

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a versão final da tese defendida em 02/03/1995 por Idelazil C do Nascimento, e aprovada pela comissão julgadora.

21/03/1995 Roy E Bruns

**APLICAÇÃO DO MODELO DE
MISTURAS EM QUÍMICA**

Dissertação de Mestrado

Idelazil Cristina do Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Roy E. Bruns

Co-orientadora: Profa. Dra. Suzana P. Nunes



*À minha mãe Neusa, aos meus irmãos Sidnei
e Maria da Graça e a todos os meus familiares
pelo incentivo.*

*Ao Marcio pelo amor, carinho, amizade, ajuda e
incentivo.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roy E. Bruns pela orientação, amizade e carinho.

À Profa. Ieda S. Scarminio pela ajuda e amizade.

À Profa. Dra. Suzana P. Nunes pela orientação.

Ao Anselmo. Paulo, Júlio, Prof. Rogério, Prof. Pedro pela amizade e carinho.

À Claudia, Carmem pela amizade e incentivo.

À Déborah e Profa. Teresa pela amizade e carinho.

Ao Prof. Pessine pelo carinho e amizade.

Aos amigos do corredor do bloco H pela amizade.

Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação e do Instituto de Química.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

ÍNDICE

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
CAPÍTULO 1	
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 MODELAGEM COM MISTURAS	4
CAPÍTULO 2:	
MODELAGEM COM MISTURAS	10
2.1 MODELOS	13
2.2 PSEUDOCOMPONENTES	23
2.3 PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS	24
2.4 MODIFICAÇÕES NO PROGRAMA MIXREG	27
CAPÍTULO 3:	
3.1 INTRODUÇÃO	28
3.1.1 BLENDS POLIMÉRICAS	28
3.1.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS	30
3.1.3 CRISTALINIDADE	35
3.2 PARTE EXPERIMENTAL	
3.2.1 MATERIAIS	37
3.2.2 METODOLOGIA	37
3.2.2.1 PREPARAÇÃO DAS FITAS	37
3.2.2.2 ENSAIO MECÂNICO	39
3.2.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	41
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
CAPÍTULO 4:	
4.1 INTRODUÇÃO	64
4.2 PARTE EXPERIMENTAL	
4.2.1 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS ORGÂNICAS	66
4.2.2 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS	67
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
CAPÍTULO 5	
CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	83
BIBLIOGRAFIA	84
APÊNDICE: LISTAGENS DOS PROGRAMAS MIXREG E SPEC	88

FIGURAS

Figura		Página
1.1	Exemplos de planejamentos em rede simplex	6
1.2	Região simplex para três componentes	7
2.1	Espaço experimental para um sistema de três componentes	12
2.2	Planejamentos experimentais para os modelos linear e quadrático	14
2.3	Planejamento experimental para o modelo cúbico especial	19
2.4	Planejamento experimental para o modelo cúbico completo	25
3.1	Curva típica de tensão-elongação	31
3.2	Curva de tensão - elongação em função da deformação, mostrando três processos de fratura diferentes: (a) fratura frágil; (b) fratura dúctil e (c) fratura dúctil com formação de pescoço	32
3.3	Curvas de tensão elongação para alguns materiais poliméricos	34
3.4	Difratograma de Raio X da blenda PMMA/PVDF 1:1	36
3.5	Planejamento experimental empregado neste trabalho	39
3.6	Esquema do corpo de prova sofrendo tração	40
3.7	Curva de tensão - elongação da blenda PMMA/PVDF 1:2	41
3.8	Valores de energia de ruptura (J) medidos para as misturas de PEMA/PVDF/PS	44
3.9	Valores de tensão de ruptura (J) medidos para as misturas de PEMA/PVDF/PS	45
3.108	Micrografias das blendas a) PVDF/PS 1:1, b) PEMA:PVDF 1:1, c) PMMA/PS 1:1, d) PMMA/PVDF/PS 1:1:1, e) PEMA/PVDF/PS 1:1:1 e f) PBMA/PVDF/PS 1:1:1	55
3.11a	Curva de nível para a resposta energia de ruptura para o sistema PMMA/PVDF/PS	60
3.11b	Curva de nível para a resposta tensão de ruptura para o sistema PMMA/PVDF/PS	61
3.12a	Curva de nível para a resposta energia de ruptura para o sistema PBMA/PVDF/PS	62
3.12b	Curva de nível para a resposta tensão de ruptura para o sistema PMMA/PVDF/PS	63
4.1	Planejamento experimental	66
4.2	Espectros de infravermelho das misturas	68
4.3	Gráficos dos coeficientes dos modelos versus número de onda	73

RESUMO

Título: "Aplicações do Modelo de Misturas em Química"

Autor: Idelazil Cristina do Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Roy E. Bruns

Instituição: Instituto de Química- Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - CEP 13083-970 - Campinas, SP.

A importância da aplicação de modelos estatísticos para o estudo de misturas, principalmente o modelo cúbico completo, à dados químicos é analisada. O programa computacional MIXREG foi modificado para cálculos dos parâmetros do referido modelo. Para se testar a viabilidade desse modelo foram escolhidas as propriedades energia e tensão de ruptura para as blendas poliméricas poli(metacrilato de metila) - PMMA/ poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF/ poliestireno - PS, poli(metacrilato de butila) - PBMA/PVDF/PS e poli(metacrilato de etila) - PEMA/PVDF/PS.

Observou-se que o modelo cúbico completo se mostrou satisfatório para os sistemas PMMA/PVDF/PS e PBMA/PVDF/PS, ao contrário do que ocorreu com o sistema PEMA/PVDF/PS. Os maiores efeitos sinérgicos foram observados para as blendas PMMA e PEMA com PVDF. O polímero PBMA apresentou uma interação sinérgica com PS. O PS possui efeitos antagonísticos com PMMA, PEMA e PVDF, enquanto que o PBMA os tem com PVDF. Esses comportamentos podem ser explicados baseando-se na miscibilidade entre os polímeros. Os metacrilatos PMMA e PEMA são muito miscíveis em PVDF, o mesmo não ocorrendo com o polímero PBMA. Neste caso a maior miscibilidade se dá com o poliestireno. A partir dos parâmetros dos modelos é possível compreender melhor as interações entre os componentes da mistura.

Aplicou-se os modelos estatísticos de misturas, de forma exploratória, as intensidade de absorção de espectros de infravermelho para misturas de xilenos. Numa primeira aproximação o modelo linear consegue reproduzir de forma satisfatória os espectros dos componentes puros.

ABSTRACT

Title: "Application of Mixture Models in Chemistry"

Author: Idelazil Cristina do Nascimento

Thesis Advisor: Prof. Dr. Roy E. Bruns

Institution: Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - CEP: 13081-970 - Campinas- SP.

Energy at break and tension stress at break response values were measured for different mixtures of three ternary polymer blend systems: PMMA (poly(methyl methacrylate))/PVDF(poly vinylidene fluoride)/PS (polystyrene), PBMA (poly(butyl methacrylate))/PVDF/PS and PEMA (poly(ethyl methacrylate))/PVDF/PS. Complete cubic models were capable of accurately describing the response values for the systems with PMMA and PBMA. Significant synergic effects were observed for PMMA and PEMA with PVDF and for PBMA with PS. Antagonistic interactions were quantified for PMMA, PEMA and PVDF with PS and for PBMA with PVDF. The synergic effects exist for miscible polymers whereas immiscible pairs show antagonistic interactions. The model parameters lead to a more quantitative understanding of the interactions between the components of these polymer blends.

Statistical models were applied to intensities of the IR spectra of xylenes. At the first approximation the pure component spectra were reproduced by the linear model.

CAPÍTULO 1

1.1 Introdução

Nos últimos anos, o desenvolvimento dos microcomputadores, a crescente automação dos instrumentos e a necessidade de se explorar problemas mais complexos fez com que químicos e outros profissionais redescobrissem a importância da estatística multivariada para o planejamento e tratamento dos dados obtidos em um experimento.

A estatística multivariada pode ser entendida como um conjunto de técnicas matemáticas que podem ser aplicadas à análise de dados, quando várias medidas são realizadas para uma mesma amostra. O uso da estatística tem se tornado maior porque com a substituição de análises por via úmida (titulação, precipitação, etc) por técnicas instrumentais (RMN, IV, UV-Vis, ESCA, etc) se tornou necessário o uso de ferramentas matemáticas para a resolução ou tratamento dos picos ou bandas obtidos nestes equipamentos. A resolução destes picos ou bandas pode ser definida como um processo no qual um sinal composto é reduzido para seus componentes.

Um dos primeiros trabalhos utilizando a estatística em química foi em 1908 quando Gosset[1], um amante da estatística e químico, publicou um artigo sobre o erro de uma medida. Os parâmetros para este cálculo receberam o nome de *teste ou distribuição t de Student*. Posteriormente outros parâmetros estatísticos foram introduzidos, o desvio padrão e a razão F são alguns exemplos. Após 1940 apareceram várias publicações sobre a aplicação de técnicas estatísticas para a comparação de procedimentos analíticos sem estabelecer parâmetros quantitativos (erro padrão e variância). Outros trabalhos sobre as primeiras aplicações da estatística em química podem ser encontrados na literatura[2-6].

Com o intuito de se otimizar os experimentos e se extrair todas as informações importantes desses experimentos, criou-se uma nova área na química, a *Quimiometria*, que é uma disciplina voltada a aplicação de métodos estatísticos e

matemáticos a dados químicos. Este termo foi primeiramente usado por um químico orgânico sueco S. Wold em 1972[7]. Wold, juntamente com um químico analítico americano, B. R. Kowalski, fundaram a Sociedade Internacional de Quimiometria[8]. A maioria dos aspectos ligados as atividades da Quimiometria é: teoria de controle, teoria de amostragem, estimativa de parâmetros e estados, análise de agrupamentos, teoria de grafos, otimização, calibração, resolução, planejamento experimental, análise de séries temporais, pesquisa operacional, teoria de informação, técnicas de transformação, inteligência artificial e controle de processos [7-13].

A Quimiometria pode ser definida como a disciplina da química que utiliza métodos matemáticos e de estatística multivariada para:

- 1) definir ou selecionar as condições ótimas das medidas e experimentos,
- 2) obter o máximo de informações a partir da análise dos dados químicos[14].

Várias áreas utilizam as técnicas de análise de dados multivariados: geologia[15], geoquímica[16], ecologia[17], economia, psicologia, medicina, etc. O grupo de Quimiometria da Unicamp concentra suas atividades nos seguintes assuntos: reconhecimento de padrões [18-19], calibração multivariada [20-21] e otimização [22-24].

No caso de otimização de experimentos os métodos podem ser sequenciais ou não. O primeiro tipo é exemplificado pelo *simplex sequencial* [25], que é um polígono (ou seu equivalente multidimensional) de $p+1$ vértices, onde p é o número de variáveis independentes que se deseja ajustar. Os métodos que não são sequenciais como os métodos *fatorial* [25-27] e *análise de superfície de resposta* [25-28] são os menos usados em química. A superfície de resposta, cujo conhecimento é objetivo dos dois últimos métodos e do trabalho desta tese, é uma superfície gerada em um gráfico da resposta de um processo, produto de reação, etc, contra variáveis ou fatores experimentais que os caracterizam. Esse tipo de gráfico mostra o comportamento de uma resposta com respeito aos valores ou níveis dos fatores do sistema.

Em geral, a superfície pode ser descrita por uma função matemática

$$y_i = M(X_1, X_2, X_3, \dots, X_q)$$

onde y_i representa a resposta e $X_1, X_2, X_3, \dots, X_i, \dots, X_q$ os níveis dos p fatores [25].

Normalmente, somente alguns pontos da superfície são conhecidos a prática mais usual é usá-los para determinar uma relação entre a resposta y e os fatores $X_1, X_2, X_3, \dots, X_i$, ou seja, assumir um modelo empírico e encontrar os parâmetros do modelo através do ajuste dos dados[27,28]. A escolha dos níveis dos fatores para os ensaios usados para determinar a superfície de resposta é feita baseada em princípios de estatística multivariada para minimizar o número de ensaios necessários e melhorar a precisão dos resultados. Esta é a essência do planejamento experimental.

Em um modelo estatístico a resposta observada é considerada como uma variável aleatória que se distribui em torno de média populacional η com certa variância σ^2 . A partir disto podemos então escrever

$$y(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_q) = \eta(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_q) + \varepsilon(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_q) \quad (1.1)$$

Os valores de y tem suas contribuições. Uma que pode ser modelada

$$\eta(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_q) = \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i X_i + \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q \beta_{ij} X_i X_j \quad (1.2)$$

onde β_0 representa o valor populacional da média global ou valor central das respostas e β_i e β_{ij} , etc representam os valores populacionais dos efeitos e de interação, por unidade de X_i, X_j , etc [25,27]. E outra parte, $\varepsilon(X_1, X_2, X_3, \dots, X_i, \dots, X_q)$ que tem comportamento aleatório.

O modelo estatístico mais simples é o linear ou aditivo. A equação para este modelo é dada por

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \dots + \varepsilon \quad (1.3)$$

onde ε não é um parâmetro do modelo e sim um valor da população dos desvios [25].

Em outras palavras,

$$y = \hat{y} + \varepsilon$$

onde $\hat{y}$ é o valor previsto e y é o valor experimental.

Para se determinar os valores do β 's seria necessário um número infinito de experimentos. Quando se faz poucos experimentos, que são especificados no planejamento experimental, o que se obtém é uma estimativa desses parâmetros e, portanto, podemos escrever a equação 1.2 como

$$y_i = b_0 + \sum_{i=1}^q b_i X_i + \sum_{i \leq j}^q \sum_j^q b_{ij} X_i X_j + \dots + e_i \quad (1.4)$$

onde y_i = resposta observada para a i -ésima determinação;

$b_0, b_i, b_{ij} \dots$ = estimativa dos parâmetros do modelo

e_i = erro associado a y_i

q = número de fatores

X_i = valor ou nível do i -ésimo fator [25,30].

1.2 Modelagem com misturas [25,30]

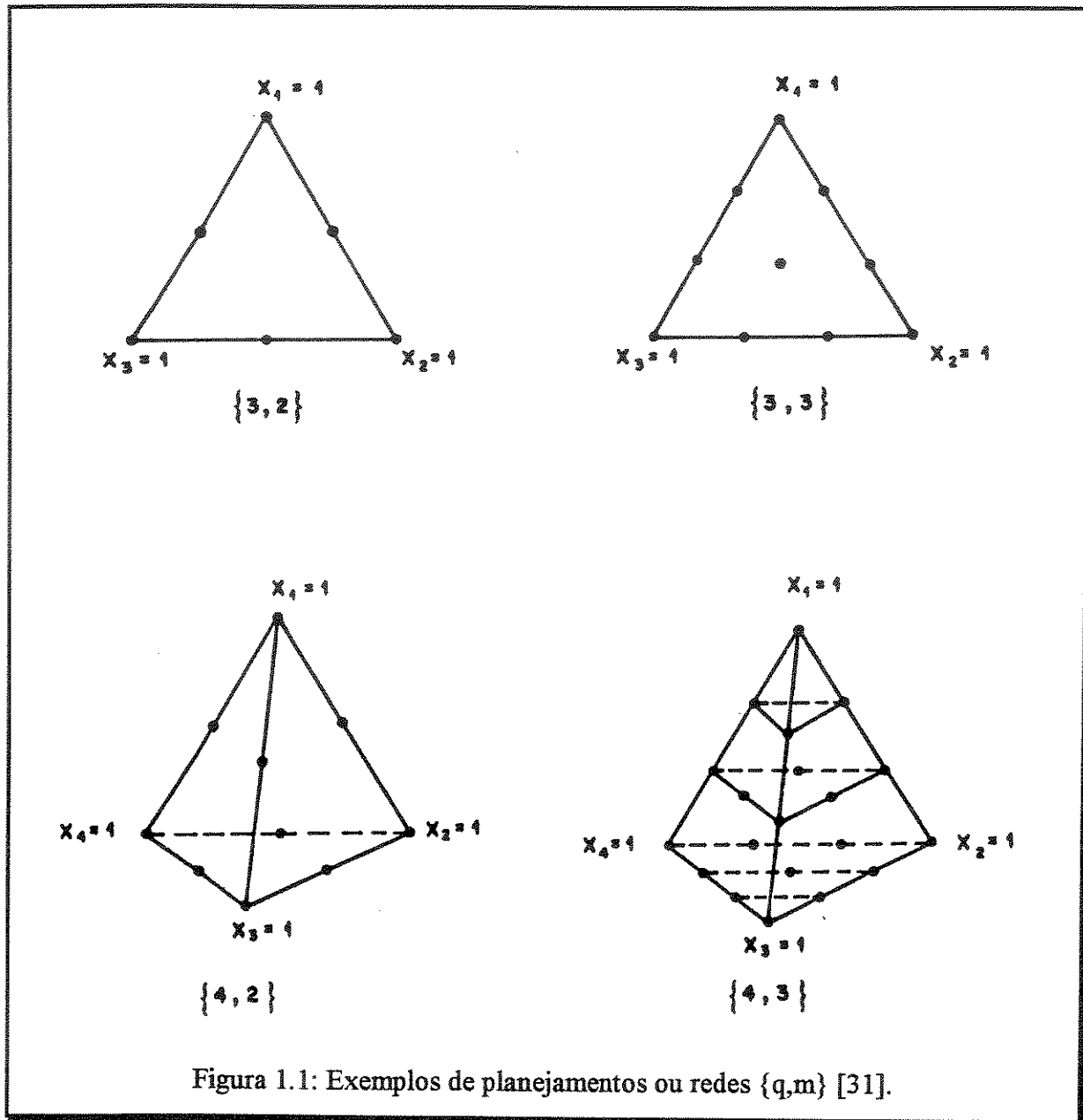
Além dos procedimentos simplex, fatorial e superfícies de respostas existem planejamentos para estudo de mistura. Os planejamentos e modelos para experimentos com misturas permitem a determinação de valores ótimos para as proporções dos ingredientes relativas a uma ou mais respostas com a execução de um número mínimo de experimentos.

Salvo algumas exceções com Scheffé [31], a pesquisa em problemas com misturas é ainda uma atividade relativamente pouco explorada. Quase toda a teoria e metodologia apareceu nas últimas três décadas [30].

A proposta geral de experimentos com misturas é fazer modelagens de dados experimentais através de uma superfície de resposta. O planejamento experimental visa determinar esta superfície com a maior precisão possível usando um número mínimo de ensaios. As etapas de uma investigação desse tipo são:

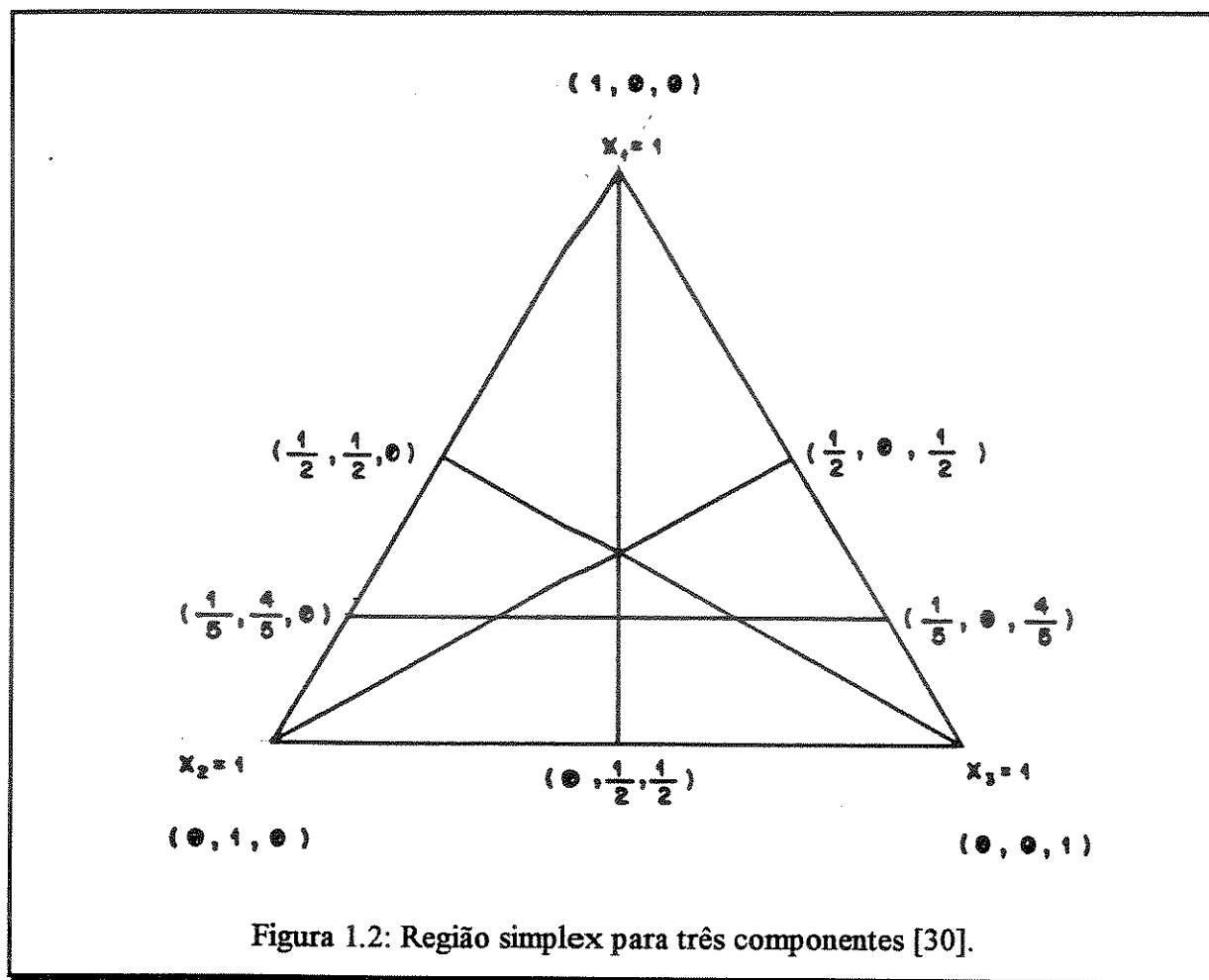
- a) considerar um ou mais modelos para descrever as propriedades;
- b) fazer um planejamento experimental adequado;
- c) avaliar o ajuste dos modelos aos resultados experimentais [25, 30,31].

A descrição geométrica do espaço contendo q componentes consiste de todos os pontos dentro ou nas laterais de um simplex-regular de dimensão $(q-1)$, onde q é o número de componentes. O planejamento simplex em rede, que é apropriado para avaliar modelos lineares e quadráticos de misturas [31], foi introduzido por Scheffé em 1958. Esse planejamento consiste em um arranjo ordenado de pontos distribuídos uniformemente no simplex e são chamados de rede- $\{q,m\}$, onde m é igual ao número de níveis menos 1. Alguns exemplos de simplex-lattice estão ilustrados na Figura 1.1.



Note que as redes $\{3,3\}$ e $\{4,3\}$ da Figura 1.1 são iguais aos planejamentos $\{3,2\}$ e $\{4,2\}$, salvo pela existência de pontos centrais.

Para um sistema de três componentes, o simplex é um triângulo equilátero e o sistema de coordenadas usado para os valores de x_i é chamado de *sistema de coordenadas simplex*. Com três componentes, por exemplo, as coordenadas podem ser plotadas como linhas paralelas aos lados do triângulo, conforme mostrado na Figura 1.2.



Os modelos mais estudados para misturas são o linear, quadrático e cúbico completo e cúbico especial que são representados pelas equações 1.5, 1.6, 1.7 e 1.8, respectivamente [29,30,32].

$$y_i = b_1^* X_1 + b_2^* X_2 + b_3^* X_3 \quad (1.5)$$

$$y_i = b_1^* X_1 + b_2^* X_2 + b_3^* X_3 + b_{12}^* X_1 X_2 + b_{13}^* X_1 X_3 + b_{23}^* X_2 X_3 \quad (1.6)$$

$$y_i = b_1^* X_1 + b_2^* X_2 + b_3^* X_3 + b_{12}^* X_1 X_2 + b_{13}^* X_1 X_3 + b_{23}^* X_2 X_3 + b_{123}^* X_1 X_2 X_3 + d_{12}^* X_1 X_2 (X_1 - X_2) + d_{13}^* X_1 X_3 (X_1 - X_3) + d_{23}^* X_2 X_3 (X_2 - X_3) \quad (1.7)$$

$$y_i = b_1^* X_1 + b_2^* X_2 + b_3^* X_3 + b_{12}^* X_1 X_2 + b_{13}^* X_1 X_3 + b_{23}^* X_2 X_3 + b_{123}^* X_1 X_2 X_3 \quad (1.8)$$

Analisando as equações 1.5 e 1.6 podemos notar que o modelo quadrático inclui todos os termos do modelo linear. Também o modelo cúbico especial, equação 1.8, é igual ao quadrático mais o termo $b_{123}^* X_1 X_2 X_3$. O modelo cúbico completo, equação 1.7, contém os termos do modelo cúbico especial mais os três termos contendo os coeficientes d^* .

O modelo cúbico completo é pouco usado em química. Entretanto, trabalhos desenvolvidos em nosso grupo têm demonstrado que o modelo cúbico especial e os modelos mais simples, como linear e quadrático, nem sempre são adequados para representar os dados experimentais. Com a intenção de avaliar a importância do modelo cúbico completo em química, os objetivos deste trabalho são:

1) adequar o software já existente para determinação dos parâmetros do modelo cúbico completo e

2) investigar as características dos modelos cúbicos em situações reais.

Para atingir tais objetivos, fez-se estudos com os seguintes sistemas:

a) medidas de energia e tensão de ruptura de blendas poliméricas e

b) medidas de infravermelho de misturas de xilenos.

O Capítulo 2 é constituído por três tópicos sendo que no primeiro estão descritas e derivadas as equações para os modelos cúbico completo e especial estudadas neste trabalho. O cálculo dos valores dos parâmetros dos modelos bem como a variância e os erros a eles associados estão demonstrados. No segundo tópico, os planejamentos experimentais para cada um dos modelos estão discriminados. No terceiro estão descritas as modificações feitas nos programas computacionais já existentes.

As aplicações desses programas estão descritas nos Capítulos 3 e 4. No Capítulo 3 está mostrada a aplicação dos modelos cúbico completo e especial aos dados sobre energia e tensão de ruptura de blendas polimérica de PEMA/PVDF/PS, PMMA/PVDF/PS e PBMA/PVDF/PS obtidos sob orientação da Prof. Dra. Suzana P. Nunes. Descrevemos no Capítulo 4 a aplicação desses modelos aos dados espectrais de

infravermelho de misturas de xilenos. Os espectros foram obtidos sob a orientação do Prof. Dr. Celso Davanzo. O Capítulo 5 contém a avaliação e conclusões acerca da importância e operacionalidade de avaliar o modelo cúbico completo.

CAPÍTULO 2

Modelagem com Misturas

Mistura é um termo usado para definir a composição de uma formulação. Geralmente assume-se que a resposta medida para uma mistura é função das proporções dos ingredientes e não da quantidade total da mistura [25,30,31].

A característica que distingue o problema de mistura dos métodos de otimização mencionados no Capítulo 1 é que os fatores (normalmente variáveis independentes) representam proporções que não podem ser negativas. Essas proporções podem, por exemplo, ser expressas como fração molar, fração de massa ou de volume. Estas misturas consistem de dois ou mais ingredientes combinados em proporções definidas, tal que a soma de suas frações é igual a unidade, ou seja, [25,30-34]

$$X_i \geq 0 \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^q X_i = 1. \quad (2.1)$$

Do ponto de vista experimental as razões para se estudar a relação entre a propriedade medida, ou a resposta, e as variáveis controláveis para o problema de mistura são:

- 1) determinar se alguma combinação dos ingredientes pode ser considerada melhor, ou
- 2) tentar melhorar o entendimento do sistema como um todo pelo estudo dos efeitos dos diferentes ingredientes.

Uma tentativa para determinar as melhores combinações dos ingredientes é muitas vezes recorrer ao ensaio e erro. Outras tentativas são semelhantes aos procedimentos “scattergun”, onde um grande número de combinações dos componentes são testadas. Como esses tipos de procedimentos exigem muito tempo e são muito caros,

outros métodos alternativos são empregados. Um exemplo desses métodos menos trabalhosos e mais baratos é o estudo da modelagem de misturas. Neste caso, os planejamentos experimentais e modelos de misturas permitem a determinação de valores ótimos para as proporções dos ingredientes com a execução de um número mínimo de experimentos [30].

