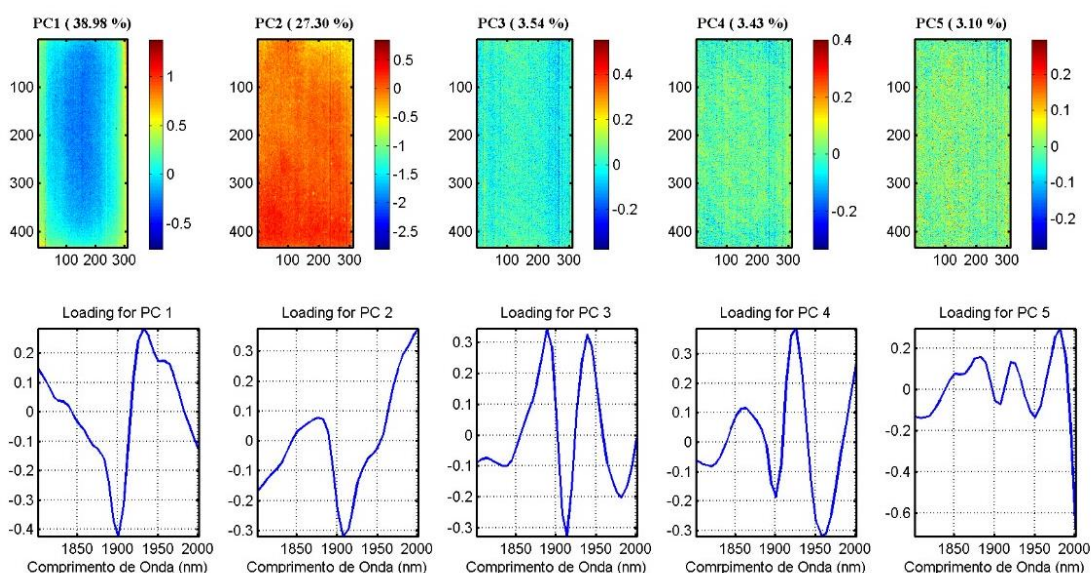


É possível observar nos escores que os *pixels* em amarelo e verde estão associados aos agentes químicos: ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido fosfórico, bicarbonato de sódio e hidróxido de sódio, e não ao etanol. Estes escores possuem valores negativos e estão associados à banda de 1900 nm nos *loadings*, indicando que não há evidência de ataque químico quando o etanol foi utilizado. Quando realizada uma PCA excluindo a amostra exposta ao etanol não

foram observadas diferenças entre as amostras nos escores e loadings, mostrando que o ataque químico no PET foi semelhante nestas condições.

Após uma análise visual das amostras de PET expostas ao NaOH por 96h não foi possível identificar as áreas expostas ao agente químico. Logo, decidiu-se realizar uma PCA na amostra completa sem cortes (75 x 55 mm) como mostrada na Figura 39. Com esta análise foi possível visualizar claramente a região ao qual sofreu ataque químico nos escores da PCA através dos *pixels* em azul mais escuros (área central na PC1). O mesmo foi observado nas amostras após exposição ao agente químico por períodos de 24h e 48h.

Figura 39 – Escores e loadings das imagens da PCA das amostras de PET (75 x 55 mm) expostas ao NaOH por 96 h. **Fonte:** Da autora.

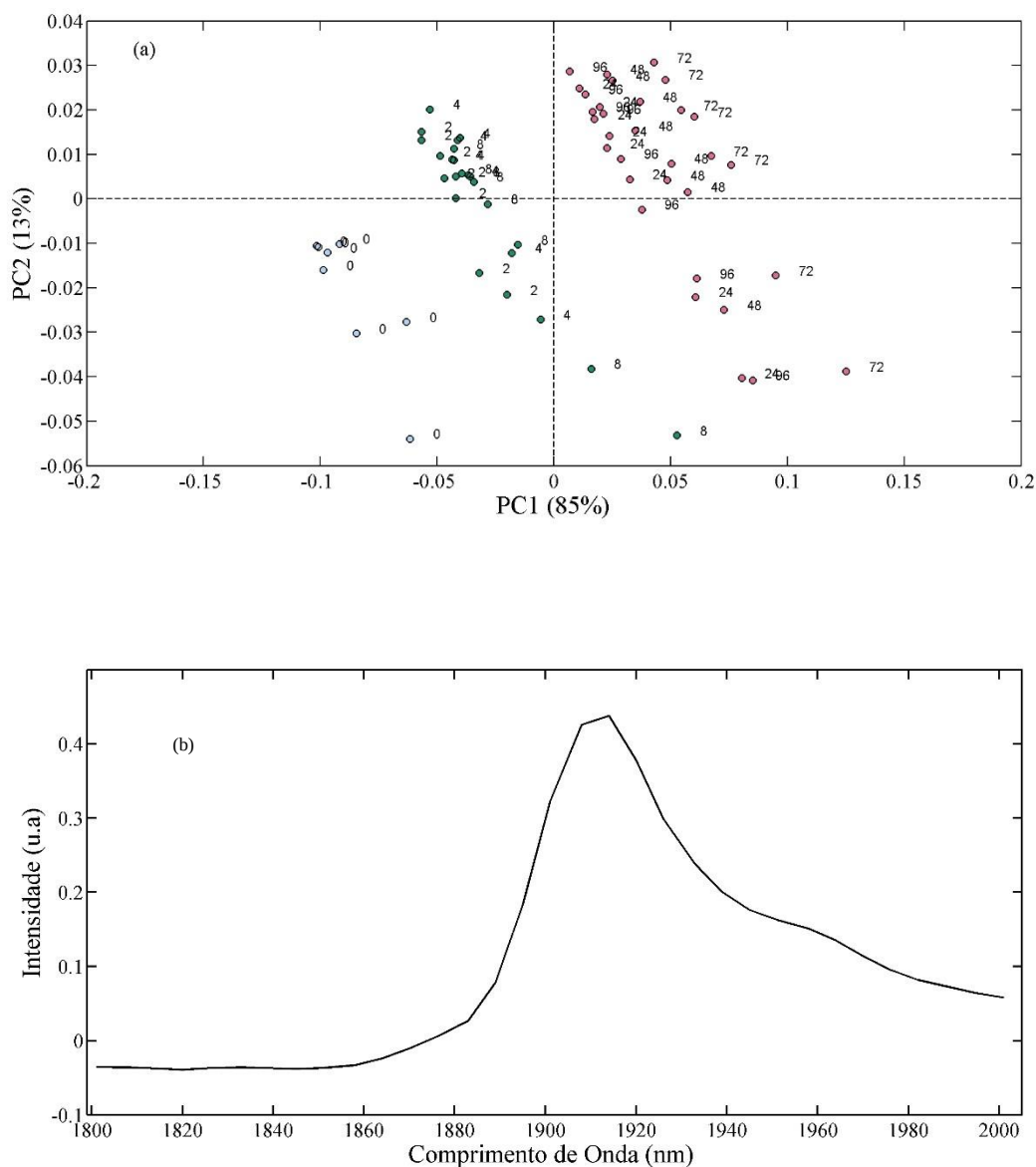


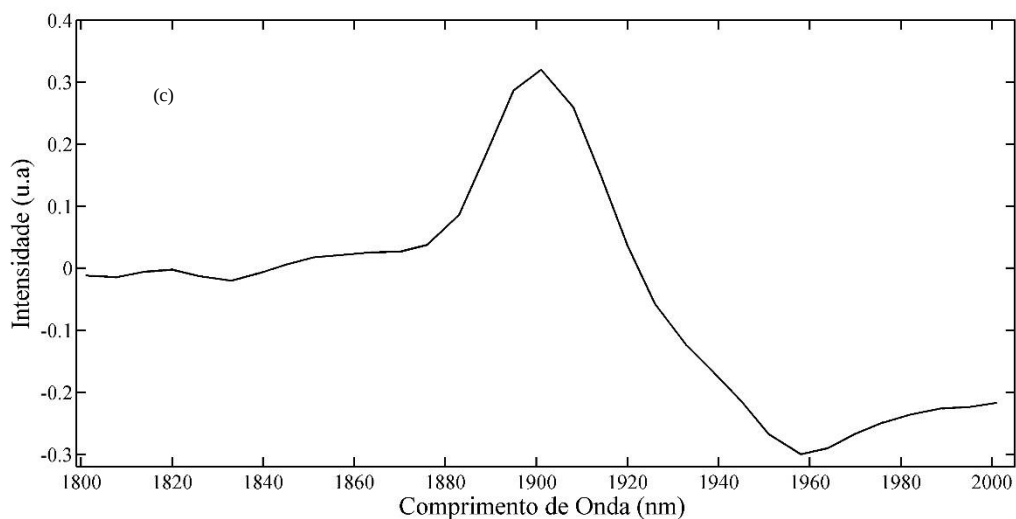
Já que nos escores das imagens não mostram caminhos preferenciais para o ataque químico, com intuito de avaliar a evolução do ataque ao longo do tempo, foi realizada uma análise de componentes principais utilizando o espectro médio de oito *pixels* da imagem (selecionados da área que foi exposta ao agente químico) coletados aleatoriamente de cada amostra. Para isso, cada matriz de dados (200 x 200 x 137) foi desdobrada, obtendo mais de 40 mil pontos por amostra. Então os pontos (*pixels*) foram divididos em 8 partes e, posteriormente, foram obtidas oito médias para cada amostra.

Com objetivo de selecionar somente a informação química da despolimerização foi utilizada nesta nova PCA a faixa espectral compreendida em 1800 a 2000 nm. A Figura 36 mostram os escores e *loadings* da PCA para o ataque com solução de NaOH. O total de variância explicada por PC1 e PC2 foi de 98%. O gráfico dos escores da PCA mostrou uma

tendência de separação das amostras ao longo do tempo. As amostras identificadas como tempo “0” (azul claro) não foram expostas aos agentes químicos e estão localizadas na parte mais negativa da PC1 e PC2. Também foi observado outro conjunto (verde) contendo amostras expostas a 2h, 4h e 8h. Um agrupamento de amostras expostas aos agentes químicos por períodos mais longos (de 24 a 96 h) pode ser observado em vermelho. Nos *loadings* da PC1 (40 b) e PC2 (40 c) a banda em torno de 1900 nm (com valores positivos) contribuiu significativamente para a diferenciação das amostras (Figura 40 b). As amostras expostas a períodos de tempo mais longos apresentaram maiores valores de absorbância, como observado nos *loadings*.

Figura 40– PCA dos espectros do PET com ataque químico com NaOH durante o tempo de exposição. (a) Escores da PC1 versus PC2, (b) *loadings* da PC1 e (c) *loadings* da PC2. Legenda da letra (a): ● Zero (0), ● 2h, 4h e 8h e ● 24 a 96 h. **Fonte:** Da autora.





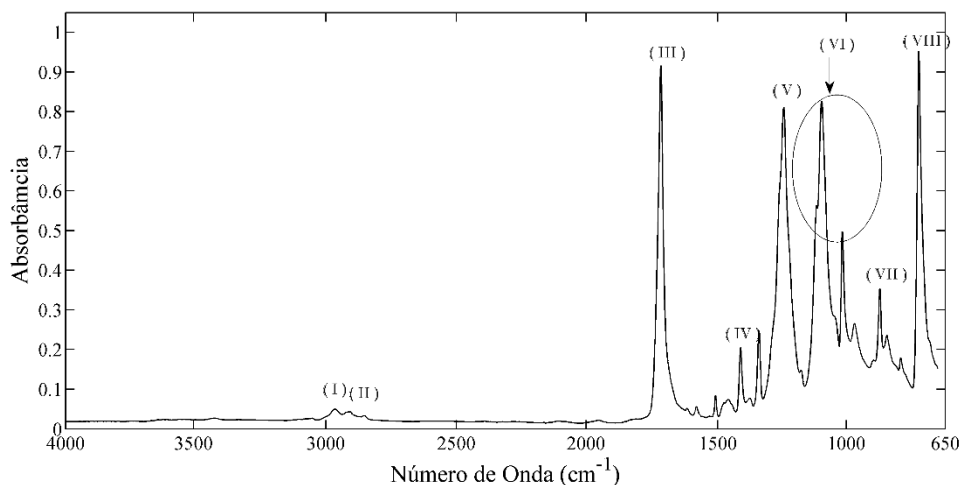
Assim, as análises realizadas nas imagens do PET mostraram que não foram evidenciados caminhos preferenciais para os agentes químicos, sendo as suas superfícies atacadas uniformemente. Informações sobre as variações espectrais, como na região das combinações ($-C-O+OH$) foram importantes para identificar a despolimerização (parcial) do PET, que se intensifica com o tempo de exposição (exceto para o etanol). É importante ressaltar que a radiação NIR pode penetrar até cerca de 800 μm nas amostras de PET (HAANSTRA *et al.*, 1998). Como neste trabalho a espessura das amostras foi de 270 μm , os espectros obtidos apresentaram informações da composição não apenas da superfície, mas também da região interna da amostra, devido a profundidade de penetração da radiação. Um experimento simples foi realizado para confirmar esta informação. Um filme de polipropileno (PP) foi colocado abaixo da amostra de PET e uma imagem NIR foi adquirida na parte superior onde se encontrava o PET. O espectro médio resultante apresentou bandas características de PP, comprovando que a radiação penetrou na amostra de PET, como observado no Apêndice L.

4.1.4 Espectros no Infravermelho Médio do PET (grau garrafa) e Análise por PCA

Os espectros na região do infravermelho médio usando o ATR foram obtidos para avaliar os fenômenos que acontecem na superfície do PET, uma vez que a radiação penetra apenas cerca de 2 μm na amostra. Neste experimento analisaram-se as amostras de PET com ataque químico com NaOH.

A Figura 41 mostra o espectro médio bruto na região MID para o PET antes da exposição à solução de NaOH.

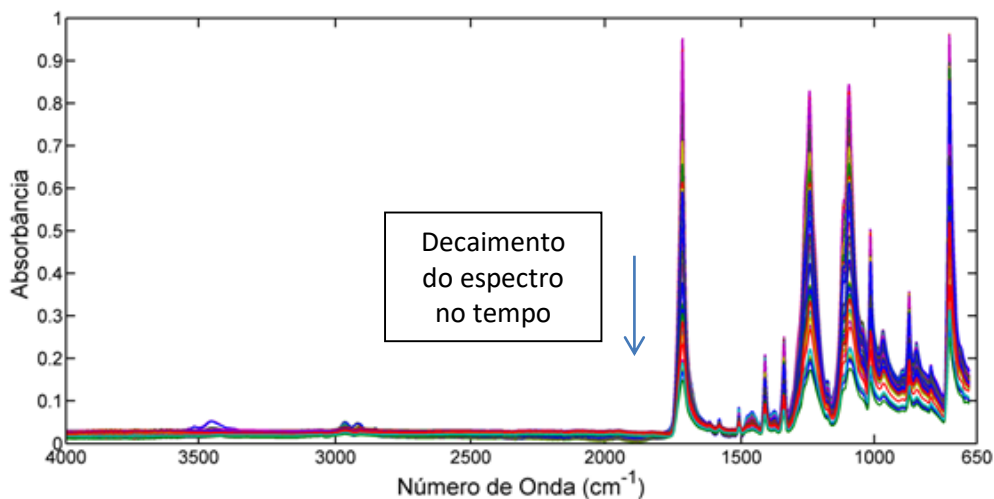
Figura 41 – Espectro médio bruto do PET na região MID antes do ataque químico com a solução de NaOH. **Fonte:** Da autora.



A Figura 41 mostra as seguintes bandas de absorção: a banda em 2970 cm^{-1} (I) é atribuída ao estiramento C-H de aromático; a banda em 2910 cm^{-1} (II) é associada ao estiramento C-H alifático; o estiramento C=O está presente em 1714 cm^{-1} (III); a banda (IV) pode ser atribuída ao estiramento do “esqueleto” do aromático; em 1240 cm^{-1} (V) é observado o estiramento da vibração de C (=O) – O, característico do grupo éster; as bandas em 1096 cm^{-1} e 1018 cm^{-1} (VI) são indicativas de um padrão de substituição aromática; em 870 cm^{-1} (VII) é observado a banda de deformação C-H de dois hidrogênios acoplados adjacentes em um anel aromático e 722 cm^{-1} (VIII) a banda é associada com a deformação fora do plano de duas carbonilas substituintes no anel aromático (HOLLAND e HAY, 2002; GOLSHAEI e GÜVEN, 2017).

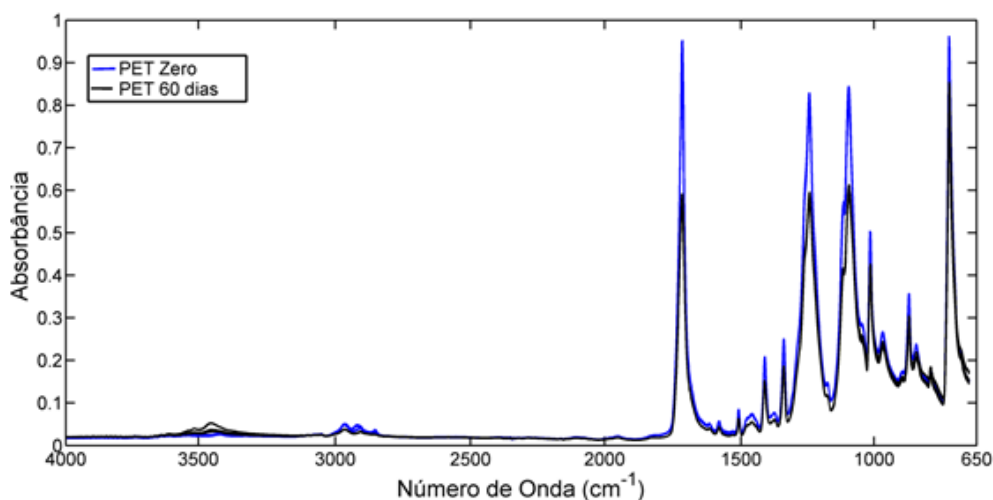
As amostras de PET foram expostas ao NaOH durante o tempo de exposição, como descrito na seção 3.1.2. Para cada amostra foram tomadas oito medidas espectrais.

Figura 42– Espectros na região MID do PET para diferentes tempos de exposição à solução de hidróxido de sódio. **Fonte:** Da autora.



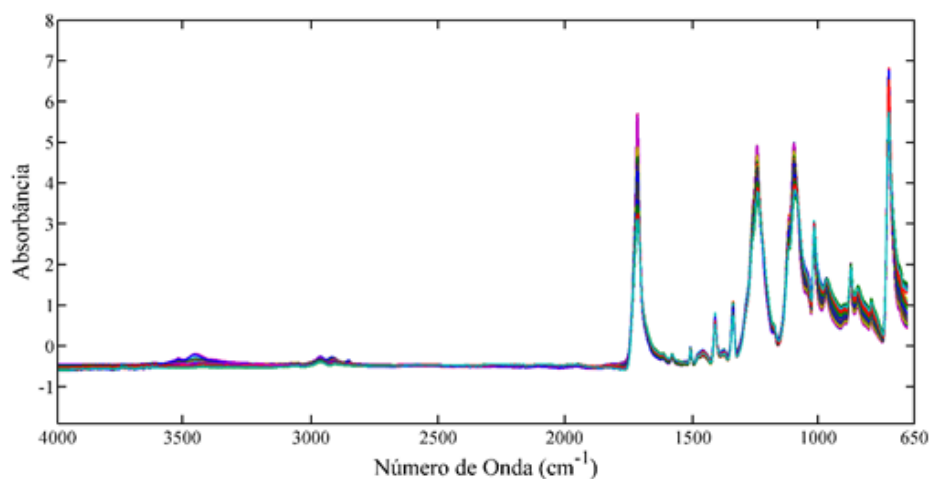
Como se pode observar na Figura 42, em geral há uma diminuição da intensidade dessas bandas quando se aumenta o tempo de exposição ao agente químico. Analisando os espectros no tempo observou-se que até 24 horas de exposição do PET ao NaOH as intensidades das bandas não seguiram um padrão de decaimento de absorbância. Só a partir de 48h de exposição estas intensidades apresentaram uma tendência ao decaimento. Para ilustrar este efeito a Figura 43 nos mostra a diferença de absorbância em relação aos espectros adquiridos sem e com exposição ao agente químico por 60 dias.

Figura 43 – Espectros na região MID do PET antes e após exposição à solução de hidróxido de sódio. Tempo zero e 60 dias. **Fonte:** Da autora.



Após análise dos espectros brutos, os dados foram pré-processados com SNV e estão apresentados na Figura 44.

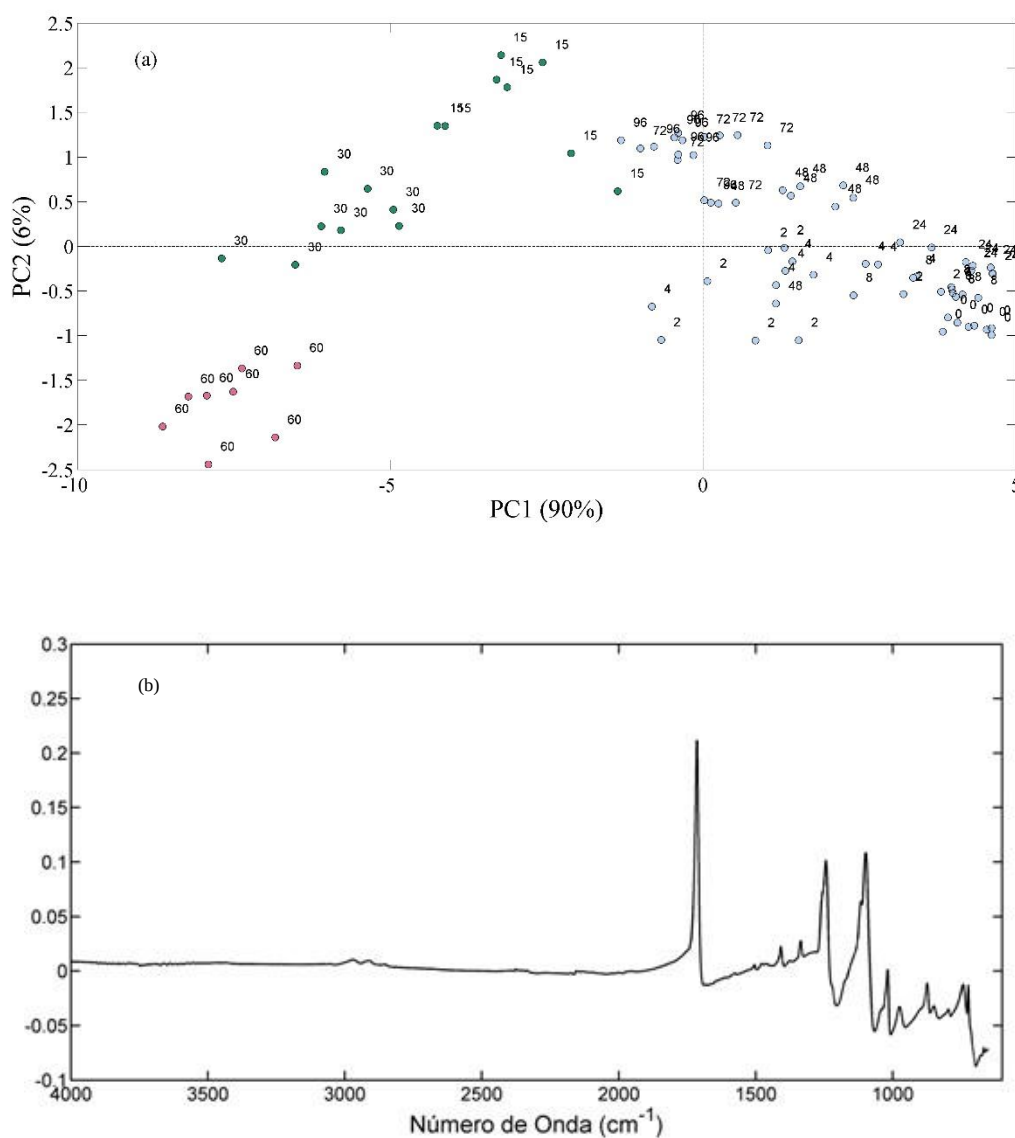
Figura 44 – Espectros na região MID do PET para os diferentes tempos de exposição à solução de hidróxido de sódio pré-processados com SNV. **Fonte:** Da autora.

