

i
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**ANÁLISE QUANTITATIVA POR ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO MÉDIO EMPREGANDO TÉCNICAS DE
REFLECTÂNCIA E CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA**

Iara Messerschmidt

Tese de Doutorado

Orientador: Celso Ulysses Davanzo

Co-orientador: Ronei Jesus Poppi

-1999-

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

M563a Messerschmidt, Iara
Análise quantitativa por espectroscopia no infravermelho
médio empregando técnicas de reflectância e calibração mul-
tivariable / Iara Messerschmidt .- - Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Celso Ulysses Davanzo

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química

1. Blenda Noryl. 2. Blenda Xenoy. 3. Matéria
orgânica. I. Davanzo, Celso Ulysses. II. Universidade Estadual
de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

UNIDADE	I D
N.º CHAMADA:	
	I/Unicamp
	M 563a
V.	Ex.
TOMBO BC:	43637
PROC.	16-392107
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 1,00
DATA	07/02/07

CM-00153686-7

AGRADECIMENTOS

iii

Em especial aos professores Dr. Celso Ulysses Davanzo e Dr. Ronei Poppi, pela orientação, incentivo e amizade;

Ao professor Dr. Roy Bruns, pelas informações e orientação;

Aos professores Dra. Adriana Vitorino Rossi, Dra. Ieda Spacino Scarmínio, Dr. Francisco Benedito Pessine, Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder, Dra. Marcia Miguel Castro Ferreira e Dr. Paulo Janissek pelas correções apresentadas e pelas valiosas sugestões que enriqueceram a versão final deste trabalho;

Aos colegas de grupo: Benedito Cláudio Trasferetti, José Ricardo Rosseto Marcela Mohallem Oliveira e Marco Flores Ferrão;

Aos alunos do professor Ronei. Ao Cezar, Eduardo, Paulo, e ao Silvio pela consultoria em Matlab;

As técnicas do laboratório Ercília e Marcia, pelo auxílio;

Ao pessoal da biblioteca, das oficinas, do desenho e do xerox;

Ao instituto de química da UNICAMP pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;

Aos professores e funcionários e demais colegas do Instituto de Química da UNICAMP que direta ou indiretamente nos ajudaram no decorrer deste trabalho;

Aos professores do departamento de Química da UFPR pelo afastamento das atribuições didáticas e aos amigos pela força;

A Ambriex pelas medidas de microespectroscopia;

A General Electric Plastic South America Ltda. pela concessão de materiais e ajuda na preparação dos padrões;

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal e de Ensino Superior (CAPES) pela bolsa de estudos;

As amigas: Helena, Helena Maria, Maria da Graça, Keila, Maria Iaponeide, Miyuki e Sandra pela amizade e pelo carinho recebidos nestes anos de convivência;

A todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi utilizada a espectroscopia no infravermelho médio com Transformada de Fourier, aplicando as técnicas de reflectância como alternativa para análise quantitativa rápida e não destrutiva nos seguintes sistemas: a) blendas de poliestireno de alto impacto(HIPS) e poli(óxido)fenileno (PPO), b) blendas de policarbonato(PC), polibutileno tereftalato (PBT) com modificador de impacto(MI) e c) matéria orgânica(MO) em solos. O método de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) foi usado para correlacionar os componentes químicos com os dados espectrais, assim como vários pré-tratamentos dos dados foram utilizados para otimizar os modelos de calibração.

As técnicas de reflectância especular e micro-espectroscopia de reflectância total atenuada (micro-ATR) foram usadas para determinar a quantidade relativa de HIPS e PPO, sob uma larga faixa de composição (15-85% m/m), podendo ser usada para amostras reais, contendo diferentes aditivos em diferentes concentrações. Os modelos de calibração PLS linear e quadrático, empregando os dados com alisamento, cálculos da primeira derivada e normalização, foram comparados (Erro Padrão de Previsão, SEP = 0,96 e 0,99 % respectivamente) e foram avaliadas a reprodutibilidade e a repetibilidade dos modelos.