Os modelos de mistura são derivados da equação geral de um polinômio usada na análise de superfície de respostas

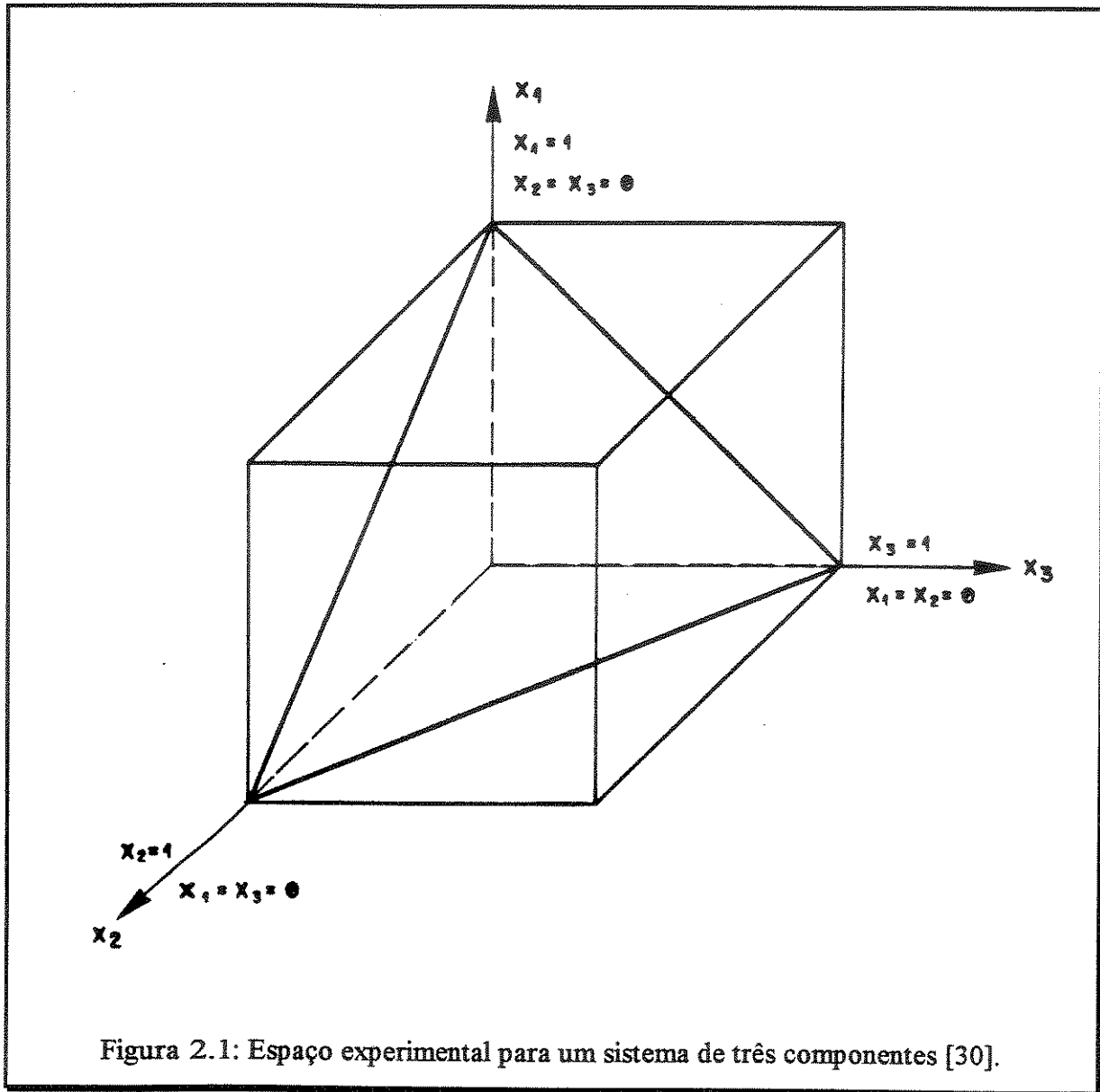
$$y = b_0 + \sum_{i=1}^q b_i X_i + \sum_{i \leq j}^q \sum_{j}^q b_{ij} X_i X_j + \sum_{i \leq j \leq k}^q \sum_{j}^q \sum_{k}^q b_{ijk} X_i X_j X_k + \dots + e_i \quad (2.2)$$

Esta equação expressa como o valor da resposta, y , muda com a variação dos valores dos q fatores experimentais, X_i , que estão sendo investigados [29,30].

Para uma mistura de três componentes, a equação 2.1 torna-se

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1 \quad (2.3)$$

a qual corresponde geometricamente a um triângulo equilátero inscrito em um cubo, como mostrado na Figura 2.1, onde os vértices representam os componentes puros, os lados as misturas binárias e os pontos situados no interior do triângulo, as possíveis misturas ternárias.



Os modelos para estudos de misturas mais comuns são aqueles para três componentes [35-46]. As razões para essa popularidade são:

- i) facilidade em selecionar as combinações das proporções dos ingredientes para os experimentos;
- ii) facilidade em interpretar os coeficientes do modelo ajustado;
- iii) facilidade em obter formas de superfícies características da resposta de interesse através de curvas de nível [47]. Entretanto, a metodologia pode ser aplicada para

problemas de otimização envolvendo quatro ou mais componentes. O único problema enfrentado com sistemas de mais de três componentes são de natureza gráfica em especificar os ensaios dos planejamentos e os resultados do modelo.

2.1 Modelos [29,30]

O modelo mais simples para um misturas é o *aditivo* ou *linear*. Para um sistema de três fatores matematicamente independentes o modelo pode ser representado pela equação 2.4.

$$\hat{y} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 \quad (2.4)$$

Como X_1 , X_2 e X_3 estão relacionados pela equação 2.3, podemos utilizá-la para eliminar um dos parâmetros da equação 2.4, ou seja,

$$\hat{y} = b_0(X_1 + X_2 + X_3) + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3.$$

Rearranjando temos:

$$\hat{y} = (b_0 + b_1)X_1 + (b_0 + b_2)X_2 + (b_0 + b_3)X_3.$$

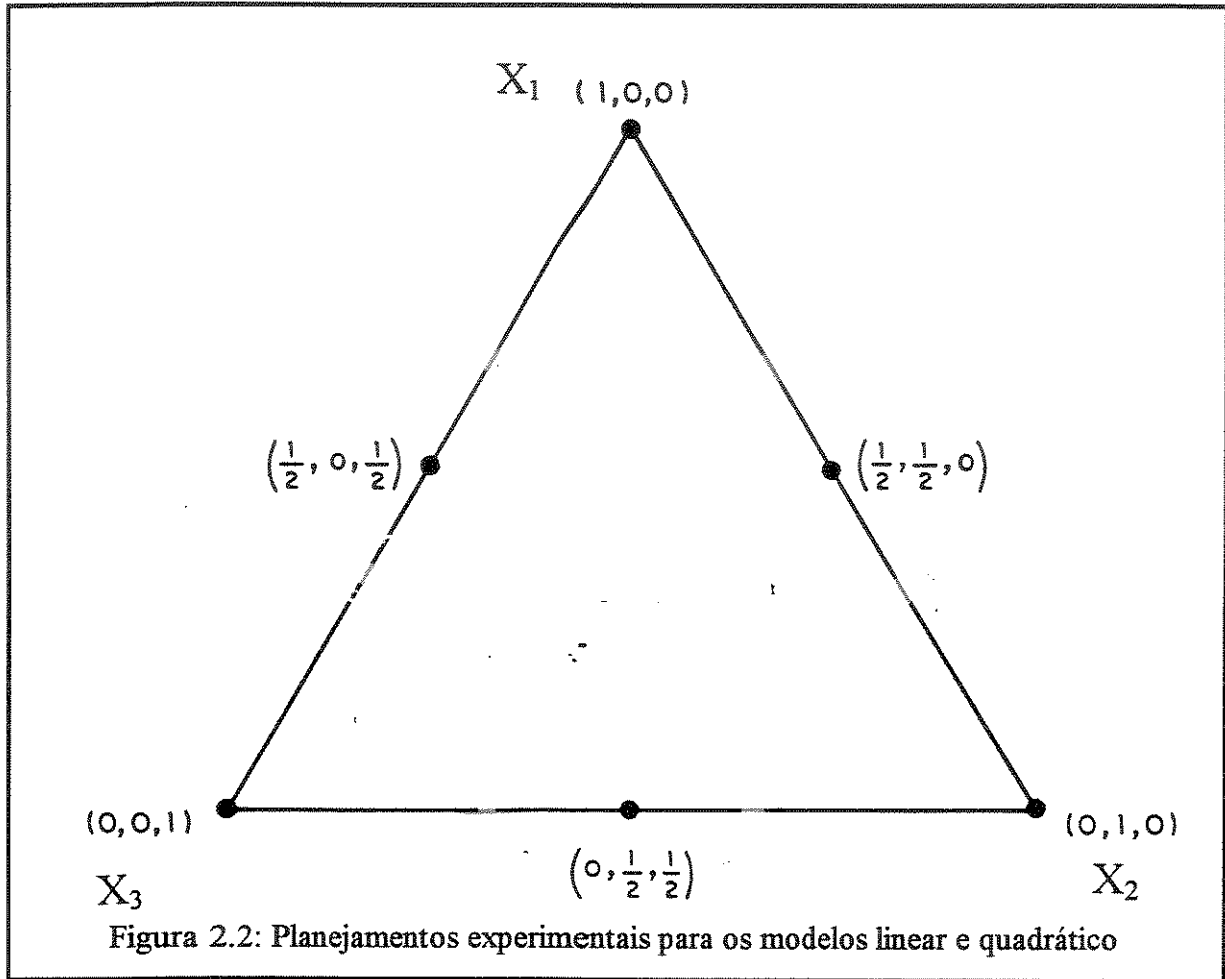
Esta equação representa o modelo aditivo de misturas e pode ser expressa como

$$\hat{y} = b_1^* X_1 + b_2^* X_2 + b_3^* X_3 \quad (2.5)$$

onde $b_i^* = b_0 + b_i$ para $i = 1, 2$ e 3 .

Com esse artifício o modelo passa a ter somente três coeficientes para serem determinados ao invés dos quatro que constam na equação 2.4. Para determiná-los

são necessários apenas três ensaios distintos com os componentes puros da mistura que está sendo investigada. Esses componentes puros são representados pelos pontos nos vértices do triângulo de concentrações da Figura 2.2.



Quando $X_1=1$ e $X_2=X_3=0$ a equação 2.5 reduz-se a $\hat{y} = b_1^* = y_1$, onde y_1 é a resposta observada para o componente 1 puro. Em geral, quando $X_i=1$ e $X_j=X_k=0$, $\hat{y}_i = b_i^* = y_i$ para $i = 1, 2, 3, \dots, q$. Se o modelo aditivo é válido, é possível prever as propriedades de uma mistura qualquer sem a necessidade de execução de ensaios adicionais usando misturas binárias. De acordo com esse modelo, a resposta prevista para uma mistura qualquer deve ser a média ponderada das respostas observadas para os componentes puros, tendo como pesos as respectivas proporções dos componentes

presentes na mistura. Para melhorar a precisão do modelo deve-se executar ensaios em replicata e, neste caso,

$$b_1^* = \bar{y}_1, \quad b_2^* = \bar{y}_2 \quad \text{e} \quad b_3^* = \bar{y}_3$$

onde $\bar{y}_1, \bar{y}_2$ e $\bar{y}_3$ são as médias globais das respostas observadas.

Para verificar se o modelo linear é adequado, é necessário realizar experimentos com misturas binárias. Caso os efeitos da composição sejam mais complicados, esse modelo se torna insuficiente para explicar os resultados e, portanto, um modelo mais sofisticado será necessário.

A extensão mais simples do modelo linear é o *modelo quadrático*, que leva em consideração os três primeiros termos da equação 2.2. Para um sistema de três fatores independentes temos

$$\hat{y} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 \quad (2.6)$$

Substituindo as identidades

$$\begin{aligned} X_1 + X_2 + X_3 &= 1, \\ X_1^2 &= X_1 (1 - X_2 - X_3), \\ X_2^2 &= X_2 (1 - X_1 - X_3) \quad \text{e} \\ X_3^2 &= X_3 (1 - X_1 - X_2) \end{aligned}$$

na equação 2.6 obtemos

$$\hat{y} = b_1^* X_1 + b_2^* X_2 + b_3^* X_3 + b_{12}^* X_1 X_2 + b_{13}^* X_1 X_3 + b_{23}^* X_2 X_3 \quad (2.7)$$

onde $b_i^* = b_0 + b_i + b_{ii}$, $b_{ij}^* = b_{ij} - b_{ii} - b_{jj}$; $i, j = 1, 2, 3$ com $i \neq j$.

O planejamento experimental mínimo empregado para se determinar os valores dos seis parâmetros da equação 2.7 seria o mesmo empregado no modelo linear, acrescentando-se simplesmente medidas para as misturas binárias, sendo que o critério da estatística multivariada mostra que os mais apropriados são os ensaios com as misturas binárias 1:1. Esses estão representados pelos pontos centrais nas arestas na Figura 2.2. Neste caso o valor da resposta observada para esta mistura corresponde a

$$y_{ij} = \frac{1}{2}b_i^* + \frac{1}{2}b_j^* + b_{ij}^*\frac{1}{4}$$

para $i=j=1,2,3$ e $i \neq j$.

Reunindo estas equações com aquelas do modelo aditivo temos

$$\begin{array}{ll} y_1 = b_1^* X_1 & y_{12} = 1/2 b_1^* + 1/2 b_2^* + 1/4 b_{12}^* \\ y_2 = b_2^* X_2 & y_{13} = 1/2 b_1^* + 1/2 b_3^* + 1/4 b_{13}^* \\ y_3 = b_3^* X_3 & y_{23} = 1/2 b_2^* + 1/2 b_3^* + 1/4 b_{23}^* \end{array}$$

É conveniente reunir estas seis equações em uma equação matricial $y = Xb^*$.

Esta equação escrita por extenso torna-se

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_{12} \\ y_{13} \\ y_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 & 1/4 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 & 0 & 1/4 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 & 0 & 0 & 1/4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_3^* \\ b_{12}^* \\ b_{13}^* \\ b_{23}^* \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

Os valores dos coeficientes b_i^* e b_{ij}^* são obtidos após a resolução da equação matricial 2.8

$$b^* = X^{-1}y$$

onde

$$\begin{aligned} b_1^* &= y_1 & b_{12}^* &= 4y_{12} - 2(y_1 - y_2) \\ b_2^* &= y_2 & b_{13}^* &= 4y_{13} - 2(y_1 - y_3) \\ b_3^* &= y_3 & b_{23}^* &= 4y_{23} - 2(y_2 - y_3) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Analisando as equações 2.9, podemos observar que os coeficientes b_i^* são determinados pelas medidas dos componentes puros enquanto que os b_{ij}^* são obtidos a partir dos resultados dos ensaios de dois componentes puros e com uma mistura binária 50%-50%. Como no modelo linear, para se obter valores mais precisos dos coeficientes, devemos realizar ensaios em replicatas para cada composição.

O modelo quadrático contém termos do modelo aditivo e termos cruzados que descrevem as interações entre dois componentes da mistura. Por isso, ele geralmente consegue reproduzir satisfatoriamente os valores da resposta nos vértices (componentes puros) e nas arestas (misturas binárias) do triângulo de concentrações. Entretanto, em algumas situações, os efeitos não aditivos, que envolvem a presença simultânea dos três componentes, são importantes na descrição da resposta de algumas misturas ternárias (pontos no interior do triângulo). Quando esse fato ocorre o modelo quadrático torna-se insuficiente e é necessária a adição de termos cúbicos na equação quadrática.

O modelo cúbico completo para uma mistura de três componentes ou fatores independentes é dado pela equação

$$\begin{aligned} \hat{y} = & b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + \\ & b_{111} X_1^3 + b_{222} X_2^3 + b_{333} X_3^3 + b_{112} X_1^2 X_2 + b_{122} X_1 X_2^2 + b_{113} X_1^2 X_3 + b_{133} X_1 X_3^2 + b_{223} X_2^2 X_3 \\ & + b_{233} X_2 X_3^2 + b_{123} X_1 X_2 X_3 \end{aligned} \quad (2.10)$$

Substituindo as igualdades:

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1,$$

$$X_1^2 = X_1(1 - X_2 - X_3),$$

$$X_2^2 = X_2(1 - X_1 - X_3),$$

$$X_3^2 = X_3(1 - X_1 - X_2)$$

e

$$X_1^3 = X_1^2(1 - X_2 - X_3),$$

$$X_2^3 = X_2^2(1 - X_1 - X_3),$$

$$X_3^3 = X_3^2(1 - X_1 - X_2)$$

na equação 2.10 teremos:

$$\hat{y} = b_1^* X_1 + b_2^* X_2 + b_3^* X_3 + b_{12}^* X_1 X_2 + b_{13}^* X_1 X_3 + b_{23}^* X_2 X_3 + d_{12}^* X_1 X_2 (X_1 - X_2) + d_{13}^* X_1 X_3 (X_1 - X_3) + d_{23}^* X_2 X_3 (X_2 - X_3) + b_{123}^* X_1 X_2 X_3 \quad (2.11)$$

onde $b_i^* = (b_0 + b_i + b_{ii})$, $b_{ij}^* = b_{ij} - b_{ii} - b_{jj}$ e $d_{ij}^* = (b_{ijj} + b_{iij} - b_{iii} - b_{ijj})$.

Os coeficientes b_{ij}^* , d_{ij}^* e b_{ijk}^* são dados por

$$\begin{aligned} b_{ij}^* &= \frac{9}{4}(y_{iij} + y_{iij} - y_i - y_j) \quad i < j \\ d_{ij}^* &= \frac{9}{4}(3y_{iij} - 3y_{iij} - y_i + y_j) \quad i < j \\ b_{ijk}^* &= 27y_{ijk} - \frac{27}{4}(y_{iij} + y_{iij} + y_{iik} + y_{ikk} + y_{jjk} + y_{jkk}) + \frac{9}{2}(y_i + y_j + y_k). \end{aligned} \quad (2.12)$$

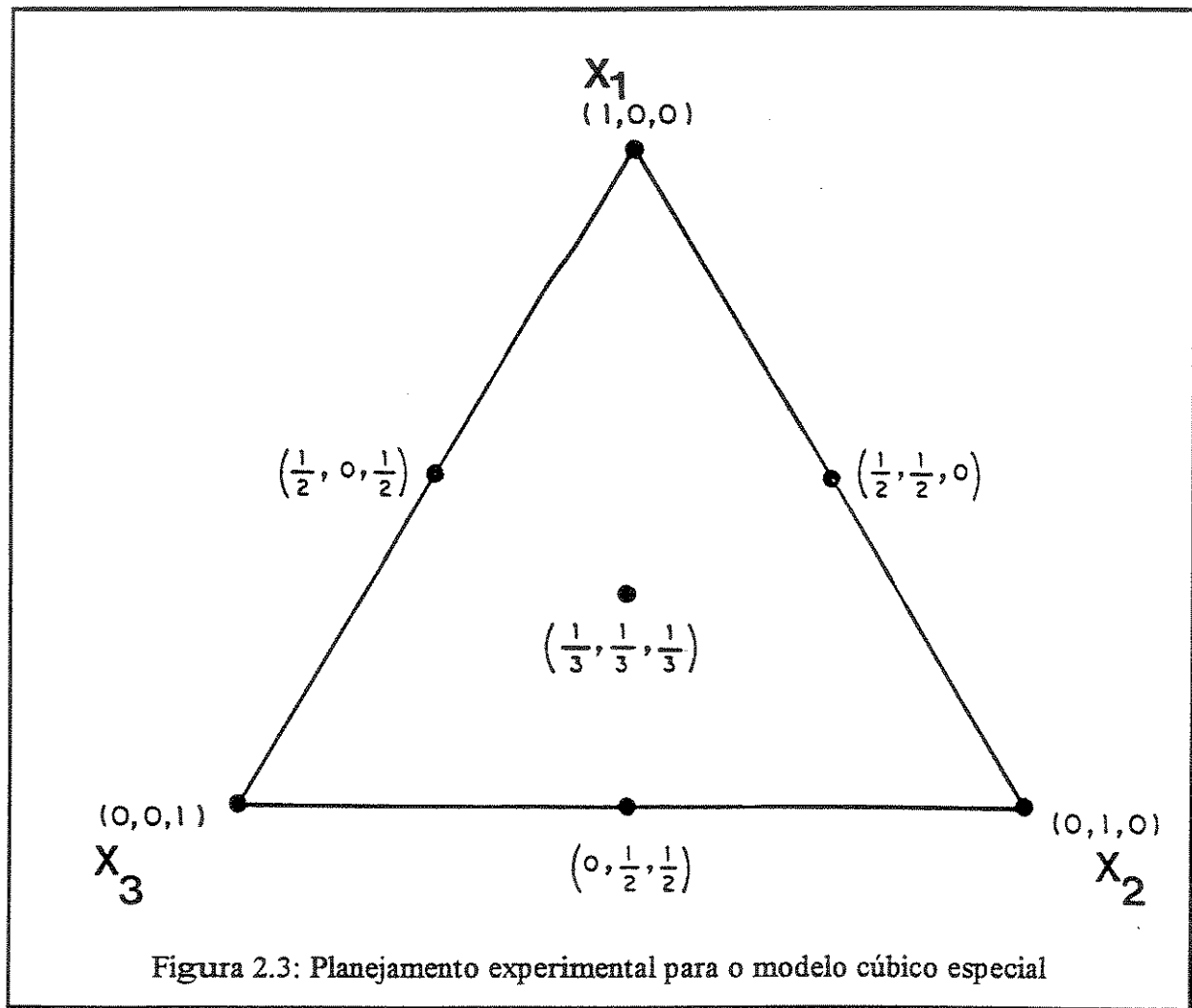
A equação 2.11 possui dez termos e seria necessário realizar no mínimo dez ensaios diferentes para determinar os valores dos coeficientes. Em muitas situações este modelo pode ser exagerado pois somente a inclusão do termo cúbico em X_1 , X_2 e X_3 seria suficiente para descrever adequadamente a resposta em toda região experimental. O modelo cúbico especial despreza os termos d^* em 2.11 e

$$\hat{y} = b_1^* X_1 + b_2^* X_2 + b_3^* X_3 + b_{12}^* X_1 X_2 + b_{13}^* X_1 X_3 + b_{23}^* X_2 X_3 + b_{123}^* X_1 X_2 X_3 \quad (2.13)$$

Neste caso o coeficiente do termo cúbico b_{ijk}^* é dado por

$$b_{ijk}^* = 27 y_{ijk} - 12(y_{ij} + y_{ik} + y_{jk}) + 3(y_i + y_j + y_k).$$

Para se determinar os sete parâmetros do modelo cúbico especial são necessários apenas sete ensaios distintos, três com os componentes puros, três com as misturas binárias e um com uma mistura ternária, conforme pode ser visto na Figura 2.3.



Em geral os valores dos coeficientes de todos esses modelos também podem ser calculados resolvendo-se a equação matricial

$$\mathbf{X}^t \mathbf{X} \mathbf{b} = \mathbf{X}^t \mathbf{y} \quad (2.14)$$

Em contrastes com as equações 2.12 para os coeficientes b_i^* , b_{ij}^* , b_{ijk}^* , etc que são válidas apenas para os planejamentos das Figuras 2.2 e 2.3, a equação 2.14 vale para qualquer planejamento experimental.

Para o modelo aditivo e planejamento experimental mínimo (pontos nos vértices do simplex), a matriz $\mathbf{X}$ é a matriz identidade, ou seja, uma matriz diagonal com elementos igual a 1. Para o modelo quadrático e planejamento simplex em rede, a matriz $\mathbf{X}$ tem a forma mostrada na equação 2.8. As formas de $\mathbf{X}$ para os modelo cúbicos podem ser desenvolvidas usando as equações 2.11 e 2.13 e planejamentos experimentais padrões a serem discutidos posteriormente.

Isolando-se o vetor $\mathbf{b}$, cujos valores são as estimativas dos coeficientes β_i temos

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{y} \quad (2.15)$$

A partir da equação 2.15 obtemos a solução geral para o ajuste por mínimos quadrados de um modelo. Para que a solução exista é necessário que a matriz $(\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1}$ possa ser calculada.

Após a determinação dos parâmetros do modelo deve-se avaliar a qualidade do seu ajuste. A qualidade de um modelo é avaliada através do exame cuidadoso da Tabela de Análise de Variância (ANOVA), cuja forma geral está mostrada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Análise de Variância (ANOVA) [29,30]

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left(\hat{y}_i - \bar{y} \right)^2$	$p-1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left(y_{ij} - \hat{y}_i \right)^2$	$n-p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left(\hat{y}_i - \bar{y}_i \right)^2$	$m-p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m-p}$
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left(y_{ij} - \bar{y}_i \right)^2$	$n-m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n-m}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left(y_{ij} - \bar{y} \right)^2$	$n-1$	

onde : $\bar{y}$ = valor médio global das respostas; $\bar{y}_i$ = média dos resultados para o i-ésimo ensaio distinto ou ponto do planejamento, $\hat{y}_i$ = valor previsto pelo modelo para o i-ésimo ensaio; y_{ij} = valor da resposta para a j-ésima determinação do i-ésimo ponto do planejamento experimental; p = número de parâmetros do modelo; n = número total de ensaios medidas; m = número de ensaios distintos e n_i = número de repetições.

A análise da Tabela 2.1 começa pela análise de SQ_R e SQ_r que representam as somas quadráticas de regressão e de resíduos, respectivamente. Quanto maior a soma quadrática de regressão, SQ_R e menor a soma quadrática dos resíduos, SQ_r , melhor será o ajuste do modelo, o que pode ser quantificado por:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T}. \quad (2.15)$$

Quando o modelo está perfeitamente ajustado aos dados experimentais, R^2 é igual a 1 e, nesta situação, SQ_T é explicada exclusivamente por SQ_R . Caso a soma quadrática dos resíduos seja muito alta, talvez o modelo não esteja bem ajustado aos dados. Por outro lado, a resposta prevista pode ser muito diferente da resposta observada devido, em parte, aos erros aleatórios. Quando há repetições dos ensaios em cada composição é possível se fazer uma estimativa deste erro. Essa estimativa nos ajuda a julgar, de forma quantitativa, se o modelo é satisfatório ou não. Qualquer que seja o modelo, somente um valor de y , resposta, é previsto para cada formulação. Como os valores observados para a resposta são diferentes devido ao erro experimental, haverá resíduos ou diferenças não iguais a zero entre os valores observados e previstos. E, neste caso, SQ_T não é completamente determinada pelo erro experimental. Os resíduos ($y_{ij} - \hat{y}_i$) podem ser decompostos em duas partes, uma devida ao erro aleatório e outra devida à falta de ajuste, sendo que esta última pode ser minimizada aperfeiçoando-se o modelo.

Na Tabela 2.1, as duas parcelas são representadas por SQ_{aj} , que depende do modelo e SQ_{ep} , que reflete a dispersão das respostas repetidas ao redor das suas médias em cada nível. Consequentemente, SQ_{ep} não depende da forma do modelo. Se dividirmos as somas quadráticas por seus respectivos graus de liberdade obteremos as médias quadráticas (MQ). A partir dessas médias é possível testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa.

Para distribuições normais, a razão entre as médias quadráticas segue uma distribuição F, ou seja,

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} \approx F_{(p-1), (n-p)} \quad (2.16)$$

onde $(p-1, n-p)$ são os números de graus de liberdade da média quadrática devida a regressão e aos resíduos, respectivamente.

Para resíduos normalmente distribuídos, quanto maior for o valor calculado para MQ_R/MQ_r em relação ao valor de $F_{(p-1), (n-p)}$ tabelado, mais significativa é a equação da regressão. Entretanto não basta essa análise para se dizer se o modelo é adequado ou não.

É necessário avaliar MQ_{faj}/MQ_{ep} , que confirma ou não a falta de ajuste do modelo. Ou seja, comparar MQ_{faj}/MQ_{ep} e $F_{(m-p),(n-m)}$ para avaliar a falta de ajuste. Somente quando não há falta de ajuste podemos rigorosamente usar o valor de MQ_R/MQ_T para julgar se um modelo é aceitável ou não.

A falta de ajuste não significativa existe quando a razão MQ_{faj}/MQ_{ep} é menor que o valor tabelado de $F_{(m-p),(n-m)}$, onde $(m-p)$ e $(n-m)$ são os números de graus de liberdade devido a falta de ajuste e erro puro, respectivamente. Neste caso o modelo está bem ajustado aos dados e este pode ser aceito. Caso o modelo seja correto, devemos esperar que as observações em replicata, para um mesmo conjunto de valores X_i , se distribuam simetricamente acerca do valor previsto pelo modelo, com desvios positivos e negativos ocorrendo com a mesma frequência.

A variância nos valores dos parâmetros b , $V(b)$, podem ser calculados usando

$$V(b) = (X^t * X)^{-1} * s^2 \quad (2.17)$$

onde s^2 é uma estimativa da variância da medida. Extraíndo-se a raiz quadrada dos elementos diagonais de $V(b)$ obtemos o erro padrão associado ao parâmetro.

2.2 Pseudocomponentes [25]

Pseudocomponente é uma mistura dos componentes propriamente ditos, ou seja, é a mistura, no caso de um sistema ternário, dos componentes X_1 , X_2 e X_3 . Neste caso, as proporções c_i dos componentes puros obedecem à limite inferiores não nulos, a_i . A soma de todos esses limites tem de ser menor que 1 senão a mistura será impossível de ser preparada. Para um caso geral de q componentes:

$$0 \leq a_i \leq c_i \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^q a_i < 1, \quad i=1,2,3,\dots,q$$

Os teores da mistura, em termos de pseudocomponentes, designados por X_i são dados pela expressão:

$$X_i = (c_i - a_i) / (1 - \sum_{i=1}^q a_i)$$

2.3 Planejamentos Experimentais

Os planejamentos experimentais mais utilizados para se determinar a superfície de resposta em um estudo de misturas são chamados de *planejamentos em rede simplex* e *planejamento centróide simplex*. Esses tipos de planejamentos levam em conta uma distribuição espacial uniforme dos pontos experimentais [25, 28,30,32] e podem ser usados para avaliar os modelos quadráticos e cúbico especial.