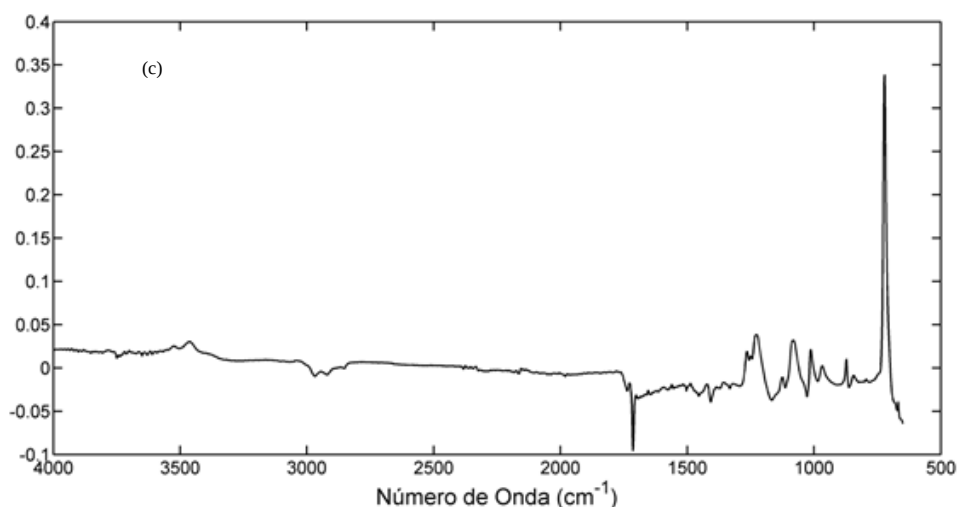


Mesmo após pré-processamento dos dados, os espectros apresentaram uma diferença de absorção nas amostras antes e após o ataque químico. As bandas em 1714 e 1244 cm^{-1} da carbonila e do estiramento C(O) – O, respectivamente, apresentaram uma maior diferença de absorção se comparada as demais bandas. Isto pode estar associado a despolimerização parcial do PET com NaOH, já que na superfície do PET estão presentes os grupos carboxilas COO^- (LIU e GAO, 2005). Holland e Hay (2002) também constataram nos espectros do PET após degradação uma diminuição da banda da carbonila.

Após análise espectral foi realizada uma PCA nos dados. A Figura 45 mostra os escores e *loadings* dos espectros do PET antes e depois da exposição ao agente químico.

Figura 45 – PCA dos espectros MID do PET antes e após exposição à solução de hidróxido de sódio. **a)** escores da PC1 e **b)** *Loadings* da PC1 e **c)** *Loadings* da PC2. Legenda das amostras ● 0h, 2h, 4h, 8h, 24h, 48h, 72h, 96h, ● 15d, 30d e ● 60d de exposição (h – horas e d – dias). **Fonte:** Da autora.





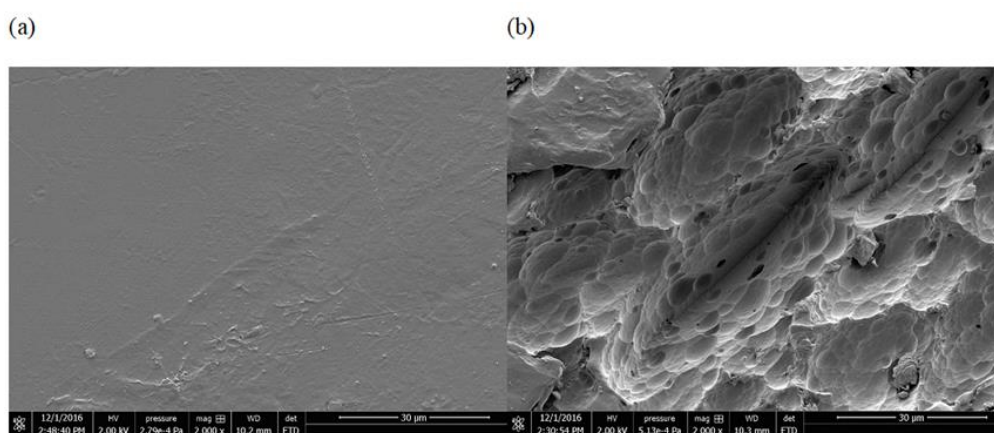
As duas primeiras PCs explicam, respectivamente, 90% e 6% da variabilidade do conjunto de dados (Figura 45 a). Conforme observado na PCA realizada com os espectros NIR obtidos a partir das imagens, a PCA mostra uma tendência de separação das amostras ao longo do tempo (embora menos evidente do que na região NIR). Esta tendência foi mais clara apenas por um tempo de exposição muito maior (após 15 dias).

Nos escores da PC1 (Figura 45 a), as amostras com tempos de exposição mais longos apresentaram espectros com valores mais negativos na PC1. Nos *loadings* da PC1 (Figura 45 b) valores positivos mais altos estão associados às bandas em 1714 cm^{-1} e 1244 cm^{-1} que podem ser atribuídos a carbonila e ao estiramento C(O) – O, respectivamente. Logo, nestas bandas houve uma diminuição nos valores de absorbância nas amostras com maiores tempos de exposição. Holland e Hay (2002) também relataram uma diminuição da banda de carbonila nos espectros de PET após degradação. Este fato pode estar associado à despolimerização parcial do PET em contato com a solução de NaOH. Nos gráficos dos escores da PC2 observa-se que as amostras após 60 dias de exposição química apresentaram valores negativos mais altos. Nos *loadings* da PC2, observa-se que este comportamento foi influenciado pela banda de 722 cm^{-1} (deformação fora do plano de duas carbonilas substituintes no anel aromático) como ilustrado na Figura 45 c. Isto também pode ser atribuído à despolimerização parcial da amostra de PET com NaOH, que ocorreu diretamente no grupo carbonila ligado ao anel aromático, transformando o éster em tereftalato de sódio. Essa transformação também pode ser confirmada pela cor esbranquiçada observada em amostras tratadas com NaOH, conforme relatado na análise visual do PET.

4.1.5 Análise Morfológica

A análise morfológica das amostras de PET antes e após ataque químico com NaOH no tempo de exposição de 30 dias foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura 46). Na Figura 46 (a) podemos observar que o PET sem ataque químico apresentou uma superfície lisa e regular. Quando exposto ao agente químico por 30 dias, a superfície do PET apresentou uma superfície rugosa e com cavidades (Figura 46 b), confirmando assim a despolimerização superficial do PET quando exposto ao NaOH.

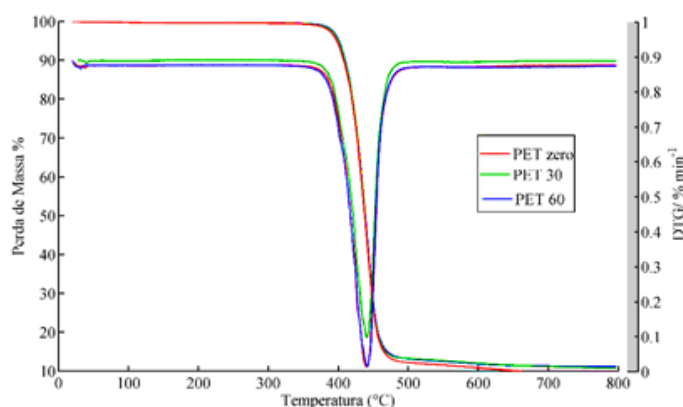
Figura 46 – Micrografias das amostras de PET a) antes e b) e depois do ataque químico com NaOH por 30 dias. **Fonte:** Da autora.



4.1.6 Análise Térmica

As amostras de PET antes e depois do ataque químico também foram avaliadas utilizando a análise Termogravimétrica (TGA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Na TGA pode-se observar que as amostras de PET nos tempos (zero, 30 e 60 dias) apresentaram perfil de decomposição térmica semelhantes, como mostrado na Figura 47.

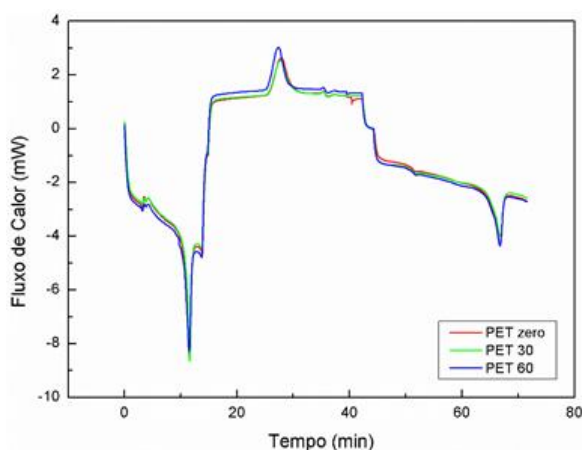
Figura 47 – Análises de TG e DTG do PET antes (PET zero) e depois da exposição ao NaOH nos tempos de 30 (PET 30) e 60 (PET 60) dias. **Fonte:** Da autora.



Na Figura 48 estão apresentados o perfis das curvas DSC de fluxo de calor em função do tempo para as amostras antes e depois do ataque químico. Os perfis em vermelho apresentam os resultados do PET antes do ataque químico (PET zero), e os demais perfis em verde e azul, correspondem ao PET exposto ao agente químico por 30 (PET 30) e 60 (PET 60) dias, respectivamente. Como verificado na Figura 48, não há diferenças nos perfis das amostras analisadas. Em todos os casos observa-se um primeiro pico de fusão (característico da história térmica do polímero), um segundo pico de cristalização e, por fim, um terceiro pico de fusão resultante do segundo aquecimento.

Essas técnicas, portanto, não se mostraram sensíveis para identificar o ataque químico nas amostras analisadas. Comportamento semelhante foi observado por Rosmaninho *et al.* (2006).

Figura 48 – Termograma do PET antes e depois da exposição a solução de NaOH. Os perfis em vermelho, verde e azul correspondem respectivamente ao PET antes do ataque químico (PET zero) e aos PET após exposição ao agente químico com 30 dias e 60 dias. **Fonte:** Da autora.

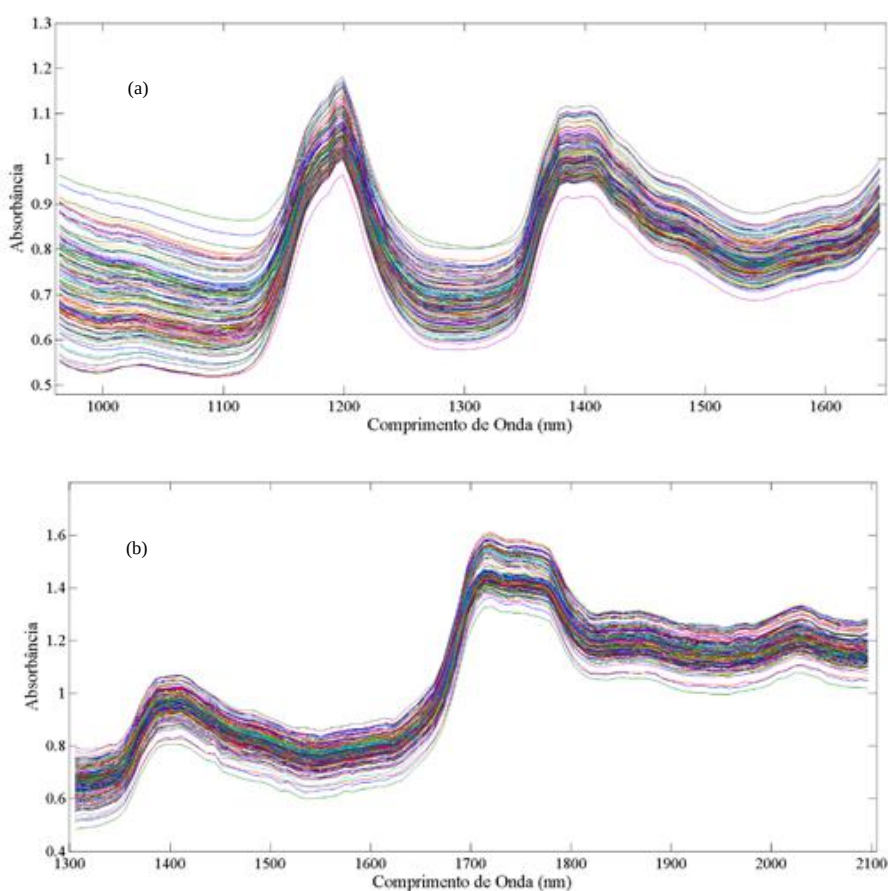


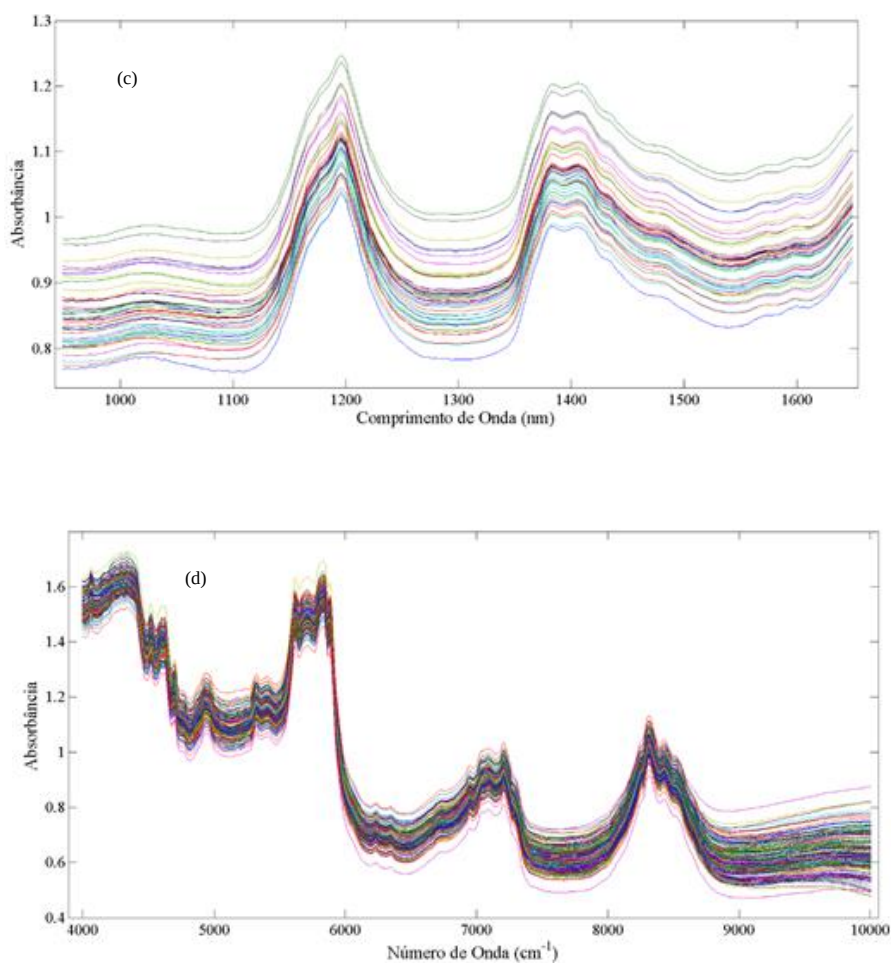
4.2 AVALIAÇÃO DA PREVISÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DA BORRACHA NATURAL UTILIZANDO ESPECTROFOTÔMETROS PORTÁTEIS E DE BANCADA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

4.2.1 Espectros NIR dos Diferentes Instrumentos (Portáteis e Bancada)

A Figura 49 apresenta o conjunto de espectros para as amostras de borrachas sem pré-processamento (dados brutos) para os três equipamentos portáteis (MicroNIR1, MicroNIR2, NanoNIR) e de um bancada (FT – NIR). A região espectral estudada para os MicroNIR1 e MicroNIR2 foram respectivamente 964 a 1645 nm e 1305 a 2096 nm. Já no NanoNIR, a faixa compreende de 949 a 1649 nm e o no FT – NIR 9381 a 1398 cm^{-1} .

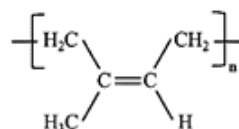
Figura 49 – Espectros brutos das amostras de borracha. a) MicroNIR1, b) MicroNIR2, c) NanoNIR e d) FT – NIR. **Fonte:** Da autora.





Analisando os espectros nos quatro equipamentos observa-se uma banda em torno de 1411 nm (7085 cm^{-1}) referente a combinação do grupo CH_2 em hidrocarbonetos (WORKMAN JR e WEYER, 2012). Esta banda é característica da composição química do polímero natural, poli (cis – 1,4 – isopreno), cuja estrutura polimérica está apresentada na Figura 50. Como já mencionado este polímero corresponde a 94% da massa molar média do material seco encontrado no látex.

Figura 50 – Estrutura polimérica do poli-cis-1,4-isopreno. **Fonte:** SILVA E PASQUINI, 2015.



Duas outras bandas que caracterizam este polímero são 1192 nm (8389 cm^{-1}) e 1210 nm (8264 cm^{-1}) presentes no espectros das Figuras 49 (a, c e d), estão associadas ao segundo sobretom do grupo CH_2 . Em aproximadamente 1796 nm (7163 cm^{-1}) observa-se uma região de absorção de grupos metílicos associada a cadeias remificadas [$\text{RC}(\text{CH}_3)_3$ ou $\text{RCH}(\text{CH}_3)_2$],

devido a combinação do primeiro sobretom com flexão angular do CH₃. Estas bandas são encontradas nos espectros dos MicroNIR1, NanoNIR e no FT-NIR. Nos espectros do MicrocroNIR2, bem como nos do FT-NIR, observa-se uma banda de absorção em torno de 1712 – 1763 nm (5839 – 5670 cm⁻¹) associada ao primeiro sobretom dos modos de estiramentos assimétricos e simétricos do grupo NH e, bandas de combinação do estiramento NH com “bending” NH na região espectral compreendida entre 1990 a 2180 nm (5025 e 4587 cm⁻¹) (WORKMAN JR. e WEYER, 2012, SILVA e PASQUINI, 2015; LIM e SIRISOMBOON, 2017).

4.2.2 Pré-processamento dos Espectros e Construção dos Modelos PLS

Dois pré-processamentos foram testados nos espectros: primeira derivada com suavização de Savitzky-Golay (polinômio de segunda ordem e janelas de diferentes pontos) e Variação Normal Padrão (SNV). Como já citado na seção 4.1.3.3 foram avaliados os melhores pré-processamentos dos espectros junto com os parâmetros estudados utilizando a validação cruzada completa (*full cross validation*) nas primeiras amostras recebidas de borracha, 49 amostras total. Os melhores resultados para o FT-NIR foram obtidos utilizando o pré-processamento por meio da primeira derivada (polinômio de segunda ordem e janela de 15 pontos). Para os equipamentos portáteis, os melhores resultados foram obtidos utilizando a primeira derivada com polinômio de segunda ordem, no entanto com janela de 5 pontos. Nesta etapa também foi realizada a eliminação de amostras anômalas através da avaliação do *leverage* e resíduos, para cada modelo. O número de amostras anômalas retiradas do conjunto de dados foi no máximo 10% do número total.

Após a escolha dos pré-processamentos dos espectros para cada equipamento, foram construídos modelos de calibração multivariada utilizando a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). O conjunto de calibração e validação externa em todos os modelos foram adquiridos utilizando 70% e 30% das amostras, respectivamente. A seleção das amostras para esses conjuntos foi realizada através do algoritmo de Kennard-Stone (KS) visando obter uma cobertura uniforme das amostras no conjunto de calibração. Além disso, foi utilizado o algoritmo Jack-Knife (JK) em alguns modelos para selecionar as variáveis, com o objetivo de eliminar variáveis que diminuem a confiabilidade ou que não são importantes para os modelos

PLS. As figuras de mérito para os melhores modelos obtidos estão dispostas nas Tabelas 4 a 6 a seguir.

Tabela 4 – Figuras de mérito para os modelos desenvolvidos nos instrumentos portáteis e de bancada com e sem seleção de variáveis.

Instrumentos/ modelos**		VM					N					Delta-Teta				
		Pre.proc.	R ²	RMSECV/ RMSEP (unidades)	Bias	* A	n	R ²	RMSECV/R MSEP (%)	Bias	A	n	R ²	RMSECV/ RMSEP	Bias	A
FT-NIR	Cal (92)	1 der. 15 pts	0,46	3,2	0,01	7	Cal (118)	0,88	0,023	1,2x10 ⁻⁴	5	Cal (115)	0,78	1,0	5,6x10 ⁻³	9
	Val (39)		0,43	3,2	-0,11		Val (54)	0,90	0,025	5,4x10 ⁻³		Val (49)	0,82	0,9	0,218	
	Cal (92)	1 der. 15 pts JK	0,50	3,0	-6x10 ⁻³	6	Cal (118)	0,89	0,023	-68x10 ⁻⁵	4	Cal (115)	0,35	1,8	1,08x10 ⁻²	4
	Val (39)		0,45	3,1	-0,20		Val (54)	0,90	0,025	7,4x10 ⁻³		Val (49)	0,43	1,6	-0,120	
MicroNIR2	Cal (115)	1 der. 5 pts	0,24	3,7	-6x10 ⁻³	4	Cal (116)	0,89	0,025	-7,6x10 ⁻⁵	5	Cal (114)	0,75	1,2	-1,1x10 ⁻⁴	5
	Val (49)		0,29	4,3	-0,44		Val (52)	0,89	0,021	-1,7x10 ⁻³		Val (48)	0,61	1,1	-0,030	
	Cal (115)	1 der. 5 pts JK	0,37	3,4	0,01	4	Cal (116)	0,90	0,024	-1,4x10 ⁻⁴	5	Cal (114)	0,75	1,2	0,001	4
	Val (49)		0,27	4,3	-0,68		Val (52)	0,89	0,021	-3,1x10 ⁻³		Val (48)	0,60	1,1	0,030	
NanoNIR	Cal (144)	1 der. 5 pts	0,22	3,9	-0,03	6	Cal (145)	0,86	0,027	1,04x10 ⁻⁴	5	Cal (144)	0,73	1,1	0,012	11
	Val (61)		0,22	4,2	-0,22		Val (68)	0,60	0,039	-1,4x10 ⁻⁴		Val (61)	0,54	1,1	-0,173	
	Cal (144)	1 der. 5 pts JK	0,10	4,2	-0,03	5	Cal (145)	0,86	0,027	3,36x10 ⁻⁵	4	Cal (144)	0,75	1,1	5,7x10 ⁻³	8
	Val (61)		0,14	4,4	-0,51		Val (68)	0,58	0,041	-1,4x10 ⁻⁴		Val (61)	0,48	1,2	-0,125	
MicroNIR1	Cal (90)	1 der. 5 pts	0,23	3,7	8x10 ⁻³	2	Cal (92)	0,80	0,021	-1,6x10 ⁻⁴	7	Cal (88)	0,52	1,0	1,04x10 ⁻²	10
	Val (38)		0,19	4,3	0,09		Val (42)	0,75	0,020	7,03x10 ⁻⁴		Val (38)	0,34	0,8	-0,258	
	Cal (90)	1 der. 5 pts JK	0,23	3,7	0,01	2	Cal (92)	0,82	0,019	-7,2x10 ⁻⁵	5	Cal (88)	0,43	1,1	0,01	6
	Val (38)		0,20	4,3	0,07		Val (42)	0,77	0,019	1,5x10 ⁻³		Val (38)	0,49	0,7	-0,03	

* A = Variáveis latentes

** n = número de amostras, Cal: conjunto de calibração; Val: conjunto de validação externa.

Todos os modelos (Tabela 4) foram otimizados para todas as condições citadas. Nos modelos para viscosidade Mooney, por exemplo, para otimizá-lo se fez necessário a retirada das amostras de borrachas do tipo RSS, devido a pouca quantidade de amostras cedidas pela empresa, sendo estas muitas vezes detectadas como outliers. Não foram fornecidas a reprodutibilidade do método de referência da norma ABNT ISO 289. No entanto, segundo a norma ASTM D1646-07, que também atende a determinação de viscosidade Mooney e é baseada na ISO 289, a reprodutibilidade do método de referência é de 5,4 unidades de viscosidade Mooney, estando portanto, os valores de RMSEP destes modelos 3,1 a 4,4 unidades de acordo com a norma (ASTM D1646, 2007). Além disso, neste trabalho obteve-se melhores valores de RMSECV e RMSEP 3,2 e 3,2 unidades de viscosidade Mooney, respectivamente, se comparados ao trabalho de Silva e Pasquini (2015), que obtiveram RMSECV e RMSEP de 4,4 e 4,8 unidades de viscosidade Mooney, utilizando a mesma faixa espectral e um equipamento de bancada com transformada de Fourier. Segundo o teste – F com 95% de confiança todos os valores de RMSEP neste trabalho foram estatisticamente similares. Contudo, os valores dos coeficientes de determinação (R^2) foram muito baixos, particularmente quando se utilizou os equipamentos portáteis. A faixa estreita de viscosidade Mooney estudada (79,82 a 102,3 unidades viscosidade Mooney) quando comparada aos valores de reprodutibilidade do método de referência contribui para o valor baixo de R^2 . Silva e Pasquini (2015) obtiveram melhores valores de R^2 0,78 e 0,74 para calibração e validação externa, respectivamente, devido a maior faixa estudada da viscosidade Mooney (54,1 a 97,8 unidades de viscosidade Mooney) e utilizando o equipamento de bancada. Nos gráficos dos valores preditos vs. referência para os modelos construídos, mostrados no Apêndice M, também fica evidente a alta dispersão e baixa correlação principalmente quando se utilizam os equipamentos portáteis. Assim, para esse parâmetro, apenas os modelos construídos com os espectros obtidos no FT-NIR são recomendados.