A técnica de reflectância total atenuada horizontal (ATR) foi aplicada para análise das blendas de PC/PBT/MI, com composição $35 \leq \text{PBT} \leq 65$, $25 \leq \text{PC} \leq 55$, $2,5 \leq \text{MI} \leq 17,5$ % (m/m), sendo utilizada em materiais opticamente opacos, de amostras insolúveis e altamente espalhadoras. A combinação das medidas espectroscópicas com calibração multivariada, PLS, permitiu a análise quantitativa de PBT, PC e do modificador de impacto simultaneamente com um erro relativo de 5,36; 2,45 e 2,09%, respectivamente, com os dados alisados e normalizados .

A técnica de reflectância difusa foi usada para relacionar a porcentagem de MO no solo (faixa de 0,86-12%) com os espectros de infravermelho. Uma boa correlação com matéria orgânica do solo $R=0,9810$ e $\text{SEP}=0,63\%$ foi obtida usando modelo de calibração multivariada, PLS, com os dados alisados, derivados e normalizados.

ABSTRACT

In the present work, reflectance techniques of the Fourier transform mid-infrared spectroscopy were used as an alternative tool in the rapid quantitative and non-destructive analysis of the following systems: a-) high impact polystyrene (HIPS) and polyphenylene oxide (PPO) blends, b-) polycarbonate (PC), polybutylene terephthalate (PBT) with impact modifier (IM) and c-) organic matter (OM) in soils.

The Partial Least Square (PLS) regression method was used to correlate chemical components with the spectral data and several data pre-treatments were used to optimise the calibration models.

The technique of specular reflectance was used to determine the relative quantities of HIPS and PPO, within a large composition range (20-80% w/w), being useful for real samples, which may contain different additives and concentrations. Linear and quadratic PLS calibration models, utilizing data with smoothing, first derivative and normalization, were compared (Standard error of prediction, SEP=0.96 and 0.99% respectively). The reproducibility and repeatability of this models were assessed.

Horizontal attenuated total reflectance technique (ATR), which is used for optically thick materials, insoluble or highly scattering samples, was applied to PC/PBT/MI blends, with composition $35 \leq \text{PBT} \leq 65$, $25 \leq \text{PC} \leq 55$ and $2.5 \leq \text{MI} \leq 17.5\%$ (w/w). The combination of spectroscopic measurements with multivariate calibration allowed the quantitative analysis of PBT, PC and of the impact modifier simultaneously with a relative deviation of 5.36, 2.45 and 2.09%, respectively, for smoothed and normalized data.

The technique of diffuse reflectance was used to relate the percentage of MO in soil (in the range of 0.86-12%) with infrared spectra. A good correlation for organic matter in soil was attained ($R=0.9810$ and $\text{SEP}=0.63\%$), using multivariate calibration, with smoothed, derivated and normalized data.

CURRÍCULUM VITAE

Iara Messserchmidt

Brasileira, solteira, data de nascimento: 03/11/1958

A - EDUCAÇÃO

DOUTOURADO EM QUÍMICA

Defesa de tese: 23/02/1999

Universidade Estadual de Campinas –UNICAMP

Título da Tese: Análise quantitativa por espectroscopia no infravermelho médio empregando técnicas de reflectância e calibração multivariada

Orientador: Celso Ulysses Davanzo e

Co-orientador: Ronei Jesus Poppi

MESTRADO EM QUÍMICA APLICADA

Defesa de dissertação: 08/07/91

Universidade Estadual de Maringá - UEM

Título: Metodologia para análise e especiação de cromo em águas de curtume

Orientador: Jorge Nozaki

QUÍMICA INDUSTRIAL

Período: 1982/1986

Universidade Federal de Santa Maria -Santa Maria –RS

LICENCIATURA EM CIÊNCIAS FÍSICAS E BIOLÓGICAS

Período: 1977/1979

Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Cruz Alta – Cruz alta –RS

B- EXPERIÊNCIA DIDÁTICA

Centro Interescolar Estadual de 1^o Grau Victor Waihrich

Disciplina : Laboratório de Ciências (7^a a 8^a série)