Existe uma relação entre o planejamento em simplex $\{q,m\}$ e a equação polinomial $\{q,m\}$, que é uma correspondência entre o número de pontos da rede e o número de termos do polinômio. Como resultado os parâmetros do polinômio podem ser expressos como função dos valores da resposta para os pontos do planejamento, cujas proporções seriam definidas pelas combinações:

$$X_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad (2.18)$$

O número de pontos requeridos para um planejamento rede-simplex é $\binom{q+m-1}{m}$. Para um sistema de três componentes o espaço é um triângulo equilátero e os planejamentos para os modelos linear, quadrático e cúbico seriam:

- modelo linear: $q=3$ e $m=1$

$$(X_1, X_2, X_3) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1)$$

sendo que estes pontos são representados pelos vértices do triângulo de concentrações (Figura 2.2).

- modelo quadrático: $q=3$ e $m=2$

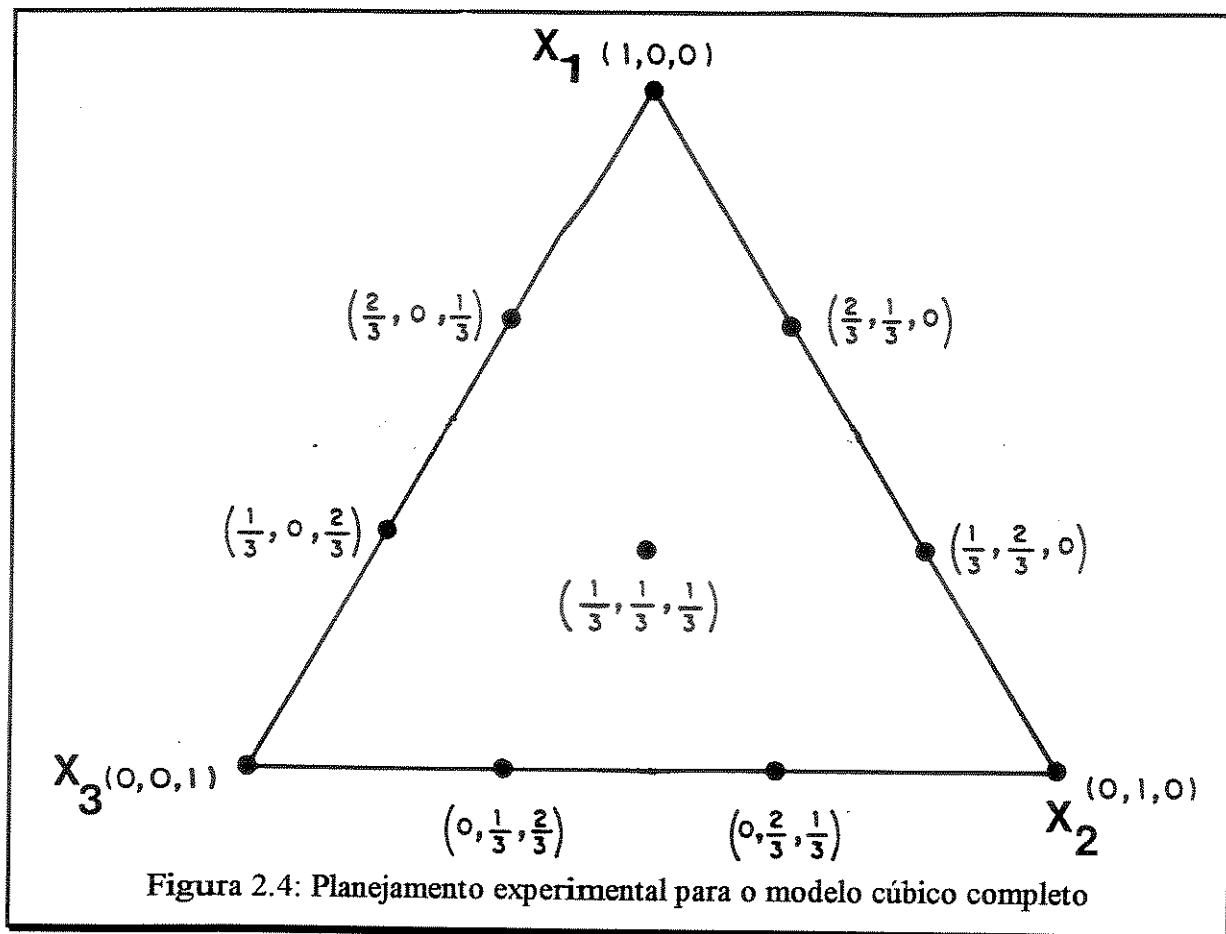
$$(X_1, X_2, X_3) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)$$

e estas proporções são representadas pelos pontos nos vértices e nos pontos centrais das arestas do triângulo de concentrações. (Figura 2.2).

- modelo cúbico: $q=3$ e $m=3$

$$(X_1, X_2, X_3) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), (2/3, 1/3, 0), (1/3, 2/3, 0), (2/3, 0, 1/3), (1/3, 0, 2/3), \\ (0, 2/3, 1/3), (0, 1/3, 2/3), (1/3, 1/3, 1/3)$$

e estas proporções são representadas pelos pontos nos vértices, nas arestas e um ponto central do triângulo de concentrações. (Figura 2.4)



O planejamento experimental para o modelo cúbico especial não obedece o coeficiente binomial 2.18. As misturas que devem ser usadas para determinar esse modelo são:

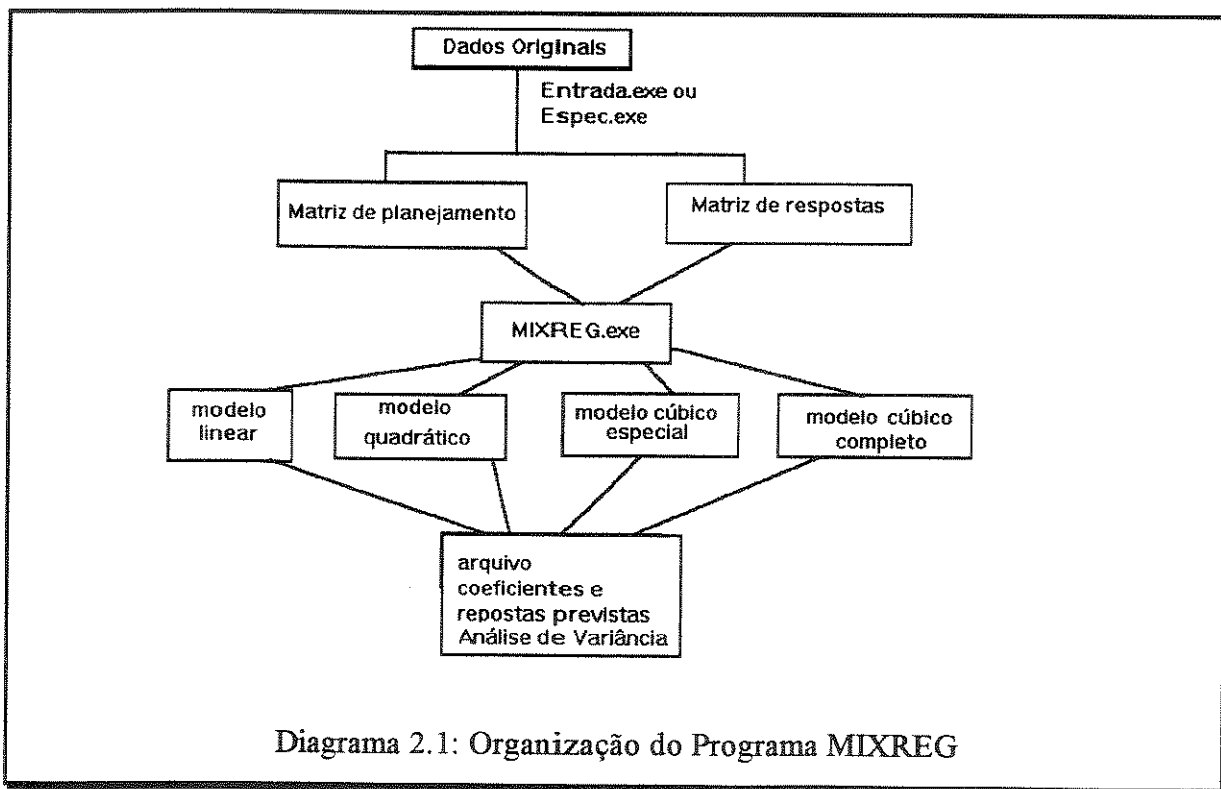
$$(X_1, X_2, X_3) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2), (1/3, 1/3, 1/3)$$

o qual é chamado de *centróide simplex* e é obtido acrescentado ao simplex em rede um ponto central. (Figura 2.3).

2.3 Modificações no Programa MIXREG

Neste trabalho um dos objetivos foi adequar o software MIXREG para determinação dos parâmetros do modelo cúbico completo. O programa MIXREG fazia os cálculos dos coeficientes dos modelos linear, quadrático e cúbico especial. Os dados são organizados em forma matricial, em unidades chamadas arquivos. As matrizes devem ser preparadas em formato especial para que sejam reconhecidas pelo programa. O programa inicialmente calculava apenas os coeficientes para os modelos linear, quadrático e cúbico especial para uma resposta. Com as modificações nas subrotinas, o programa passou a calcular também todos os parâmetros do modelo cúbico completo seguindo o diagrama 2.1. Além disso, o MIXREG foi modificado para tratar automaticamente mais do que uma resposta. O programa ESPEC converte os dados da saída do espectrômetro Perkin-Elmer para que o MIXREG modificado consiga lê-los.

O diagrama 2.1 mostra a organização do programa e no Apêndice I está uma listagem dos programas MIXREG e ESPEC.



CAPÍTULO 3

3.1 Introdução

3.1.1 Blendas poliméricas [48-58]

O interesse comercial e científico por blendas poliméricas teve um grande aumento nas últimas duas décadas. Esse grande interesse se deve às vantagens econômicas e à grande aplicação tecnológica desses materiais. Há várias blendas comercialmente disponíveis no mercado, as quais reúnem baixo custo e boas propriedades mecânicas e térmicas. Blendas poliméricas (PB) são misturas de dois ou mais polímeros ou copolímeros para obter produtos que potencialmente oferecem combinações de características que os polímeros separados não têm. Uma característica importante a ser considerada é a miscibilidade entre os polímeros componentes, que determina a presença de uma ou mais fases no sistema.

As condições de miscibilidade de uma PB são

$$\Delta G_m < 0$$

e

$$\partial^2 G_m / \partial x^2 > 0,$$

onde G é a energia livre de Gibbs de mistura e x a fração molar.

A Tabela 1 mostra alguns exemplos de blendas miscíveis formadas a partir de diferentes tipos de interações intermoleculares específicas.

Tabela 1: **Blendas miscíveis formadas a partir de diferentes tipos de interações intermoleculares específicas.**

Blendas	Interações
-Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)/ poli(metilmetacrilato)(PMMA)	Ponte de hidrogênio
-Poli(etilacrilato) (PEA) + 4 vinil piridina	Interações iônicas
-Poli(cloreto de vinila)(PVC) /PMMA	Interações dipolo-dipolo
-Poliestireno (PS) /Poli(óxido de fenileno)(PPO)	Interações através de elétrons π

Existem várias técnicas experimentais que possibilitam a verificação da miscibilidade de blendas:

determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) através de métodos calorimétricos, dilatométricos e dinâmico-mecânicos;

espalhamento de nêutrons;

espectroscopia de infravermelho;

abaixamento de ponto de fusão;

ensaios mecânicos;

ressonância magnética nuclear;

microscopia ótica e eletrônica.

Os métodos de preparação de blendas mais utilizados são:

mistura mecânica;

dissolução em co-solvente obtendo um filme;

mistura de latex (ex. SAN + AB $\rightarrow$ ABS);

mistura de pó fino;

uso de monômeros como solvente para outro componente da blenda, com posterior polimerização. Comercialmente, as blendas obtidas por mistura mecânica são as mais usadas.

Para blendas imiscíveis, um fator fundamental é a possibilidade de compatibilização. Blendas imiscíveis geralmente possuem propriedades mecânicas indesejáveis. Os compatibilizantes exercem um importante papel neste caso, porque aumentam a adesão entre as fases, tornando o sistema tecnologicamente interessante. Na maioria dos casos, estes agentes são copolímeros bloco ou enxertados (“graft”). Cada bloco do copolímero se dissolve preferencialmente em uma fase, de forma que o compatibilizante é dirigido termodinamicamente para a região interfacial, onde age como um surfactante, diminuindo a tensão interfacial e melhorando a adesão.

Copolímeros estatísticos (copolímeros nos quais os monômeros constituintes são arranjados de forma aleatória) e homopolímeros podem também atuar como compatibilizantes, embora sejam menos efetivos. Se um homopolímero C for usado como compatibilizante para a blenda entre A e B e as miscibilidades entre A e C e entre B e C não forem muito elevadas (mas maior que entre A e B) haverá uma tendência do compatibilizante C se localizar preferencialmente na interface, diminuindo a tensão interfacial. Se por outro lado, a miscibilidade entre A e C e/ou entre B e C for elevada, o compatibilizante se dissolverá completamente em uma das fases provocando uma diminuição da tensão interfacial. Normalmente, para se obter um efeito satisfatório, neste caso, é necessário uma quantidade muito maior de compatibilizante, sendo mais conveniente até descrever o sistema como uma blenda ternária. A compatibilização por adição de um homopolímero foi largamente investigada nesta tese.

Outra forma de se obter blendas compatibilizadas é através do processamento reativo. Algumas blendas compatibilizadas podem ser obtidas através do processamento dos polímeros e aditivos numa extrusora. Na presença de aditivos, o cisalhamento pode provocar quebra das cadeias, com subsequente reação entre os diferentes segmentos e formação de copolímeros, tornando as fases compatíveis com boas propriedades mecânicas.

3.1.2 Propriedades mecânicas [48, 59-63]

Geralmente, um aspecto fundamental para a aplicação de polímeros são as propriedades mecânicas que estes apresentam. Uma destas propriedades é o módulo de elasticidade, que mede a rigidez do material. Na verdade, para uso geral de materiais poliméricos medidas de flexão são mais significativas; porém, ensaios de tensão-elongação são mais simples e normalmente, por esta razão, muito mais usados.

Em um teste típico de tensão-elongação, a amostra é estirada a uma velocidade constante, enquanto que a tensão σ_{II} e a elongação $\alpha=L/L_0$ são registradas. A Figura 3.1 mostra um diagrama típico de tensão-elongação.

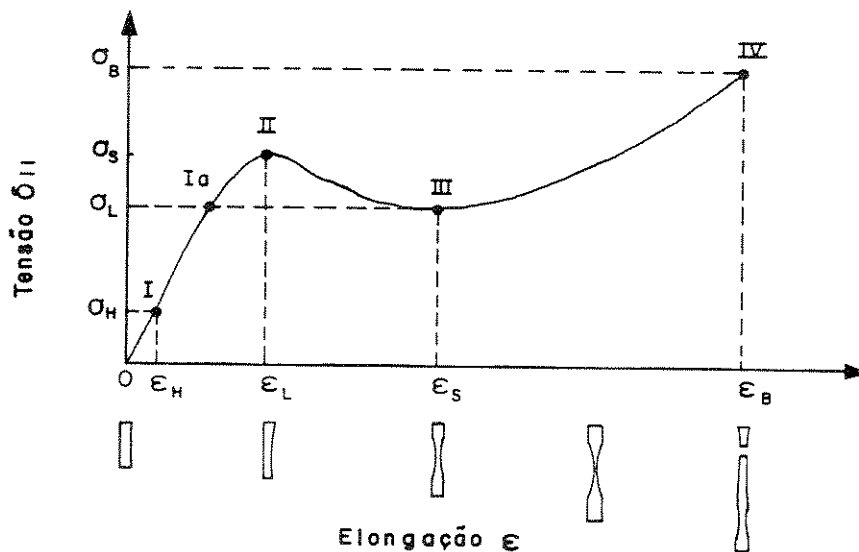


Figura 3.1: Curva típica de um teste de tensão-elongação

Neste diagrama, a lei de Hook é seguida para pequenas tensões, sendo que o ponto I é chamado de *limite de proporcionalidade ou limite elástico*. O ponto II, é o máximo local da curva tensão/elongação e, é chamado de tensão de escoamento σ_s ; o

ponto III representa a tensão de escoamento. Finalmente, a tensão de ruptura ou resistência à tração σ_B e a elongação na ruptura ε_B ocorrem no ponto IV.

Em testes mecânicos é observado o valor de tensão onde o material sofre a fratura. Fratura é a ruptura de um material submetido à uma carga, separando-o em duas ou mais partes. Uma fratura é *ductil* se for precedida de uma deformação plástica apreciável e redução localizada na área transversal da amostra. Já uma fratura é *frágil* quando ocorre abruptamente, sem redução na área e com pouca ou nenhuma deformação plástica.

A Figura 3.2 mostra exemplos de curvas de tensão versus deformação. A curva a se refere a uma fratura frágil; a curva b à uma fratura dúctil e a curva c à uma fratura dúctil com formação de pescoço.

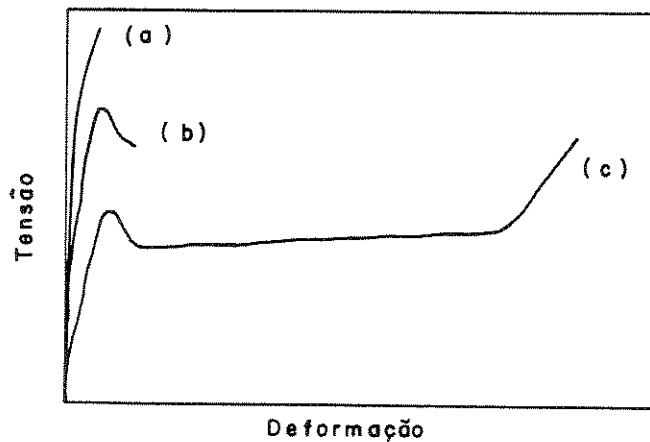


Figura 3.2: Curvas de tensão em função de deformação, mostrando três processos de fratura diferentes: (a) fratura frágil; (b) fratura dúctil e (c) fratura dúctil com formação de pescoço.

Entre as principais propriedades avaliadas a partir de testes de tensão-elongação estão a tenacidade e a tensão de ruptura. A tenacidade normalmente é avaliada

em ensaios de resistência ao impacto, mas tem uma relação direta com a energia total que o material é capaz de absorver até a fratura, quando submetido a um esforço mecânico. Esta energia pode ser obtida através da integral da curva de um gráfico de tensão versus elongação. Para uma borracha não carregada, a energia pode ser armazenada elasticamente ou pode ser dissipada como calor na deformação permanente de um material cristalino. Quando a energia é bastante elevada diz-se que o material é *dúctil*. Um material que, quando submetido à pequenos valores de tensão ou estiramento, quebra rapidamente é considerado *quebradiço*.

O perfil das curvas de tensão-elongação depende de vários fatores, entre eles: escala de tempo do teste, temperatura, presença de fibras ou outros polímeros, geometria da amostra e história do material. Em geral:

1) um material mole e fraco tem um baixo módulo de elasticidade e uma moderada elongação antes de quebrar (Figura 3.3: curva a);

2) um material duro e quebradiço tem um alto módulo e pequena elongação (Figura 3.3: curva b);

3) um material mole e tenaz tem um baixo módulo, alta elongação e alto stress antes da quebra (Figura 3.3: curva c);

4) um material duro e forte tem alto módulo, é capaz de sofrer alto stress e possui uma moderada elongação (Figura 3.3: curva d);

5) uma material duro mas tenaz possui alto módulo, alta elongação e alto stress até a quebra (Figura 3.3: curva e).

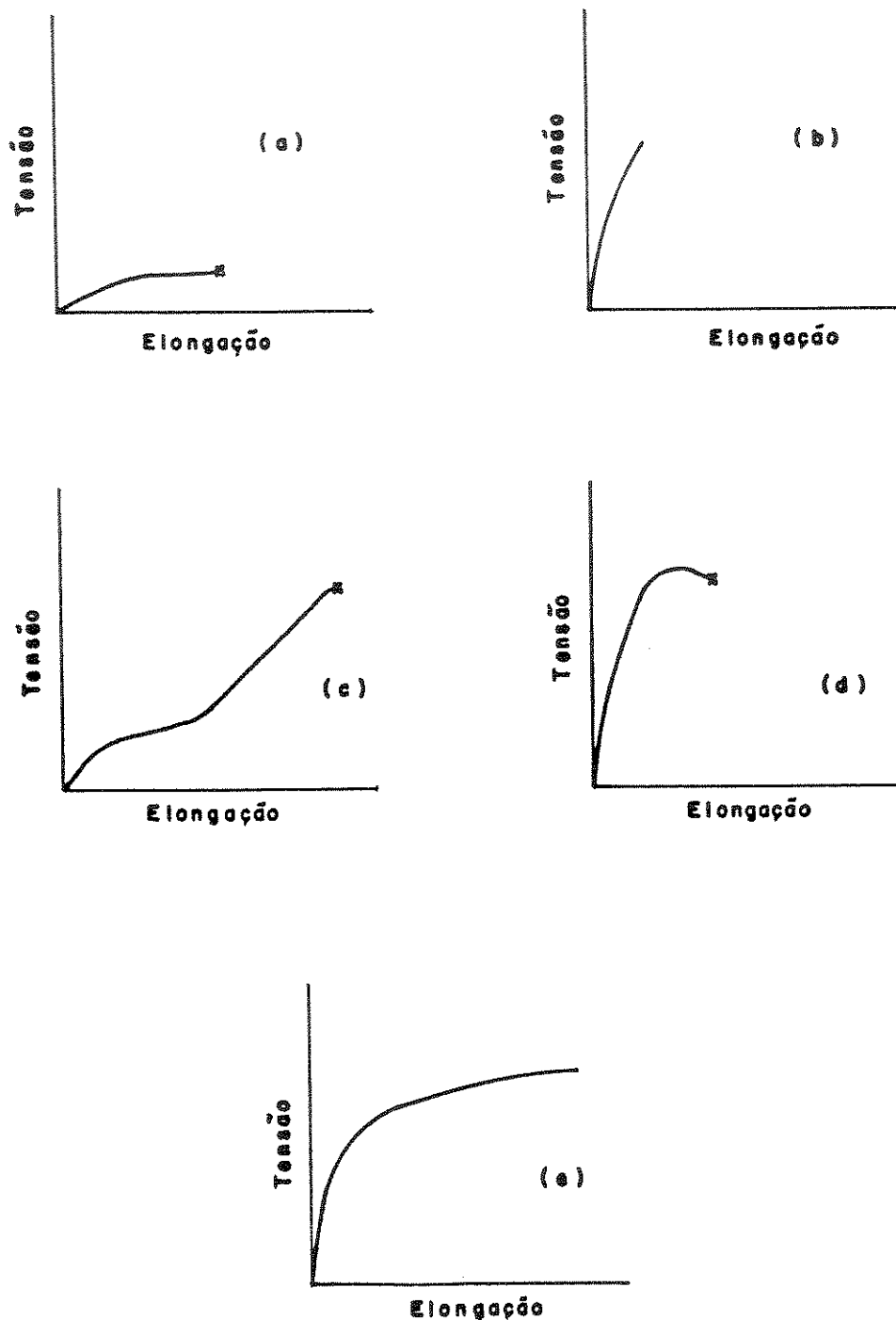


Figura 3.3: Curvas de tensão-elongação de alguns materiais poliméricos [64].

3.1.3 Cristalinidade [60]

A tenacidade ou energia de ruptura e tensão de ruptura podem variar de acordo com a estrutura do material. A ductilidade do material diminui com o aumento da cristalinidade. A forma mais eficaz para se determinar o grau de cristalinidade de um material é a difração de Raio-X (RX). O difratograma de RX de um polímero amorfo exibe uma banda larga e difusa enquanto que de um polímero cristalino mostra picos finos com posições definidas. A intensidade das bandas geralmente é interpretada com respeito ao "modelo de duas fases", ou seja, coexistência das fases cristalina e amorfa. A cristalinidade pode ser avaliada levando-se em consideração as áreas relativas sob os picos da fase cristalina e da banda correspondente à fase amorfa.

Exemplos de difratograma de RX são mostrado na Figura 3.4. A linha tracejada mostra o difratograma de uma amostra amorfa e a linha pontilhada, de uma amostra cristalina.

Outros métodos utilizados para determinar a cristalinidade são a medida de densidade, calorimetria e espectroscopia na região do infravermelho.

O estudo de misturas aplicado a blendas é de grande importância, podendo-se, a partir de relativamente poucos ensaios, prever o comportamento de materiais com uma larga faixa de composição. Além disso, valores dos coeficientes b^* ; podem ser relacionados à interação entre os polímeros componentes e ajudar a entender o comportamento do material que está sendo estudado.

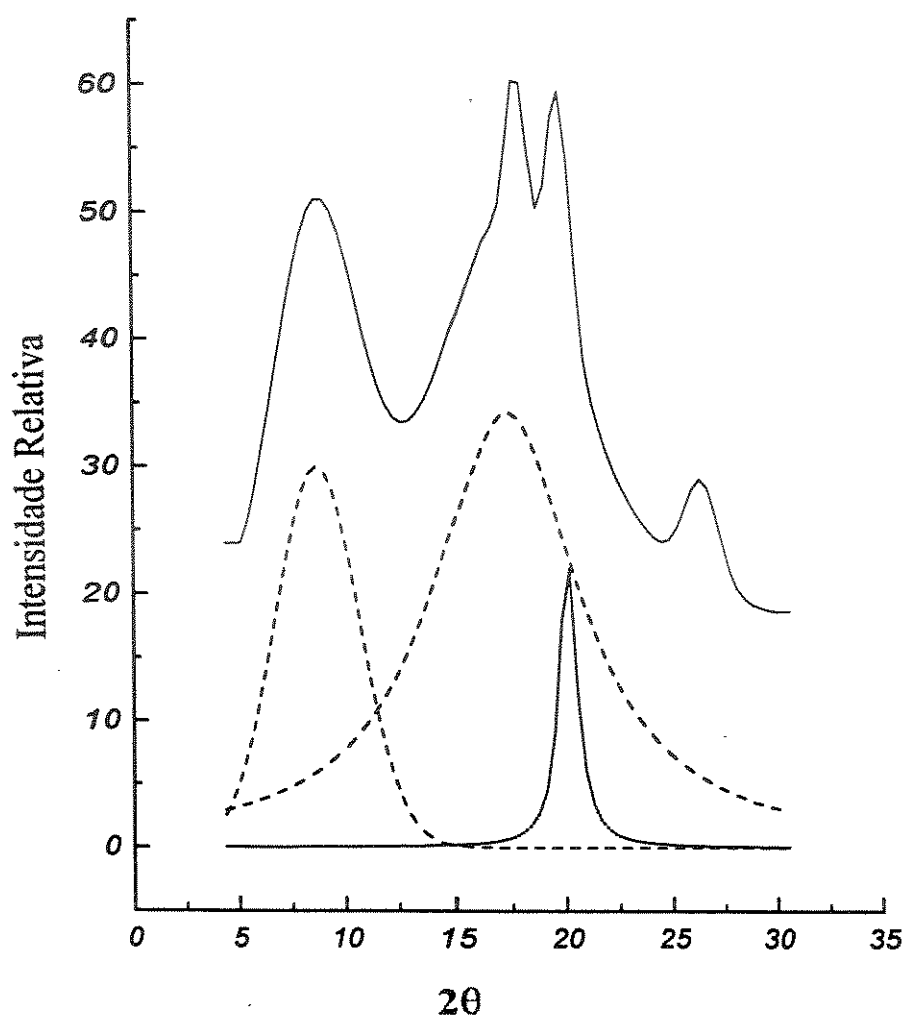


Figura 3.4: Difratoograma de RX de uma blenda de PMMA/PVDF 1:1

3.2 Parte Experimental

3.2.1) Materiais

1) Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) - $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$

- Aldrich Chemical Company

2) Poli(metacrilato de metila) (PMMA) - $(-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)-)_n$

- Aldrich Chemical Company

3) Poli(metacrilato de etila) (PEMA) $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)-]_n$

- Aldrich Chemical Company

4) Poli(metacrilato de butila) (PBMA) - $(-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]-)_n$

- Aldrich Chemical Company

5) Poliestireno (PS) - $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$

- Aldrich Chemical Company

Os sistemas ternários estudados foram: PEMA/PVDF/PS, PMMA/PVDF/PS e PBMA/PVDF/PS.