Os modelos PLS desenvolvidos pelos equipamentos FT-NIR e MicroNIR2 para o parâmetro teor de nitrogênio mostraram melhores resultados de coeficientes de determinação de 0,90 e 0,88 respectivamente, se comparado aos demais modelos. Isto pode ser atribuído a faixa espectral destes equipamentos estarem associadas às bandas de combinação e ao primeiro sobretom do NH. No que diz respeito à seleção de variáveis, pode-se observar que os modelos apresentaram menor número de fatores tornando os modelos mais simples, com exceção dos modelos desenvolvidos pelo MicroNIR2. Os valores de RMSEP não apresentaram diferença significativa entre os modelos no nível de 95 % de confiança. Os gráficos dos valores preditos vs. referência para os modelos construídos, para ambos os instrumentos, estão no Apêndice N,

onde também fica evidente a qualidade dos modelos construídos para os equipamentos avaliados, com exceção dos valores previstos na validação externa para o NanoNIR.

Para os modelos desenvolvidos para o parâmetro delta-teta pode-se observar que quando é utilizada a seleção de variável (JK) os modelos necessitam de um menor número de variáveis latentes, tornando o modelo mais simples. De acordo com o teste estatístico F, não há diferença significativa entre os modelos. Nos gráficos dos valores preditos vs. referência para os modelos construídos, mostrados no Apêndice O, fica evidente a separação das amostras do tipo RSS na bissetriz. Como já foi ressaltado a quantidade de amostras deste tipo foi inferior às demais, mas testando os modelos sem as mesmas, os resultados obtidos não foram satisfatórios.

Tabela 5 – Figuras de mérito para os modelos desenvolvidos nos instrumentos portáteis e de bancada com e sem seleção de variáveis.

Instrumentos/ modelos**		P0						P30					PRI			
		Pre.proc.	R ²	RMSECV/ RMSEP (unidades)	Bias	*A	n	R ²	RMSECV/ RMSEP (unidades)	Bias	A	n	R ²	RMSECV/ RMSEP (%)	Bias	A
FT-NIR	Cal (114)	1 der. 15 pts	0,64	4,2	0,01	11	Cal (113)	0,79	2,9	-0,02	7	Cal (113)	0,62	3,6	-2,9x10 ⁻³	9
	Val (49)		0,62	3,9	-1,66		Val (49)	0,78	2,4	-0,46		Val (48)	0,73	3,1	-0,41	
	Cal (114)	1 der. 15 pts JK	0,72	3,7	0,04	11	Cal (113)	0,80	2,8	-0,02	7	Cal (113)	0,66	3,4	-1,09x10 ⁻²	7
	Val (49)		0,65	3,8	-1,35		Val (49)	0,78	2,5	-0,40		Val (48)	0,71	3,2	-0,52	
MicroNIR2	Cal (116)	1 der. 5 pts	0,65	4,4	-0,05	7	Cal (112)	0,71	3,2	-6,9x10 ⁻³	5	Cal (113)	0,42	4,4	-8x10 ⁻³	6
	Val (50)		0,27	4,6	0,09		Val (49)	0,54	3,3	0,68		Val (48)	0,30	4,7	1,74	
	Cal (116)	1 der. 5 pts JK	0,70	4,1	-3x10 ⁻²	5	Cal (112)	0,72	3,1	-8,2x10 ⁻⁴	4	Cal (113)	-	-	-	-
	Val (50)		0,17	5,0	0,281		Val (49)	0,55	3,3	0,56		Val (48)	-	-	-	
NanoNIR	Cal (142)	1 der. 5 pts	0,40	4,8	6,7x10 ⁻³	3	Cal (143)	0,70	3,0	3,5x10 ⁻³	10	Cal (143)	0,28	4,9	-0,01	4
	Val (62)		0,09	5,6	-0,347		Val (61)	0,64	2,7	-0,21		Val (61)	0,24	4,3	-0,67	
	Cal (142)	1 der. 5 pts JK	0,42	4,8	5,1x10 ⁻³	3	Cal (143)	0,68	3,1	-0,015	6	Cal (143)	0,34	4,7	7,2x10 ⁻⁵	3
	Val (62)		0,10	5,6	-0,301		Val (61)	0,56	3,0	0,25		Val (61)	0,29	4,1	-0,55	
MicroNIR1	Cal (90)	1 der. 5 pts	0,25	4,4	0,021	8	Cal (89)	0,39	2,9	-0,01	7	Cal (92)	0,39	4,0	-0,05	7
	Val (38)		0,25	4,3	1,693		Val (38)	0,12	2,6	0,55		Val (39)	0,41	3,8	-0,37	
	Cal (90)	1 der. 5 pts JK	0,33	4,1	-0,012	7	Cal (89)	0,22	3,3	-1,08x10 ⁻²	3	Cal (92)	0,28	4,4	-0,05	8
	Val (38)		0,39	3,8	0,835		Val (38)	0,05	2,7	0,81		Val (39)	0,15	4,5	-0,97	

* A = Variáveis latentes

** n = número de amostras, Cal: conjunto de calibração; Val: conjunto de validação externa.

Os resultados obtidos referente as figuras de méritos para os modelos desenvolvidos nos instrumentos portáteis e de bancada com e sem seleção de variáveis (Tabela 5) , mostra que os coeficientes de determinação na calibração usando o parâmetro P0 chegaram a 0,72 e 0,70, respectivamente nos modelos usando o FT-NIR e MicroNIR2. Silva e Pasquini (2015) obtiveram coeficientes de determinação similares utilizando um equipamento de bancada, no entanto os valores de RMSECV e RMSEP foram melhores (2,7 e 2,9 unidades na escala Wallace). Para os demais equipamentos portáteis, os valores de R^2 apresentaram-se abaixo de 0,39 e erros médios de previsão um pouco mais elevados em relação ao de bancada, com exceção do RMSEP do conjunto de validação externa com JK no MicroNIR 1700. Nos gráficos dos valores preditos vs. referência para os modelos construídos, mostrados no Apêndices P, também fica evidente a alta dispersão principalmente quando se utilizam os demais equipamentos portáteis. De acordo com o teste estatístico F, não há diferença significativa entre os RMSEP dos modelos, no nível de 95% de confiança.

Comparando-se os resultados dos modelos otimizados para o parâmetro P30 (Tabela 5) em cada equipamento pode-se verificar através do teste F que os valores de RMSEP não diferem significativamente. O modelo obtido por FT-NIR apresentou maiores valores de coeficiente de determinação, para ambas, validação cruzada (0,79 e 0,80) e externa (0,78 e 0,78). Além disso, os modelos apresentaram resultados equivalentes aos obtidos por Silva e Pasquini (2015), que obtiveram 0,55 de coeficiente de determinação e RMSEP 3,0 unidades na escala Wallace, utilizando um equipamento de bancada FT-NIR com a mesma faixa espectral do nosso trabalho. Já para os equipamentos portáteis, nos gráficos dos valores preditos vs. referência para os modelos construídos fica evidente a separação das amostras do tipo RSS na bissetriz e a alta dispersão das amostras como observado no Apêndice Q.

A repetitividade para a determinação do PRI é de 3,3 % de acordo com a norma ABNT NBR ISO 2930:2010 (ABNT NBR ISO 2930, 2010). Os resultados obtidos pelo FT-NIR utilizando a seleção de variáveis obteve RMSEP de 3,2 %, estando portanto em concordância com a norma. Além disso, os resultados foram melhores do que os obtidos por Silva e Pasquini (2015), que obtiveram RMSEP de 5,3 %. Os valores de RMSECV e RMSEP para os equipamentos portáteis estão acima da repetitividade da norma. No entanto, de acordo com a Norma ASTM D 3194 - 04 (ASTM D 3194, 2004), a repetitividade é de 6,9 % para PRI. Portanto, observa-se uma divergência entre as estimativas dessa figura de mérito, mesmo utilizando o mesmo método de referência. Isto pode estar relacionado às diferenças entre os conjuntos de amostras de borracha utilizadas para a estimativa da repetitividade. Como se pode observar, o modelo utilizando o MicroNIR2 não selecionou as variáveis mais importantes para

modelo, podendo estar associada a faixa espectral deste equipamento. No Apêndice R, pode se observar os gráficos dos valores preditos vs. referência para os modelos construídos. Com os equipamentos portáteis há uma maior dispersão dos resultados se comparada aos modelos obtidos com o equipamento de bancada.

Tabela 6 – Figuras de mérito para os modelos desenvolvidos nos instrumentos portáteis e de bancada com e sem seleção de variáveis.

Instrumentos/ modelos**		PM					DPM					Ext.Acetônico				
		Pre.proc.	R ²	RMSECV/ RMSEP	Bias	* A	n	R ²	RMSECV/ RMSEP	Bias	A	n	R ²	RMSECV/ RMSEP (%)	Bias	A
FT-NIR	Cal (113)	1 der. 15 pts	0,80	0,12	-1x10 ⁻³	11	Cal (114)	0,79	0,076	4,2x10 ⁻⁴	7	Cal (114)	0,66	0,29	1,4x10 ⁻³	11
	Val (48)		0,85	0,10	-0,013		Val (49)	0,76	0,079	0,013		Val (48)	0,72	0,31	0,048	
	Cal (113)	1 der. 15 pts JK	0,81	0,12	-4,9x10 ⁻⁵	6	Cal (114)	0,81	0,071	-9,2x10 ⁻⁵	7	Cal (114)	0,75	0,25	-1x10 ⁻⁴	9
	Val (48)		0,86	0,10	4x10 ⁻³		Val (49)	0,77	0,077	0,012		Val (48)	0,66	0,34	0,054	
MicroNIR2	Cal (119)	1 der. 5 pts	0,75	0,16	4,2x10 ⁻⁴	7	Cal (114)	0,69	0,088	4,1x10 ⁻⁴	6	Cal (116)	0,17	0,49	5,6x10 ⁻³	4
	Val (52)		0,51	0,18	0,023		Val (48)	0,82	0,079	-4,2x10 ⁻³		Val (50)	0,34	0,47	-0,018	
	Cal (119)	1 der. 5 pts JK	0,77	0,15	2,6x10 ⁻⁴	4	Cal (114)	0,70	0,085	1,9x10 ⁻⁴	3	Cal (116)	0,00	0,54	-7,6x10 ⁻⁴	1
	Val (52)		0,52	0,18	3,9x10 ⁻³		Val (48)	0,79	0,081	5,5x10 ⁻³		Val (50)	0,09	0,56	-0,094	
NanoNIR	Cal (143)	1 der. 5 pts	0,71	0,16	5x10 ⁻⁴	8	Cal (140)	0,70	0,086	2,4x10 ⁻⁴	5	Cal (144)	0,34	0,42	-7,2x10 ⁻⁵	9
	Val (61)		0,39	0,16	0,014		Val (60)	0,44	0,087	-0,015		Val (61)	0,31	0,42	-0,019	
	Cal (143)	1 der. 5 pts JK	0,74	0,15	5,8x10 ⁻⁴	6	Cal (140)	0,71	0,085	-6,5x10 ⁻⁵	3	Cal (144)	0,39	0,41	-8,6x10 ⁻⁴	5
	Val (61)		0,39	0,16	1x10 ⁻³		Val (60)	0,33	0,095	-0,011		Val (61)	0,40	0,39	-0,044	
MicroNIR1	Cal (88)	1 der. 5 pts	0,55	0,12	-0,001	10	Cal (90)	0,54	0,074	-8,4x10 ⁻⁴	8	Cal (88)	0,40	0,40	4,5x10 ⁻³	7
	Val (38)		0,35	0,13	0,047		Val (39)	0,43	0,072	-0,021		Val (38)	0,54	0,32	-0,035	
	Cal (88)	1 der. 5 pts JK	0,64	0,11	-7,2x10 ⁻⁴	11	Cal (90)	0,63	0,067	-6,3x10 ⁻⁴	7	Cal (88)	0,41	0,39	-9,2x10 ⁻⁴	5
	Val (38)		0,28	0,13	0,042		Val (39)	0,38	0,076	0,024		Val (38)	0,51	0,33	9,7x10 ⁻³	

* A = Variáveis latentes

** n = número de amostras, Cal: conjunto de calibração; Val: conjunto de validação externa.

A Tabela 6 mostra os resultados de PM, DPM e extrato acetônico obtidos referente as figuras de méritos para os modelos desenvolvidos nos instrumentos portáteis e de bancada com e sem seleção de variáveis. Os modelos para o parâmetro PM utilizando o FT- NIR apresentaram melhores coeficientes de correlação se comparado aos modelos obtidos pelos equipamentos portáteis. Pode-se observar no Apêndice S os gráficos dos valores preditos vs. referência dos modelos construídos com as amostras de borracha. Há uma distribuição aleatória em torno da bissetriz com dados mais dispersos nos equipamentos portáteis. Os valores de RMSEP foram similares no nível de 95 %.

Os valores de RMSEP dos modelos para o parâmetro DPM também foram estatisticamente semelhantes, utilizando o teste F no nível de 95 % de confiança. Nos modelos utilizando os equipamentos portáteis, a seleção de variáveis diminui com o número de variáveis latentes, deixando os modelos mais simples. Maiores coeficientes de correlação foram encontrados nos modelos FT – NIR e MicroNIR2. Os gráficos dos valores preditos vs. referência destes modelos mostraram uma melhor distribuição das amostras em torno da bissetriz, como verificado no Apêndices T.

Por fim, os modelos com o parâmetro extrato acetônico foram avaliados. Os coeficientes de determinação atingiram 0,75 nos modelos desenvolvidos no FT-NIR, já nos equipamentos portáteis o maior valor de R^2 foi de apenas 0,54. Os modelos desenvolvidos nos equipamentos portáteis também apresentaram erros de validação cruzada e de previsão mais elevados em relação ao FT-NIR, com exceção dos modelos com seleção de variáveis utilizando o MicroNIR1, que apresentaram RMSECV e RMSEP de 0,39 e 0,33, respectivamente. De acordo com o teste estatístico F, não há diferença significativa entre os modelos. Os gráficos dos valores preditos vs. referência destes modelos se encontram no Apêndice U.

Em todos os modelos foram aplicados o teste t para análise de significância de bias, tanto na calibração quanto na validação externa, não foram verificados vieses significativos em nível de 95 % de confiança, indicando assim a ausência de erros sistemáticos.

Pode-se observar também que, em geral, há uma diminuição dos valores de RMSEP para os modelos obtidos pelo FT – NIR, isto porque estes apresentam uma amostragem de uma área da borracha muito maior que os equipamentos portáteis.

Os resultados obtidos se mostram promissores, uma vez que, a análise de todos estes parâmetros supracitados requer tempo e são dispendiosos, tornando assim o uso da espectroscopia NIR associada à regressão por mínimos quadrados parciais interessante do ponto de vista de determinações de rotina na indústria. Além disso, com o uso de equipamentos

portáteis pode-se fazer análise em campo, já que as amostras de borracha natural chegam em grandes lotes e precisam ser analisadas para serem empregadas na indústria pneumática.

4.2.3 Coeficientes de Regressão e Informação Química

Foram apresentados os resultados obtidos apenas para o equipamento de bancada (FT – NIR), uma vez que a faixa espectral deste equipamento engloba as faixas dos equipamentos portáteis e este, se manteve mais confiável para os modelos supracitados. Isto devido ao FT-NIR acessar uma área muito maior da amostra se comparada aos modelos portáteis. Os coeficientes referentes aos modelos para cada parâmetro obtido após o pré-processamento dos dados por primeira derivada (polinômio de segunda ordem e janela de 15 pontos) estão no Apêndice V.

Como observado no Apêndice V para os coeficientes de regressão dos modelos para o parâmetro VM, a região espectral compreendida entre 8798 e 8547 cm^{-1} (1136 e 1170 nm) apresentam valores positivos (coeficientes de regressão marcados em preto) indicando que um aumento na absorbância nesta região corresponde a um aumento na viscosidade. Esta região é predominantemente dominada pela absorção do grupo CH (2° sobretom) (WORKMAN JR. e WEYER, 2012). Os coeficientes de regressão de 6667 a 6387 cm^{-1} (1500 a 1565 nm) também apresentam valores de coeficientes positivos. Esta região é caracterizada pelo estiramento NH (1° sobretom) de amida (WORKMAN JR. e WEYER, 2012). A composição da borracha natural apresenta proteínas e resíduos aminoácidos. Estas substâncias possibilitam a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, o que leva a um aumento da viscosidade, corroborando com a conclusão anterior (DALL'ANTONIA *et al.*, 2006). A região espectral compreendida em 6017 cm^{-1} e 5944 cm^{-1} (1661 – 1682 nm) predomina a absorção de grupos CH_3 e apresentam valores positivos, um aumento na quantidade desses grupos terminais refletem em uma menor massa molar da cadeia polimérica, e, conseqüentemente, um menor valor de viscosidade Mooney (WORKMAN JR. e WEYER, 2012; SILVA e PASQUINI, 2015).

As variáveis mais importantes para os modelos do teor de nitrogênio (% N) apresentam regiões onde ocorrem absorção de ligações químicas presentes nas proteínas. Isto porque o teor de nitrogênio fornece uma estimativa da quantidade de proteínas presentes na borracha. A região espectral compreendida entre 6540 e 6250 cm^{-1} (1529 – 1600 nm) é caracterizada pelo primeiro sobretom do grupo NH e apresentam valores negativos nos coeficientes de regressão. A faixa de 5000 a 4950 cm^{-1} (2000 – 2020 nm) apresenta coeficientes de regressão negativos, sendo esta região caracterizada pelo estiramento do grupo NH para amidas secundárias

(WORKMAN JR. e WEYER, 2012). O intervalo de 4613 a 4587 cm^{-1} ($2167 - 2180\text{ nm}$) é associado à região de bandas de combinação de estiramento $\text{C}=\text{O}$, deformação de $\text{N}-\text{H}$ no plano e estiramento $\text{C}-\text{N}$. Esta faixa corrobora com as regiões supracitadas, característica de proteínas. Por fim, a região compreendida entre 4400 a 4374 cm^{-1} ($2272 - 2286\text{ nm}$) corresponde a uma banda forte de combinação (estiramento + deformação angular) para grupos metil (SILVA e PASQUINI, 2015).

Para os coeficientes de regressão dos modelos para o parâmetro delta – teta somente a faixa espectral de 4362 a 4351 cm^{-1} ($2292 - 2298\text{ nm}$) foi selecionada. Essa região caracteriza o grupo CONH_2 que é específico da ligação peptídica presente em proteínas (WORKMAN JR. e WEYER, 2012).

Como observado nos coeficientes de regressão dos modelos para o parâmetro P0 as regiões espectrais mais significativas em sua maioria são as mesmas utilizadas para a modelagem da VM. Sendo, portanto, a interpretação apresentada para a VM similar aos coeficientes de regressão obtidos para a modelagem da plasticidade P0. Segundo Silva e Pasquini (2015) estes dois parâmetros (VM e P0) apresentam uma alta correlação, pois ambos estão relacionados a composição química poliisopreno.

Na modelagem de P30 os coeficientes de regressão foram similares aos do parâmetro P0, onde foram observadas as regiões espectrais compreendida entre 8798 e 8547 cm^{-1} (1136 e 1170 nm) e 6667 a 6387 cm^{-1} (1500 a 1565 nm). Além destes, dois novos intervalos compreendidos entre $4878 - 4641\text{ cm}^{-1}$ ($2050 - 2150\text{ nm}$) e 4440 a 4374 cm^{-1} ($2272 - 2286\text{ nm}$) foram verificados: o primeiro corresponde as bandas de combinação de grupos OH e NH , e a segundo corresponde a uma banda forte de combinação (estiramento + deformação angular) para grupos metil (WORKMAN JR. e WEYER, 2012). Estas bandas corroboram com a interpretação dos resultados de plasticidade P30 que reflete tanto o tamanho médio da cadeia polimérica, quanto a resistência da borracha à degradação termo-oxidativa (SILVA e PASQUINI, 2015).

Através da análise dos coeficientes de regressão dos modelos para o parâmetro PRI pode-se verificar que as principais regiões espectrais para modelagem são: 6667 a 6387 cm^{-1} (1500 a 1565 nm), $4878 - 4641\text{ cm}^{-1}$ ($2050 - 2150\text{ nm}$), 5000 a 4950 cm^{-1} ($2000 - 2020\text{ nm}$) e 4440 a 4374 cm^{-1} ($2272 - 2286\text{ nm}$). Todas estas regiões também foram encontradas na modelagem dos parâmetros P0 e P30. Estes resultados estão de acordo com o esperado, pois o índice de retenção de plasticidade (PRI) é obtido a partir dos valores de plasticidade inicial (P0) e da plasticidade após degradação térmica (P30), que estão relacionados respectivamente ao

tamanho médio da cadeia polimérica e a resistência da borracha à degradação termo-oxidativa (SILVA e PASQUINI, 2015).

Para os coeficientes de regressão dos modelos para o parâmetro PM foi observada a faixa espectral de 5951 a 5208 cm^{-1} (1920 – 1947 nm) que corresponde a carbonila (C = O) de amida. A região entre 4878 – 4641 cm^{-1} (2050 – 2150 nm) está associada as bandas de combinação de grupos OH e NH (WORKMAN JR. e WEYER, 2012). Como já mencionado a borracha natural apresenta proteínas e resíduos aminoácido em sua composição, que são caracterizados pelas bandas supracitadas, e estas substâncias possibilitam a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas (DALL'ANTONIA *et al.*, 2006).