Período: 1980/1982

Escola Estadual de 1^o Grau Dom Antônio Reis - Ensino Supletivo

Disciplina: Ciência : 5^a a 8^a série

Matemática : 5^a a 6^a série

Período: 1982/1987

Faculdade Estadual de Cascavel

Disciplina: Química Inorgânica II

Carga horária : 60 horas Período: julho-agosto de 1991

Universidade Federal do Paraná

Concurso publico : dezembro de 1991

Área de Química Analítica

Ingresso: janeiro de 1992

C- PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

Título: Titannery Wastes Cleaning whith Natural Polyelectrolytes – Chemical Speciation Studes of Chromium

Autores: Nozaki, J. ; Messerschmidt, I. e De Rodrigues, D.G.

Fonte: Arquivos de biologia e tecnologia, v.36, n^o 4, p. 761-770, 1993.

Título: Determination of Organic Matter in Soils by FT-IR/Difuse reflectance and Multivariate Calibration

Autores: I. Messerschmidt, C.J. Cuelbas, J.C. Andrade, C.U.Davanzo, C.A. de Abreu and R.J.Poppi.

Fonte: Journal of Chemometrics, submetido para publicação.

D- TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

VIII ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANÁLITICA - (Belo Horizonte – MG , 03/09 a 06/09/1995)

Uso de espectroscopia no infravermelho e calibração multivariada para determinar a composição de poli(óxido)fenileno (PPO) e poliestireno de alto impacto (HIPS) por transmitância.

19ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA (Poços de Caldas – Mg , 27/05 a 31/05/1996)

Análise de blendas de poli(óxido)fenileno e poliestireno de alto impacto por reflectância especular e calibração multivariada.

20ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA (Poços de Caldas – MG , 24/05 a 27 /05 /1997).

Análise quantitativa por ATR/FT-IR e calibração multivariada de blendas de poli(óxido)fenileno e poliestireno de alto impacto.

VIII ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANÁLITICA - (São Carlos – SP , 03/09 a /09/1997)

Análise quantitativa de blendas de PBT/PC com modificador de impacto por espectroscopia no infravermelho e calibração multivariada

21ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA (Poços de Caldas – MG , 25/05 a 28 /05 /1998).

Determinação de matéria orgânica em solos por medidas espectroscópicas no infravermelho médio pela técnica de reflectância difusa e calibração multivariada.

2nd INTERNATIONAL CHEMOMETRICS (HOLANDA -24/05 a 28/05 /1998)

Determination of Organic Matter in Soils by FT-IR/Difuse reflectance and Multivariate Calibration.

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO	01
1.1 - Introdução e Objetivos	01
2 -TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	05
2.1 - Refletância Especular	05
2.2 - Refletância Total Atenuada (ATR)	
2.3 - Microespectroscopia de Refletância Total Atenuada (micro-ATR)	13
2.4 - Refletância Difusa.....	15
3 -SISTEMAS ESTUDADOS.....	20
3.1 - Blendas Poliméricas.....	20
3.1.1 - Blendas de Poliestireno de alto Impacto (HOPS) e Poli(óxido)fenileno (PPO).....	22
3.1.2- Blendas de Policarbonato (PC) e Polibutileno Tereftalato (PBT) com Modificador de Impacto (MI).....	25
3.2 - Matéria Orgânica em Solos	30
4- PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	34
4.1 - Planejamento de Misturas.....	34
4.2 - Planejamento para as Misturas de PC, PBT e MI.....	36
5- PARTE EXPERIMENTAL.....	40
5.1 - Determinação da Composição de HIPS e PPO (NORYL).....	40
5.2 - Determinação da Composição de PBT, PC e MI (XENOY).....	42
5.3 - Determinação da Composição de Matéria Orgânica em Solos	44