3.2.2) Metodologia

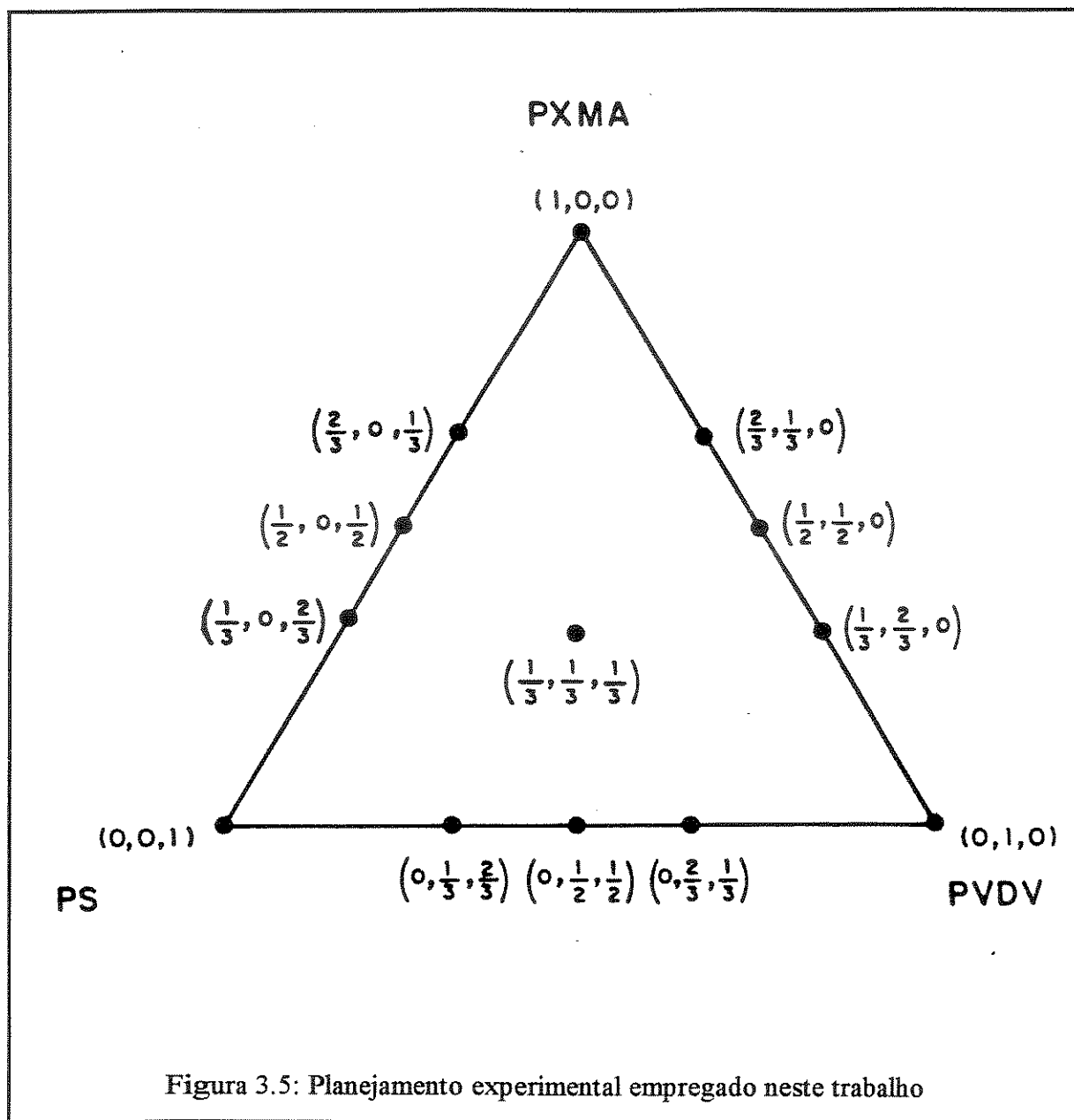
3.2.2.1) Preparo das fitas

As blendas foram obtidas pesando-se os três polímeros seguindo as formulações mostradas na Tabela 3.1 e Figura 3.5. Esse planejamento é suficiente para

determinar todos os parâmetros de um modelo cúbico completo. Após mistura mecânica, a mistura foi extrudada em uma extrusora CSI-MAX Mixing Extruder, modelo CS-194 & CS-194AV, a uma temperatura de $\cong 200^{\circ}\text{C}$. Inicialmente, obteve-se um fio, o qual foi cortado em *pellets*. Posteriormente, os *pellets* foram reextrudados a fim de se obter uma fita e garantir a homogeneidade da mistura. Dentre os polímeros utilizados, somente o PVDF é cristalino. PVDF/PS é uma blenda imiscível, enquanto PVDF/poli(metacrilatos) formam blendas miscíveis.

Tabela 3.1: Proporções experimentais

Blenda	PEMA, PMMA ou PBMA	PVDF	PS
1	1,00	0,00	0,00
2	0,00	1,00	0,00
3	0,00	0,00	1,00
4	1/2	1/2	0,00
5	1/2	0,00	1/2
6	0,00	1/2	1/2
7	2/3	1/3	0,00
8	1/3	2/3	0,00
9	2/3	0,00	1/3
10	1/3	0,00	2/3
11	0,00	2/3	1/3
12	0,00	1/3	2/3
13	1/3	1/3	1/3



3.2.2.2) Ensaio Mecânico

A tensão e a energia que o material é capaz de absorver até a fratura podem ser verificadas por ensaio mecânico de tração. Neste ensaio, a amostra é submetida carga P , de modo que a tração média na direção axial seja igual a P/A , onde A é a área

da secção transversal. A carga P crescente é aplicada sobre a amostra até que a fratura ocorra.

Todas as blendas preparadas sofreram ensaios mecânicos de tração, sob velocidade de 0,5mm/min na máquina de ensaios EMIC - MEM 500, como ilustra a Figura 3.6. A partir desses ensaios foi possível determinar a tensão e energia de ruptura das blendas.

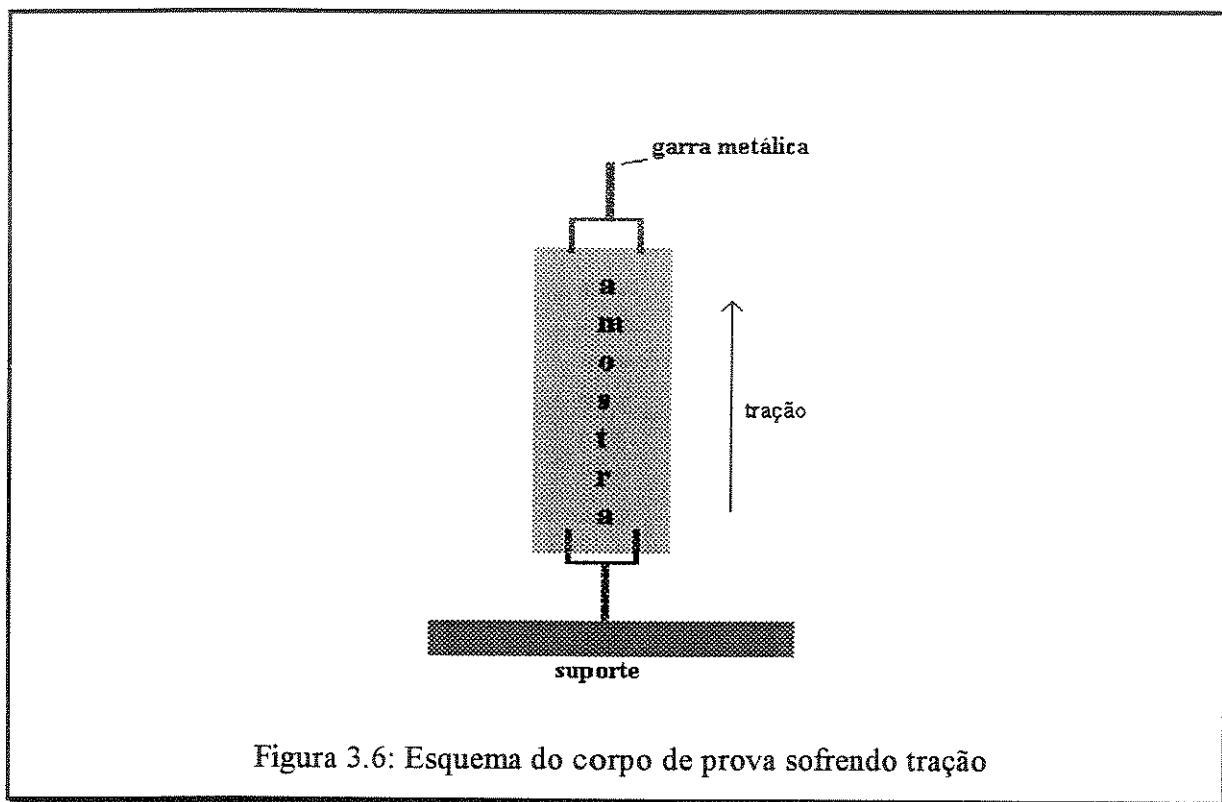


Figura 3.6: Esquema do corpo de prova sofrendo tração

Todos os ensaios mecânicos foram realizados a $T \cong 28^{\circ}\text{C}$. Foram feitas replicatas dos ensaios para cada blenda, obtendo-se a média e o desvio padrão.

A partir dos ensaios mecânicos foram obtidas curvas de tensão versus alongação. Um exemplo dessas curvas está mostrado na Figura 3.7.

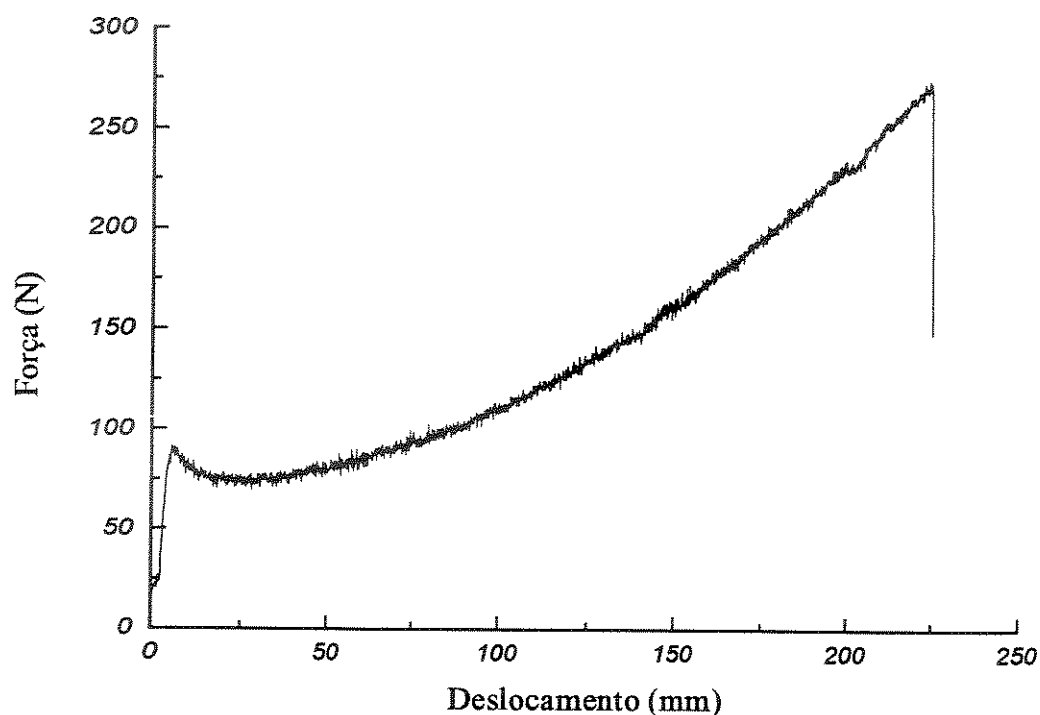


Figura 3.7: Curva de tensão-elongação da blenda PMMA/PVDF 1:2

3.2.2.3) Difração de Raio X

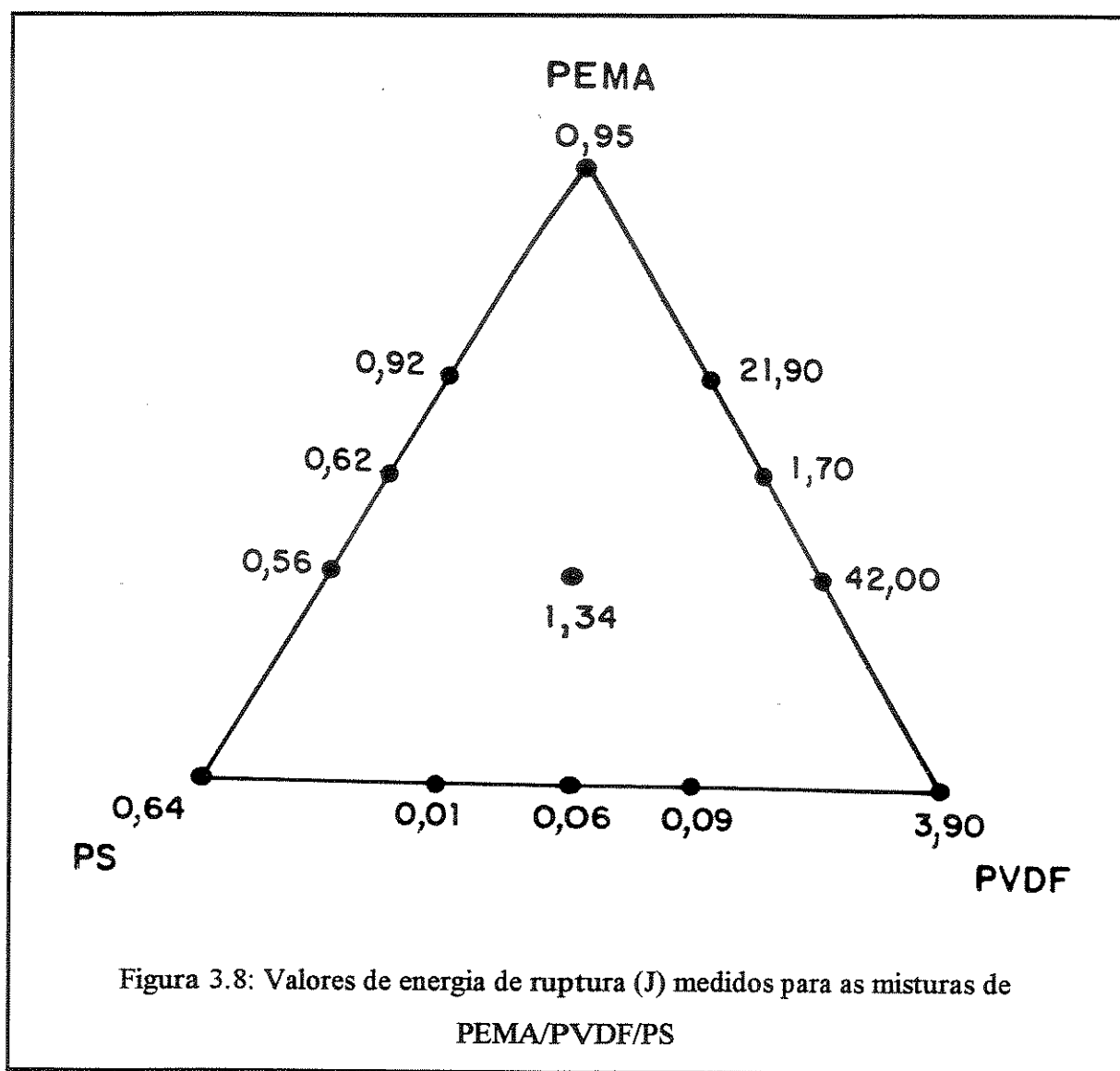
A fim de se determinar o grau de cristalinidade de algumas amostras, foram feitos difratogramas de raio-X (RX) das blendas 1:2, 1:1 e 2:1 de PEMA/PVDF e do PVDF puro. Esses difratogramas foram obtidos em uma Difrátômetro de RX -XD-3A SHIMADZU com radiação de $\text{Cu}_{K\alpha}$ e velocidade de varredura = $2^\circ/\text{min}$. Fez-se a deconvolução das bandas utilizando-se o programa Sigma-Plot.

3.3 Resultados e Discussão

Os valores das respostas de energia e tensão de ruptura, para o planejamento experimental associado à Figura 3.5, e seus desvios padrão estão mostrados nas Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4 para os sistemas ternários PMMA/PVDF/PS, PBMA/PVDF/PS e PEMA/PVDF/PS, respectivamente. Esses valores das respostas são as médias das determinações em duplicatas e replicatas.

Os modelos linear, quadrático e cúbico especial não resultaram em regressões significativas e tiveram elevada falta de ajuste. Por outro lado, os modelos cúbico completo obtidos por regressão linear múltipla usando as equações 2.11 e 2.15 para as respostas energia de ruptura e tensão de ruptura são estatisticamente significativos no nível de 95% de confiança para os sistemas PMMA/PVDF/PS e PBMA/PVDF/PS. Os modelos cúbico completo para o sistema contendo PMMA forneceram valores pouco significativos de falta de ajuste no nível de 95% de confiança, conforme pode ser observado na Tabela 3.5. Por isto, quase toda a variância explicável pode ser descrita pelo modelo. A falta de ajuste para os modelos cúbico completo do sistema PBMA foi maior do que para os modelos do PMMA. A alta porcentagem de variância explicada (96%), conforme pode ser visto na Tabela 3.5, para a resposta energia de ruptura desse sistema é uma indicação de que os valores previstos para essa resposta pelo modelo cúbico completo estão de acordo com os valores experimentais. A porcentagem de variância dos valores experimentais de tensão de ruptura explicada pelo modelo é muito baixa, 83%. Mesmo esse modelo de regressão sendo altamente significativo, seus valores de tensão de ruptura previstos não são tão precisos como os previstos para o sistema PMMA/PVDD/PS. Os parâmetros para do modelo cúbico completo para os sistemas PMMA/PVDF/PS, PBMA/PVDF/PS e PEMA/PVDF/PS estão mostrados nas Tabelas 3.6 e 3.7.

Nenhum dos modelos estatísticos poderia explicar satisfatoriamente os dados de ambas respostas (energia e tensão de ruptura) para o sistema PEMA/PVDF/PS. Apesar de que os melhores resultados foram obtidos para o modelo cúbico especial, as regressões não foram estatisticamente significativas, apresentando elevada falta de ajuste. Evidentemente, todos os modelos são simples demais para reproduzir o complexo comportamento das respostas para esse sistema. A Figura 3.8 mostra o triângulo de concentrações e as respostas para esse sistema. Mesmo o modelo cúbico completo não foi capaz de reproduzir o baixo valor de energia de ruptura para a blenda 1:1 PEMA:PVDF, 1,7J, visto que está situado entre dois valores altos para as misturas binárias 2:1 e 1:2 PEMA:PVDF (21,9 e 42,0J, respectivamente). Esse comportamento foi confirmado pela remoção do valor da mistura 1:1 PEMA:PVDF do conjunto de dados e repetindo a análise da regressão. O modelo para esse conjunto de dados reduzido foi altamente significativo e não apresentou falta de ajuste. A mesma observação ocorreu para os valores de resposta tensão de ruptura, indicado na Figura 3.9. Aqui também a mistura binária 1:1 PEMA:PVDF teve um valor menor (105MPa) do que as misturas 2:1 e 1:2 desses polímeros (171,3 e 236,1MPa, respectivamente). Os parâmetros para o modelo de mistura para as respostas energia e tensão de ruptura do sistema PEMA/PVDF/PS para o conjunto de dados reduzido estão incluídos na Tabela 3.6 e 3.7.



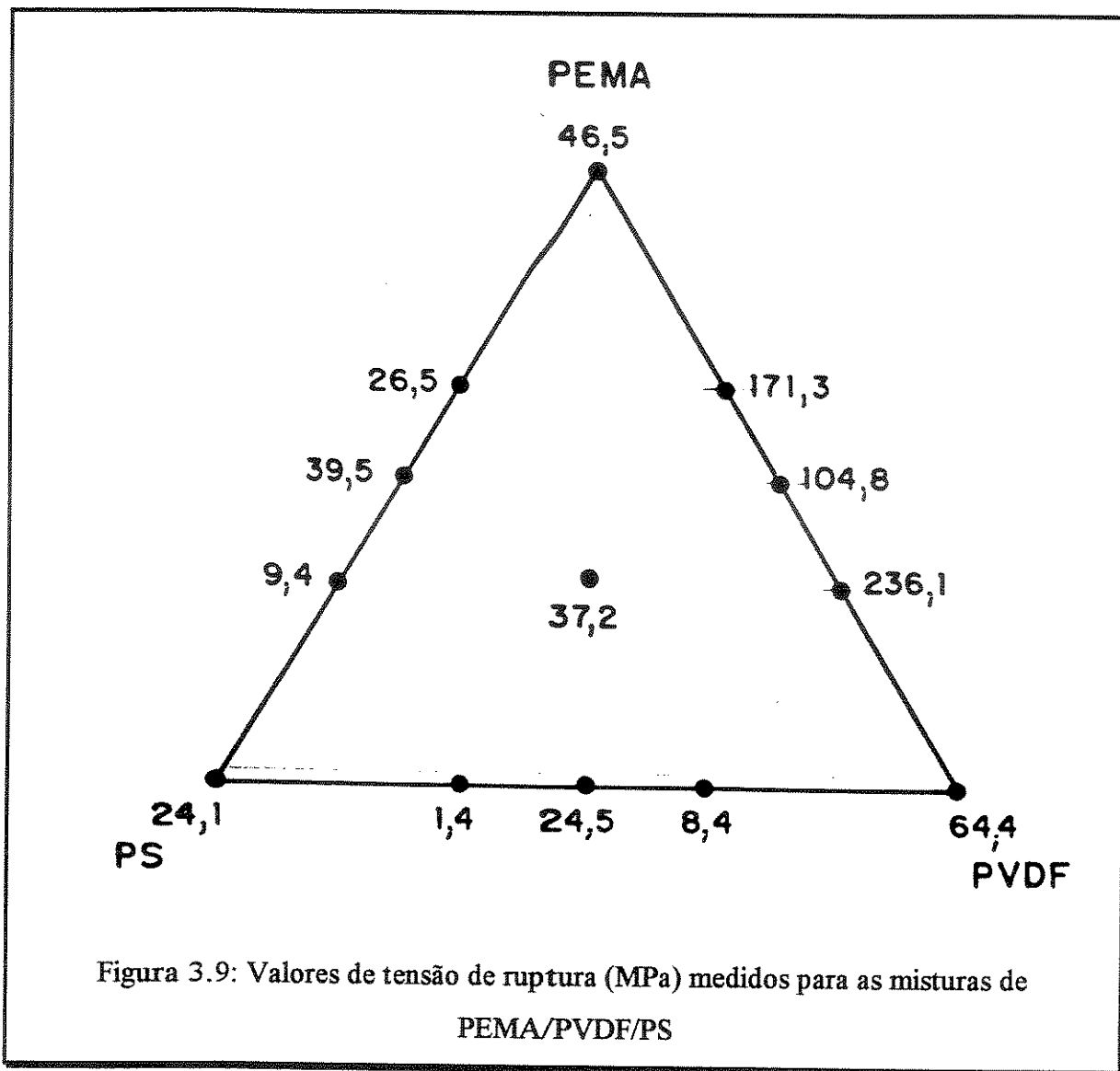


Tabela 3.2: Valores médios e seus desvios padrões para tensão de ruptura e energia absorvida até a ruptura para a blenda PMMA/PVDF/PS^a.

Composição	Energia de Ruptura ^b (J)	Tensão de Ruptura ^b (MPa)
PMMA	0,3±0,072	23,4±3,0
PVDF	3,9±0,60	64,4±4,0
PS	0,6±0,007	24,1±0,07
PMMA/PVDF 50/50	17,1±2,4	89,0±24,8
PMMA/PS 50/50	0,1±0,05	25,7±4,1
PVDF/PS 50/50	0,06±0,01	24,6±6,3
PMMA/PVDF 66/33	1,4±0,7	39,6±11,9
PMMA/PVDF 33/66	35,2±3,5	213,9±38,8
PMMA/PS 66/33	0,3±0,1	29,2±8,8
PMMA/PS 33/66	0,09±0,02	15,7±2,8
PVDF/PS 66/33	0,08±0,01	8,4±1,5
PVDF/PS 33/66	0,01±0,000	0,9±0,07
PMMA/PVDF/PS 33/33/33	0,3±0,06	21,0±2,2

a) Desvios padrão calculados através das replicatas para cada mistura. Os valores de energia de ruptura e tensão de ruptura são as médias dos valores determinados.

b) Unidades em Joule (J) e Megapascal (MPa).

Tabela 3.3: Valores médios e seus desvios padrão para tensão de ruptura e energia de ruptura para a blenda PBMA/PVDF/PS^a.

Composição	Energia de Ruptura ^b (J)	Tensão de Ruptura ^b (MPa)
PBMA	0,5±0,06	6,5±1,2
PVDF	3,9±0,6	64,4±4,0
PS	0,6±0,007	24,1±0,07
PBMA/PVDF 50/50	0,3±0,08	4,3±0,5
PBMA/PS 50/50	1,2±0,07	12,5±2,0
PVDF/PS 50/50	0,06±0,01	24,6±6,2
PBMA/PVDF 66/33	0,7±0,04	8,07±0,2
PBMA/PVDF 33/66	0,2±0,02	5,7±0,8
PBMA/PS 66/33	3,0±0,08	6,5±0,2
PBMA/PS 33/66	0,6±0,01	23,3±11,6
PVDF/PS 66/33	0,08±0,02	8,4±1,5
PVDF/PS 33/66	0,01±0,000	0,9±0,07
PBMA/PVDF/PS 33/33/33	0,5±0,09	10,8±1,0

a) idem Tabela 3.2.

b) idem Tabela 3.2.

Tabela 3.4: Valores médios e seus desvios padrão para tensão de ruptura e energia de ruptura para a blenda PEMA/PVDF/PS^a.

Composição	Energia de Ruptura ^b (J)	Tensão de Ruptura ^b (MPa)
PEMA	0,95±0,1	46,5±2,7
PVDF	3,90±0,6	64,4±3,9
PS	0,64±0,007	24,1±0,07
PEMA/PVDF 50/50	1,70±0,04	104,8±2,1
PEMA/PS 50/50	0,62±0,2	39,5±0,2
PVDF/PS 50/50	0,06±0,01	24,5±6,2
PEMA/PVDF 66/33	21,90±2,6	171,3±16,8
PEMA/PVDF 33/66	42,00±6,5	236,1±19,7
PEMA/PS 66/33	0,92±0,1	26,5±2,1
PEMA/PS 33/66	0,56±0,06	9,4±0,7
PVDF/PS 66/33	0,09±0,01	8,4±1,5
PVDF/PS 33/66	0,01±0,000	1,4±0,1
PEMA/PVDF/PS 33/33/33	1,34±0,2	37,2±2,9

a) idem Tabela 3.2.

b) idem Tabela 3.2.

Tabela 3.5: Análise da variância da energia de ruptura e tensão de ruptura para os três sistemas.^a

Energia de Ruptura	PMMA/PVDF/PS	PBMA/PVDF/PS	PEMA/PVDF/PS ^b
MQ_R/MQ_r	253,3	92,3	190,7 (5,7°)
$F_{v1,v2}$	$F_{9,31}=2,2$	$F_{9,36}=2,1$	$F_{9,26}=2,3$
MQ_{faj}/MQ_{ep}	5,4	34,2	0,04 (191,6°)
$F_{v1,v2}$	$F_{2,28} = 3,3$	$F_{3,33}=2,9$	$F_{2,24}=3,0$
% de variância	99(99)	96(99)	99(99)

Tensão de Ruptura	PMMA/PVDF/PS	PBMA/PVDF/PS	PEMA/PVDF/PS ^b
MQ_R/MQ_r	51,1	19,0	153,7 (20,2°)
$F_{v1,v2}$	$F_{9,33}=2,2$	$F_{9,34}=2,2$	$F_{9,30}=2,2$
MQ_{faj}/MQ_{ep}	6,5	28,2	28,1 (202,7°)
$F_{v1,v2}$	$F_{2,28} = 3,3$	$F_{3,31}=2,9$	$F_{2,24}=3,0$
% variância	93(96)	83(95)	98(99)

a) MQ_R , MQ_r , MQ_{faj} e MQ_{ep} são as médias quadráticas (somas quadráticas divididas pelos seus respectivos graus de liberdade) da regressão, resíduos, falta de ajuste e erro puro, respectivamente. O $F_{v1,v2}$ está tabelado com 95% de confiança para a distribuição F com v_1 e v_2 graus de liberdade.

b) Resultados da regressão para o conjunto de dados do sistema PEMA/PVDF excluindo os valores da resposta para a mistura 50-50%.

c) Valores de MQ_R/MQ_r e MQ_{faj}/MQ_{ep} entre parênteses para o sistema PEMA/PVDF/PS são resultados da regressão para o conjunto de dados contendo o valor da resposta para a mistura 50-50%.

Tabela 3.6: Parâmetros do modelo de mistura cúbico completo e seus intervalos de valores em 95% confiança para a resposta energia de ruptura para os três sistemas ternários.

X/PVDF/PS ^a	PMMA/PVDF/PS	PBMA/PVDF/PS	PEMA/PVDF/PS
b_X^*	$0,33 \pm 0,98^b$	$0,44 \pm 0,08$	$0,95 \pm 2,50$
b_{PVDF}^*	$4,06 \pm 1,54$	$3,87 \pm 0,16$	$3,88 \pm 2,50$
b_{PS}^*	$0,62 \pm 1,54$	$0,67 \pm 0,16$	$0,63 \pm 2,50$
$b_{X,PVDF}^*$	$70,06 \pm 5,14$	$-7,61 \pm 0,51$	$135,57 \pm 10,53$
$b_{X,PS}^*$	$-1,25 \pm 5$	$4,57 \pm 0,55$	$-0,32 \pm 9,23$
$b_{PVDF,PS}^*$	$-10,10 \pm 5,69$	$-9,81 \pm 0,61$	$-9,71 \pm 9,23$
$b_{X,PVDF,PS}^*$	$-216,38 \pm 36,19$	$6,21 \pm 3,87$	$-393,36 \pm 77,98$
$d_{X,PVDF}^*$	$-224,18 \pm 12,29$	$11,50 \pm 1,26$	$-133,45 \pm 22,15$
$d_{X,PS}^*$	$2,20 \pm 13,09$	$17,34 \pm 1,43$	$1,67 \pm 19,22$
$d_{PVDF,PS}^*$	$-7,68 \pm 11,71$	$-7,17 \pm 1,28$	$-7,25 \pm 18,99$

a) X = PMMA, PBMA e PEMA.

b) Valores de intervalo com 95% de confiança calculados para o erro padrão usando os resultados das replicatas das Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4 e os parâmetros da distribuição t apropriado. Unidade Joule, J.