Como observado nos coeficientes de regressão dos modelos para o parâmetro DPM, as regiões espectrais 8250 – 8104 cm^{-1} (1212 – 1233 nm) e 7564 – 7305 cm^{-1} (1322 – 1368 nm) correspondem ao grupo CH e CH_3 , respectivamente (WORKMAN JR. e WEYER, 2012). Estas regiões podem ser associadas ao poli (cis – 1,4 – isopreno) presente na borracha. Já o intervalo de 6499 – 6229 cm^{-1} (1538 – 1605 nm) está associado a NH ou NH_2 de amida e proteína (WORKMAN JR. e WEYER, 2012). As regiões de 5000 a 4950 cm^{-1} (2000 – 2020 nm) e 4440 a 4374 cm^{-1} (2272 – 2286 nm) já supracitadas, correspondem ao estiramento do grupo NH para amidas secundárias e a região de combinação (estiramento + deformação angular) para grupos metil, respectivamente. Por fim, a faixa espectral de 4061 a 4023 cm^{-1} (2462 – 2485 nm) é característica da banda de combinação do grupo CH e do grupo C-N-C de amida presente em proteínas (WORKMAN JR. e WEYER, 2012).

Em relação aos coeficientes de regressão dos modelos para o parâmetro extrato acetônico a região espectral 8250 e 8104 cm^{-1} (1212 – 1233 nm) já supracitada, corresponde ao grupo CH. A região de 7168 a 7155 cm^{-1} (1395 – 1397 nm) corresponde ao grupo CH_2 de hidrocarbonetos. Já a região de 6916 a 6897 cm^{-1} (1445 – 1449 nm) está associada a C = O de cetona. E o intervalo de 5624 a 5492 cm^{-1} (1778 – 1820 nm) corresponde ao grupo CH_2 . A região de 4644 a 4628 cm^{-1} (2153 – 2160 nm) está associada a combinação (estiramento + deformação angular) do grupo C – H e C = O de lipídios. (WORKMAN JR. e WEYER, 2012). Como já mencionado na seção 1.2, os constituintes não borrachosos encontrados na borracha natural incluem os lipídeos, e estes são associados diretamente ao extrato acetônico. Altos valores de extrato acetônico apresentam quantidades consideráveis de lipídios em borrachas naturais. Neste caso, os lipídios associados à borracha podem atuar como plastificantes internos, podendo induzir aos baixos valores de P0 e VM (DALL'ANTONIA *et al.*, 2006).

5 CONCLUSÕES

5.1 PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E IMAGENS HIPERESPECTRAIS

Os métodos analíticos desenvolvidos com base na espectroscopia de infravermelho e, em particular, por imagem hiperespectral no infravermelho próximo pôde com sucesso investigar as mudanças na superfície do PET após ataque químico por diferentes agentes químicos à temperatura ambiente. A avaliação dos gráficos dos escores da PCA das imagens HIS-NIR possibilitou indentificar a despolimerização do PET através da banda de combinação (-C-O + OH), caracterizando a formação do etileno glicol. E em alguns casos, como nas amostras expostas a soluções de hidróxido de sódio, ácido ascórbico, ácido fosfórico e ácido sulfúrico, esta despolimerização pôde ser visualizada nas duas primeiras horas de exposição. No entanto, quando utilizado os espectros de ATR, as evidências de ataque químico por NaOH e despolimerização superficial do PET apareceram após 15 dias de exposição. Como já mencionado, a vantagem da espectroscopia NIR em relação a espectroscopia do MID, se deve a maior profundidade de penetração da radiação NIR, e além disto, a informação espacial fornecida pelo sistema de imagem.

5.2 AVALIAÇÃO DA PREVISÃO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DA BORRACHA NATURAL UTILIZANDO ESPECTROFOTÔMETROS PORTÁTEIS E DE BANCADA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

A determinação dos parâmetros de qualidade de amostras de borracha empregando espectrofotômetros portáteis e de bancada na região do NIR mostraram-se bastante satisfatórios. Os resultados de RMSEP para os parâmetros VM e PRI estão de acordo com a reprodutibilidade e repetitividade dos métodos de referência utilizados em determinações de rotina na indústria pneumática. No entanto, os gráficos dos valores preditos vs. referência para os modelos construídos com os espectros obtidos pelos instrumentos portáteis para estes parâmetros apresentaram uma alta dispersão e baixa correlação, logo somente os modelos construídos com o instrumento de bancada são recomendados para estes parâmetros. Para P0, os coeficientes de determinação na calibração chegaram a 0,72 e 0,70, nos modelos usando o FT-NIR e MicroNIR 2200, respectivamente. Já os demais equipamentos portáteis (NanoNIR e

MicroNIR 1700) não obtiveram coeficientes de determinação adequados na calibração, isto pode ser decorrente da faixa espectral destes dois equipamentos que são similares. Os modelos obtidos por FT-NIR para o parâmetro P30 apresentaram melhores coeficientes de determinação na validação cruzada e externa, se comparado aos modelos portáteis. Além disso, os modelos apresentaram resultados equivalentes aos obtidos na literatura com a mesma faixa espectral. Logo, para esse parâmetro, apenas os modelos construídos com os espectros obtidos no FT-NIR são recomendados. Para os parâmetros: teor de nitrogênio, delta-teta, PM, DPM e extrato acetônico, não foram repassados pela indústria os valores de repetitividade e reprodutibilidade destes métodos, no entanto, os modelos preditivos destes parâmetros mostraram-se bastante promissores, além de que, ainda não há relatos do estudo destes parâmetros utilizando a espectroscopia NIR associada a calibração multivariada na literatura. Dentre estes parâmetros, o teor nitrogênio apresentou os melhores modelos construídos para os equipamentos avaliados. Todos os valores de RMSEP para cada parâmetro avaliado em diferentes equipamentos foram estatisticamente similares em nível de 95 % de confiança. Não foram não foram verificados vieses significativos, indicando assim a ausência de erros sistemáticos de acordo com o teste t, no nível de 95 % de confiança.

Os métodos analíticos desenvolvidos são rápidos, não destrutivos e mostraram-se confiáveis, podendo, portanto, ser utilizados na área de materiais poliméricos, tanto em escala laboratorial, como na indústria.

6 PROPOSTAS FUTURAS

6.1 PROCESSO DE DESPOLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E IMAGENS HIPERESPECTRAIS

- Inserir novas amostras de PET com defeitos de fabricação nos agentes químicos com intuito de observar caminhos preferenciais aos quais estes agentes penetram na amostra, por meio de imagem hiperespectrais;
- Testar novos agentes químicos de natureza básica ou ácida;
- Caracterizar as amostras de PET com técnica de espalhamento por raio-X de baixo ângulo (SAXS).

6.2 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA BORRACHA NATURAL UTILIZANDO ESPECTROFOTÔMETROS PORTÁTEIS E DE BANCADA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

- Obter espectros com os instrumentos de bancada diretamente dos lotes de borracha na indústria;
- Selecionar nos espectros obtidos por instrumento de bancada as regiões espectrais correspondentes as faixas espectrais dos equipamentos portáteis e testar separadamente novos modelos com estas regiões;
- Avaliar outras técnicas de calibração, bem como seleção de variáveis.

REFERÊNCIAS

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**, v.82, p. 451–461, 2003.

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

AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v.41, 1453–1477, 2005.

BACIGALUPI, C.; MAUREY, A.; BOUTROY, N.; PEYRON, S.; AVALLONE, S.; CHALIER, P. Changes in nutritional value of a multi-vitamins fortified juice packed in glass and standard PET bottles. **Food Control**, v. 60, p. 256–262, 2016.

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

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

BERLINET, C.; BRAT, P.; DUCRUET, V. Quality of orange juice in barrier packaging material. **Packaging Technology and Science**, v. 21, p. 279–86, 2008.

BORRACHA NATURAL, CRUA - DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE RETENÇÃO DE PLASTICIDADE (PRI). ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR ISO 2930.

BORRACHA NATURAL – DIRETRIZES PARA ESPECIFICAÇÃO DE BORRACHA ESPECIFICADA TECNICAMENTE. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR ISO 2000.

BORRACHA, NÃO VULCANIZADA – DETERMINAÇÕES USANDO UM VISCOSÍMETRO DE DISCO ROTATIVO DE CISALHAMENTO – PARTE 1: DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE MOONEY. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR ISO 289.

BRERETON, R. G. **Chemometrics for Parttern Recognition.** Bristol –UK: Wiley, 2009.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. *Handbook of Near-Infrared Analysis.* 2º ed. New York, Marcel Dekker, 2001.

CAETANO, V.F.; VINHAS, G.M.; PIMENTEL, M.F., SIMÕES, S.D.S.; DE ARAÚJO, M.C.U. Prediction of mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) using infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Journal Applied Polymer Science**, v.127, p. 441–446, 2013.

CAETANO, V. F.; BRITO, L. R.; ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C.; PIMENTEL, M. F.; VINHAS, G. M. Determination of diethyleneglycol content and number of carboxylic end groups in poly(ethylene terephthalate) fibers using imaging and conventional near infrared spectroscopy. **Polymer Testing**, v.49, p. 15–21, 2016.

DALL’ANTONIA, A.C.; MARTINS, M.A; MORENO, R.M.B.; MATTOSO, L.H.C.; JOB, A.E.; FERREIRA, F.C.; GONÇALVES, P.S. Avaliação de Clones de Borracha Natural Crua por Ensaio Padrão e Análise Dinâmico-Mecânica. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.16, p. 239–245, 2006.

DE JUAN, A; MAEDER, M; HANCEWICZ, T; DUPONCHEL, L; TAULER, R. Chemometrics tools for image analysis. In: H. W. SALZER, R.; SIESLER (Ed.); *Infrared and Raman Spectroscopic Imaging.* Inglaterra: WILEY-VCH. p. 65–106, 2009.

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

FERREIRA, M.M.C. **Quimiometria – Conceitos, Métodos e Aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2015.

FONSECA, T. G.; ALMEIDA, Y. M. B. de; VINHAS, G. M. Reciclagem Química do PET Pós-consumo: Caracterização Estrutural do Ácido Tereftálico e Efeito da Hidrólise Alcalina em Baixa Temperatura. **Polímeros**, vol. 24, n. 5, p. 567–571, 2014.

GAO T.; XIE, R.; ZHANG, L.; GUI, H.; HUANG, M. Use of Rubber Process Analyzer for Characterizing the Molecular Weight Parameters of Natural Rubber. **International Journal of Polymer Science**, p. 1 – 6, 2015.

GARCÍA, K. E.; NAVARRO, R, RAMÍREZ-HERNÁNDEZ, A, MARCOS-FERNÁNDEZ, Á. New routes to difunctional macroglycols using ethylene carbonate: Reaction with bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate and degradation of poly(ethylene terephthalate). **Polymer Degradation Stability**, v. 144, p. 195–206, 2017.

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**, v. 27, p. 459–469, 2008.

GOLSHAEI, P.; GÜVEN, O. Chemical modification of PET surface and subsequent graft copolymerization with poly(N-isopropylacrylamide). **Reactive and Functional Polymers**, v. 118, p. 26–34, 2017.

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**, v. 86, p. 869–878, 2008.

GUERRA, B.B.; FURTADO, C.R.G.; COUTINHO, F.M.B. Avaliação Reológica de Elastômeros e suas Composições. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, nº 4, p. 289-294, 2004.

HAANSTRA, W.G.; HANSEN, W.; HUYS, M.J.G.; KIP, B.J.; PALMEN, P.; ROUMEN, J.; SNIEDER, M.; WEERDHOF, T. V. De; WIEDEMANN, S.; WORTEL, V. A. L. Information depth of Vis-NIR light in polyethylene films using transmission and reflectance measurements. **Applied Spectroscopy**, v. 52, n. 6, p. 863–868, 1998.

HOLLAND, B. J.; HAY, J. N. The Thermal degradation on PET and analogous polyesters measured by thermal analysis – Fourier transform infrared spectroscopy. **Polymer**, v. 43, p. 1835 – 1847, 2002.

INTERNATIONAL RUBBER STUDY GROUP. **Rubber Industry Report**. Disponível em <http://www.rubberstudy.com/pub-industry-report.aspx>, acesso 06/06/2017).

KASSOUF, A.; RUELLAN, A.; BOUVERESSE, D. Jouan-Rimbaud; RUTLEDGE, D.N.; DOMENEK, S.; MAALOUY, J.; CHEBIB, H.; DUCRUET, V. Attenuated total reflectance-mid infrared spectroscopy (ATR-MIR) coupled with independent components analysis (ICA): A fast method to determine plasticizers in polylactide (PLA). **Talanta**, p. 569–580, 2016.

LAGARINHOS, C. A. F.; Tenório J. A. S. Tecnologias Utilizadas para a Reutilização, Reciclagem e Valorização Energética de Pneus no Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 106 – 118, 2008.

LIM, C.H. e SIRISOMBOON, P. Evaluation of prevulcanisate relaxed modulus of prevulcanised natural rubber latex using Fourier transform near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, p. 1 – 9, 2017.

LIU, Y.; HE, T.; GAO, C. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) via hydrolysis and layer-by-layer assembly of chitosan and chondroitin sulfate to construct cytocompatible layer for human endothelial cells. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 46, p. 117–126, 2005.

LÓPEZ-FONSECA, R.; DUQUE-INGUNZA, I.; RIVAS, B. de; FLORES-GIRALDO L.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I. Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 312–320, 2011.

LU, G.; FEI, B. Medical hyperspectral imaging: a review. **Journal of Biomedical Optics**, v.19, p. 1–23, 2014.

MANCINI, S. D.; ZANIN, M. Influência de Meios Reacionais na Hidrólise de PET Pós-Consumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, nº 1, p. 34–40, 2002.

MARQUES, E.J.N.; FREITAS, S. T. de; PIMENTEL, M. F.; PASQUINI, C. Rapid and non-destructive determination of quality parameters in the ‘Tommy Atkins’ mango using a novel handheld near infrared spectrometer, **Food Chemistry**, v.197, p.1207–1214, 2016.

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**, v. 44, nº 3, p. 496–504, 1990.

MORENO R. M. B.; FERREIRA, M. GONÇALVES, P. S.; MATTOSO, L. H. C. Avaliação do látex e da borracha natural de clones de seringueira no Estado de São Paulo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 5, p. 583-590, 2003.

MOBARAKI, N.; AMIGO, J.M. HYPER-Tools. A graphical user-friendly interface for hyperspectral image analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.172, p.174–187, 2018.

MORONI, M.; MEI, A.; LEONARDI, A.; LUPO, E.; MARCA, F. L. PET and PVC Separation with Hyperspectral Imagery. **Sensors**, v.15, p. 2205–2227, 2015.

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**, v. 27, p. 660–666, 2008.

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**, v. 95, p. 656–665, 2010.

MOSKALA, E. J. A fracture mechanics approach to environmental stress cracking in poly (ethyleneterephthalate). **Polymer**, v. 39, n°. 3, p. 675–680, 1998.

MULLER, D.; ISRAELSOHN-AZULAY, O. Chemical Contamination of Soft Drinks in Sealed Plastic Bottles by Environmental Stress Cracking. **Journal of Forensic Sciences**, v. 54, n. 1, p. 128–131, 2009.

MUROGA, S.; HIKIMA, Y.; OHSHIMA, M. Visualization of hydrolysis in polylactide using near-infrared hyperspectral imaging and chemometrics. *Journal Applied Polymer Science*, v.135, p. 1 – 10, 2018.

NG, R.; ZHANG, X.; LIU, N.; YANG, Shang-Tian. Modifications of nonwoven polyethylene terephthalate fibrous matrices via NaOH hydrolysis: Effects on pore size, fiber diameter, cell seeding and proliferation. **Process Biochemistry**, v.44, p. 992–998, 2009.

O CORREIO NEWS: Heveicultura É Destaque Em Evento Marcado Pelo O Sindicato Rural. Disponível em <http://ocorreionews.com.br/portal/2016/09/21/heveicultura-e-destaque-em-evento-marcado-pelo-o-sindicato-rural/>. Acessado em: 09 de outubro de 2017.

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**, v. 85, p. 734-745, 2002.

PAIVA, E.M.; ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C. PIMENTEL, M. F.; PEREIRA, C. F. Quantification of biodiesel and adulteration with vegetable oils in diesel/biodiesel blends using portable near-infrared spectrometer. **Fuel**, v.160, p. 57–63, 2015.

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

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: A mature analytical technique with new perspectives e A review. **Analytica Chimica Acta**, v.1026, n.5, p. 8-36, 2018.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 14, nº.2, p. 198-219, 2003.

PASQUINI, C.; FIGUEIREDO, F. C.; PRINCE B. Evaluation of the Mooney Viscosity of Natural Rubber by Near-Infrared Spectroscopy. **Spectroscopy Letters**, v.38, p.741–748, 2005.

PENCZEK, S.; PRETULA, J.; KUBISA, P.; KALUZYNSKI, K.; SZYMANSKI, R. Reactions of H₃PO₄ forming polymers. Apparently simple reactions leading to sophisticated structures and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 45, p. 44–70, 2015.

PLÁSTICOS: PET avança em novas aplicações – Perspectivas 2018. Disponível em <https://www.plastico.com.br/resinas-pet-avanca-em-novas-aplicacoes-perspectivas-2018/>. Acessado em 23 de março de 2018.

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

PUTTNAM, N. A., LEE, S. and BAXTER, B. H. Application of Attenuated Total Reflectance IR spectroscopy to toilet articles and household products, 1 – Qualitative analysis. **Journal Society Cosmetic Chemists**, v.16, p. 607-615, 1965.

Resolução RDC nº 20, de 26 de março de 2008. (2008, 26 de março). Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre embalagens de poli (tereftalato de etileno) (PET) pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinados a entrar em contato com alimentos. Diário Oficial da União, Brasília.

REVISTA PLÁSTICO INDUSTRIAL – PET reciclado chega às garrafas de vinho. Editora Aranda, Ano 20, nº 234, p. 40, fevereiro de 2018.

RINNAN, A.; BERG, F. V. D.; BALLING, S. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. **Trens in Analytical Chemistry**, v. 28, nº 10, 2009.

ROLERE, S.; LIENGPRAYOON S.; VAYSSE L.; SAINTE-BEUVE, J.; BONFILS, F. Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously. **Polymer Testing**, v. 43, p. 83 – 93, 2015.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, Marco-A. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº 2, p. 121–132, 2009.

ROSMANINHO, M. G.; JARDIM, E.; MOURA, F. C. C.; FERREIRA, G. L.; THOM, V.; YOSHIDA, M. I.; ARAUJO, M. H.; LAGO, R. M. Surface Hydrolysis of Postconsumer PolyethyleneTerephthalate to Produce Adsorbents for Cationic Contaminants. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 5284–5291, 2006.

SERRANTI, S.; GARGIULO, A.; BONIFAZI, G. The Utilization of Hyperspectral Imaging for Impurities Detection in Secondary Plastics. **The Open Waste Management Journal**, v.3, p. 56-70, 2010.

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

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**, v. 60, p. 50–53, 2012 a.

SHINZAWA, H.; NISHIDA, M.; TANAKA, T.; KANEMATSU, W. Accelerated Weathering-Induced Degradation of Poly (Lactic Acid) Fiber Studied by Near-Infrared (NIR) Hyperspectral Imaging. **Applied Spectroscopy**, v. 66, nº 4, 2012 b.

SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAMATA, S. HEISE, H. M. **Near – Infrared Spectroscopy – Principles, Instruments, Applications**. Alemanha: Wiley-VCH, 2002.

SILVA, C. J. Da; PASQUINI, C. Comparing near-infrared conventional diffuse reflectance spectroscopy and hyperspectral imaging for determination of the bulk properties of solid samples by multivariate regression: determination of Mooney viscosity and plasticity indices of natural rubber. **Analyst**, v.140, p. 512–522, 2015.

SILVA, V.H.; SILVA, J. J.; PEREIRA, C. F. Portable near-infrared instruments: Application for quality control of polymorphs in pharmaceutical raw materials and calibration transfer, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 134, p. 287–294, 2017.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, p. 444–494, 2009.

STANDARD PRACTICES FOR INFRARED MULTIVARIATE QUANTITATIVE ANALYSIS. ASTM - American Society for Testing and Materials. ASTM E1655-05.

STANDARD TEST METHOD FOR RUBBER FROM NATURAL SOURCES. ASTM - American Society for Testing and Materials - Plasticity Retention Index. ASTM D 3194 04.

STANDARD TEST METHODS FOR RUBBER—VISCOSITY, STRESS RELAXATION, AND PRE-VULCANIZATION CHARACTERISTICS (MOONEY VISCOMETER). ASTM - American Society for Testing and Materials ASTM D 1646 07.

TEÓFILO, E. T.; RABELLO, M. S. Stress cracking e ataque químico do poli(tereftalato de etileno) em soluções alcalinas - influência da forma de aplicação da solução. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.8.3, p. 141 –147, 2013.

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**, v. 19, nº 3, p. 202–211, 2009.

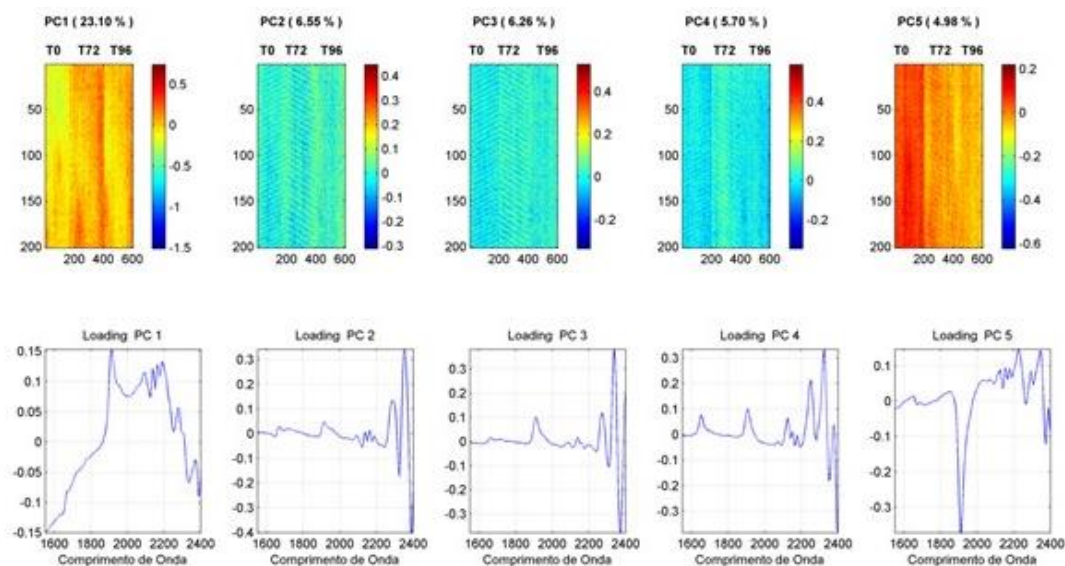
UNGER, M.; SEDLMAIR, J.; SIESLER, H. W.; HIRSCHMUGL, C. 3D FT-IR imaging spectroscopy of phase-separation in a poly(3-hydroxybutyrate)/poly(l-lactic acid) blend. **Vibrational Spectroscopy**, v. 75, p. 169–172, 2014.

VIAS SEGURAS – O pneu, composição e estrutura. Disponível em http://www.vias-seguras.com/layout/set/print/veiculos/pneumaticos/manual_twi_informacoes_tecnicas_sobre_pneus/o_pneu_composicao_e_estrutura. Acessado em: 20 de junho de 2017.