6 - MODELO DE CALIBRAÇÃO	45
6.1 - Processamento dos Dados Espectrais	48
6.1.1 - Centrar na Média	48
6.2 - Pré-Tratamento dos Dados.....	48
6.2.1 -Alisamento e Diferenciação.....	48
6.2.2 –Normalização.....	49
6.2.2.1 - Normalização pela soma das intensidades	49
6.2.2.2 - Normalização pela intensidade do pico	50
6.2.3 - Correção do fator multiplicativo do sinal (MSC).....	50
6.2.4 - Kubelka-Munki (K-M)	51
6.3 - Calibração Multivariada	51
6.3.1 - Análise de Componentes Principais (PCA).....	52
6.3.2 - Regressão de Componentes Principais (PCR).....	55
6.3.3 - Mínimos Quadrados Parciais (PLS).....	55
6.4 - Validação do Modelo de Calibração.....	57
6.4.1- Escolha do Número de Variáveis Latentes.....	57
6.4.2 - Previsão do Modelo de Calibração para Amostras Testes.....	58
6.4.3 – Anomalias.....	60
6.4.4 – Influências.....	61
6.4.5 - Resíduos Studentizados.....	62
7 - RESULTADOS E DISCUSSOES	64
7.1 - Blendas de HiPS/PPO.....	64
7.1.1 - Refletância Especular.....	64
7.1.2 - Microespectroscopia de Refletância Total Atenuada (MICRO-ATR).....	81
7.2 - Blendas de PBT/PC/MI.....	87
7.3 - Matéria Orgânica em Solos.....	100

8- CONCLUSÕES E PROPOSTAS.....	119
9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121
10 – APÊNDICE.....	137

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A aplicação analítica de espectroscopia no infravermelho teve um crescimento muito rápido nas duas últimas décadas com o aumento da eficácia da instrumentação em combinação com o desenvolvimento de técnicas quimiométricas [1]. Ainda que o número de aplicações na região do infravermelho médio seja pequeno, o sucesso de recentes estudos dá margem a maiores investigações.

Por outro lado técnicas quimiométricas são uma ferramenta para processar a vasta quantidade de informações produzidas por outras técnicas. Até recentemente, as técnicas quantitativas no infravermelho eram pouco usadas devido as seguintes desvantagens: bandas sobrepostas, desvio da lei de Beer sob uma larga faixa de concentração, irreprodutibilidade da linha de base, ruídos instrumentais elevados e baixa sensibilidade. Com o advento do algoritmo da transformada rápida de Fourier e sua aplicação à espectroscopia no infravermelho, algumas dessas desvantagens foram vencidas. Assim, a espectroscopia no infravermelho em sinergia com técnicas quimiométricas recentemente desenvolvidas fornecem um meio efetivo de se fazer análises de misturas complexas sem a necessidade de qualquer separação prévia de seus componentes [2].

No presente trabalho foram feitas análises quantitativas dos seguintes sistemas: a) blendas de poliestireno de alto impacto e poli (óxido) fenileno (HIPS/PPO), b) blendas de policarbonato (PC), polibutileno tereftalato (PBT) com modificador de impacto (MI) (PC/PBT/MI) e c) matéria orgânica (MO) em solos utilizando espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-IR) e a técnicas de reflectância especular, reflectância atenuada total e reflectância difusa combinadas com calibração multivariada.

As blendas de HIPS/PPO e PC/PBT/MI são comercializadas pela companhia General Electric Plastics South of America Ltda. e são largamente usadas na indústria automobilística, em máquinas e instrumentos comerciais e em outras indústrias [3]. A

quantidade relativa dos diferentes polímeros e a concentração dos aditivos influenciam nas propriedades da blenda [4]. Com isso, um método não destrutivo que possa determinar a composição dessas blends pode ser útil para o processo de monitoramento e controle de qualidade do produto.