Tabela 3.7: Parâmetros do modelo de mistura cúbico completo e seus intervalo de valores em 95% confiança para a resposta tensão de ruptura para os três sistemas ternários.

X/PVDF/PS ^a	PMMA/PVDF/PS	PBMA/PVDF/PS	PEMA/PVDF/PS
b_X^*	24,58±32,47 ^b	6,54±6,32	45,71±13,10
b_{PVDF}^*	65,66±45,74	63,04±10,00	63,10±18,43
b_{PS}^*	22,52±45,74	22,93±10,00	21,12±18,43
$b_{X,PVDF}^*$	324,55±154,58	-124,79±30,80	709,31±74,96
$b_{X,PS}^*$	1,56±147,64	-3,24±33,25	-41,17±59,39
$b_{PVDF,PS}^*$	-152,81±170,10	-147,93±36,92	-146,27±79,67
$b_{X,PVDF,PS}^*$	-977,50±1061,02	286,58±229,70	-1739,93±442,16
$d_{X,PVDF}^*$	-1158,48±351,22	145,48±70,58	-345,49±173,28
$d_{X,PS}^*$	91,52±366,54	-82,11±92,62	53,19±131,69
$d_{PVDF,PS}^*$	-66,49±358,37	-59,41±77,72	-55,25±135,17

a) idem Tabela 3.4.

b) idem Tabela 3.4, unidade MPa, megapascal.

As equações 3.1a, 3.1b, 3.2a e 3.2b representam o modelo cúbico completo para as misturas PMMA/PVDF/PS e PBMA/PVDF/PS, respectivamente. Os valores entre parênteses são os erros padrão no nível de 95% de confiança.

Energia de ruptura:

$$\begin{aligned} \hat{y} = & 4,06 X_{PVDF} + 70,06 X_{PMMA} X_{PVDF} - 10,10 X_{PVDF} X_{PS} - 216,38 X_{PMMA} X_{PVDF} X_{PS} \\ & (\pm 1,54) \quad (\pm 5,14) \quad (\pm 5,69) \quad (\pm 36,19) \quad (3.1a) \\ & - 224,18 X_{PMMA} X_{PVDF} (X_{PMMA} - X_{PVDF}) \\ & (\pm 12,29) \end{aligned}$$

Tensão de ruptura:

$$\begin{aligned} \hat{y} = & 65,66 X_{PVDF} + 324,55 X_{PMMA} X_{PVDF} - 1158,48 X_{PMMA} X_{PVDF} (X_{PMMA} - X_{PVDF}) \quad (3.1b) \\ & (\pm 45,74) \quad (\pm 154,58) \quad (\pm 351,22) \end{aligned}$$

Energia de ruptura:

$$\begin{aligned} \hat{y} = & 0,44 X_{PBMA} + 3,87 X_{PVDF} + 0,67 X_{PS} - 7,61 X_{PBMA} X_{PVDF} + 4,57 X_{PBMA} X_{PS} \\ & (\pm 0,08) \quad (\pm 0,16) \quad (\pm 0,16) \quad (\pm 0,51) \quad (\pm 0,55) \\ & - 9,81 X_{PVDF} X_{PS} + 6,21 X_{PBMA} X_{PVDF} X_{PS} + 11,50 X_{PBMA} X_{PVDF} (X_{PBMA} - X_{PVDF}) \quad (3.2a) \\ & (\pm 0,61) \quad (\pm 3,87) \quad (\pm 1,26) \\ & + 17,34 X_{PBMA} X_{PS} (X_{PBMA} - X_{PS}) - 7,17 X_{PVDF} X_{PS} (X_{PVDF} - X_{PS}) \\ & (\pm 1,43) \quad (\pm 1,28) \end{aligned}$$

Tensão de ruptura:

$$\begin{aligned} \hat{y} = & 63,04 X_{PVDF} + 22,93 X_{PS} - 124,79 X_{PBMA} X_{PVDF} - 147,93 X_{PVDF} X_{PS} \\ & (\pm 10,00) \quad (\pm 10,00) \quad (\pm 30,80) \quad (\pm 36,92) \quad (3.2b) \\ & + 286,58 X_{PBMA} X_{PVDF} X_{PS} + 145,48 X_{PBMA} X_{PVDF} (X_{PBMA} - X_{PVDF}) \\ & (\pm 229,70) \quad (\pm 70,58) \end{aligned}$$

Os parâmetros b_{PVDF}^* , b_{PS}^* , $b_{PVDF,PS}^*$ e $d_{PVDF,PS}^*$ dependem somente dos componentes PVDF e PS. Por essa razão, é esperado que seus valores sejam aproximadamente constantes para os três sistemas estudados. Esse fato é confirmado pelos dados das Tabelas 3.6 e 3.7.

Os valores de b_{PVDF}^* para a resposta energia de ruptura, mostrados na Tabela 3.6, são todos estatisticamente significativos, com valores variando de 3,87 a 4,06J para as três misturas. Esse parâmetro é aproximadamente equivalente aos valores de energia absorvida até a ruptura, 3,90J, medidos para o PVDF puro, conforme pode ser observado na Tabela 3.2. O valor medido de tensão de ruptura, 64,4MPa, mostrado na Tabela 3.2, é quase equivalente aos valores do parâmetro b_{PVDF}^* para essa resposta, mostrado na Tabela 3.7.

O valor do coeficiente b_{PS}^* para a energia até a ruptura é estatisticamente significativo no nível de 95% de confiança somente para o sistema PBMA/PVDF/PS, conforme pode ser visto na Tabela 3.6. Todos os dados dessa tabela mostram que o referido parâmetro é significativo estatisticamente apenas para os sistemas PBMA/PVDF/PS e PEMA/PVDF/PS para a resposta energia de ruptura.

Os parâmetros $b_{PVDF,PS}^*$ calculados para a tensão de ruptura são estatisticamente significativos e negativos, variando de -9,71J para o sistema contendo PEMA, até -10,10J para o PMMA. Estes resultados indicam claramente a existência de uma interação antagônica entre o PVDF e o PS independentemente se o terceiro componente é PEMA, PMMA ou PBMA, já que seu valor é constante. Essa interação antagônica entre esses dois polímeros ocorre devido à completa imiscibilidade dos mesmos. Essa imiscibilidade pode ser claramente observada na Figura 3.10a, onde podemos notar uma nítida separação de fase, com largos domínios de fases ricas em PS dispersos na matriz de PVDF.

Uma observação análoga pode ser feita para esses parâmetros para a tensão de ruptura, onde o coeficiente $b_{PVDF,PS}^*$ não é estatisticamente significativo para o sistema PMMA/PVDF/PS.

Podemos notar nas Tabelas 3.6 e 3.7 que os parâmetros $d_{PVDF,PS}^*$ não são estatisticamente significativos para todos os valores de tensão e energia de ruptura exceto para a resposta energia de ruptura para o sistema contendo PBMA.

Através dos dados das Tabelas 3.6 e 3.7 podemos observar valores positivos para o parâmetro $b_{PMMA,PVDF}^*$ e $b_{PEMA,PVDF}^*$ para ambas as respostas indicando um forte efeito sinérgico entre o polímero PVDF e ambos PMMA e PEMA. Todas as misturas binárias PMMA:PVDF e PEMA:PVDF 2:1 e 1:2 têm valores de energia de ruptura e tensão de ruptura muito maior do que os polímeros puros, o que pode ser explicado pelo fato de que a miscibilidade os polímeros PEMA, PMMA e PVDF é elevada, fazendo com que a misturas entre os mesmos ocorra a nível molecular[64].

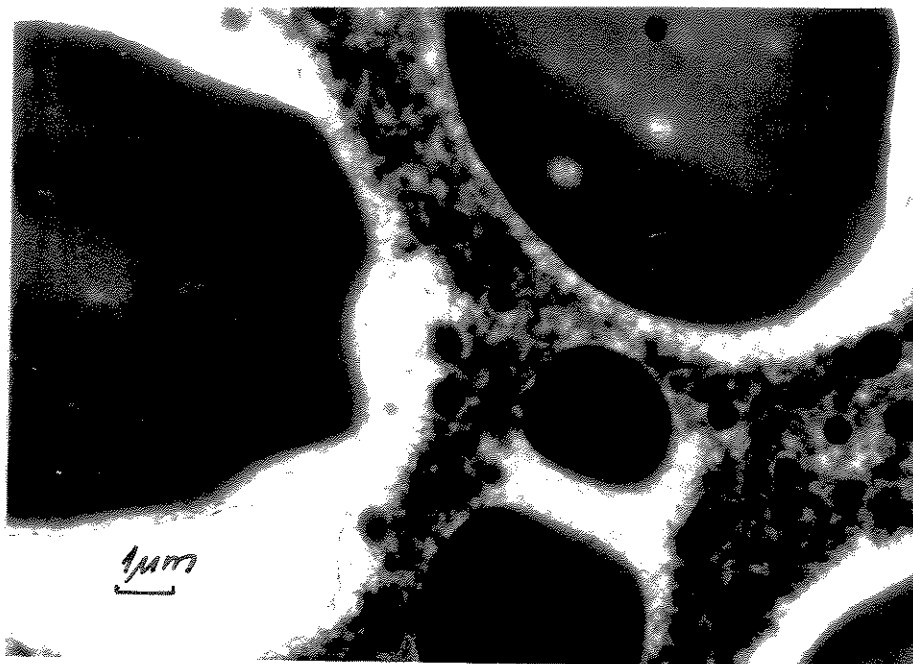
A mistura 1:1, ao contrário das 2:1 e 1:2, de PEMA/PVDF possui um valor de energia de ruptura (1,70J) menor do que o PVDF puro, 3,90J. Este comportamento aparentemente anômalo impede que um modelo simples possa ser completamente aplicado. Uma provável explicação para a variação brusca no comportamento é a cristalinidade do material. Qualitativamente, a Figura 3.10b mostra que ocorreu cristalização do PVDF formando esferulitos que estão dispersos na matriz de PEMA fazendo com que o material se torne mais cristalino e, portanto, mais quebradiço, visto que a ductilidade do material está relacionada à sua cristalinidade. Porém, a presença de esferulitos também foi detectada em outras composições.

Experimentos de difração de raio X foram realizados para quantificar o grau de cristalinidade das amostras. Como consta na Tabela 3.8, a formulação 1:1 de PEMA:PVDF mostrou grau de cristalinidade maior do que as misturas 2:1 e 1:2 desses polímeros.

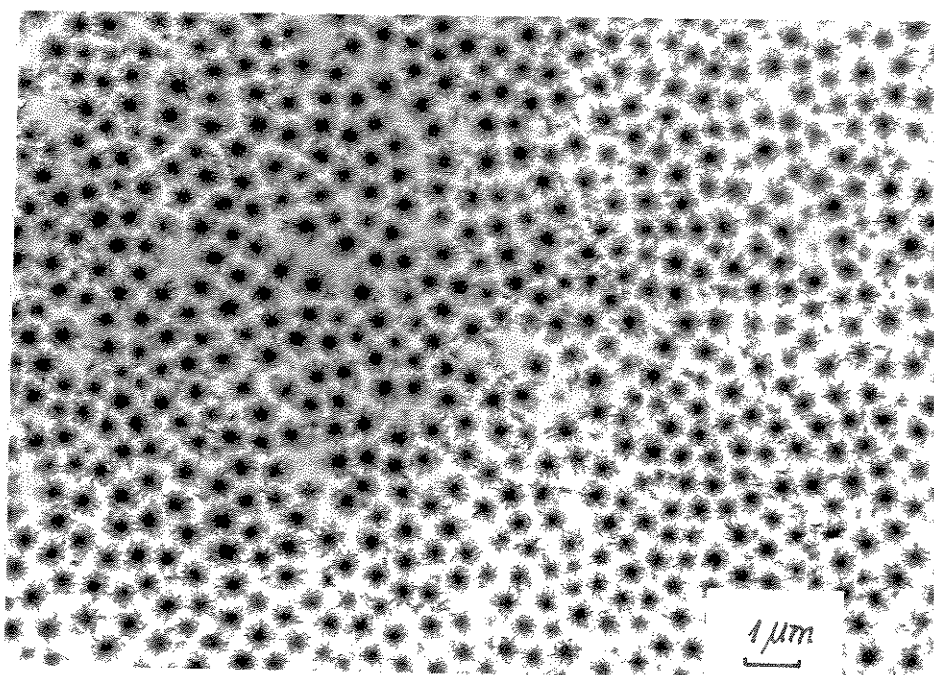
Tabela 3.8: Grau de cristalinidade

Blenda	Grau de cristalinidade (%)
PEMA/PVDF 33/66	62,5
PEMA/PVDF 50/50	73,0
PEMA/PVDF 66/33	69,3
PVDF	79,7

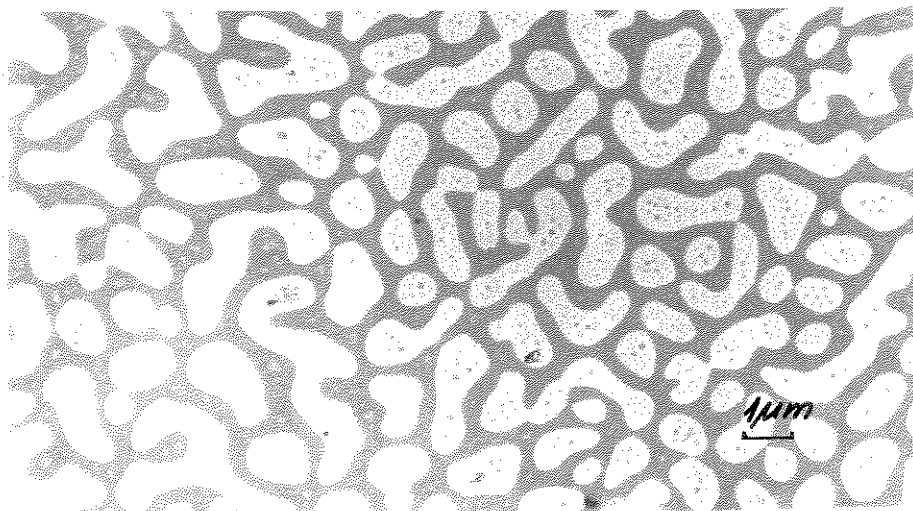
Figura 3.10: Micrografias das blendas: a) PVDF/PS 1:1, b) PEMA/PVDF 1:1, c) PMMA/PS 1:1, d) PMMA/PVDF/PS 1:1:1, e) PEMA/PVDF/PS 1:1:1 f) PBMA/PVDF/PS 1:1:1



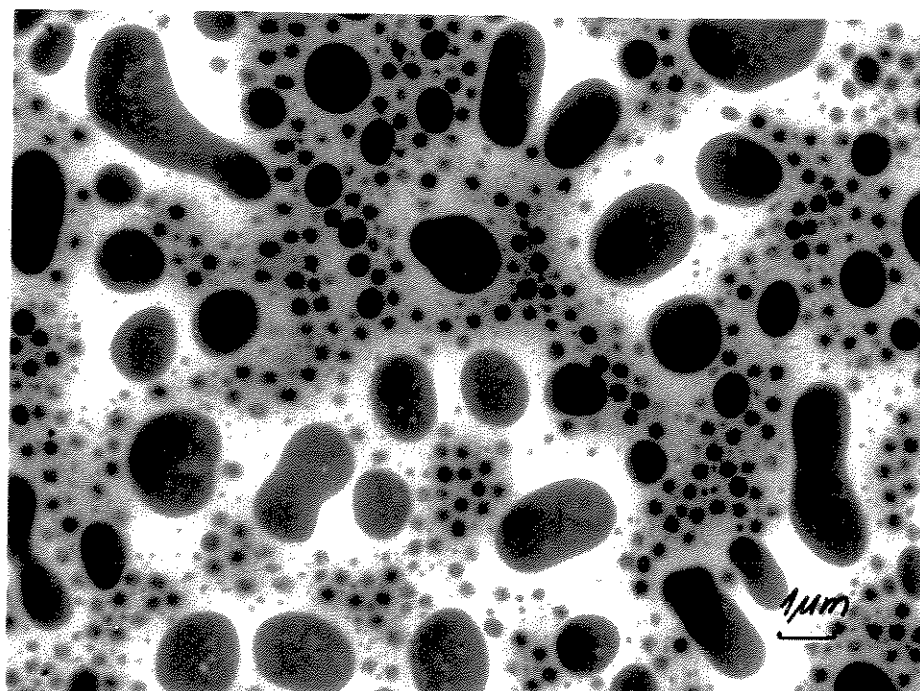
a) PVDF/PS 1:1



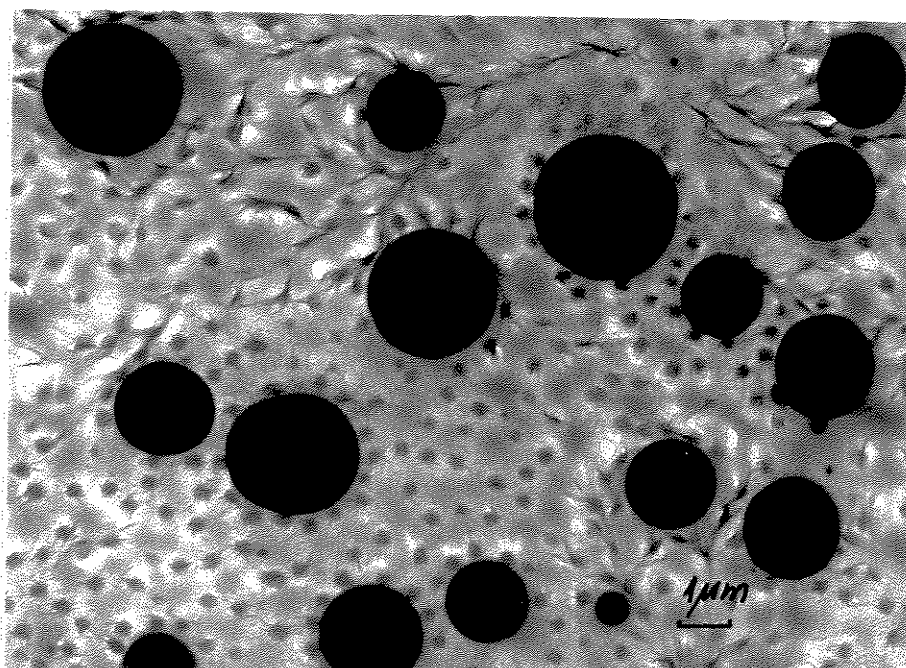
b) PEMA/PVDF 1:1



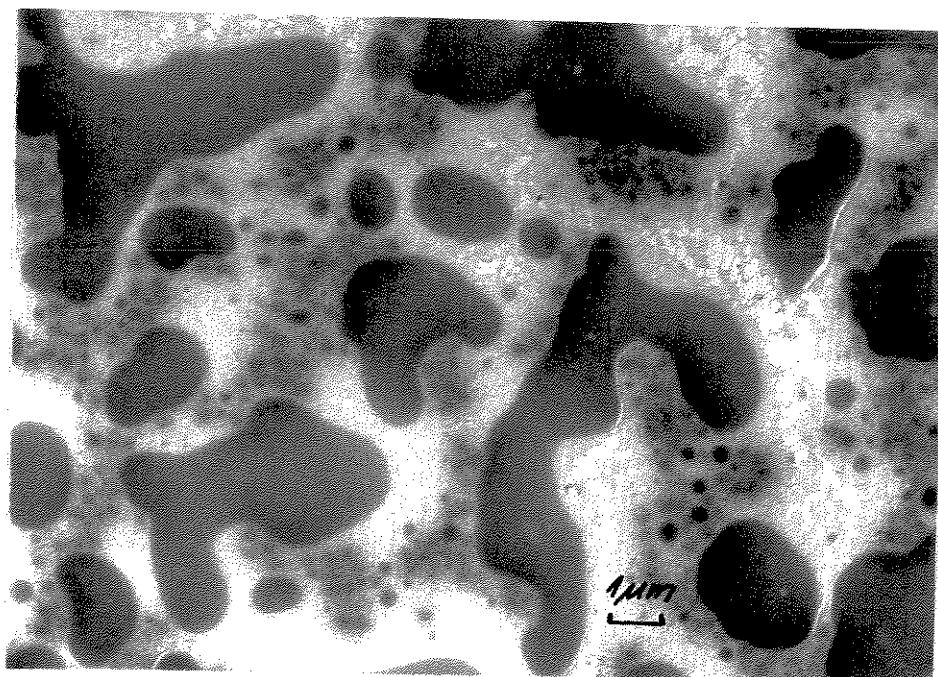
c) PMMA/PS 1:1



d) PMMA/PVDF/PS 1:1:1



e) PEMA/PVDF/PS 1:1:1



f) PBMA/PVDF/PS 1:1:1

Os parâmetros $b_{PMMA,PVDF}^*$ e $b_{PBMA,PVDF}^*$ são estatisticamente significativos para ambas as respostas. Além disso, são positivos para PMMA e negativos para PBMA, sugerindo uma interação sinérgica entre os polímeros PMMA e PVDF e, o segundo, um efeito antagônico entre PBMA e PVDF.

No caso das blendas de PMMA e PVDF, devido à grande compatibilidade entre esses polímeros [64], é de se esperar que tanto para a energia até a ruptura quanto para a tensão de ruptura os valores dos coeficientes seja elevado.

O valor negativo do coeficiente $b_{PBMA,PVDF}^*$ para ambas respostas para o sistema PBMA/PVDF/PS sugere um certo grau de imiscibilidade entre esses polímeros, o que é confirmado pelos dados da Tabela 3.3. O que se pode observar é que quanto maior a concentração de PVDF na mistura, menor o valor da energia de ruptura do material, o mesmo ocorrendo para a tensão de ruptura.

A única interação binária significativa envolvendo componentes acrilatos e o polímero poliestireno ocorre para a resposta energia de ruptura para o sistema PBMA/PVDF/PS. O valor do parâmetro $b_{PBMA,PS}^*$ de $4,57 \pm 0,55$ indica pequeno, mas altamente significativo, efeito sinérgico entre os polímeros. Isto pode ser explicado pelo fato de que, sendo o PBMA muito mole, quando submetido a um esforço mecânico, o material é capaz de se acomodar e absorver muita energia, se estirando até que a ruptura ocorra. Como a energia leva em consideração todo o alongamento, é possível que esta seja alta, mesmo que rompa com tensão baixa. Para a tensão de ruptura, esse efeito não é significativo.

O fato do coeficiente $b_{PMMA,PS}^*$ não ser significativo para nenhuma das respostas pode ser explicado pela baixa miscibilidade entre os polímeros. O sistema apresenta duas fases mas a tensão interfacial é baixa e os domínios estão bem dispersos, como pode ser visto na Figura 3.10c [64].

O valor negativo dos coeficientes $b_{PMMA,PVDF,PS}^*$ e $b_{PEMA,PVDF,PS}^*$ indicam um efeito antagônico para as respostas energia de ruptura e tensão de ruptura para os sistemas PMMA/PVDF/PS e PEMA/PVDF/PS. Estes resultados indicam interações que

afetam ambos valores de respostas somente quando os três ingredientes de cada sistema estão presentes simultaneamente na mistura.

Para o caso da mistura ternária PMMA/PVDF/PS, o PMMA dissolve-se facilmente na fase rica em PVDF e em pequenas quantidades na fase de PS. Essa distribuição do polímero nas duas fases é responsável pela diminuição na tensão interfacial, permitindo melhor dispersão e adesão entre os domínios e a matriz, o que pode ser observado na Figura 3.10d [64]. Já para o sistema PEMA/PVDF/PS o que se observa é uma nítida separação de fase, uma rica em PS e outra de PEMA/PVDF (Figura 3.10e).

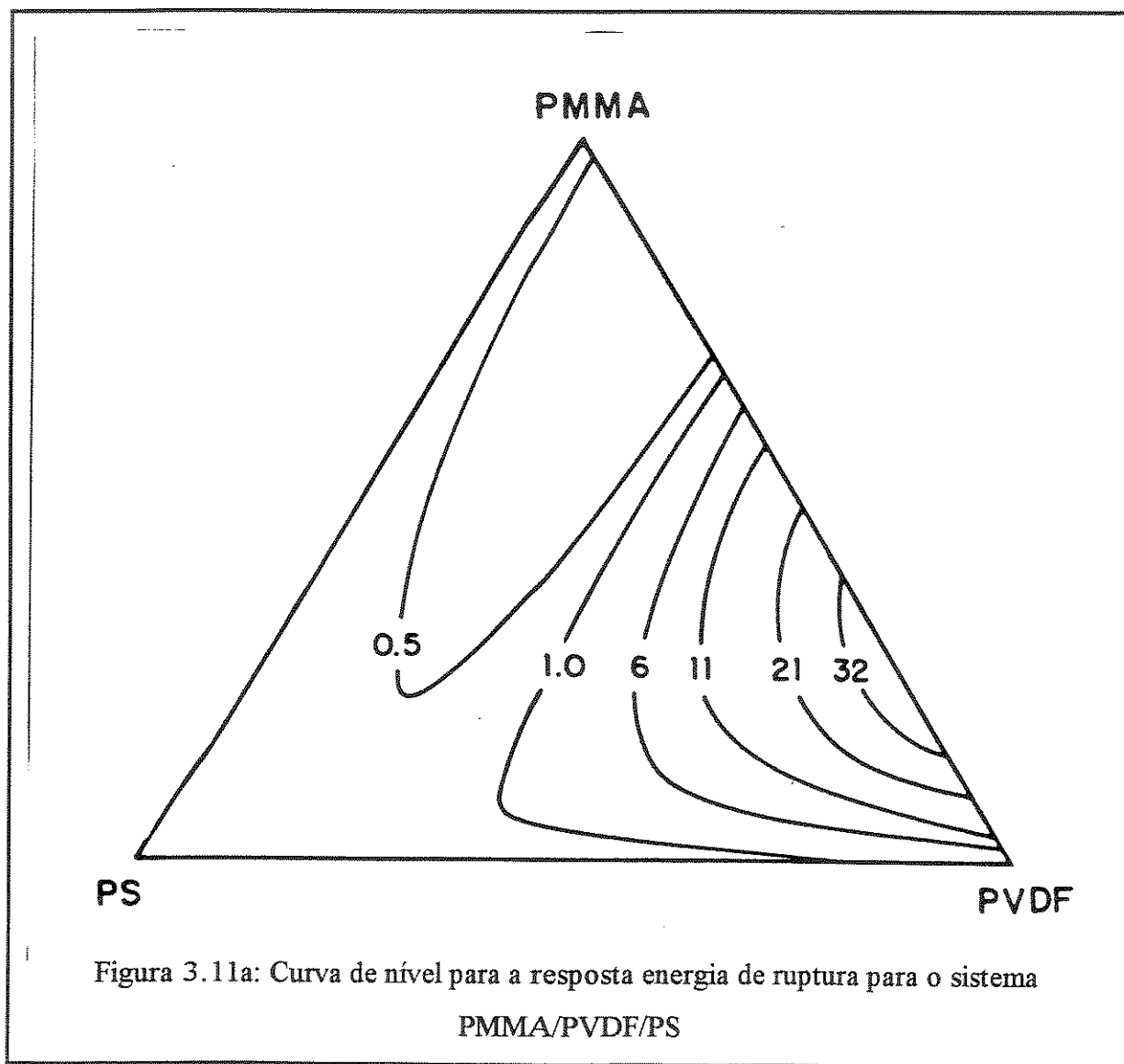
Os valores de $b_{PBMA,PVDF,PS}^*$ de 6,21J e 286,5MPa indicam efeito sinérgico envolvendo os três ingredientes da mistura. A Figura 3.10f mostra três fases, uma representada pela parte escura, rica em PS, outra rica em PVDF e outra rica em PBMA. A fase rica em PS é bem dispersa indicando que há miscibilidade desse polímero na matriz de PBMA, o mesmo ocorrendo para o PVDF.

Os parâmetros cúbicos d_{ij}^* são mais difíceis de serem interpretados. Analisando os valores dos coeficientes $d_{X,PVDF}^*$ nas Tabelas 3.6 e 3.7, podemos observar valores negativos para os sistemas ternários PMMA/PVDF/PS e PEMA/PVDF/PS. Em contraste, os valores de $d_{X,PVDF}^*$ para o sistema PBMA/PVDF/PS são positivos e estatisticamente significativos, embora sua magnitude absoluta seja menor do que para os outros dois sistemas. Os coeficientes $d_{X,PS}^*$ são estatisticamente significativos somente para o sistema PBMA/PVDF/PS para os valores de energia de ruptura. Neste caso o coeficiente é positivo.