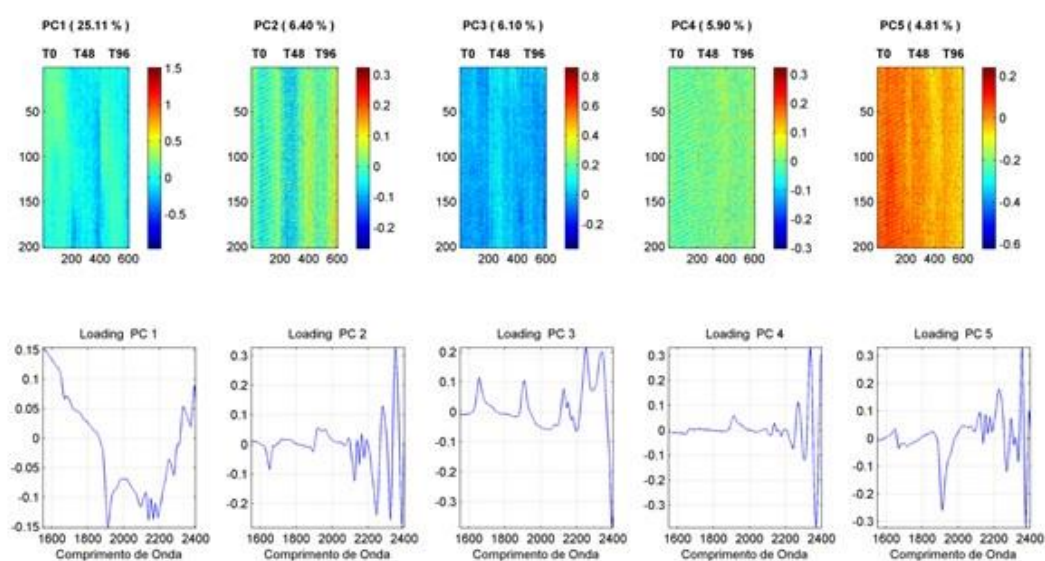
VIDAL, M.; AMIGO, J. M. Pre-processing of hyperspectral images. Essential steps before image analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v. 117, p. 138–148, 2012.

WORKMAN, Jr. J.; WEYER, L. **Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy**. 2^oed. CRC press –Taylor& Francis Group, Boca Rotan –Florida, 2012.

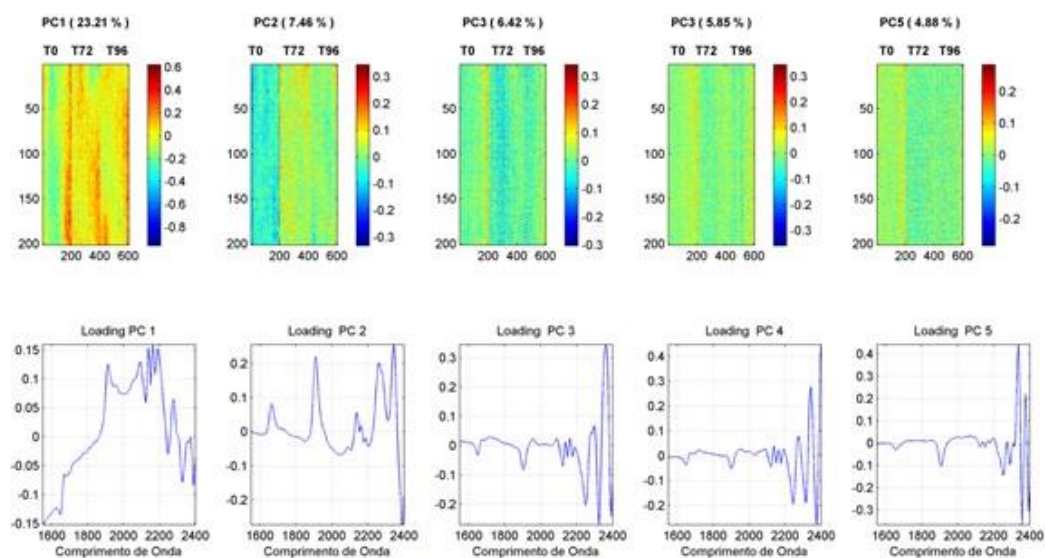
APÊNDICE A – IMAGENS DOS ESCORES E *LOADINGS* DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO NO TEMPO T0, T72, T96 NA FAIXA 2.



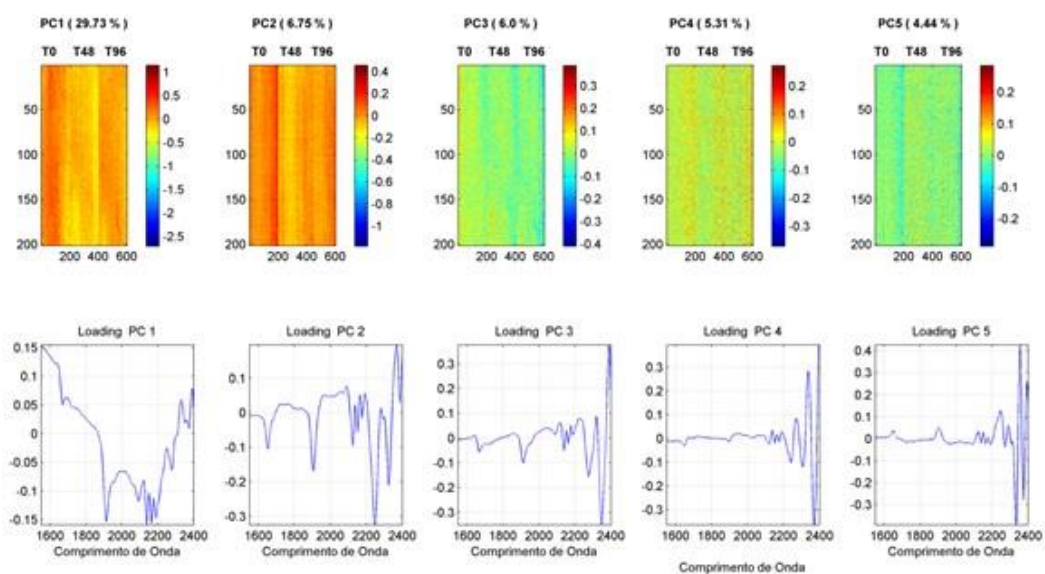
APÊNDICE B – IMAGENS DOS ESCORES E *LOADINGS* DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO NO TEMPO T0, T48, T96 NA FAIXA 2.



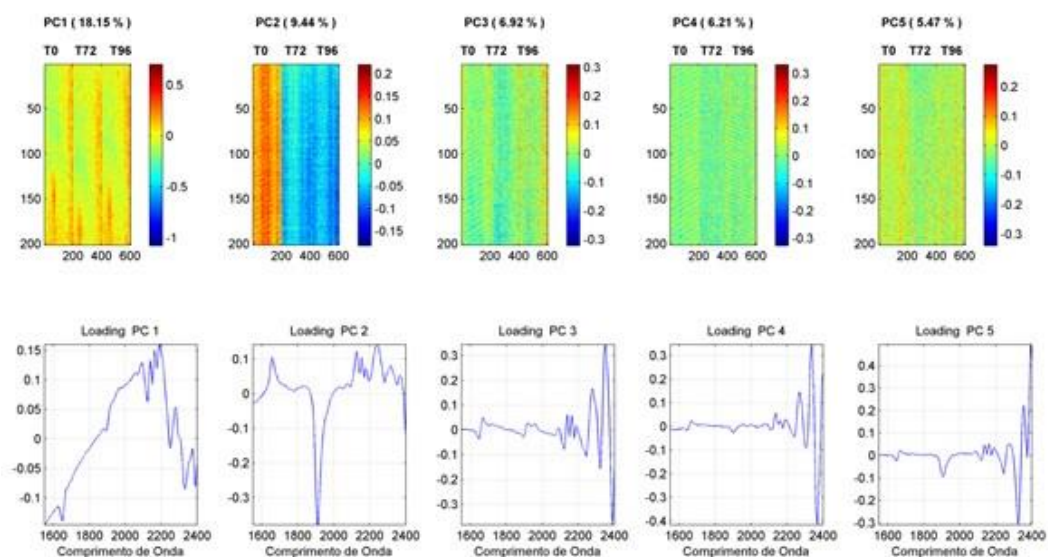
APÊNDICE C – IMAGENS DOS ESCORES E *LOADINGS* DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO NO TEMPO T0, T72, T96 NA FAIXA 2.



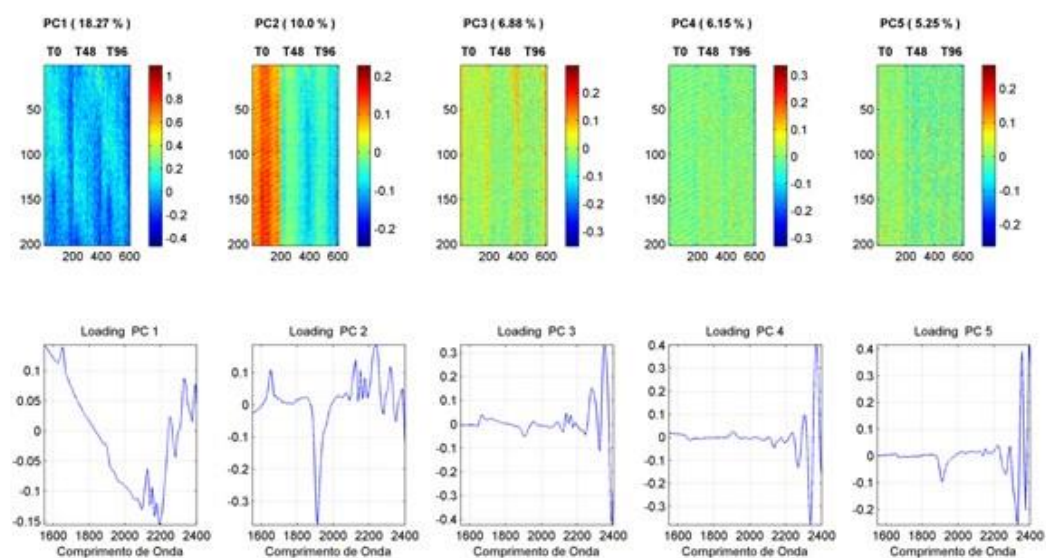
APÊNDICE D – IMAGENS DOS ESCORES E *LOADINGS* DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO NO TEMPO T0, T48, T96 NA FAIXA 2.



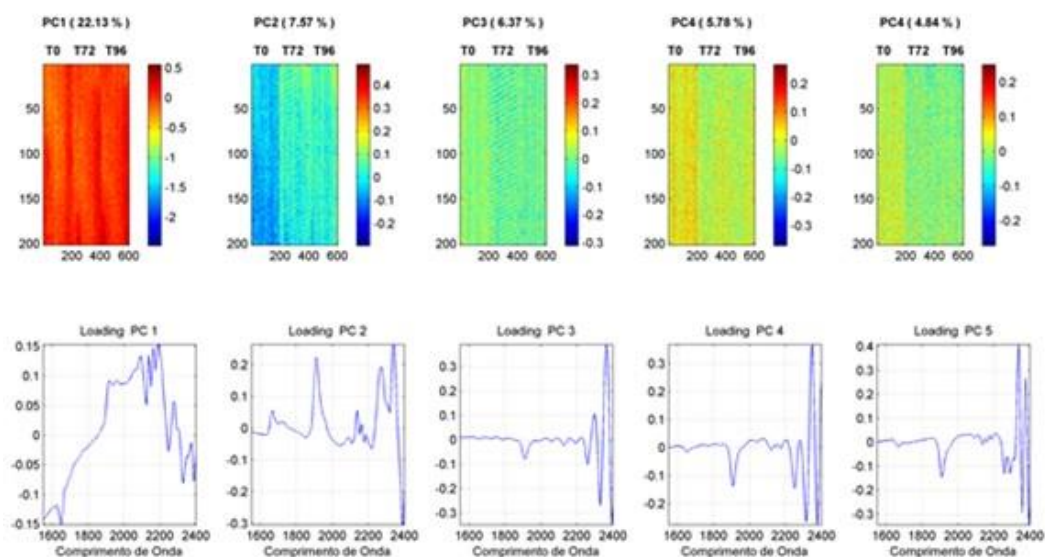
APÊNDICE E – IMAGENS DOS ESCORES E *LOADINGS* DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO NO TEMPO T0, T72, T96 NA FAIXA 2.



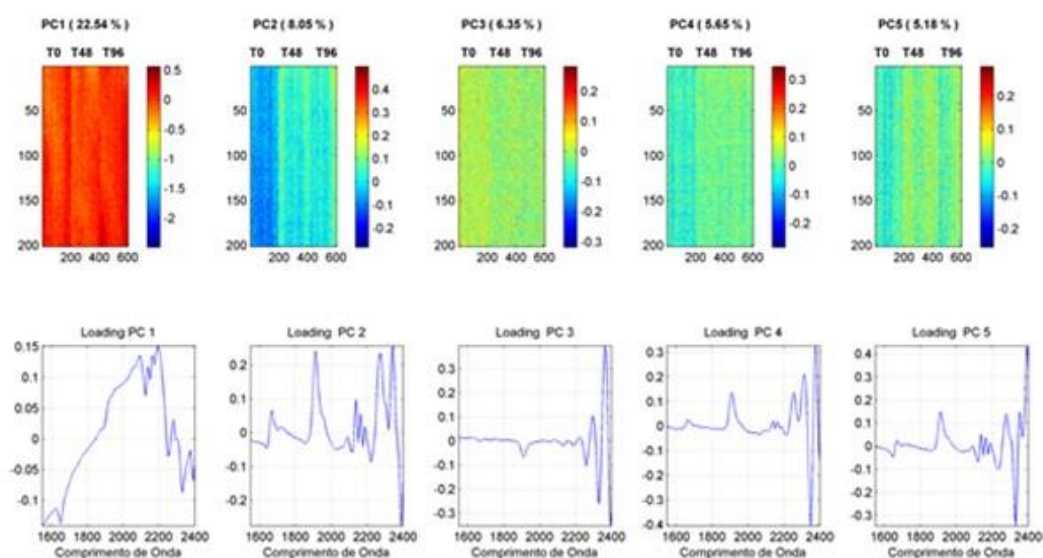
APÊNDICE F – IMAGENS DOS ESCORES E *LOADINGS* DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO NO TEMPO T0, T48, T96 NA FAIXA 2.



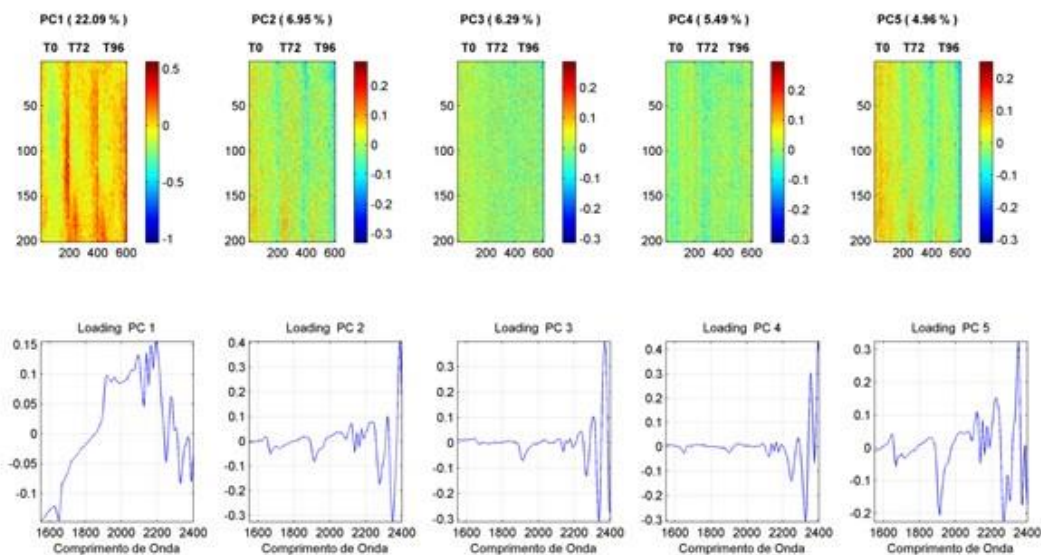
APÊNDICE G – IMAGENS DOS ESCORES E *LOADINGS* DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO NO TEMPO T0, T72, T96 NA FAIXA 2.



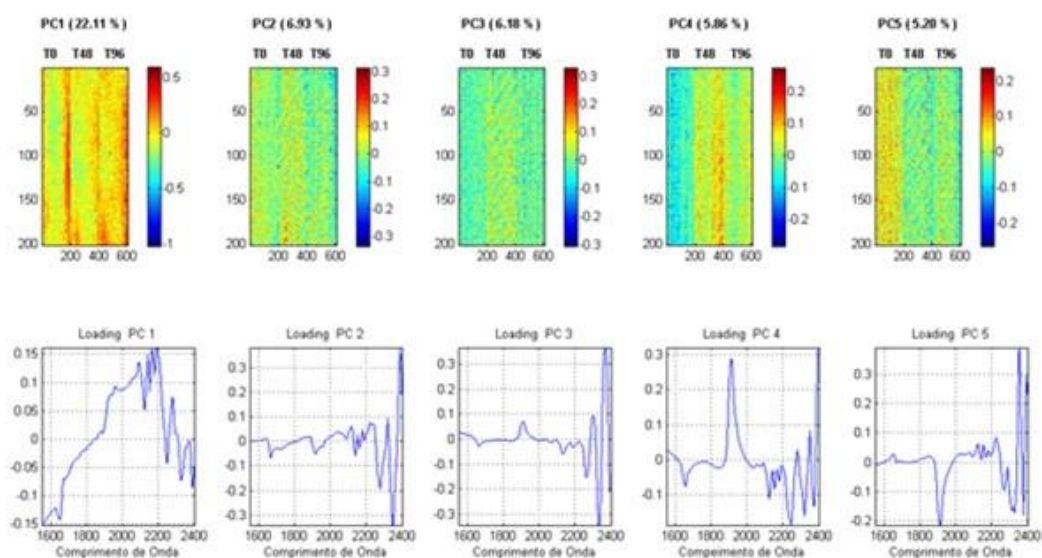
APÊNDICE H – IMAGENS DOS ESCORES E *LOADINGS* DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE BICARBONATO DE SÓDIO NO TEMPO T0, T48, T96 NA FAIXA 2.



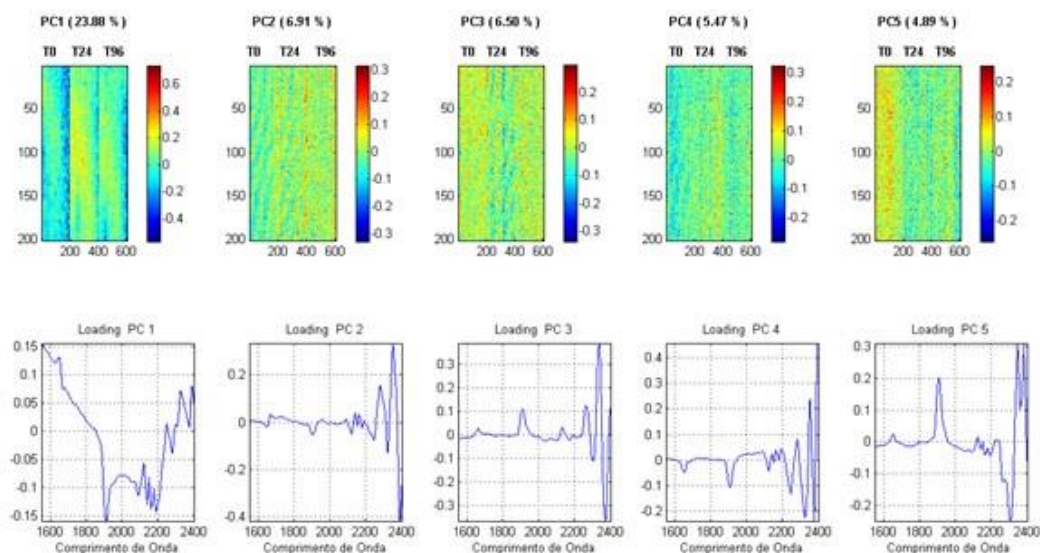
APÊNDICE I – IMAGENS DOS ESCORES E *LOADINGS* DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO NO TEMPO T0, T72, T96 NA FAIXA 2.



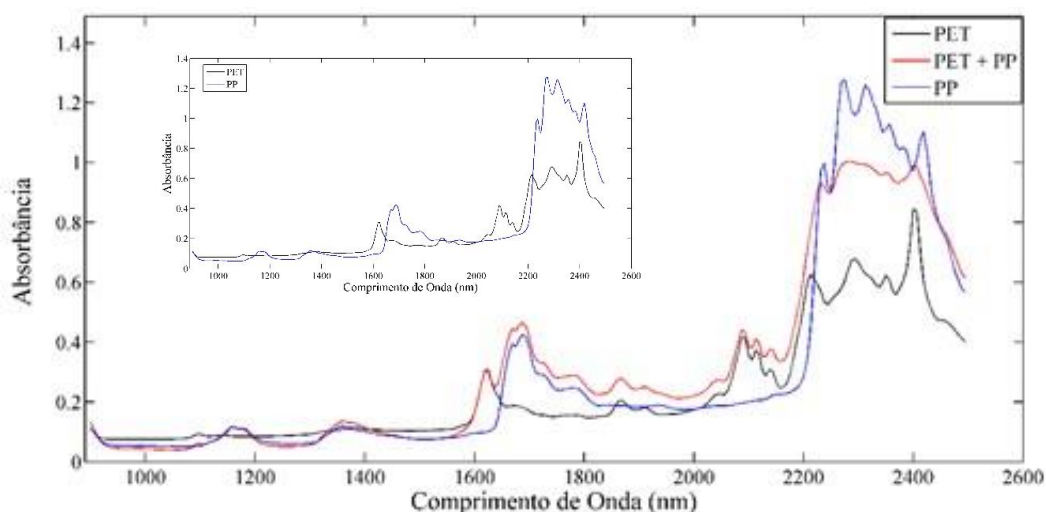
APÊNDICE J – IMAGENS DOS ESCORES E *LOADINGS* DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO NO TEMPO T0, T48, T96 NA FAIXA 2.



APÊNDICE K – IMAGENS DOS ESCORES E *LOADINGS* DAS CINCO PRIMEIRAS PCS DA PCA APLICADA ÀS IMAGENS DO PET ANTES E APÓS ATAQUE QUÍMICO COM A SOLUÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO NO TEMPO T0, T24, T96 NA FAIXA 2.



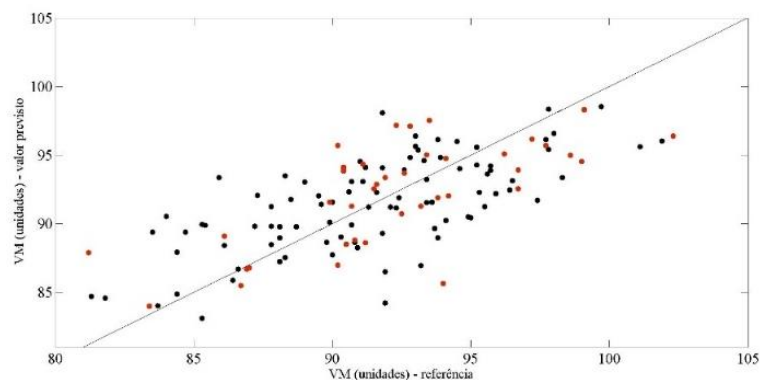
APÊNDICE L – ESPECTROS MÉDIOS OBTIDOS A PARTIR DAS IMAGENS DE FILMES DE PET E PROPILENO (PP), BEM COMO DE UM FILME DE PET COM UMA PELÍCULA DE PP COLOCADA POR BAIXO.



APÊNDICE M – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO VM EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.