A produção de polímeros tem crescido e diversificado nos últimos anos e metodologias analíticas precisam ser melhoradas não somente como propostas para pesquisas básicas, mas também, para análises rápidas e não destrutivas destes materiais. Ainda que muitos métodos sejam desenvolvidos, vários destes requerem uma preparação significativa da amostra e não são facilmente adaptados ao processo de monitoramento. Espectroscopia de infravermelho é uma técnica importante para análise devido a sua versatilidade, uma vez que pode ser aplicada para análise quantitativa com pouca ou nenhuma preparação da amostra [5,6]. Uma das vantagens da análise não destrutiva, para a indústria, é particularmente a aplicação no controle de qualidade durante a etapa de produção. Um controle rápido da composição da blenda permite a correção de possíveis defeitos do produto final, sem a necessidade de manipulação de solventes e preparos que podem consumir muito tempo.

Um dos objetivos desse trabalho foi desenvolver uma metodologia para controle de qualidade e monitoramento da composição dessas blends na linha de produção visando uma determinação rápida.

A espectroscopia no infravermelho por transmissão é um método tradicional em análise quantitativa, para o qual existem várias técnicas de amostragem. Uma metodologia bastante usada para materiais poliméricos é a dissolução da amostra em um solvente apropriado e sua deposição sobre janela de KBr. Este método, contudo, requer tempo e nem sempre todos os componentes da amostra são solúveis em solventes comuns. Outra metodologia é a preparação de filmes pelo aquecimento e pressão. Essas técnicas transformam a amostra através da dissolução ou fusão e devido a absorvidade das bandas no infravermelho médio, a espessura dos filmes precisa ser muito pequena para melhorar a qualidade dos dados obtidos [7,8]. Além disso, comumente são encontradas franjas de interferências nos espectros, consideradas como fontes de variações aleatórias, aumentando o "ruído" dos dados espectrais [9].

Quando a amostra se encontra na forma granulada ou em pó, a obtenção dos espectros é feita, mais comumente, através da preparação de uma pastilha de KBr. Porém, essa técnica envolve o uso de altas pressões e pode afetar a amostra com a produção de interferências químicas [7]. Alternativamente, técnicas de reflexão podem ser aplicadas eliminando várias etapas de preparação das amostras que podem consumir longo período de tempo e o uso de solventes tóxicos.

A técnica de reflectância especular foi usada para determinar a quantidade relativa de HIPS e PPO, sob uma larga faixa de composição. A técnica de reflectância especular, também chamada de reflectância externa, é valiosa para análise de materiais sólidos e amostras altamente espalhadoras. As medidas reflexão são de fácil execução, porém, os espectros são afetados por atores como propriedades ópticas e geometria da amostra [10]. A interpretação dos espectros é mais complexa que análises clássicas de filmes. Porém, a vantagem da utilização dessa técnica é que as medidas de reflectância especular podem ser feitas aproveitando-se amostras utilizadas como corpo de prova para teste de tração, eliminando-se a etapa de preparo da amostra.

A técnica de microscopia por reflexão total atenuada (micro-ATR) foi usada para micro-análise dos "pellet" das blendas de HIPS/PPO. Essa técnica é uma extensão da espectroscopia de reflexão interna para escala microscópica [11] e é possível analisar pequenas áreas de amostra (20-200 μ m), podendo ser usada para materiais duros sendo os espectros obtidos sem qualquer preparação adicional da amostra.

A técnica de reflectância total atenuada horizontal foi aplicada para análise das blendas de PC/PBT/MI. A aplicação da técnica de reflexão interna (ex ATR) para sistemas poliméricos tem sido descrita por vários autores [12]. A técnica de ATR pode fornecer espectros no infravermelho médio de materiais opticamente opaco; de amostras insolúveis e altamente espalhadoras, como no caso dos filmes das blendas de PC/PBT/MI. Esta técnica é usada para materiais flexíveis com uma boa superfície de contato entre o cristal de ATR e a amostra, para garantir uma reprodutibilidade nas medidas. A combinação das medidas espectroscópicas de reflectância interna com a

técnica de calibração multivariada permitiu a análise quantitativa de PBT, PC e MI simultaneamente.