As curvas de nível para as propriedades energia de ruptura e tensão de ruptura como função das proporções dos componentes nas misturas PMMA/PVDF/PS e PBMA/PVDF/PS estão mostradas nas Figuras 3.11a, 3.11b, 3.12a e 3.12b. As curvas de nível para as respostas energia de ruptura e tensão de ruptura do PMMA têm essencialmente a mesma forma, como pode ser visto na Figura 3.11a e 3.11b. Isto indica que essas propriedades estão altamente correlacionadas para este sistema ternário. Os valores máximos para as respostas são previstos para misturas binárias de 30% PMMA e

70% PVDF e os menores valores são para misturas ricas em PS. Observamos que as misturas ricas em PS e PVDF têm valores de resposta perto de zero.

Os valores de energia de ruptura das misturas binárias e ternárias do sistema PBMA/PVDF/PS são todos menores do que para o PVDF puro. As curvas de nível mostra dois máximos de energia de ruptura, uma para o PVDF puro outro para as misturas 4:1 de PBMA:PS. Todos os valores medidos que são previstos pelo modelo de misturas são menores do que 4J, muito menor do que os valores observados para as misturas binárias PMMA/PVDF 1:1 e 1:2. Esse mesmo comportamento é observado para a resposta tensão de ruptura para esses sistemas.



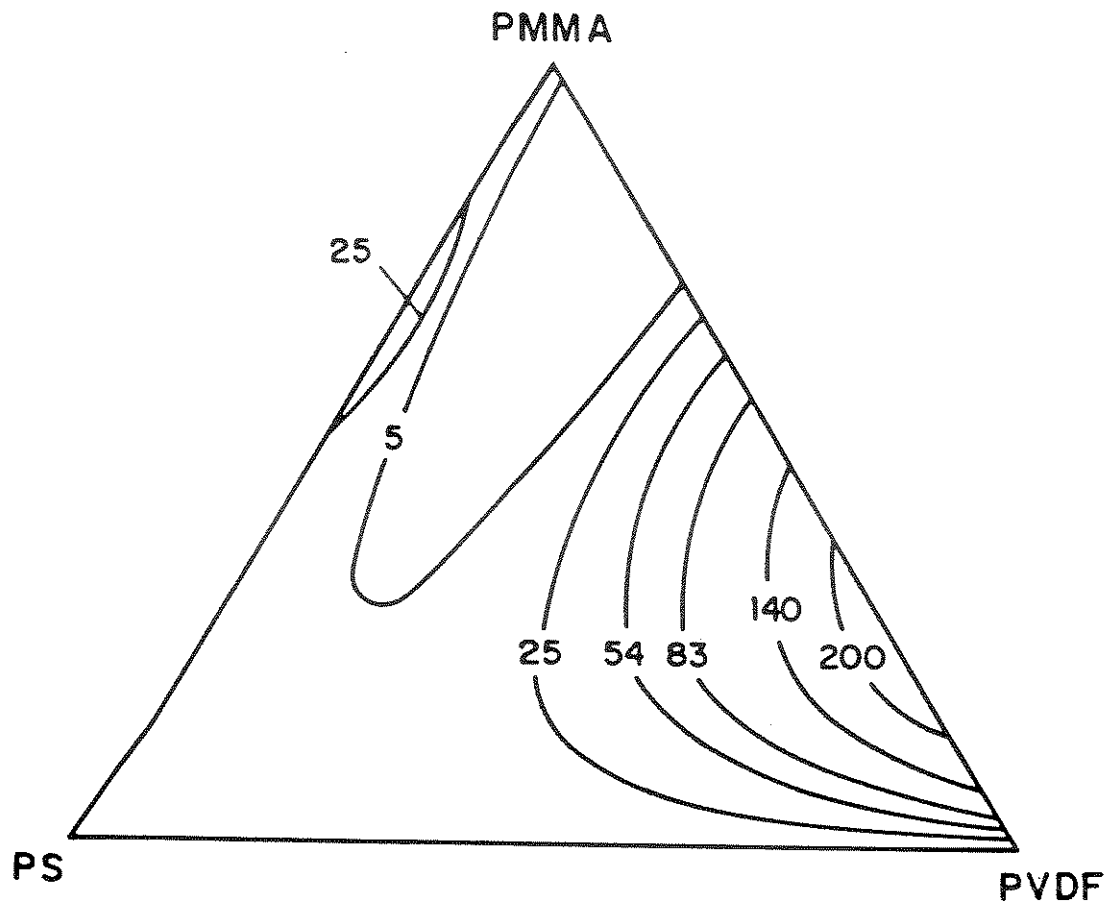


Figura 3.11b: Curvas de nível para a resposta tensão de ruptura para o sistema PMMA/PVDF/PS

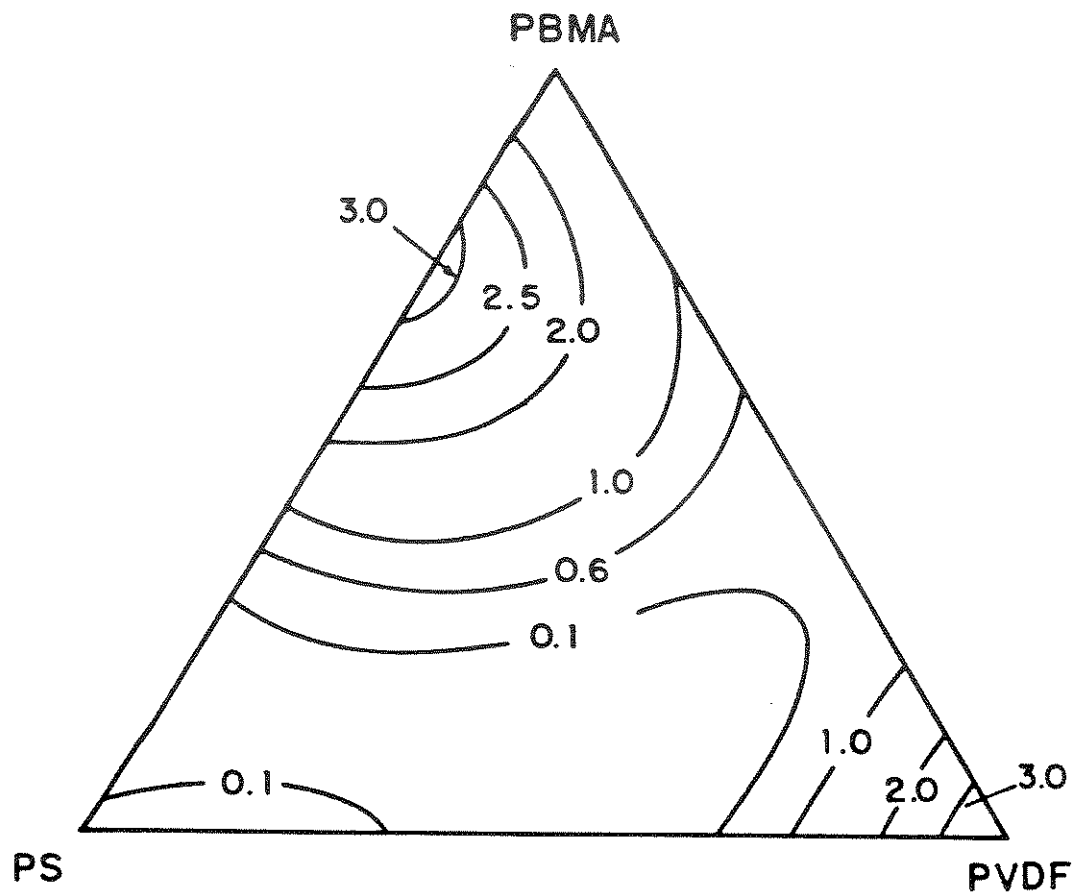


Figura 3.12a: Curvas de nível para a resposta energia de ruptura para o sistema
PBMA/PVDF/PS

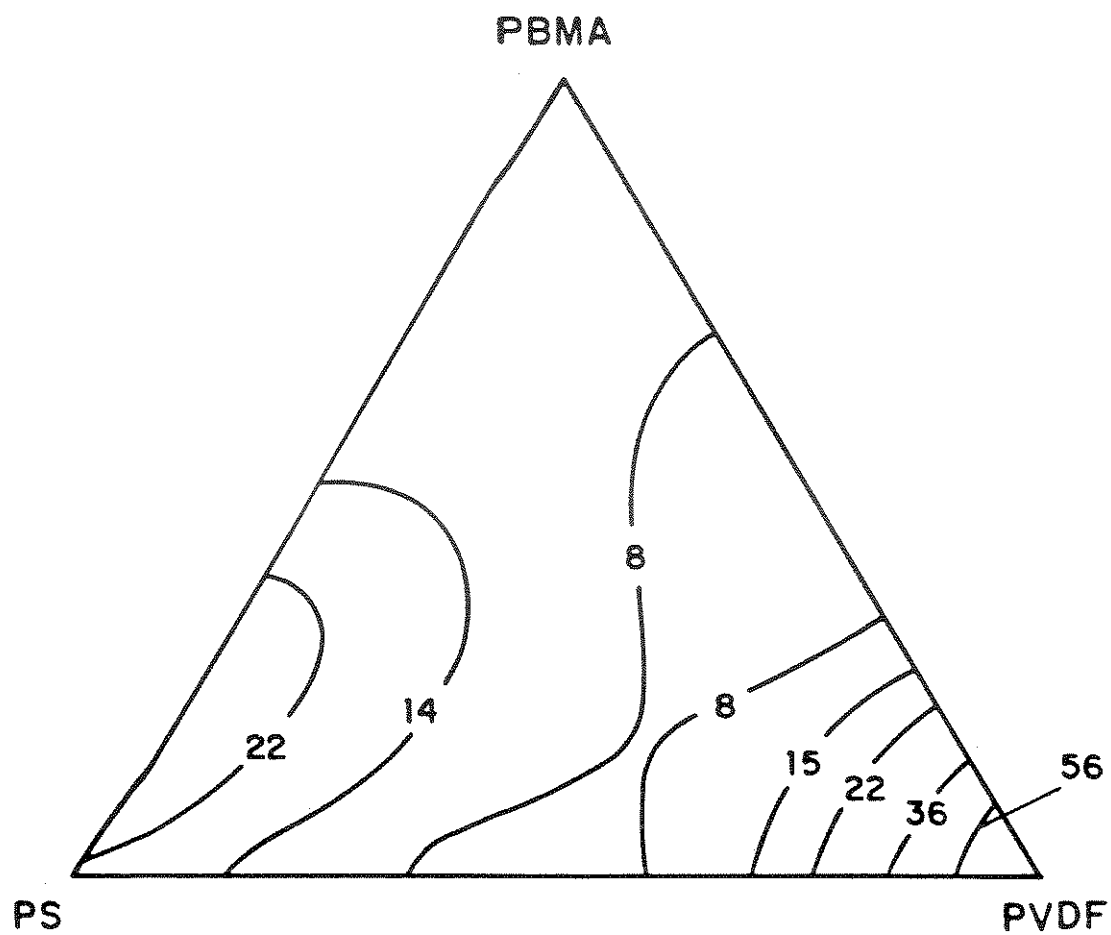


Figura 3.12b: Curvas de nível para a resposta tensão de ruptura para o sistema PBMA/PVDF/PS

CAPÍTULO 4

4.1 Introdução

O fato de que os espectrômetros modernos possibilitam a obtenção de espectros na forma digitalizada têm favorecido cada vez mais a utilização dos métodos multivariados para seu tratamento. Por exemplo, os métodos estatísticos PCR, PLS e outros [66-69] vêm sendo usados para fazer calibração multivariada de conjuntos de espectros visando a determinação de concentrações de ingredientes de misturas. Neste trabalho o que se tenta fazer é aplicar, de forma exploratória, os modelos de misturas para fazer estas calibrações.

No estudo de misturas, os coeficientes dos termos lineares, quadráticos e cúbicos dos modelos são obtidos a partir das respostas e das proporções de cada componente. Como em um espectro cada valor de frequência corresponde a uma resposta diferente, a equação matricial é

$$y(\lambda) = Xb(\lambda) \quad (4.1)$$

onde $y(\lambda)$ = resposta de um sinal espectroscópico no comprimento de onda λ ;

$b(\lambda)$ = parâmetros do modelo;

X = matriz de planejamento análoga aquelas citadas no Capítulo 2.

Nesta investigação tentamos estudar as relações entre os valores dos coeficientes b dos modelos de misturas para um sistema de três componentes e os espectros usados na sua determinação.

Para qualquer modelo, quando $X_1=1$ e $X_2=X_3=0$, $y(\lambda)$ representa o espectro do componente 1 puro e

$$y(\lambda) = b_1^*(\lambda)$$

Ou seja, $b_1^*(\lambda)$ representa o espectro do componente 1 puro. Analogamente $b_2^*(\lambda)$ e $b_3^*(\lambda)$ representam os espectros dos componentes 2 e 3 puros, respectivamente.

Para o modelo linear a equação 4.1 tem a forma

$$\begin{bmatrix} y_{11} y_{12} y_{13} \cdots y_{1N} \\ y_{21} y_{22} y_{23} \cdots y_{2N} \\ \vdots \\ y_{M1} y_{M2} y_{M3} \cdots y_{MN} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11}^* & b_{12}^* & b_{13}^* & \cdots \\ b_{21}^* & b_{22}^* & b_{23}^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}$$

onde N corresponde ao número total de respostas de cada espectro e M ao número total de espectros. Cada linha da matriz Y , $Y(\lambda)$ na equação 4.1 contém as intensidades espectrais para os diferentes comprimentos de onda. A linha correspondente na matriz X tem as proporções dos componentes químicos na mistura. Em outras palavras, os espectros em Y são combinações lineares dos coeficientes na matriz B , onde os pesos são as proporções dos ingredientes na mistura.

Caso existam efeitos de matriz, ou seja, variação nos espectros com a mudança do ambiente da espécie óticamente ativa, os coeficientes b_{ij}^*, b_{ijk}^* , etc, devem ser diferentes de zero.

4.2 Parte Experimental

4.2.1) Materiais

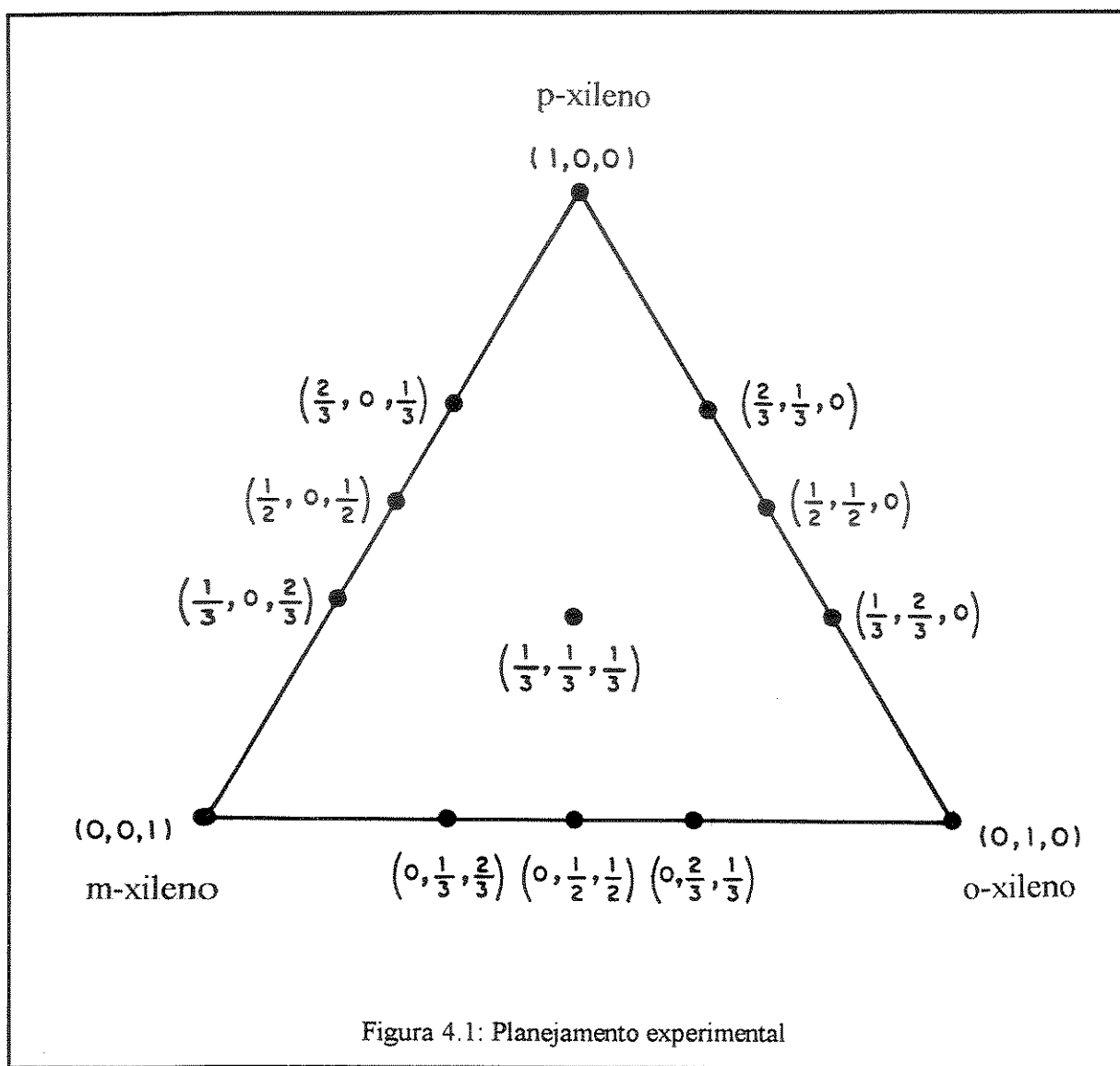
1) p-xileno (C_6H_{10}) - Carlo Erba

2) o-xileno (C_6H_{10}) - Carlo Erba

3) m-xileno (C_6H_{10}) - Carlo Erba

4.2.2) Preparação das misturas orgânicas

As misturas foram obtidas pesando-se os três xilenos em uma balança analítica seguindo-se o planejamento experimental da Figura 4.1. Tanto as pesagens quanto a aquisição dos espectros foram feitas de forma aleatória para se evitar erros sistemáticos.



4.2.3) Obtenção dos espectros

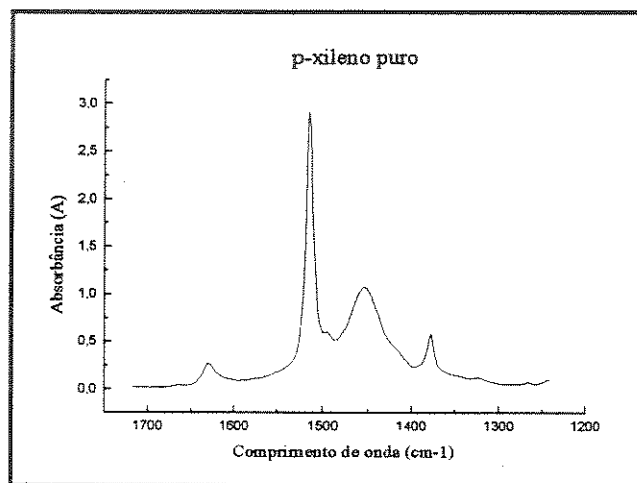
Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho FTIR 1600 - Perkin Elmer - M - 80 - SPECORD utilizando uma cela de $0,05\mu\text{m}$ de caminho óptico.

4.3 Resultados e Discussão

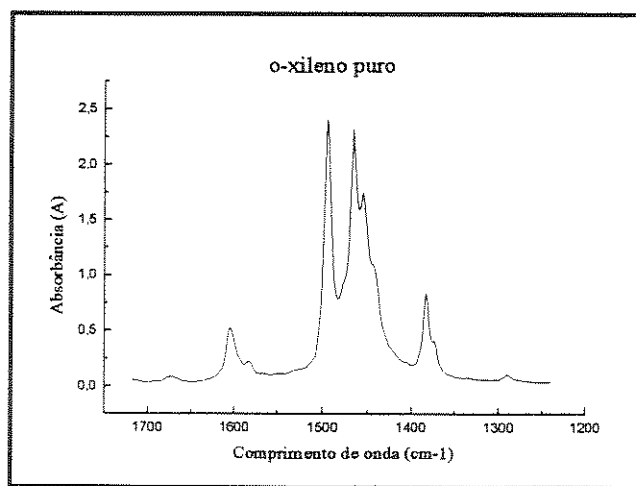
Os espectros obtidos para as misturas de xilenos nas composições citadas estão mostrados na Figura 4.2 e os gráficos dos coeficientes dos modelos versus comprimento de onda estão na Figura 4.3. Os gráficos dos coeficientes dos termos lineares para o modelo quadrático foram idênticos aos obtidos pelo modelo linear e, por isso, não foram incluídos na Figura 4.3.

Figura 4.2: Espectros de infravermelho (região $1700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$)