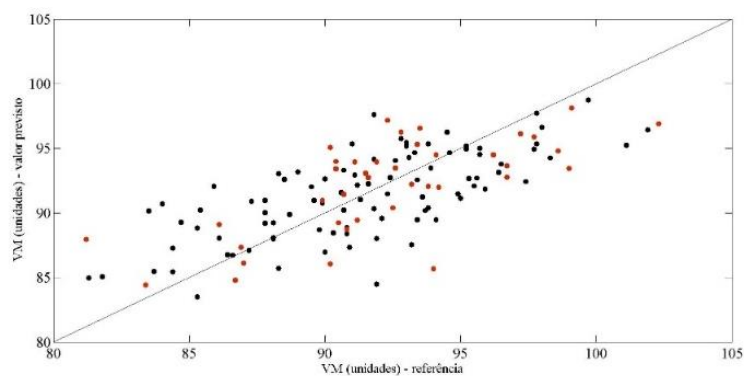
BOMEM

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

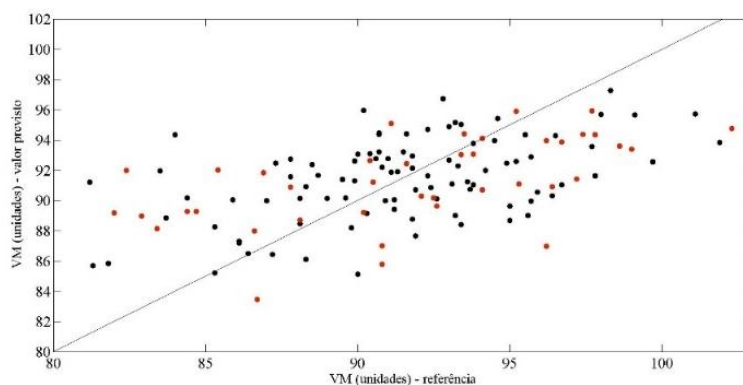
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

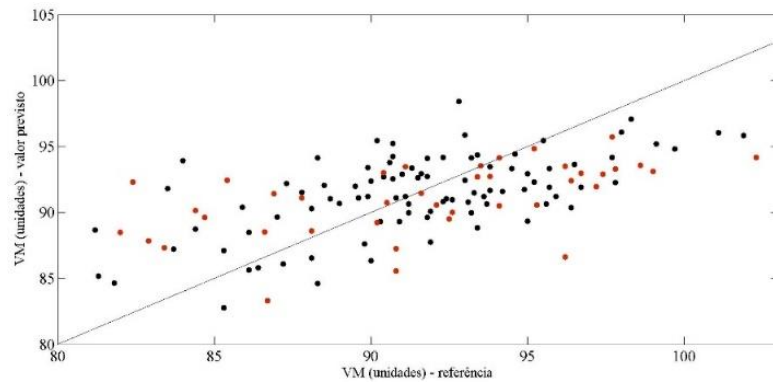
MicroNIR 2

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

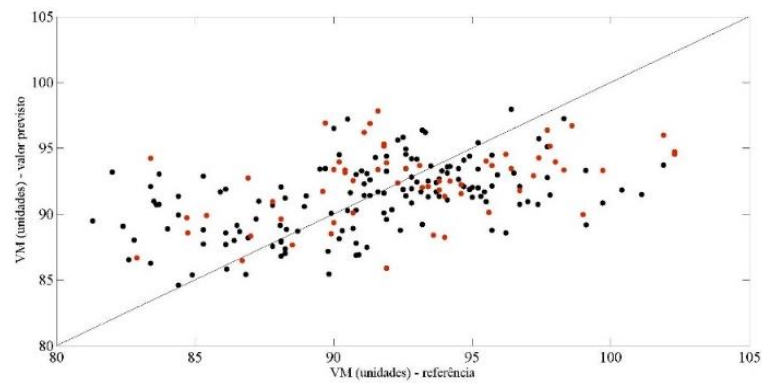
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

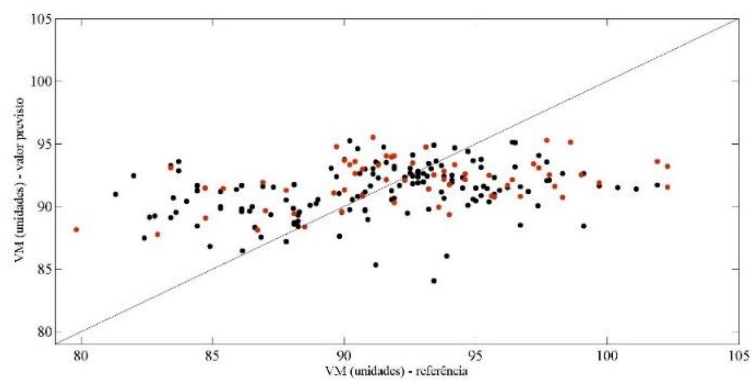
NanoNIR

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

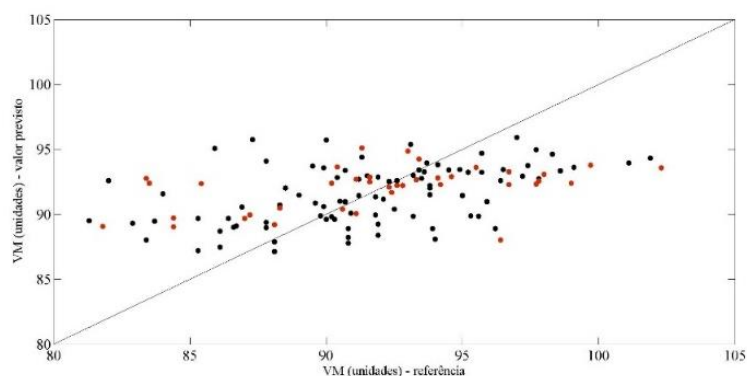
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

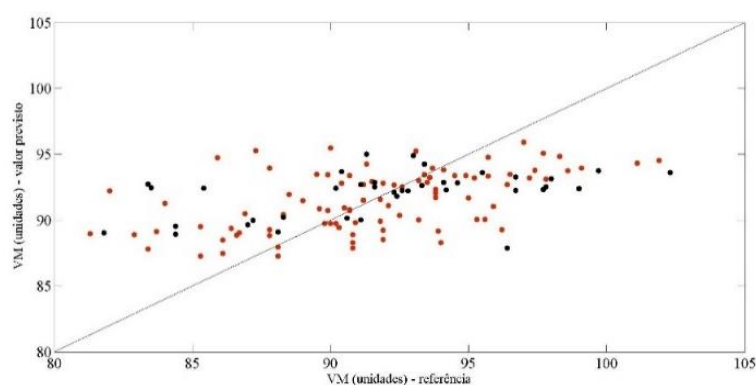
MicroNIR 1

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

- Com seleção de variáveis

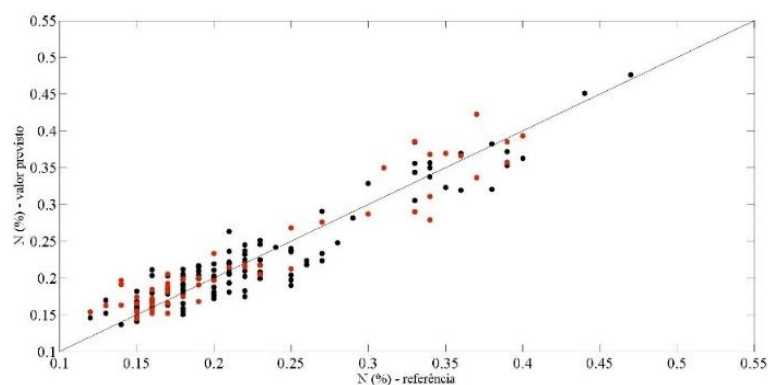


*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

APÊNDICE N – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO N EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.

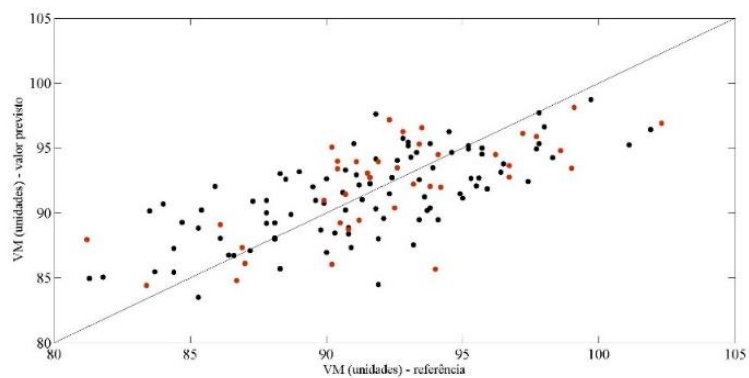
BOMEM

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

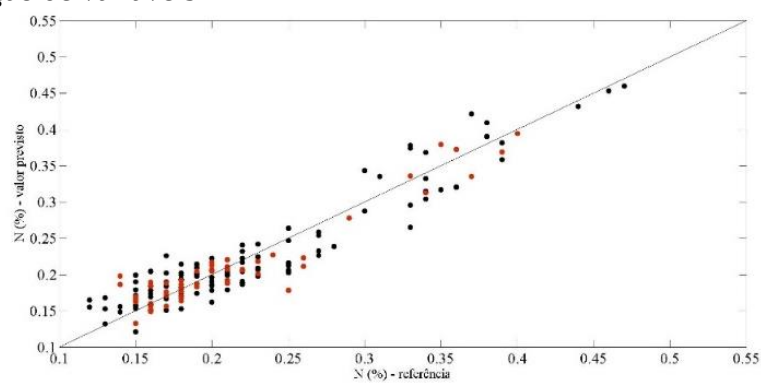
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

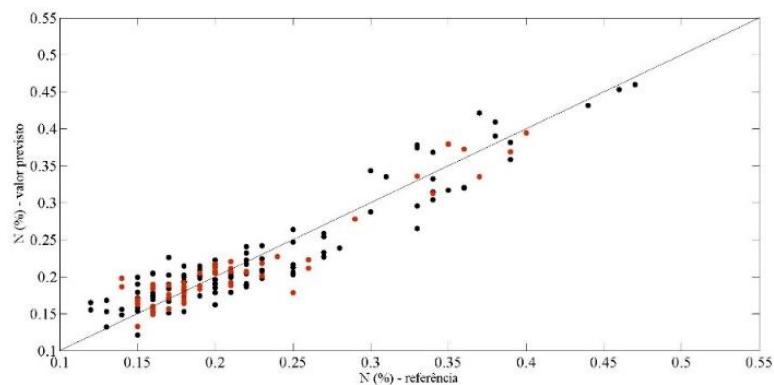
MicroNIR 2

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

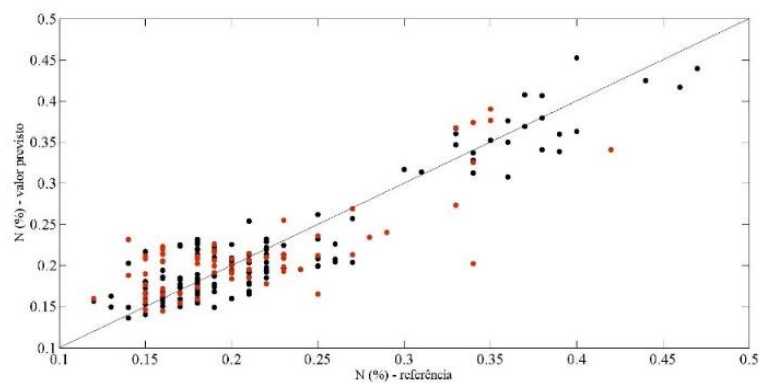
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

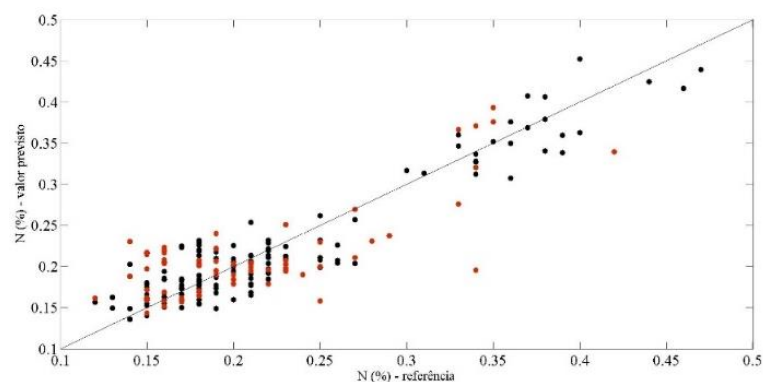
NanoNIR

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

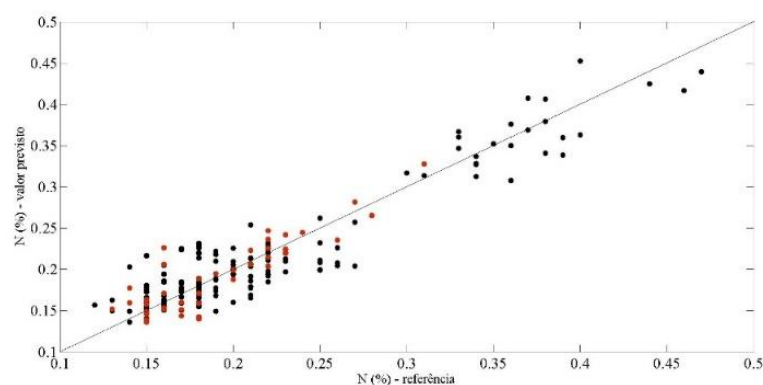
➤ Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

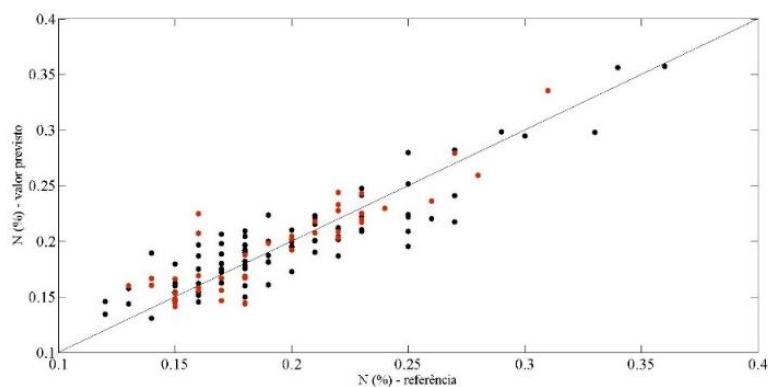
MicroNIR 1

➤ Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

➤ Com seleção de variáveis

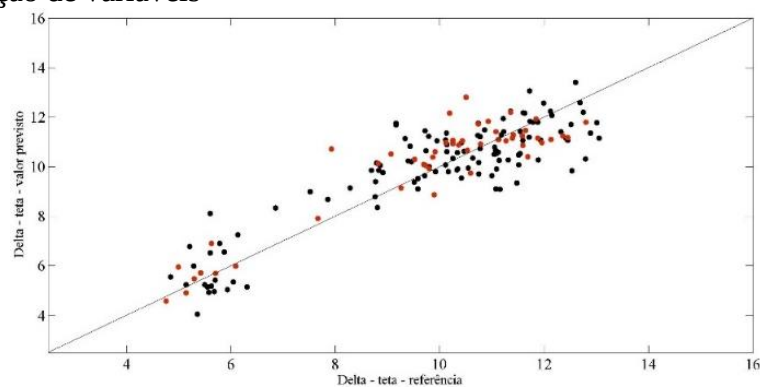


*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

APÊNDICE O – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO DELTA – TETA EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.

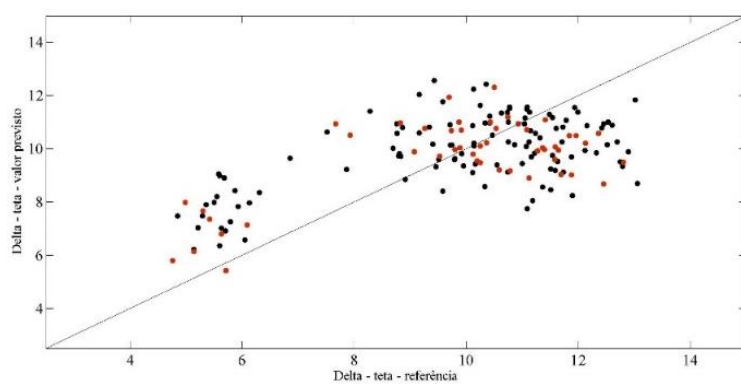
BOMEM

➤ Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

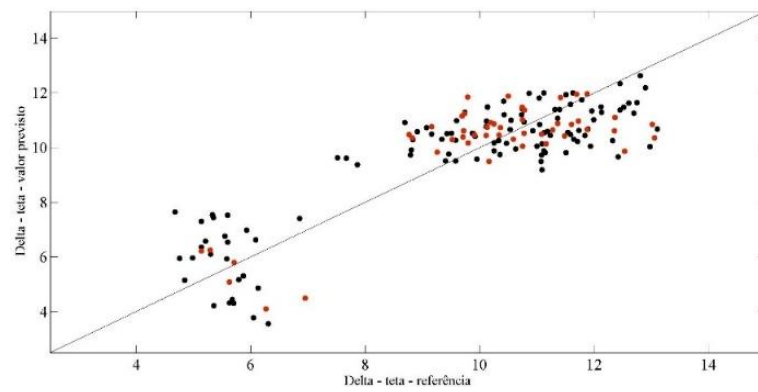
➤ Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

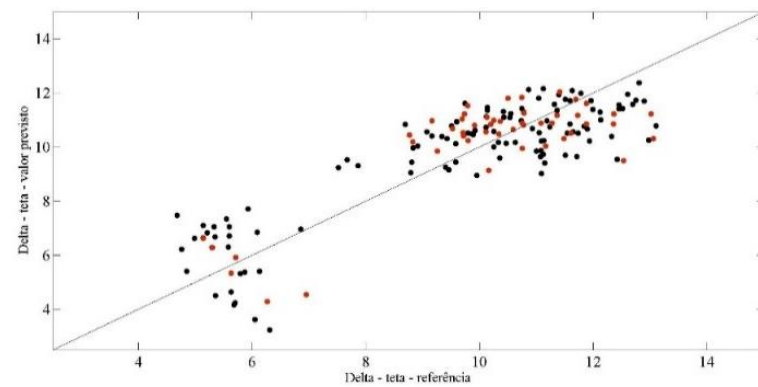
MicroNIR 2

➤ Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

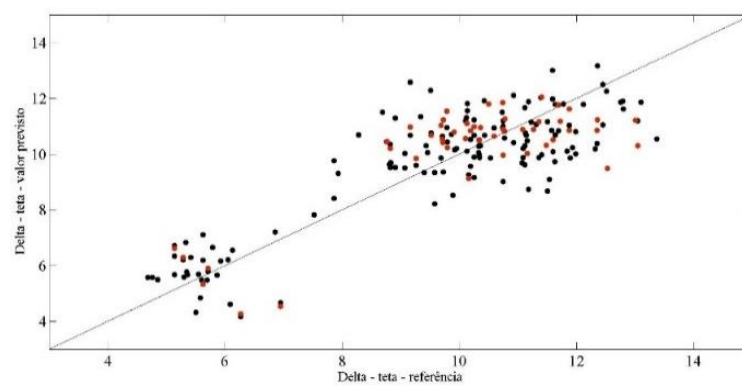
➤ Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

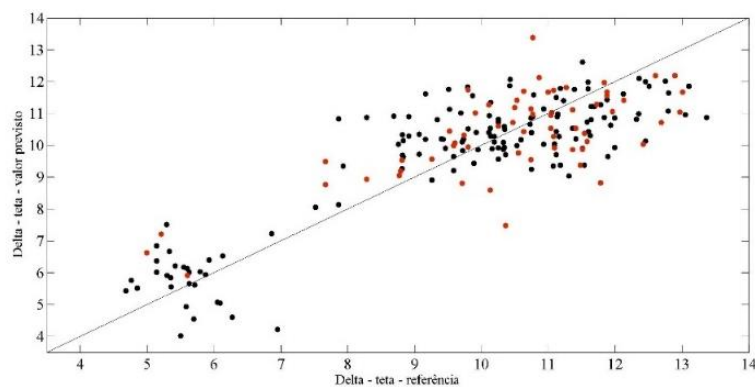
NanoNIR

➤ Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

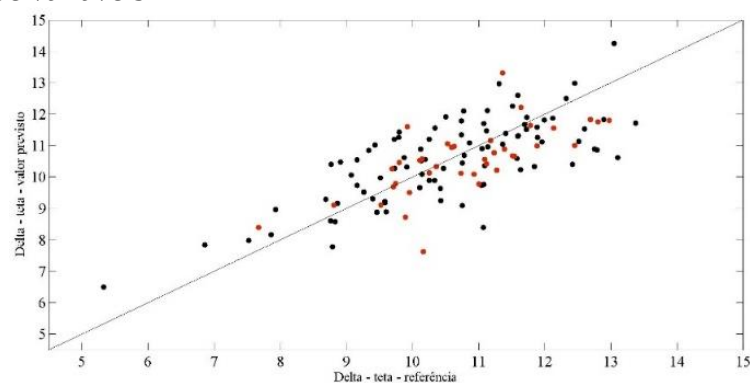
➤ Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

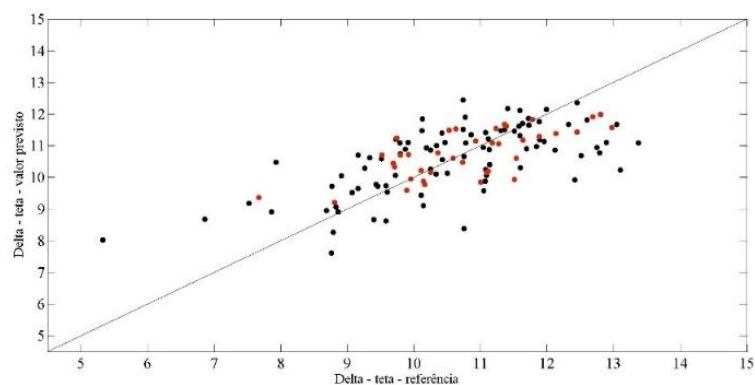
MicroNIR 1

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

- Com seleção de variáveis

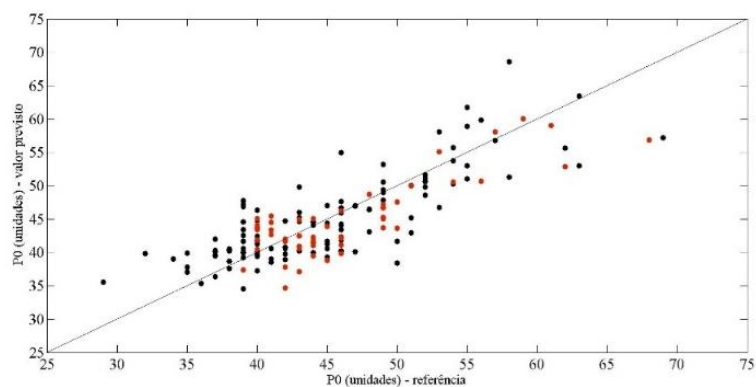


*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

APÊNDICE P – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO P0 EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.