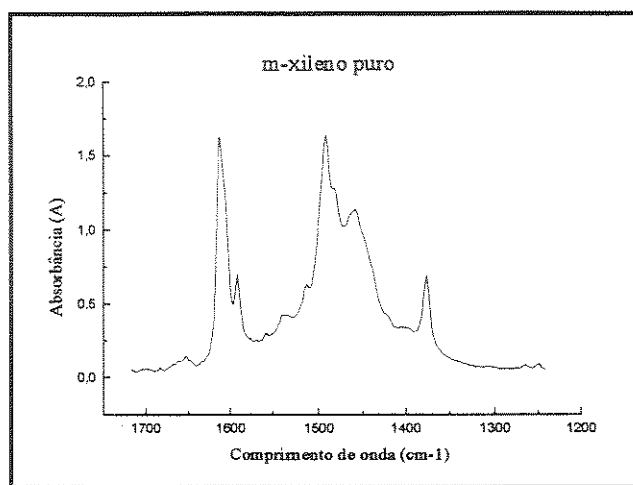
a



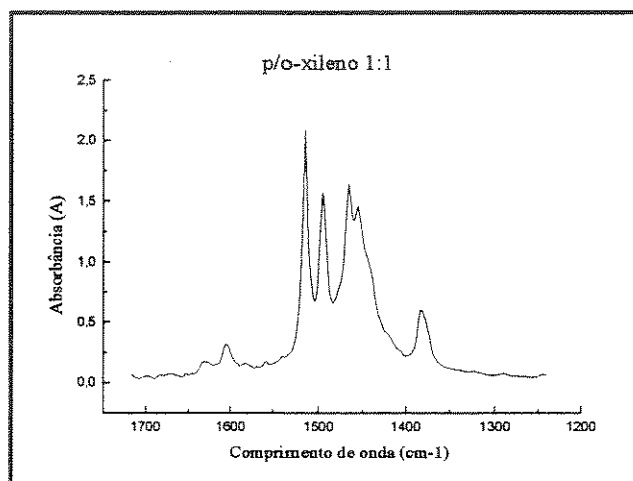
b



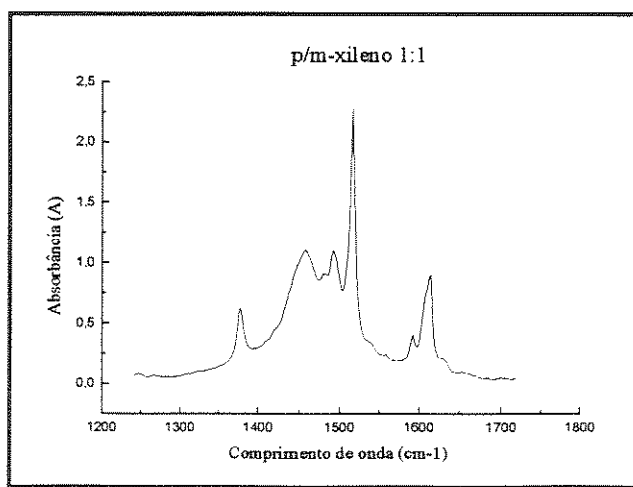
c



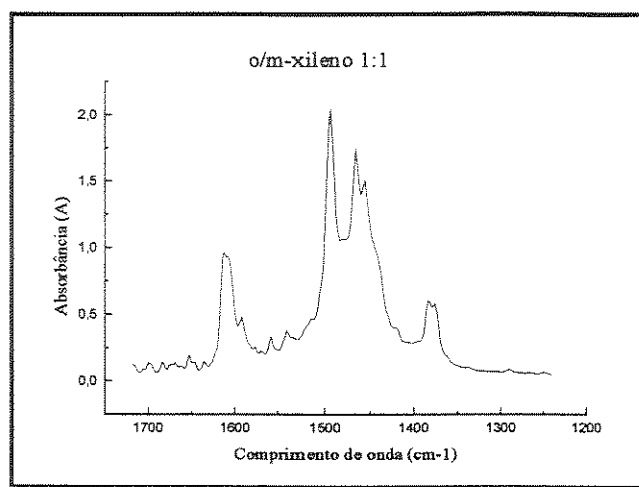
d



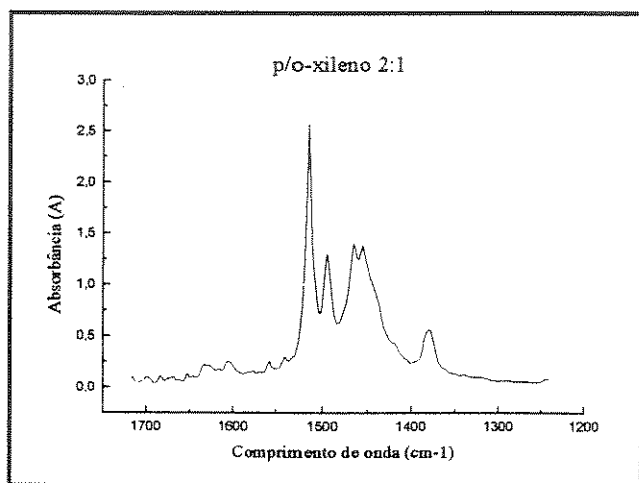
e



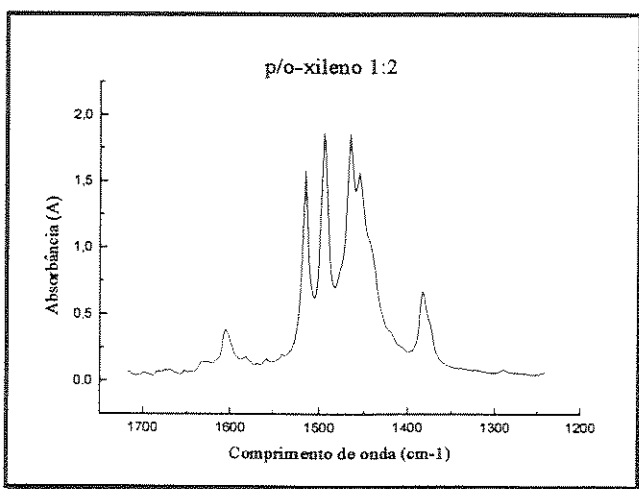
f



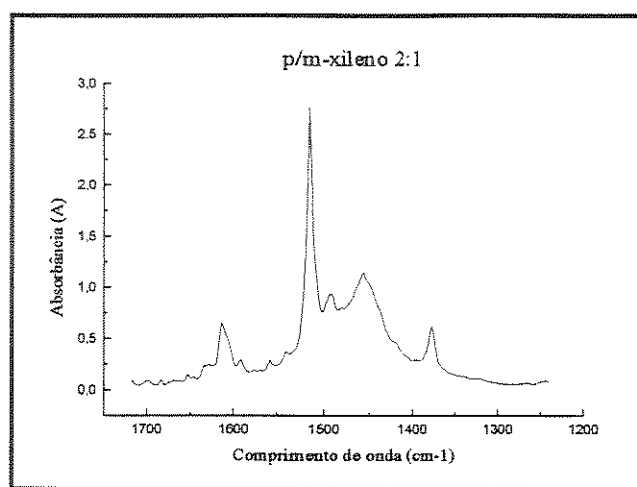
g



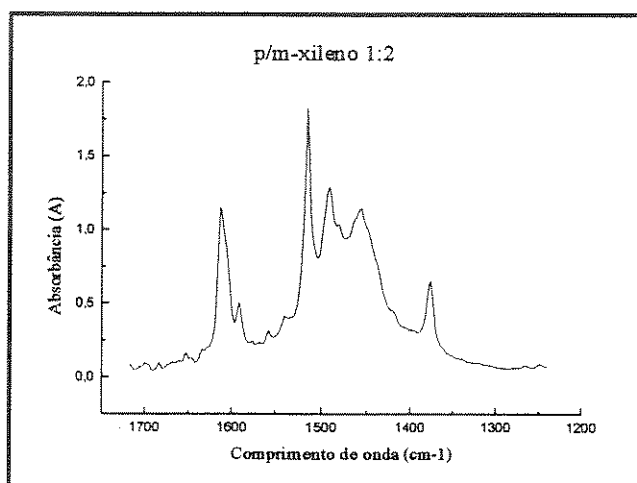
h



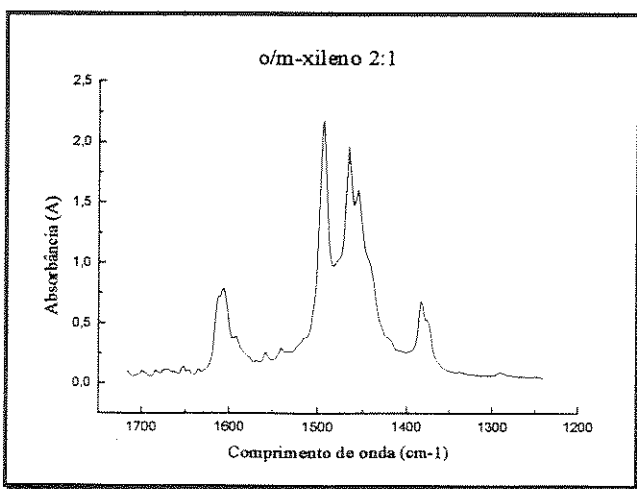
i



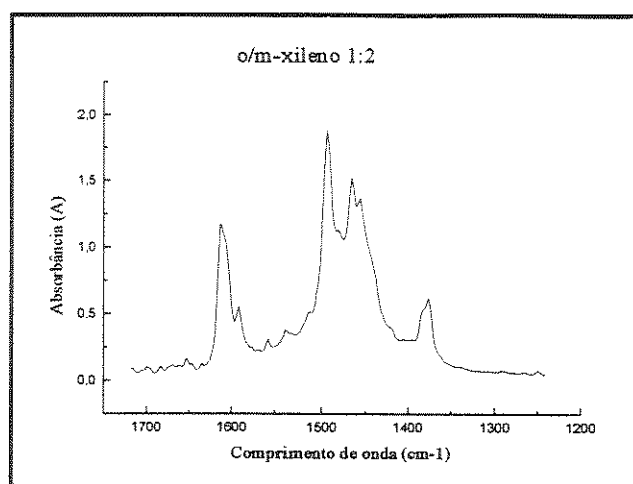
ii



iii



m



n

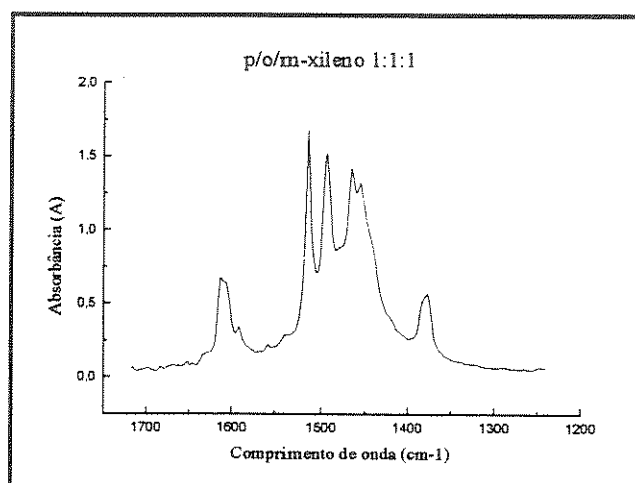
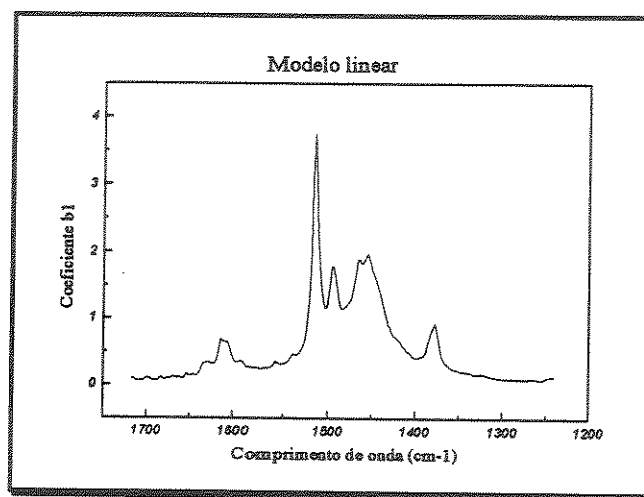
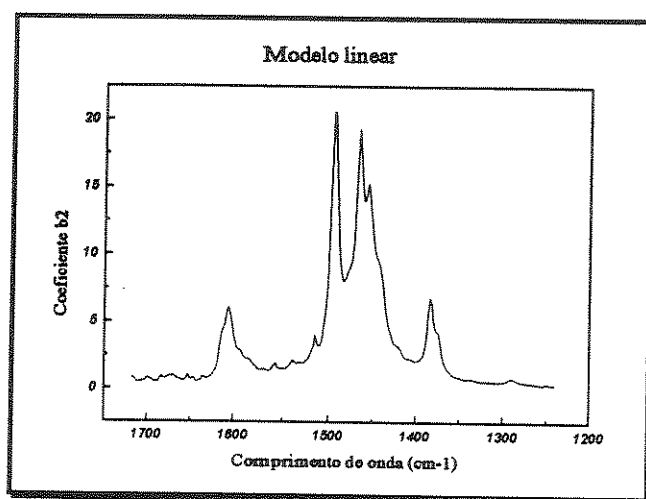


Figura 4.3: Gráficos dos coeficientes dos modelos versus comprimento de onda

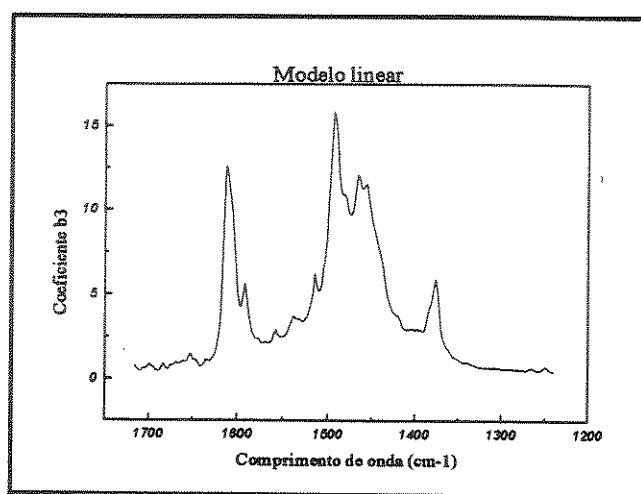
a



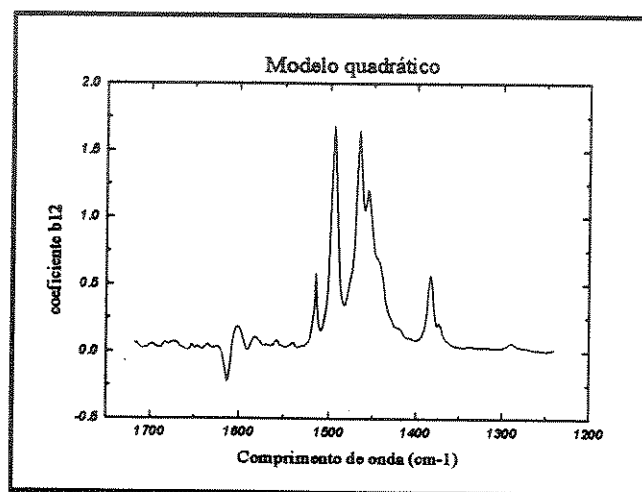
b



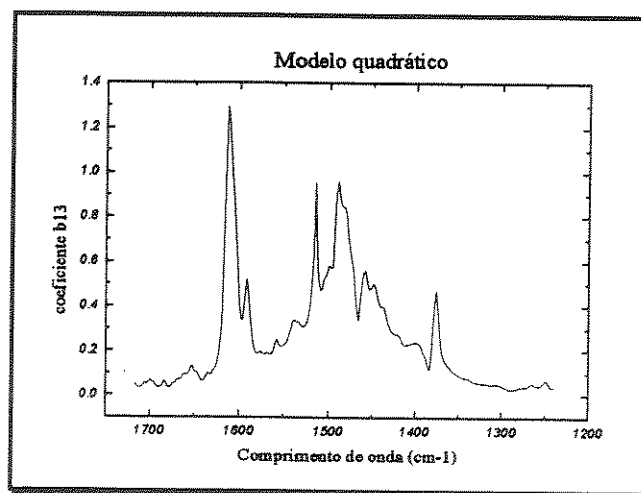
c



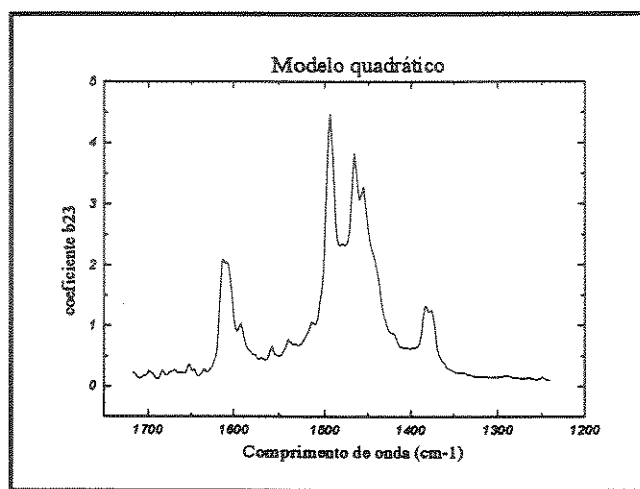
d



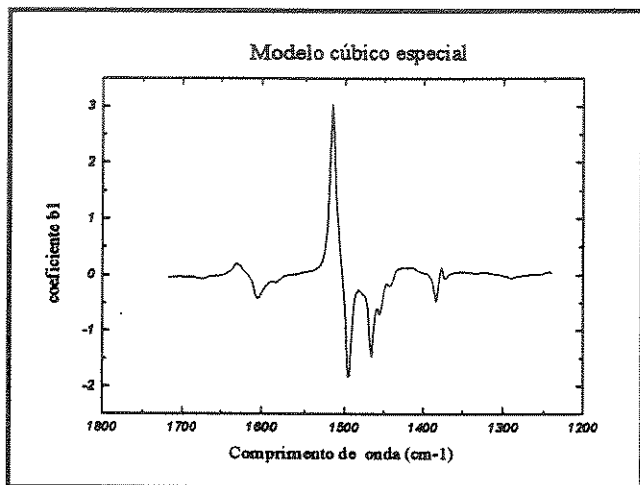
e



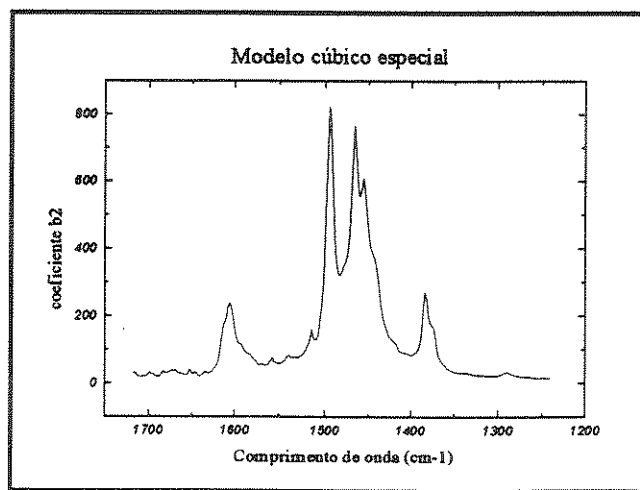
f



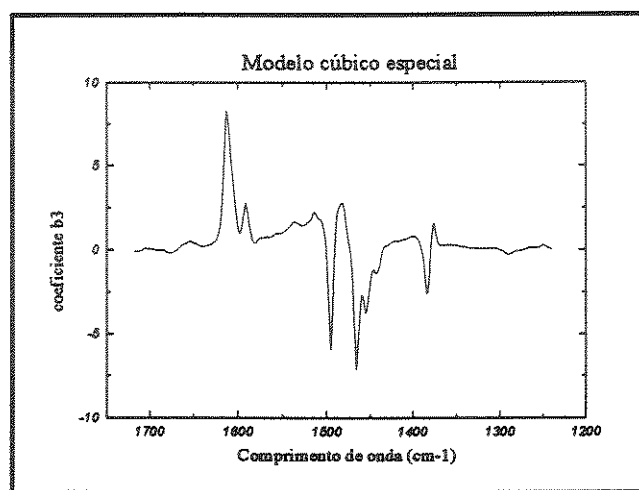
g



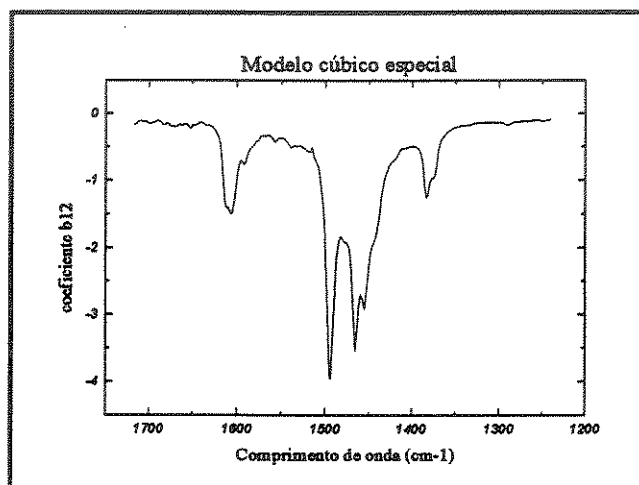
h



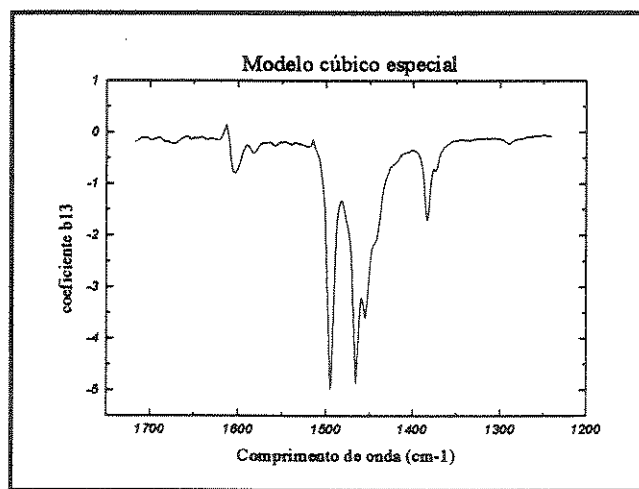
i



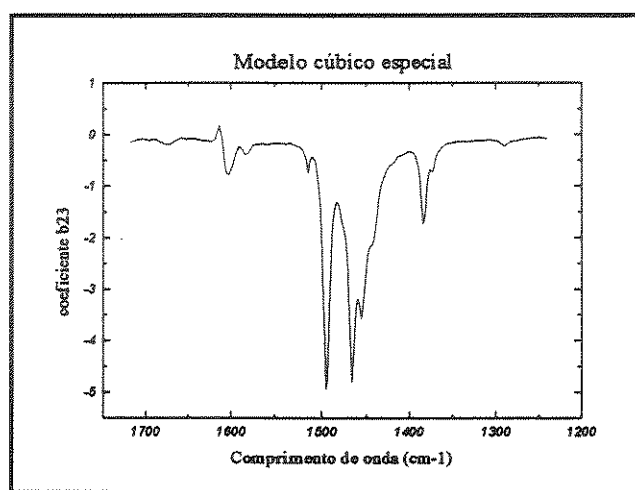
j



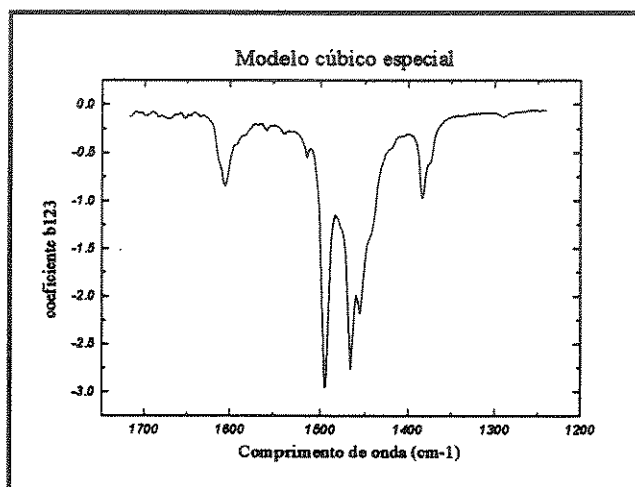
l



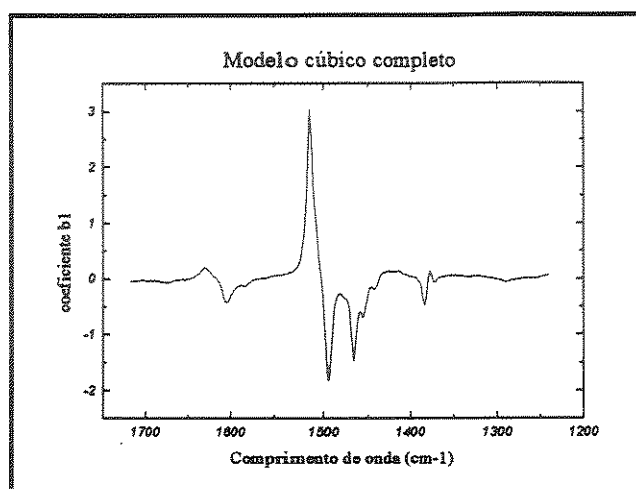
m



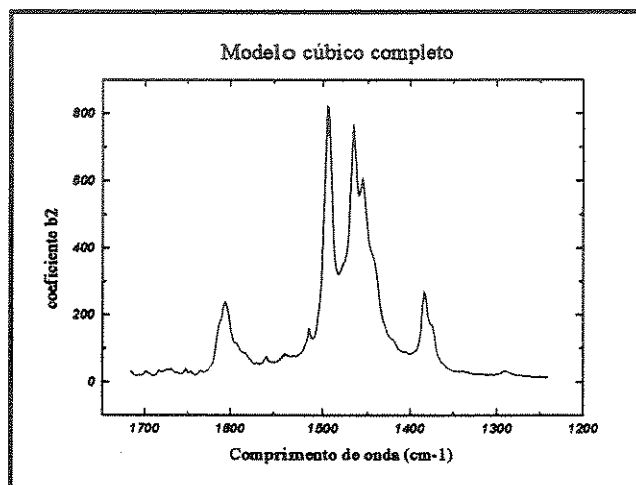
n



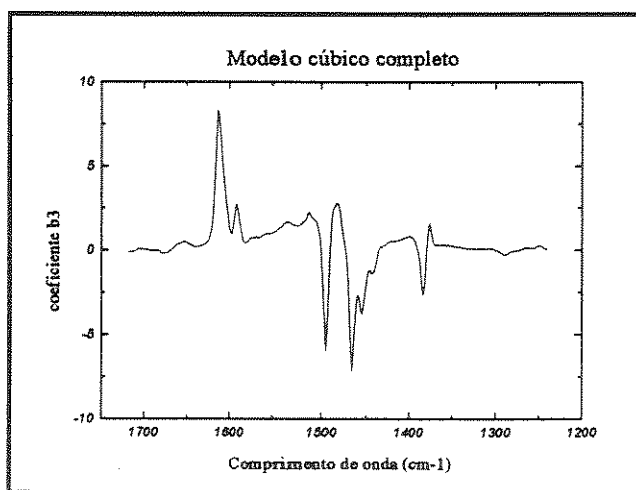
o



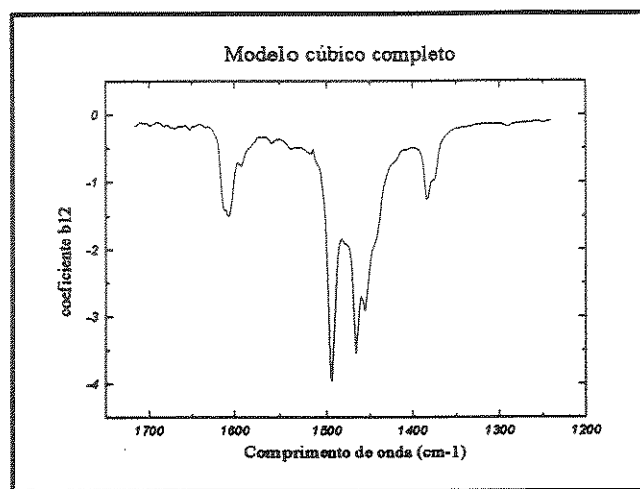
p



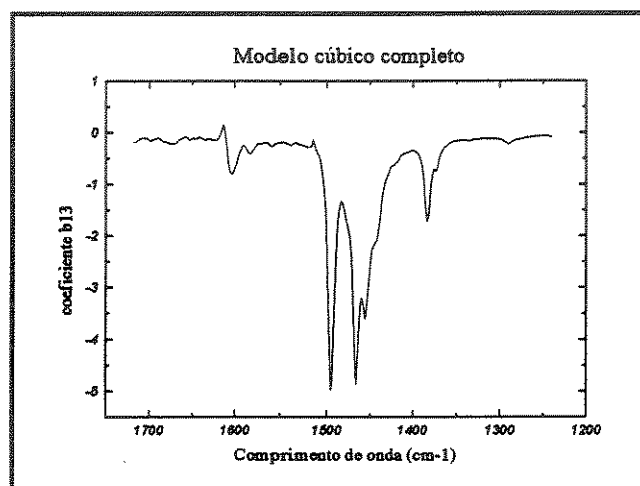
q



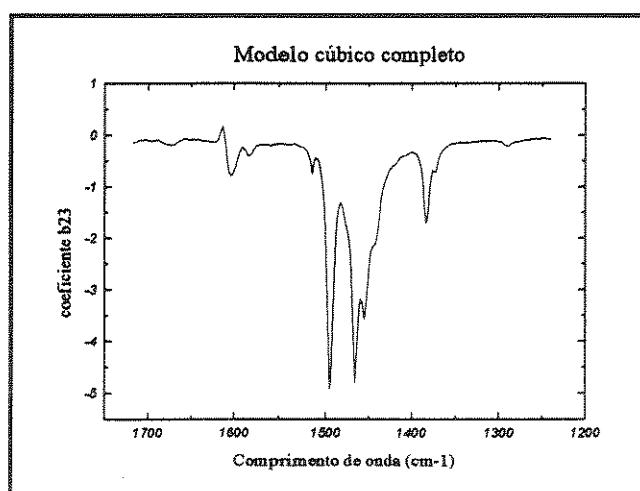
I



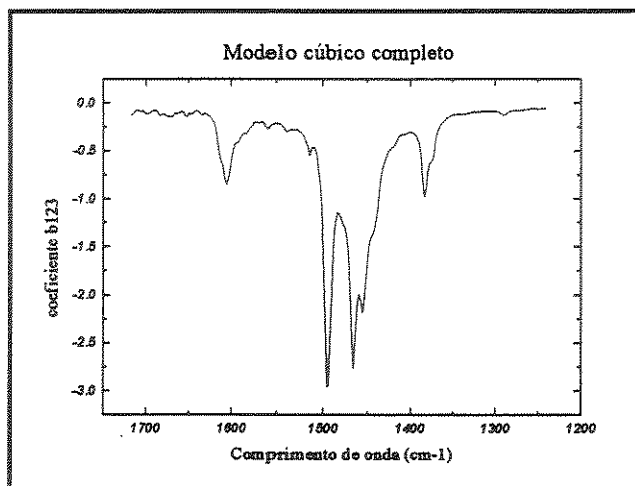
S



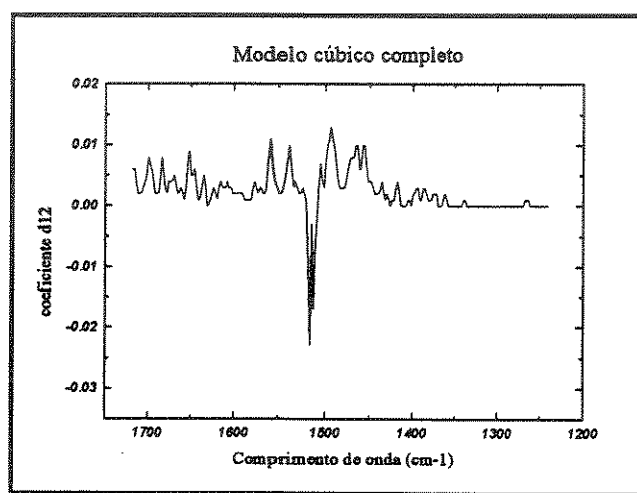
t



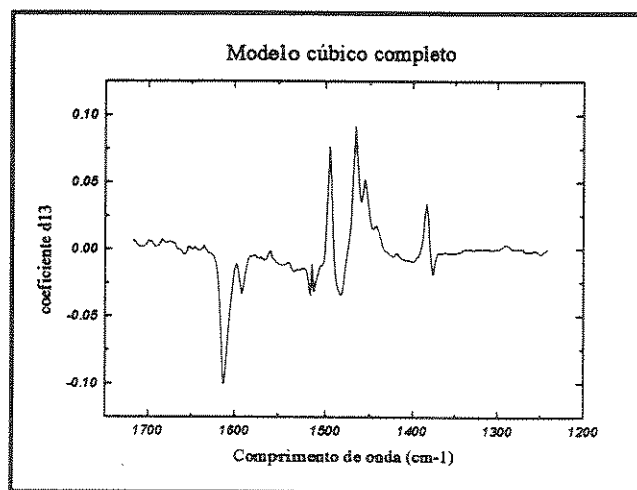
u



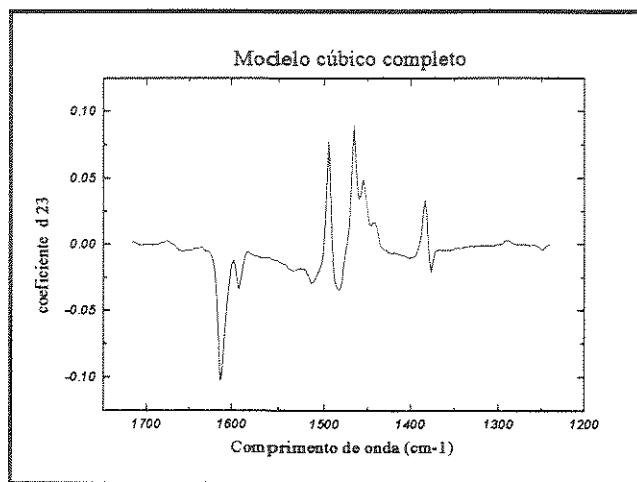
v



x



Z



Através dos resultados mostrados nas Figuras 4.2 e 4.3 podemos observar que o espectro de p-xileno é muito similar ao gráfico dos valores de b_1 versus comprimento de onda, salvo algumas pequenas diferenças na região de 1450-1500 cm^{-1} . Os valores de b_2 quase reproduzem o espectro do o-xileno e o m-xileno possui um espectro semelhante ao gráfico dos valores do parâmetro b_3 .

A interpretação dos coeficientes dos termos quadráticos é mais complicada. Os gráficos dos valores dos coeficientes dos termos quadráticos versus comprimento de onda têm picos na direção positiva nas mesmas regiões de absorção para os xilenos. Porém o b_{12} apresenta um pico pequeno, mas negativo, na região de 1600 cm^{-1} .

Para o modelo cúbico especial, somente o gráfico de valores de b_2 versus comprimento de onda é similar ao espectro de o-xileno. Os valores dos coeficientes b_1 e b_3 versus comprimento de onda apresentam picos positivos e negativos, conforme pode ser visto nas Figuras 4.3g e 4.3i. Os gráficos dos coeficientes b_{12} , b_{13} , b_{23} e b_{123} são semelhantes ao espectro do componente o-xileno. Porém os gráficos têm picos negativos, conforme pode ser observado nas Figuras 4.3j - 4.3n.

Analisando-se as Figuras 4.3o a 4.3u, que contém os gráficos dos valores dos coeficientes do modelo cúbico completo, podemos observar comportamentos similares aos observados para o modelo cúbico especial. Somente o gráfico dos valores do

coeficiente b_2 versus comprimento de onda foi semelhante ao espectro do componente puro. Os gráficos dos outros coeficientes apresentaram picos positivos e negativos. Os gráficos para os coeficientes dos termos quadráticos e cúbicos foram semelhantes ao espectro do o-xileno puro, mas com picos negativos.

Os gráficos dos valores dos parâmetros d (Figura 4.3v - 4.3z) versus comprimento de onda, cuja escala está expandida, apresentaram sinais de baixa intensidade, positivos e negativos. Esses sinais podem ser atribuídos à ruído.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

Os modelos para estudos de misturas é ainda pouco aplicado aos dados químicos. Através desse trabalho pudemos observar que para sistemas químicos complexos, como é o caso de blendas poliméricas, o modelo cúbico completo é capaz de prever misturas que possuam as propriedades desejadas sem a necessidade de se realizar muitos ensaios.

No caso dos sistemas PMMA/PVDF/PS e PBMA/PVDF/PS o modelo cúbico completo conseguiu reproduzir satisfatoriamente as respostas observadas. Por outro lado, para o sistema PEMA/PVDF/PS nenhum dos modelos estatísticos empregados foi suficiente para prever as respostas para algumas blendas, por isso, nesse caso seria necessário a utilização de um modelo mais complexo para explicar o comportamento anômalo observado.

Como trabalhos futuros, pretendemos:

- 1) investigar mais profundamente a relação entre os espectros e os valores dos coeficientes b ;
- 2) adaptar o programa para fazer automaticamente os testes de significância da Tabela 2.1;
- 3) investigar métodos de pré-processamento dos espectros;
- 4) desenvolver um método de calibração multivariada usando métodos de misturas e
- 5) comparar a viabilidade deste método de calibração multivariada com outros métodos multivariados como PCR, PLS, etc.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Gosset, W.S., *Biometrika*, 1908, 6, 1.
- [2] Shewhart, W.A., *Economic Control of Quality of Manufactured Product*, 1931, Van Nostrand, N.Y.
- [3] van der Grinten, P.M.E.M., *Control Eng.* Outubro 1963, 87.
- [4] van der Grinten, P.M.E.M., *Control Eng.*, Dezembro 1963, 51.
- [5] van der Grinten, P.M.E.M., *ISA J.*, Dezembro 1965, 48.
- [6] van der Grinten, P.M.E.M., *ISA J.*, Janeiro 1966, 58.
- [7] Kowalski, B.R., Brown, S. e Vandeginste, B., *J. Chemometr.*, 1987, 1, 1.
- [8] Kowalski, B.R., *Chem. Ind. (London)*, 1978, 22, 882.
- [9] Kowalski, B.R., *Anal. Chem.*, 1980, 52, 112R.
- [10] Frank, I.E. e Kowalski, B.R., *Anal. Chem.*, 1982, 54, 232R.
- [11] Delaney, M.F., *Anal. Chem.*, 1984, 56, 261R.
- [12] Ramos, L.S., Beebe, K.R., Carey, W.P., Sanchez, E., Erickson, B.C., Wilson, B.R., Wangen, L.E. e Kowalski, B.R., *Anal. Chem.*, 1986, 58, 294R.
- [13] Brown, S.D., Barker, T.Q., Lariver, R.J., Manfre, S.L. e Wilk, H.R., *Anal. Chem.*, 1988, 60, 252R.
- [14] Kateman, G., *Analyst*, 1990, 115, 487.
- [15] Davis, J.C., *Statistics and Data Analysis in Geology*, 1973, John Wiley & Sons, Inc., N.Y.
- [16] Esbensenik, K., Lindqvist, L., Lundholm, I., Nisca, D. e Wold, S., *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1987, 2, 161.
- [17] Pielau, E.C., *The Interpretation of Ecological Data*, 1984, John Wiley & Sons, N.Y.
- [18] Scarminio, I.S., *Tese de Mestrado*, 1981, Universidade Estadual de Campinas.
- [19] Souza, P.S., *Tese de Mestrado*, 1986, Universidade Estadual de Campinas.
- [20] Araujo, M.C.U., *Tese de Doutorado*, 19, Universidade Estadual de Campinas.

- [21] Poppi, R.J., *Tese de Mestrado*, 1989, Universidade Estadual de Campinas.
- [22] Vergili Junior, R., *Tese de Mestrado*, 1988, Universidade Estadual de Campinas.
- [23] da Costa, R.A., Hattori, R.S., Redondo, E.G., Bruns, R.E. e Scarminio, I.S.,
Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 1991, Tokyo, Japão.
- [24] Siqueira, D.F., Bruns, R.E. e Nunes, S.P., *Polym. Networks Blends*, 1993, 3, 63.
- [25] Bruns, R.E., Barros Neto, B. e Scarminio, I.S., *Otimização e Planejamento de Experimentos: Uma Introdução à Quimiometria*, no prelo, Ed. Unicamp.
- [26] Brereton, R.G., *Analyst*, 1987, 112, 1635.
- [27] Box, G.E.P., Hunter, W.G. e Hunter, J.S., *Statistics for Experimenters*, 1978, John Wiley & Sons, N.Y.
- [28] Deming, S.N. e Morgan, S.L., *Experimental Design: a Chemometric Approach*, 1990, Elsevier Publishing Company, Inc., N.Y.
- [29] Raktoc B.L., Hedayat, A. e Federer, W.T., *Factorials Designs*, John Wiley & Sons, N.Y.
- [30] Cornell, J.A., *Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data*, 1990, John Wiley & Sons, N.Y.
- [31] Scheffé, H., *J. Roy. Statist. Soc. B*, 1958, 20, 344.
- [32] Cornell, J.A., *Technometrics*, 1973, 3, 437.
- [33] Snee, R.D., *Technometrics*, 1973, 3, 517.
- [34] Cornell, J.A. e Good, I.J., *J. Am. Stat. Assn.*, 1970, 65, 339.
- [35] Becker, N.G., *J. Roy. Statist. Soc. B*, 1968, 30, 349.
- [36] Cornell, J.A., *Technometrics*, 1975, 17, 25.
- [37] Cornell, J.A., *Technometrics*, 1977, 19, 237.
- [38] Cornell, J.A. e Gorman, J.W., *Biometrics*, 1978, 16, 251.
- [39] Cornell, J.A. e Gorman, J.W., *J. Qual. Tech.*, 1984, 16, 20.
- [40] Draper, N.R. e Lawrence, W.E., *J. Roy. Statist. Soc. B*, 1965, 27, 450.
- [41] Draper, N.R. e St. John, R.C., *Technometrics*, 1977, 19, 37.
- [42] Hare, L.B., *Food Technology*, 1974, 28, 50.
- [43] Huor, S.S., Ahmed, E.M., Rao, P.V. e Cornell, J.A., *Journal of Food Science*,

- 1980, **45**, 809.
- [44] Kenworthy, O.O., *Industrial Quality Control*, 1963, **19**, 24.
- [45] Kurotori, I.S., *Industrial Quality Control*, 1966, **22**, 592.
- [46] Narcy, J.P. e Renaud, J., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1972, **49**, 598.
- [47] Cornell, J.A., *J. Qual. Tech.*, 1986, **18**, 1.
- [48] Utracki, L. A., *Polymer Alloys and Blends*, 1990, Hanser Publishing, N.Y.
- [49] Paul, D.R. e Newman, S., *Polymer Blends*, 1978, Academic Press, N.Y.
- [50] Eisele, U. (1990), *Introduction to Polymer Physics*, 1990, Springer-Verlag, Berlin.
- [51] Fujioka, K. et alii., *Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems*, 1984 Advanced Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, 149-168.
- [52] Higgins, J.S., *Polymer Blends and Mixtures*, 1985, Netherlands, Martin Nijhoff Publishers, 69-88.
- [53] Wang, C.B. e Cooper, S.L., *Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems*, 1984, Advanced Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, 112-128.
- [54] Paul, D.R. et alii., *Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems*, 1984, Advanced Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, 43-58.
- [55] Kambour, R.P., *Polymer Blends and Mixtures*, 1985, Netherlands, Martin Nijhoff Publishers, 331-348.
- [56] Ward, T. C. e Lin, T.S., *Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems*, 1984, Advanced Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, 59-74.
- [57] Shaw, M.T. *Polymer Blends and Mixtures*, Netherlands, Martin Nijhoff Publishers, 1985, 35-56.
- [58] Frund, Z.N., *Plastics Compounding*, 1986, September-October, 24.
- [59] Elias, H.G.; *Macromolecules*, 1977, Plenum Press, N.Y.
- [60] Krevelen, D.W.; *Properties of Polymers*, 1990, Elsevier Science Publishing Company Inc., N.Y.
- [61] Gruenwald, G.; *Plastics*, 1993, Hanser Publishers, Barcelona.
- [62] Ward, I.M.; *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 1990, John Wiley & Sons,

N.Y.

- [63] Rodriguez, F. *Principles of Polymer Systems*, 1982, 2ª Ed., McGraw-Hill Book Company, N.Y.
- [64] Kwei, T.K., Patterson, G.D. e Wang, T.T., *Macromolecules*, 1976, 9, 780.
- [65] Kowalski, B.R., *Chemometrics, Mathematics and Statistics in Chemistry*, 1984, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holanda.
- [66] Martínez Galera, M.; Martínez Vidal, J.L., Garrido Frenich, A. e Parrilla, P., *Analyst*, 1994, 119, 1180.
- [67] Sánchez Peña, M.; Muñoz de la Peña, A.; Salinas, F.; Mahedero, M.C. e Aaron, J.J., *Analyst*, 1994, 119, 1177.
- [68] Espinosa-Mansilla, A., Salina, F. e Zamoro, A., *Analyst*, 1994, 119, 1183.
- [69] Arrabal, M.J., González, P.V., Gómez, C.C. , Misiego, A.S. e Muñoz de la Peña, A., *Analyst*, 1994, 119, 1537.

APÊNDICE I

LISTAGENS DOS PROGRAMAS

MIXREG E SPEC

Programa MIXREG modificado para cálculo dos parâmetros dos modelos de misturas.

```

CHARACTER*10 IFORT10,IMULT04
DIMENSION W(100,50),YAAY(500),XAAX(50),RES(500),VE(500,500)
DIMENSION INTD(500),DDD(500),VARIA(500),CONS(500),EFFR(500)
DIMENSION DES(500,500)
COMMON /P/ X(100,50)
COMMON /Q/ D(100,100)
COMMON /H/ A(50,50)
COMMON /S/ B(50)
COMMON /T/ Z(100,50)
COMMON /U/ C(100,50)
OPEN(8,FILE='WORK8.DAT',STATUS='NEW')
OPEN(5,FILE='WORK5.DAT',STATUS='NEW')
OPEN(6,FILE='WORK6.DAT',STATUS='NEW')
OPEN(2,FILE='WORK2.DAT',STATUS='NEW')
OPEN (3,FILE='WORK3.DAT',STATUS='NEW')
OPEN(9,FILE='WORK9.DAT',STATUS='NEW')
ND=500
MD=500
MM=500
C
C .....READ AND PRINT INPUT DATA MATRIX
WRITE(*,2223)
2223  FORMAT(//,' ***', ' NOME DO ARQUIVO CONTENDO A MATRIZ '
1'DE PLANEJAMENTO.....: ', $)
READ(*,2263)IFORT10
2263  FORMAT(A10)
OPEN(10,FILE=IFORT10,STATUS='OLD')
WRITE(*,2201)
2201  FORMAT(//,' ***', ' NOME DO ARQUIVO COM OS VALORES DAS'
1' RESPOSTAS.....: ', $
1)
READ(*,2263) IMULT04
OPEN(4,FILE=IMULT04,STATUS='OLD')
WRITE(*,4)
4  FORMAT(//,' ***', ' NOME DO ARQUIVO DE SAIDA.....: ', $)
READ(*,2263) IMULT07
OPEN(7,FILE=IMULT07,STATUS='NEW')
2  FORMAT(I3)
C
WRITE (*,2202)
2202  FORMAT(//,' ***', ' NUMERO DE RESPOSTAS DIFERENTES.....: ', $)
2203  FORMAT(I3)

```

```

      READ(*,2203) NDEP
      WRITE (*,2204)
2204  FORMAT(/,' ***', 'NUMERO DE COMPONENTES.....: ', $)
      READ(*,2203) NINDE
      WRITE (*,2015)
2015  FORMAT(/,' ***', 'NUMERO TOTAL DE ENSAIOS : ', $)
      READ(*,2203) NPAT
      WRITE(*,2205)
2205  FORMAT(/,' ***', 'NUMERO DA RESPOSTA PARA REGRESSÃO...: ', $)
      READ(*,2203) NDEREG
      DO 2207 I=1, NPAT
      READ(4,2208)(YAAAY(J), J=1, NDEP)
      WRITE(2,2208) (Y(J), J=1, NDEP)
2208  FORMAT(8F10.5/50(8F10.5/))
      READ(10,2208)(XAAX(J), J=1, NINDE)
2209  FORMAT(8F10.5)
2207  CONTINUE
      NND=NDEP
      NVAR=NINDE
      N=NPAT
C      NV=NND+1
C      NNT=NVAR
C
      REWIND 8
      do 500 I=1, ndep
      do 20 I=1, N
      READ(8,21) C(I,I), (Z(I,J), J=1, NVAR)
      WRITE(3,21) (Z(I,J), J=1, NVAR)
21  FORMAT(8F10.5/50(8F10.5/))
20  CONTINUE
15  CONTINUE
      REWIND 3
      DO 25 I=1, N
      READ(3,21) (Z(I,J), J=1, NVAR)
25  CONTINUE
      WRITE(*,1003)
1003  FORMAT(/,' ***', 'MODELO A SER AJUSTADO', /, 4X, '(1 = LINEAR;'
1 ' 2 = QUADRATICO; 3 = CUBICO ESPECIAL; 4 = CUBICO COMPLETO.:')
      READ(*,2203) NOPT
      CALL PAUSE
      DO 1004 I=1, N
      W(I,1)=Z(I,1)
      W(I,2)=Z(I,2)
      W(I,3)=Z(I,3)
      IF(NOPT .EQ. 1) GO TO 1005

```

```

      W(I,4)=Z(I,1)*Z(I,2)
      W(I,5)=Z(I,1)*Z(I,3)
      W(I,6)=Z(I,2)*Z(I,3)
      IF(NOPT.EQ. 2) GO TO 1005
      W(I,7)=Z(I,1)*Z(I,2)*Z(I,3)
      IF(NOPT.EQ. 3) GO TO 1005
      W(I,8)=Z(I,1)*Z(I,2)*(Z(I,1)-Z(I,2))
      W(I,9)=Z(I,1)*Z(I,3)*(Z(I,1)-Z(I,3))
      W(I,10)=Z(I,2)*Z(I,3)*(Z(I,2)-Z(I,3))
1005  CONTINUE
1004  CONTINUE
      IF(NOPT.EQ. 1) NNN=3
      IF(NOPT.EQ. 2) NNN=6
      IF(NOPT.EQ. 3) NNN=7
      IF(NOPT.EQ. 4) NNN=10
      NVAR=NNN
C    DO 500 L=1,NND
      REWIND 5
      DO 30 I=1,N
        WRITE(5,21) C(I,1),(W(I,J),J=1,NVAR)
30    CONTINUE
      NTT=1+NVAR
      M=NTT
      REWIND 5
      DO 40 I=1,N
        READ(5,21) (X(I,J),J=1,M)
40    CONTINUE
C
C.....ZERO SLE MATRIX AND OTHERS
C
      DO 100 I=1,M
        B(I)=0.0
        DO 100 J=1,M
          A(I,J)=0.0
100  CONTINUE
C
C.....CALCULATE SLE MATRIX
C
      DO 101 I=1,N
        DO 102 J=2,M
          JJ=J-1
          B(JJ)=B(JJ)+X(I,J)*X(I,J)
102  CONTINUE
      DO 1002 J=2,M

```

```
DO 1002 K=2,M
JJ=J-1
KK=K-1
A(JJ,KK)=A(JJ,KK)+X(I,J)*X(I,K)
1002 CONTINUE
101 CONTINUE
C
C...SOLVE SLE
C
CALL SLE (A,B,M,MM,1.0E-08)
C
C....CALCULATE ESTIMATED VALUE AND DEVIATION FOR EACH
OBSERVATION
C
DO 1010 I=1,N
1010 VE(I,L)=0.0
DO 103 I=1,N
D(I,L)=X(I,L)
DO 104 J=1,NVAR
JJ=J+1
VE(I,L)=VE(I,L)+B(J)*X(I,JJ)
104 CONTINUE
DES(I,L)=D(I,L)-VE(I,L)
103 CONTINUE
C
C....PRINT Y, ESTIMATED Y, AND DEVIATION
C
WRITE(7,2006)
CALL PRINTM(D,N,3,ND,3)
CALL PRINT(D,N,3,ND,3)
DO 7017 I=1,NPAT
IF(VE(I,L) .GT. 10000.0) GO TO 7015
IF(VE(I,L) .GT. 100.0) GO TO 7016
IF(VE(I,L) .GT. 10.0) GO TO 7018
IF(VE(I,L) .GT. 1.0) GO TO 7019
DDD(I) = ve(I,L)*100000.0
GO TO 7017
7019 DDD(I)=ve(I,L)*10000.0
GO TO 7017
7018 DDD(I)=ve(I,L)*1000.0
GO TO 7017
7016 DDD(I)=ve(I,L)*100.0
GO TO 7017
7015 DDD(I)=ve(I,L)
7017 CONTINUE
```

```
      DO 7001 I=1,NPAT
      INTD(I)=IFIX(DDD(I))
7001  CONTINUE
      ICOUNT=0
      IND=0
      IFLAG=0
      DO 7009 I=1,NPAT
      IF (INTD(I).EQ. 0) GO TO 7010
      GO TO 7009
7010  IND=IND+1
      DDD(IND) = D(I,L)
      IFLAG=1
7009  CONTINUE
      IF(IFLAG .EQ. 0) GO TO 7011
      WRITE(9,7006) IND
      ICOUNT=ICOUNT+1
      DO 7012 I=1,IND
      WRITE(9,7008)DDD(I)
7012  CONTINUE
7011  CONTINUE
      DO 7002 I=1,NPAT
      IFLAG=0
      IJ=I+1
      IND=1
      DO 7003 J=IJ,NPAT
      IF(INTD(J).EQ. 0) GO TO 7003
      IF(INTD(I).NE. INTD(J)) GO TO 7003
      DDD(IND)=D(J,L)
      IND=IND+1
      INTD(J)=0
      IFLAG=1
7003  CONTINUE
      IF(IFLAG .NE. 1) GO TO 7002
      DDD(IND) = D(I,L)
      WRITE(9,7006)IND
      ICOUNT=ICOUNT+1
7006  FORMAT(I3)
      DO 7007 II=1,IND
      WRITE(9,7008)DDD(II)
7008  FORMAT(F10.5)
7007  CONTINUE
7002  CONTINUE
      REWIND 9
      DO 7021 I=1,ICOUNT
      READ(9,7006)IND
```

```
DO 7022 J=1,IND
  READ(9,7008)DDD(J)
7022 CONTINUE
  XBAR=0.0
  XVAR =0.0
  DO 7023 J=1,IND
    XBAR=XBAR+DDD(J)
7023 CONTINUE
  XIND=FLOAT(IND)
  XBAR=XBAR/XIND
  DO 7024 J=1,IND
    XVAR=XVAR+(DDD(J)-XBAR)**2
7024 CONTINUE
c  XVAR=XVAR/(IND-1)
  VARIA(I)=XVAR
7021 CONTINUE
  WRITE(9,7006)ICOUNT
  DO 7025 I=1,ICOUNT
    WRITE(9,7008) VARIA(I)
7025 CONTINUE
  SUMVAR=0.0
  DO 7026 I=1,ICOUNT
    SUMVAR=SUMVAR+VARIA(I)
7026 CONTINUE
  WRITE(9,7008) SUMVAR
  SSEP=SUMVAR
  NDFEP=0
  REWIND 9
  DO 7027 I=1,ICOUNT
    READ(9,7006) IND
    NDFEP=NDFEP+IND-1
    DO 7027 J=1,IND
      READ(9,7008)ZZZZ
7027 CONTINUE
C
C....PRINT REGRESSION COEFFICIENTS
C
  WRITE(7,2005)
  CALL PRINTM(B,NVAR,1,MM,1)
C
C.....CALCULATE ERROR MEASURES
C
  SY=0.0
  SYI=0.0
  SYC=0.0
```

```
SYYC=0.0
DO 105 I=1,N
SY=SY+D(IL)
SYY=SYY+D(IL)**2
SYC=SYC+VE(IL)
SYYC=SYYC+VE(IL)**2
105 CONTINUE
SST=SYY-SY*SY/FLOAT(N)
SSR=SYYC-SYC*SYC/FLOAT(N)
SSD=SST-SSR
NDF1=NNN-1
AMSR=SSR/FLOAT(NDF1)
NDF2=N-NNN
AMSD=SSD/FLOAT(NDF2)
R2=SSR/SST
R=SQRT(R2)
F=AMSR/AMSD
NDF3=N-1
SSFA=SSD-SSEP
NDFFA=NDF2-NDFEP
IF(NDFFA.LE. 0) GO TO 7031
XNDFFA=FLOAT(NDFFA)
XNDFEP=FLOAT(NDFEP)
XMSSFA=SSFA/XNDFFA
XMSSEP=SSEP/XNDFEP
RATIO=XMSSFA/XMSSEP
VARI=(SST-SSEP)/SST
7031 CONTINUE
C
C.....PRINT ERROR MESSAGES
C
WRITE(*,17)
17 FORMAT(/,25X,' ANALISE DA VARIANCIA',/)
WRITE(*,2000)
WRITE(*,2001)SSR,NDF1,AMSR
WRITE(*,44)
WRITE(*,200) F
WRITE(*,2002)SSD,NDF2,AMSD
IF(NDFFA.LE. 0) GO TO 7032
WRITE(*,2031)SSFA,NDFFA,XMSSFA,RATIO
WRITE(*,2032)SSEP,NDFEP,XMSSEP
7032 CONTINUE
WRITE(*,44)
WRITE(*,2003)SST,NDF3
WRITE(*,2004) R2
```

```

        IF (NDFFA .LE. 0) GO TO 702
        WRITE(*,701)VARI
702  CONTINUE
44  FORMAT(1X,'-----')
    1-----')
        CALL PAUSE
        REWIND 6
        DO 82 I=1,N
        READ(6,81)LEFFR(I),RES(I)
81  FORMAT(I5,3F12.4)
82  CONTINUE
        WRITE(*,630)
630  FORMAT(////,20X,'GRAFICO DOS RESIDUOS CONTRA ',
    1'AS RESPOSTAS PREVISTAS')
        CALL PLTTR(N,EFFR,RES)
C500  CONTINUE
        STOP
2000 FORMAT (/,' FONTE DE '11X,31HSOMA  GRAUS DE  MEDIA ./,
    1 10H VARIACAO ,8X,36HQUADRATICA LIBERDADE  QUADRATICA,
    1 14H  TESTE F,/,1X,68(1H-))
2001 FORMAT(10H REGRESSAO,7X,F10.4,I8,8X,F10.4)
200  FORMAT(59X,F10.4)
2002 FORMAT(9H RESIDUOS,8X,F10.4,I8,8X,F10.4)
2003 FORMAT(' TOTAL',11X,F10.4,I8)
2004 FORMAT('0% DE VARIANCIA EXPLICADA = ',F10.4)
2005 FORMAT (//,'COEFICIENTES DA MODELAGEM',/)
2006 FORMAT (//,' RESULTADOS DA MODELAGEM',//,'ENSAIO',3X,
    1'RESPOSTA',2X,'RESPOSTA PREVISTA',4X,'RESIDUO',/)
2031 FORMAT(/16H FALTA DE AJUSTE,1X,F10.4,I8,8X,F10.4/,59X,F10.4)
2032 FORMAT(10H ERRO PURO,7X,F10.4,I8,8X,F10.4)
701  FORMAT('0% MAXIMA DE VARIANCIA EXPLICAVEL = ',F10.4)

500  CONTINUE

        END
C
C
C
        SUBROUTINE SLE(A,B,N,N1,ZERO)
        DIMENSION A(N1,N1),B(N1)
        DO 100 I=1,N
        DIV=A(I,I)
        IF(ABS(DIV)-ZERO) 99,99,1
1  DO 101 J=1,N
        A(I,J)=A(I,J)/DIV

```

```

101 CONTINUE
   B(I)=B(I)/DIV
   DO 102 J=1,N
   IF(I-J) 2,102,2
2   RATIO = A(J,I)
   DO 103 K=1,N
   A(J,K)=A(J,K)-RATIO*A(I,K)
103 CONTINUE
   B(J)=B(J)-RATIO*B(I)
102 CONTINUE
100 CONTINUE
99 CONTINUE
   RETURN
   END

C
C
C
C
   SUBROUTINE PRINTM(A,N,M,N1,M1)
   DIMENSION A(N1,M1)
C   DO 100 IB=1,M,10
C   IE=IB+9
C   IF (IE-M) 2,2,1
C1  IE=M
C2  WRITE(7,2000) (I,I=IB,IE)
   DO 101 J=1,N
   WRITE(7,2001) J,(A(J,K),K=1,M)
101 CONTINUE
C100 CONTINUE
   RETURN
C2000 FORMAT(1X,10I12)
2001 FORMAT(I4,1X,2F12.4,6X,F12.5)
   END

C-----
   SUBROUTINE PRINT(A,N,M,N1,M1)
   DIMENSION A(N1,M1)
   DO 101 J=1,N
   WRITE(6,2001)J,(A(J,K),K=2,M)
101 CONTINUE
   RETURN
2001 FORMAT(I5,10F12.4)
   END

C
   SUBROUTINE PLTTR(N,HORIZ,VERT)
   INTEGER I,J,K,COUNT,PRNTFLG(75)

```

```

      REAL*8 VERT(128),HORIZ(128),UP,LO,MX,MN,X(128),
+DX,DY,XMIN,XMAX
      CHARACTER*1 PRNTLN(68),PRNTCHR(6),GO
      DATA PRNTCHR/' ','*','*','*','*','*','*'/
C
C  FIND LARGEST AND SMALLEST HORIZONTAL COORDINATES
C  AND DETERMINE THE HORIZONTAL SCALING FACTOR, DX.
C
      REWIND 6
      DO 80 I=1,N
      READ(6,81)I,HORIZ(I),VERT(I)
81  FORMAT(I5,3F12.4)
80  CONTINUE
      MN=9999999999.9D0
      MX=-9999999999.9D0
      DO 900 I=1,N
      IF (HORIZ(I) .GT. MX) MX=HORIZ(I)
      IF(HORIZ(I) .LT. MN) MN=HORIZ(I)
900  CONTINUE
      IF(MX.NE.MN) GO TO 902
      MX=MX+1.0D0
      MN=MN-1.0D0
902  XMIN=MN
      XMAX=MX
      DX=(MX-MN)/64.0D0
C
C  DO THE SAME FOR THE VERTICAL SCALE.
C
      MN=9999999999.9D0
      MX=-9999999999.9D0
      DO 905 I=1,N
      IF (VERT(I) .GT. MX) MX=VERT(I)
      IF (VERT(I) .LT. MN) MN=VERT(I)
905  CONTINUE
      IF(MX .NE. MN)GO TO 908
      MX=MX+1.0D0
      MN=MN-1.0D0
908  DY=(MX-MN)/15.0D0
C
C  DRAW THE PLOT A LINE AT A TIME.
C
      WRITE(*,910)
910  FORMAT(/,' Y',5X,'|',/,9X,|')
      LO=MX
      COUNT=3

```

```

      DO 940 I=1,17
      DO 915 J=1,65
      PRNTFLG(J)=1
915  CONTINUE
      UP=LO
      LO=UP-DY
      DO 917 K=1,N
      IF ((VERT(K) .GT. LO) .AND.
+   (VERT(K) .LE. UP)) THEN
      J=INT(SNGL((HORIZ(K)-XMIN)/DX))+1
      PRNTFLG(J)=PRNTFLG(J)+1
      IF (PRNTFLG(J) .GT. 6) PRNTFLG(J)=6
      END IF
917  CONTINUE
      IF(COUNT .EQ. 3) THEN
      WRITE(*,920) UP,
+   (PRNTCHR(PRNTFLG(J)),J=1,65)
920  FORMAT(1X,F8.2,'| ',65A1)
      COUNT=0
      ELSE
      WRITE(*,925) (PRNTCHR(PRNTFLG(J)),J=1,65)
925  FORMAT(9X,'| ',65A1)
      COUNT=COUNT+1
      END IF
940  CONTINUE
C
C  PUT THE LABELS UNDER THE HORIZONTAL AXIS
C
      WRITE(*,945)
945  FORMAT(10X,'+-----+-----+-----+----',
+   '+---+-----+-----+-----+-----+----')
      DX=(XMAX-XMIN)/8.0D0
      DO 950 I=1,9
      X(I)=XMIN+DBLE(I-1)*DX
950  CONTINUE
      WRITE(*,960) (X(I),I=1,9)
960  FORMAT(7X,9(F6.1,2X),'X')
      CALL PAUSE
      RETURN
      END
C
C-----
C
      SUBROUTINE PAUSE
      CHARACTER*1 GO

```

```
C
C  PAUSE TO LET THE USER VIEW A DISPLAY
C
      WRITE(*,70)
70  FORMAT(//,1X,'***',' DIGITE <CR> PARA ',
+CONTINUAR ',\\)
      READ(*,75) GO
75  FORMAT(A1)
C
      RETURN
      END
C-----
```

Programa SPEC

```
*****
```

```
implicit real*8 (a-h,o-z)
integer fmax, fmin, coll, cont
character*1 ans
character*15 input
dimension coll(20000), col2(20000)
```

```
*****
```

```
C  fmax - frequencia maxima
C  fmin - frequencia minima
C  esparm - espectros armazenados
C  cont - contador
C  am - analise multivariada
C  coll - coluna dos numeros de onda
C  col2 - coluna das intensidades
```

```
*****
```

```
open(11,file='work')
open(12,file='saida')
150 write(*,1)
cont=1
open(7,file='out')
1 format(' entre com o nome do arquivo contendo o espectro :',$)
read(*,*) input
open(10, file=input)
write(*,20)
20 format(' qual o valor da frequencia minima...',$)
read(*,*) fmin
write(*,25)
25 format(' qual a valor da frequencia maxima...',$)
read(*,*) fmax
I=1
35 read(10,*,end=40) coll(i), col2(i)
i=i+1
go to 35
40 continue
i=i-1
do 45 nl=1,i
if(coll(nl).ge.fmin.and.coll(nl).le.fmax) then
write(7,65) coll(nl), col2(nl)
write(*,65) coll(nl), col2(nl)
cont=cont+1
endif
45 continue
nvar=cont-1
C write(11,60) nvar
```

```
rewind 7
do 99 k=1,nvar
  read(7,72) col2(k)
  write(11,72) col2(k)
  write(12,80) col2(k)
99 continue
130 continue
60 format(I4)
65 format(F9.5 ,F10.5)
72 format(6X,F10.5)
80 format(8F10.5/250(8F10.5/))
  write(*,140)
140 format('Deseja analisar mais algum espectro? (s/n)...:',$)
  read(*,*) ans
  close(10,status=input)
  close(7,status='out')
  if(ans.eq.'s') go to 150
  close(11,status='work')
  stop
end
```