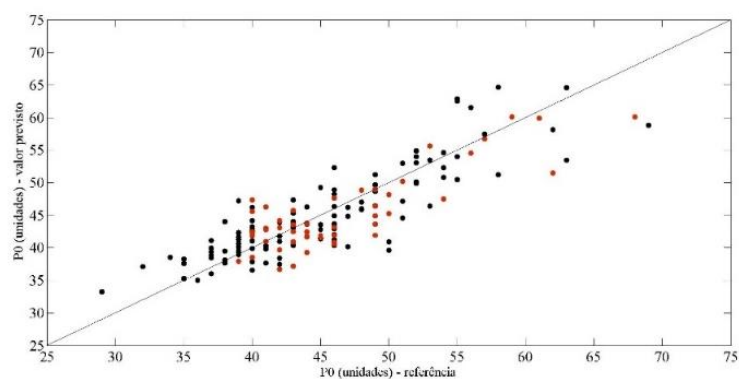
BOMEM

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

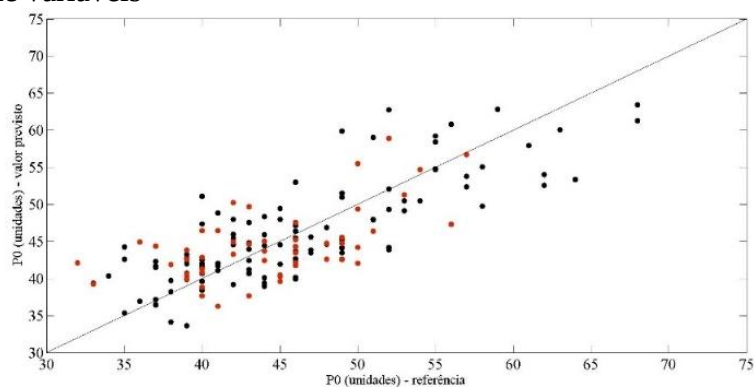
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

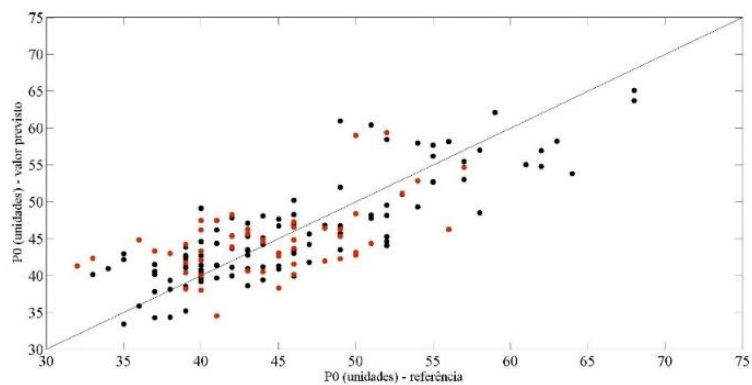
MicroNIR 2

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

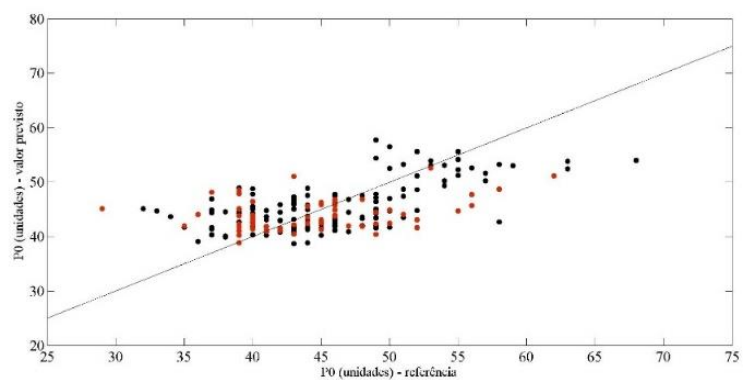
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

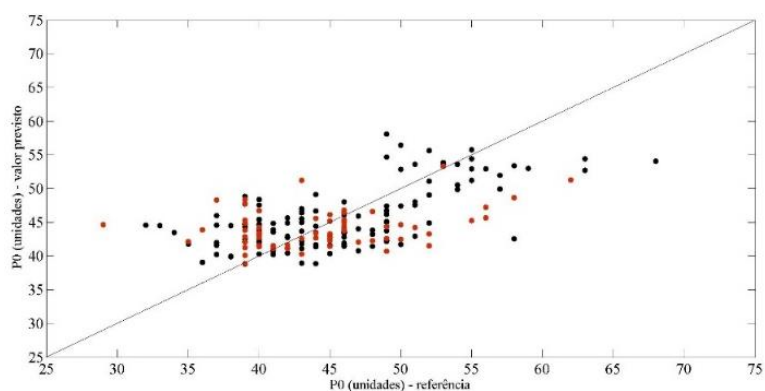
NanoNIR

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

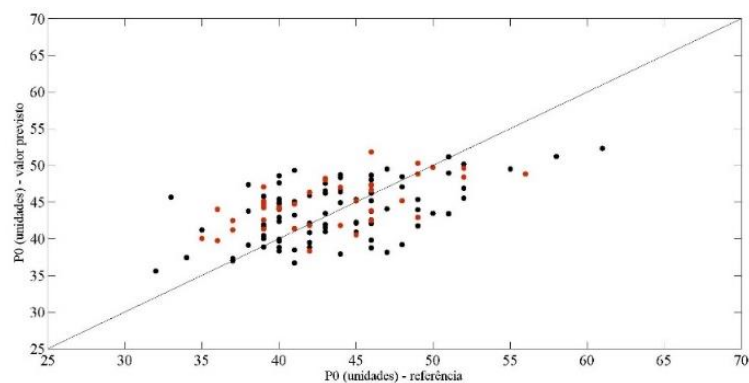
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

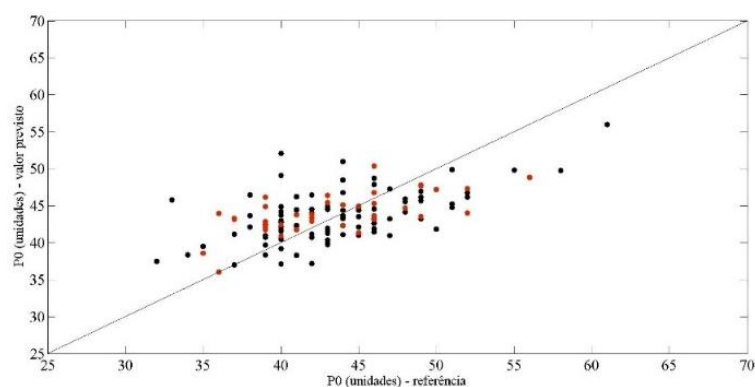
MicroNIR 1

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

- Com seleção de variáveis

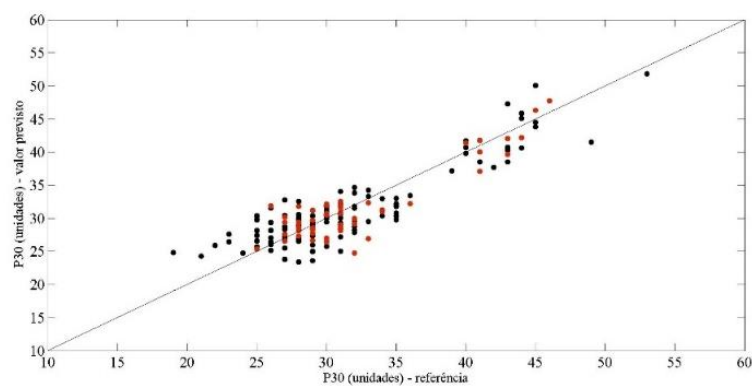


*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

APÊNDICE Q – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO P30 EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.

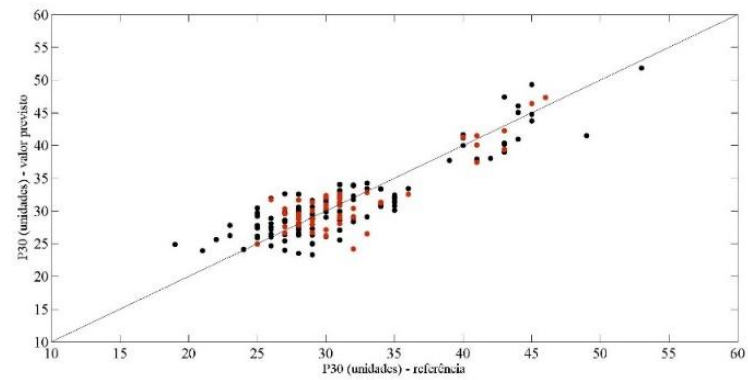
BOMEM

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

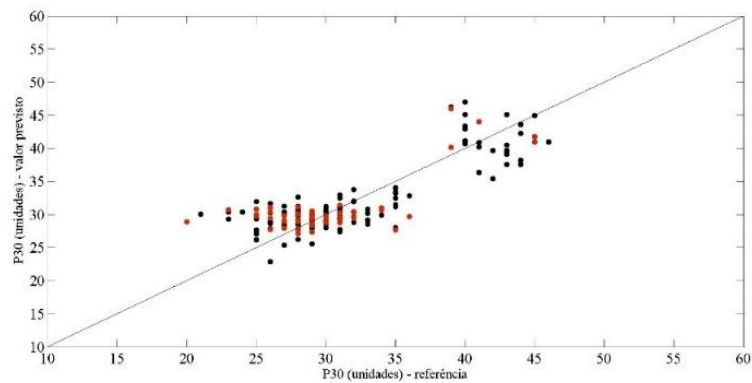
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

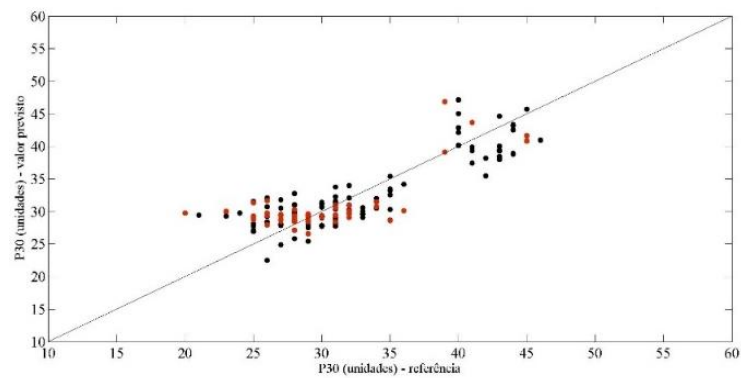
MicroNIR 2

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

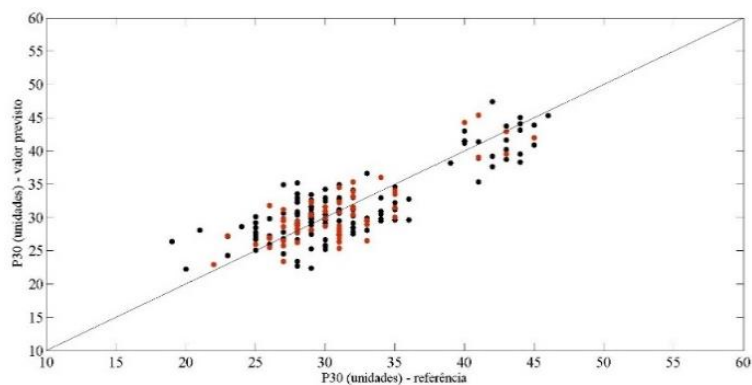
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

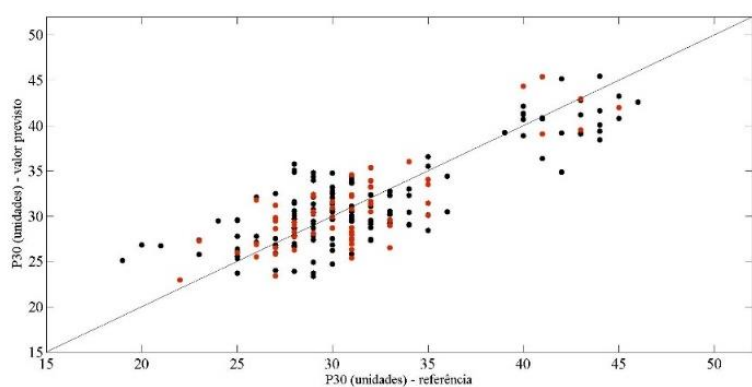
NanoNIR

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

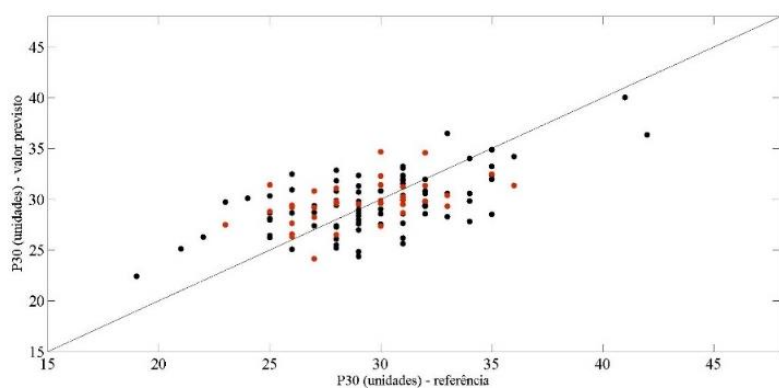
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

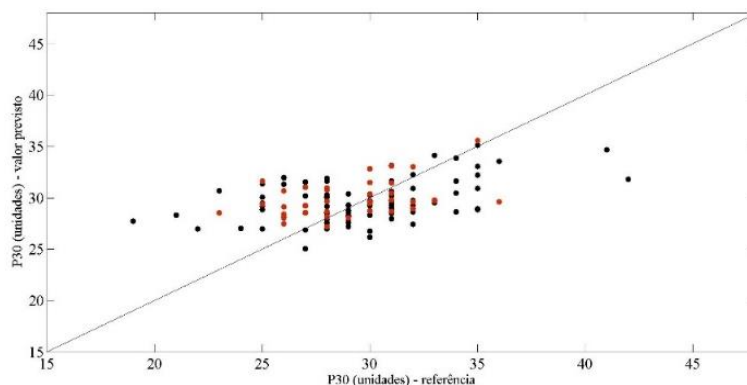
MicroNIR 1

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

- Com seleção de variáveis

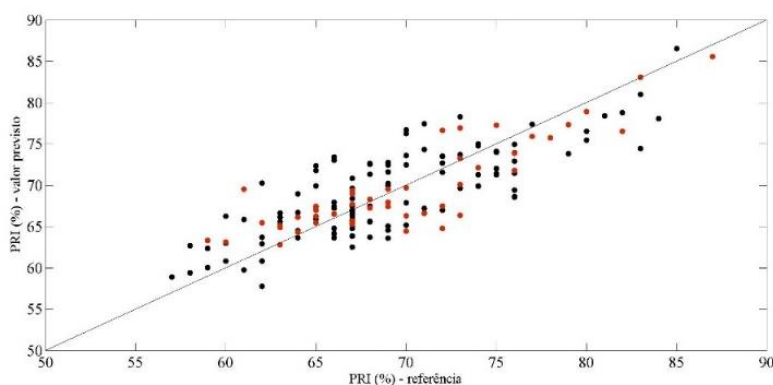


*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

APÊNDICE R – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO PRI EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.

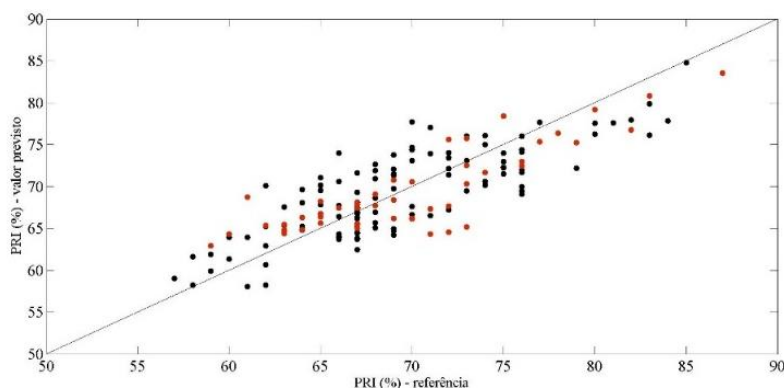
BOMEM

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

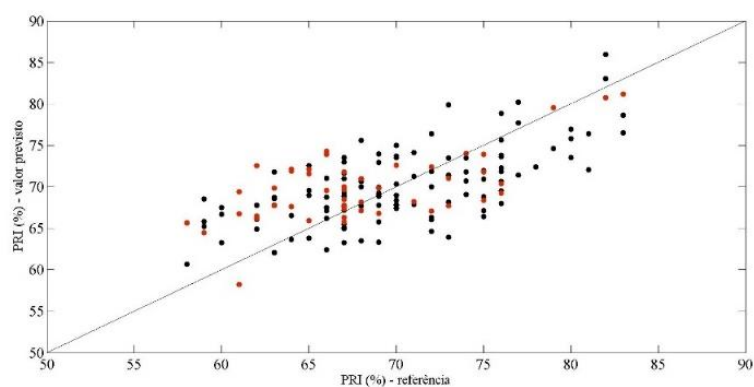
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

MicroNIR 2

- Sem seleção de variáveis

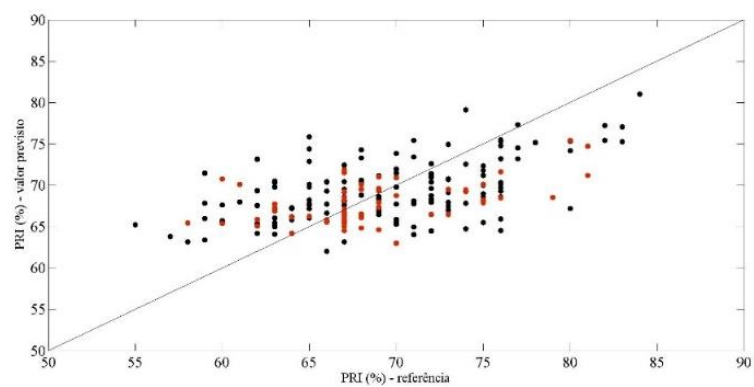


*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

***Com seleção de variável (JK) não obteve modelo.**

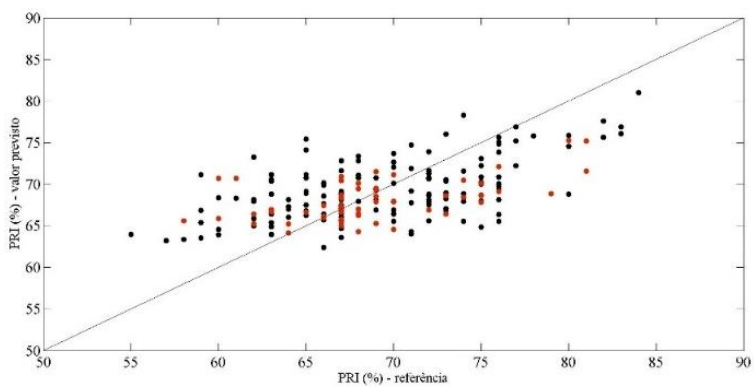
NanoNIR

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

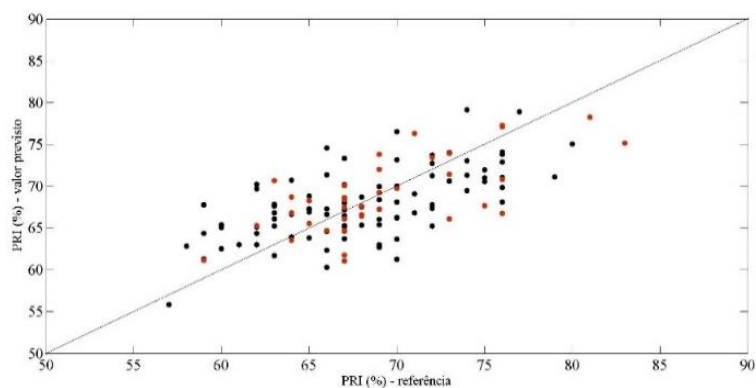
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

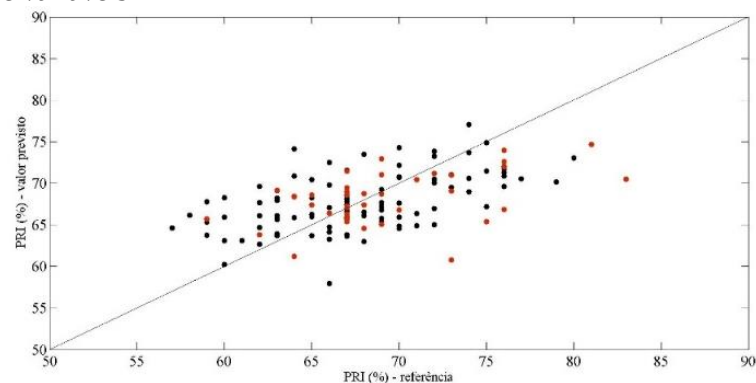
MicroNIR 1

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

- Com seleção de variáveis

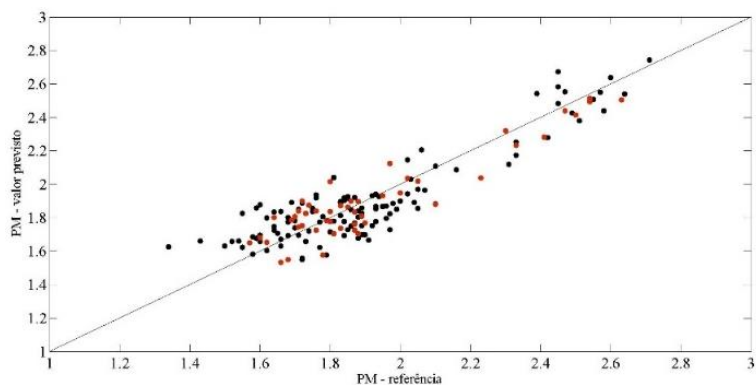


*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

APÊNDICE S – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO PM EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.

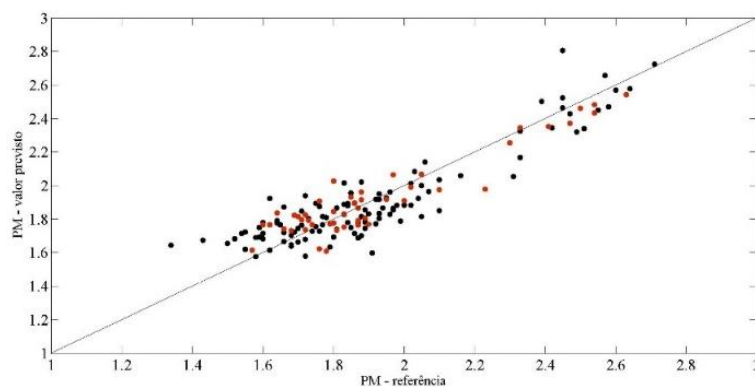
BOMEM

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

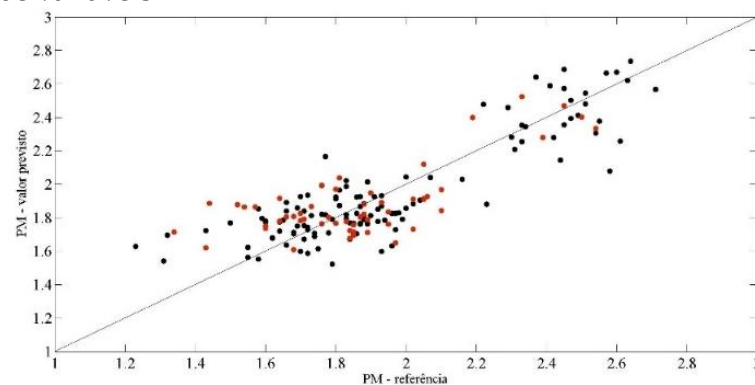
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

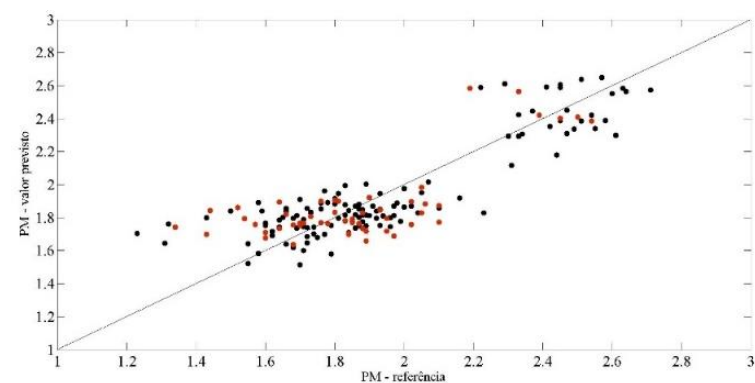
MicroNIR 2

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

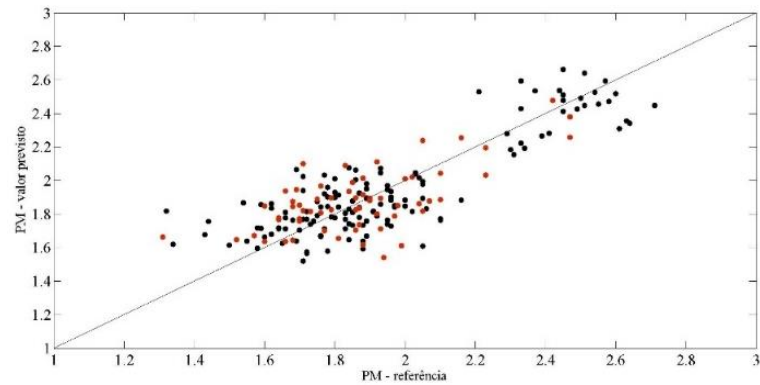
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

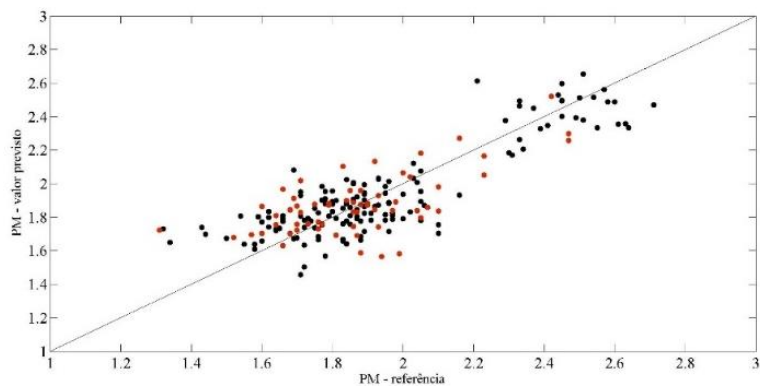
NanoNIR

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

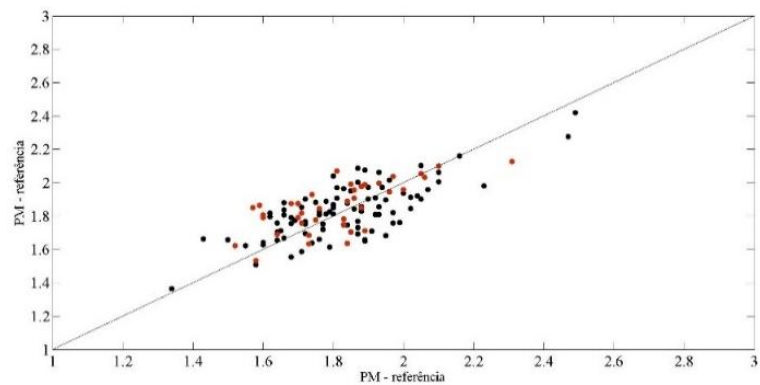
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

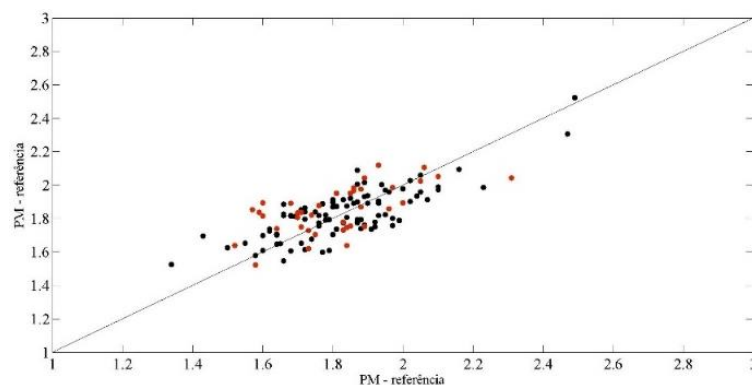
MicroNIR 1

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

- Com seleção de variáveis

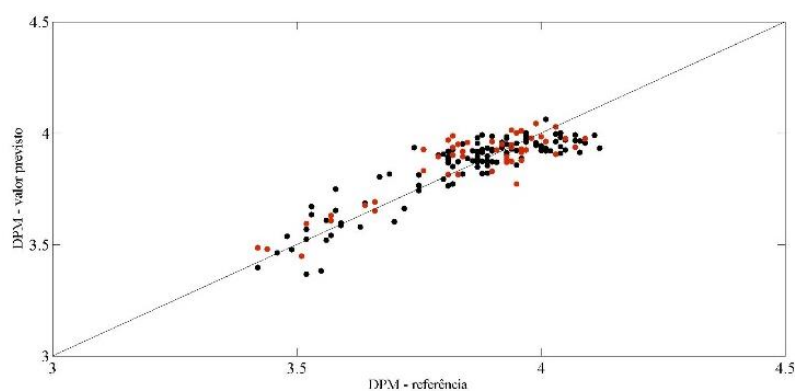


*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

APÊNDICE T – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO DPM EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.

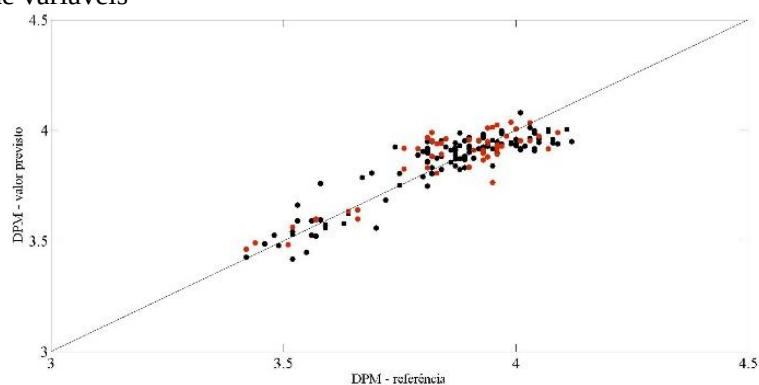
BOMEM

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

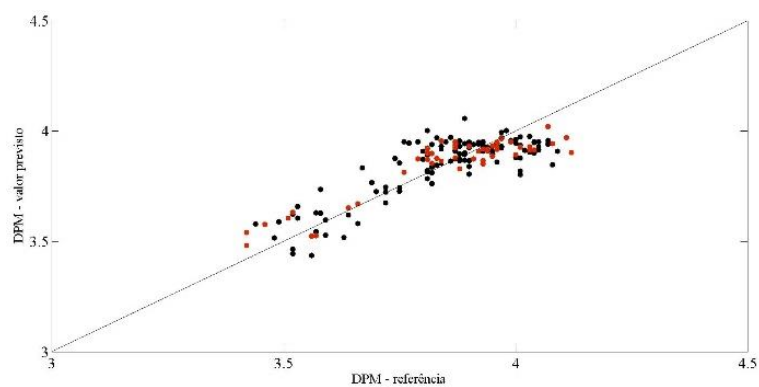
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

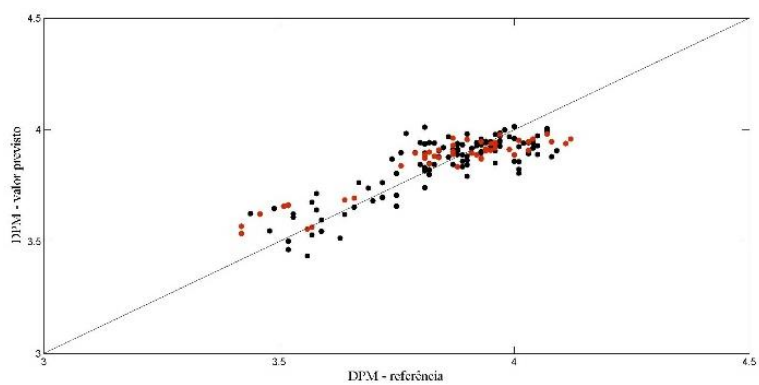
MicroNIR 2

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

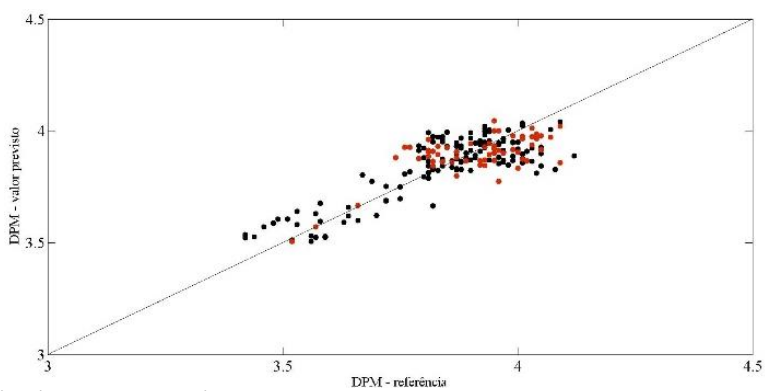
➤ Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

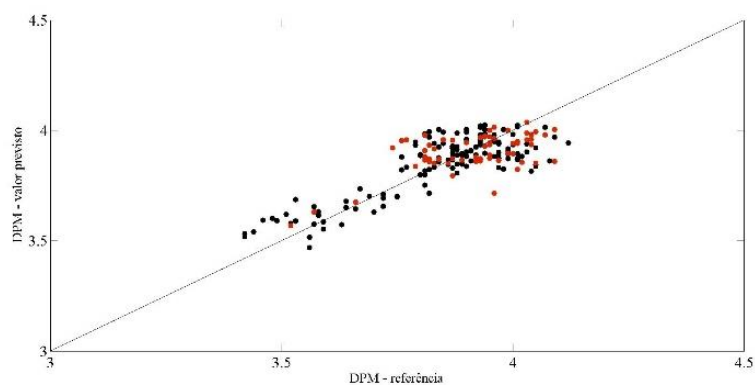
NanoNIR

➤ Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

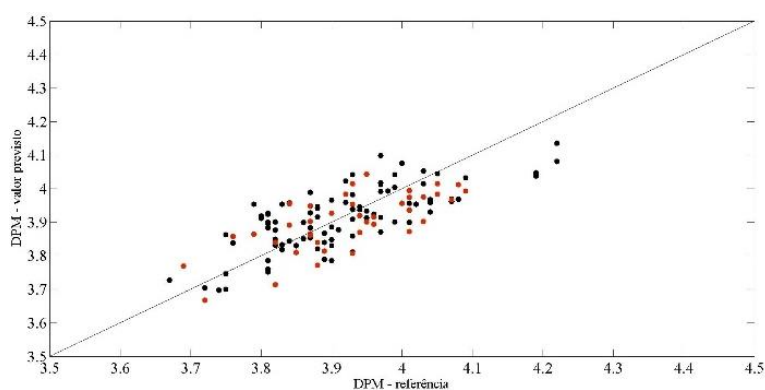
➤ Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

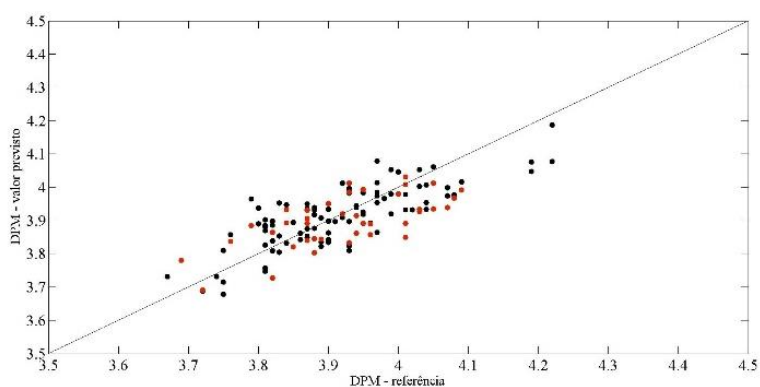
MicroNIR 1

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

- Com seleção de variáveis

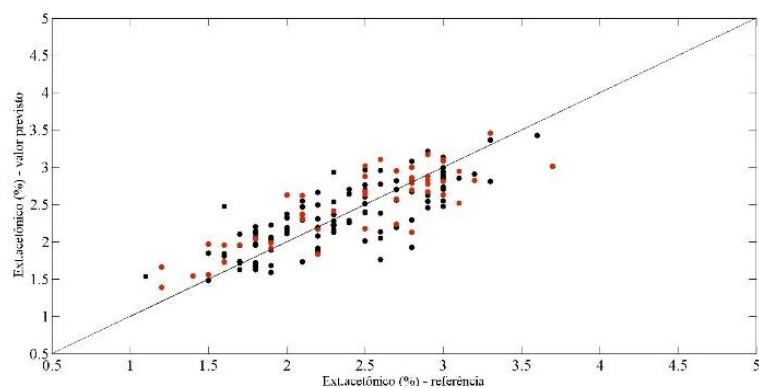


*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

APÊNDICE U – RESULTADOS COMPARATIVOS PARA O PARÂMETRO EXTRATO ACETÔNICO EMPREGANDO MODELOS OBTIDOS SEM E COM SELEÇÃO DE VARIÁVEIS JK.

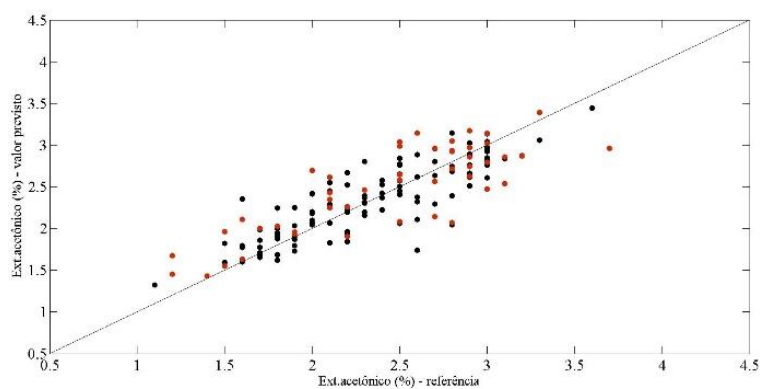
BOMEM

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

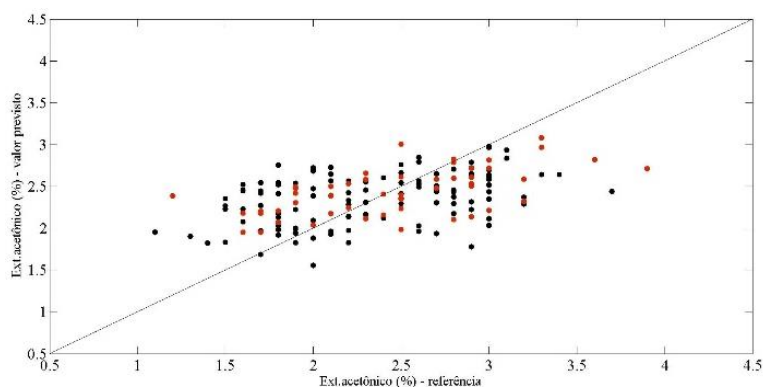
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

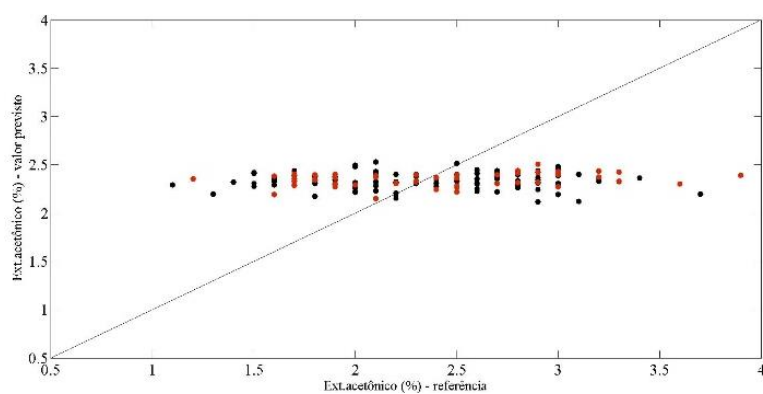
MicroNIR 2

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

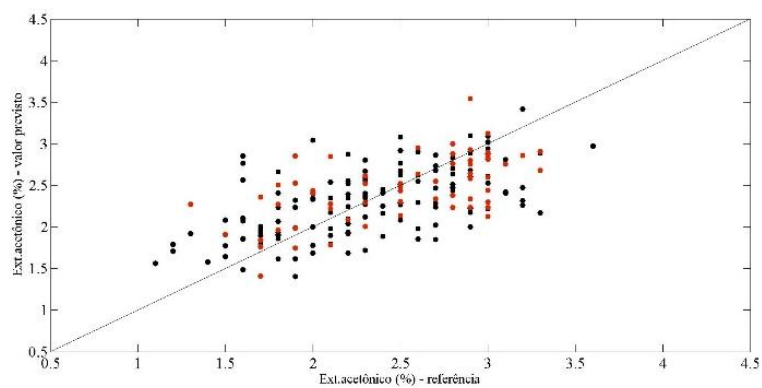
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

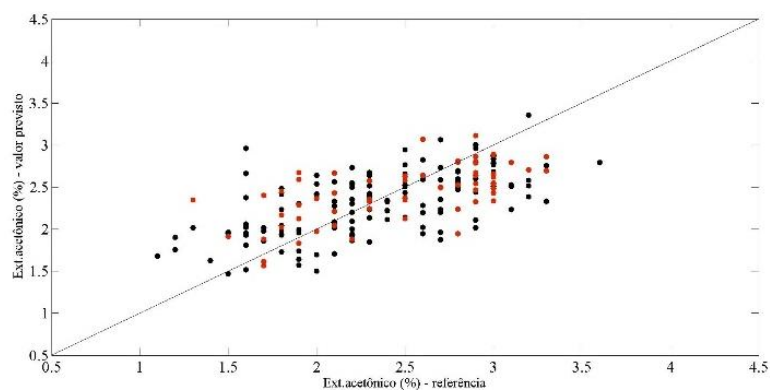
NanoNIR

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

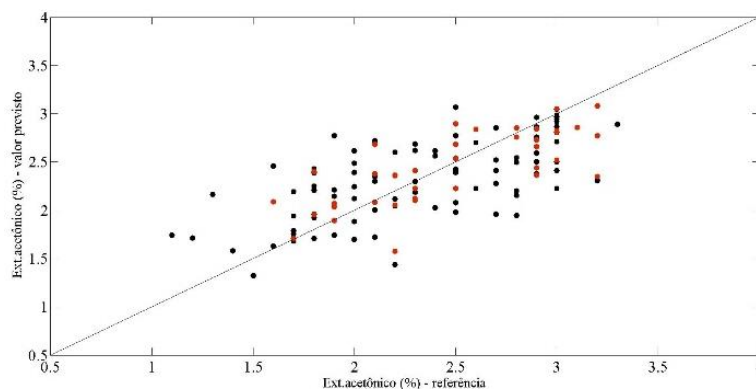
- Com seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

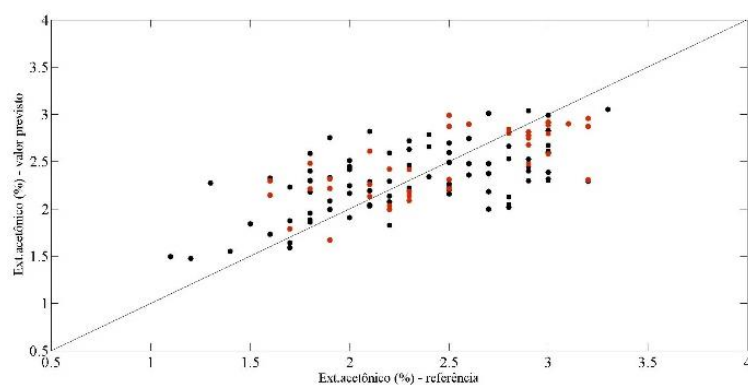
MicroNIR 1

- Sem seleção de variáveis



*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

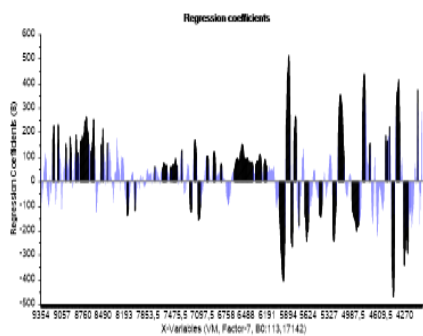
➤ Com seleção de variáveis



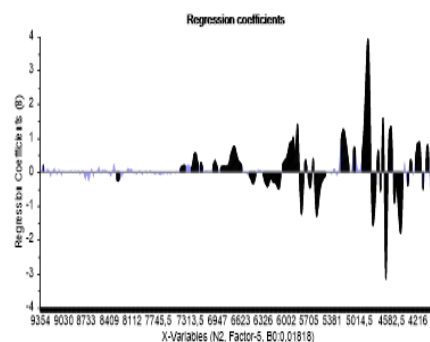
*As amostras de calibração estão em preto e de validação em vermelho.

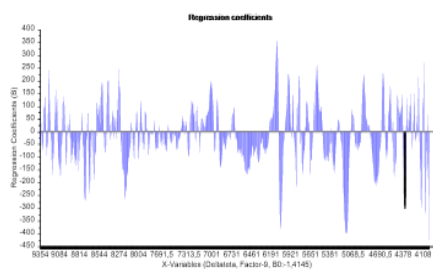
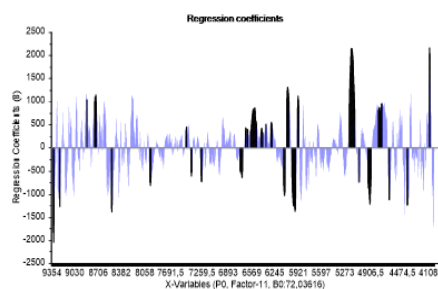
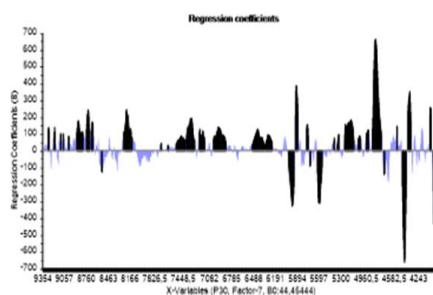
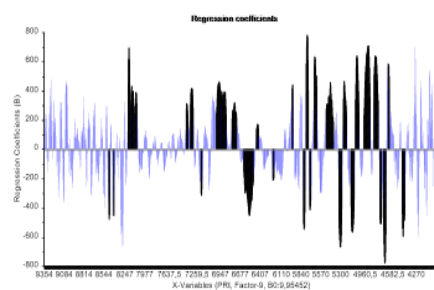
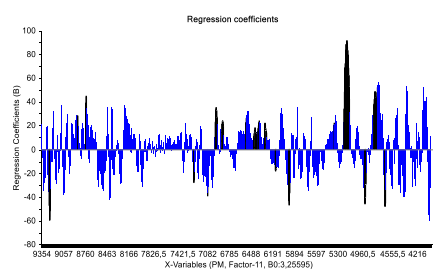
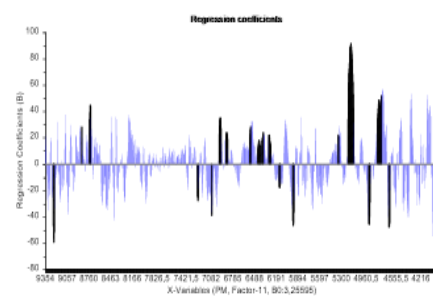
APÊNDICE V – COEFICIENTES DE REGRESSÃO E VARIÁVEIS SELECIONADAS POR JK (MARCADAS EM PRETO) PARA OS PARÂMETROS DA BORRACHA NATURAL PARA OS MODELOS OBTIDOS COM ESPECTROS DAS AMOSTRAS DE BORRACHA COLETADOS PELO INSTRUMENTO FT-NIR.

VM:



N:



Delta-teta:**P0:****P30:****PRI:****PM:****DPM:****Extrato Acetônico:**