Espectroscopia de infravermelho usando a técnica de reflectância difusa tem sido aplicada extensivamente em pesquisas de vários materiais incluindo matéria orgânica, bem como na caracterização de substâncias húmicas [13].

O conhecimento da quantidade de matéria orgânica em solos é importante na definição das propriedades físicas, químicas e biológicas, bem como para a avaliação da fertilidade do solo [14]. Várias metodologias são empregadas para esta determinação; porém, as mais empregadas usam a oxidação da matéria orgânica com ácido sulfúrico e dicromato de potássio. Estes procedimentos consomem tempo, utilizam quantidade excessiva de reagentes e produzem resíduos ofensivos ao meio ambiente.

Neste trabalho buscou-se relacionar a porcentagem (%) de MO no solo com os espectros de infravermelho empregando a técnica de reflectância difusa. O objetivo desse estudo foi propor um método alternativo para determinação da matéria orgânica em solos: rápido, não destrutivo e sem a utilização de reagentes tóxicos e corrosivos, fator predominante no desgaste de instalações em laboratórios de rotina.

2 – TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

2.1 – REFLECTÂNCIA ESPECULAR

A reflectância especular não é uma técnica muito popular em espectroscopia no infravermelho considerando o seu potencial de utilização "in situ". A maior razão pode ser a forma dos espectros muito diferente daquelas familiares em transmitância ou absorbância para comparação direta [15].

Reflectância externa em combinação com regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) foi usada em análise qualitativa e quantitativa de borrachas (borracha natural, butadieno e butadieno-estireno) contendo negro de fumo acima de 35 %. O método é mais indicado para análise semiquantitativa [16].

A reflectância especular ou externa de uma superfície é definida como a razão da intensidade de radiação refletida pela intensidade da radiação incidente, na qual o ângulo de incidência sobre a amostra é exatamente igual ao ângulo de reflexão. A reflectância especular ocorre em certa extensão para todas as superfícies que constituem interfaces de fases condensadas. No entanto, para que ela seja observada predominantemente é necessário que a superfície seja lisa e plana em toda a extensão da área coberta pelo feixe de luz incidente [10,17]. Isto é conseguido em aglomerados polidos (ex: metal) ou submetidos à pressão elevada (pós inorgânicos, orgânicos, polímeros fundidos, etc.).

A espectroscopia de reflexão especular ou externa é claramente descrita pelas equações de Maxwell e de Fresnel. Contudo, as fórmulas resultantes para reflectância requerem que parâmetros como ângulo de incidência, a polarização da radiação incidente, a espessura de materiais (filmes sob substratos) e as constantes óticas sejam conhecidas [18].

As dependências do espectro de reflectância com as funções óticas (ângulo de incidência, polarização da luz, etc.) podem ser entendidas a partir de considerações das condições de fronteira que governam a passagem da radiação eletromagnética de um meio para outro.

Quando a radiação eletromagnética incide em uma interface separando dois meios, uma parte da radiação é refletida para o meio 1, enquanto que parte continua no meio 2, mas a direção da propagação é alterada, esse fenômeno é chamado de refração. A Figura 1 mostra esta situação onde os índices i , t , e r indicam a quantidade de radiação incidente, transmitido e refletido, respectivamente. Neste caso foi considerado que $n_2 > n_1$. Onde n_1 e n_2 são os índices de refração das fases 1 e 2, respectivamente e θ_i e θ_r são os ângulos de incidência e de reflexão medidos da superfície normal, os quais são correlacionados pela lei de Snell: $n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t$ e $\theta_i = \theta_r$. O plano de incidência é o plano contendo a radiação incidente, refratada, refletida e a normal à superfície [10,15].

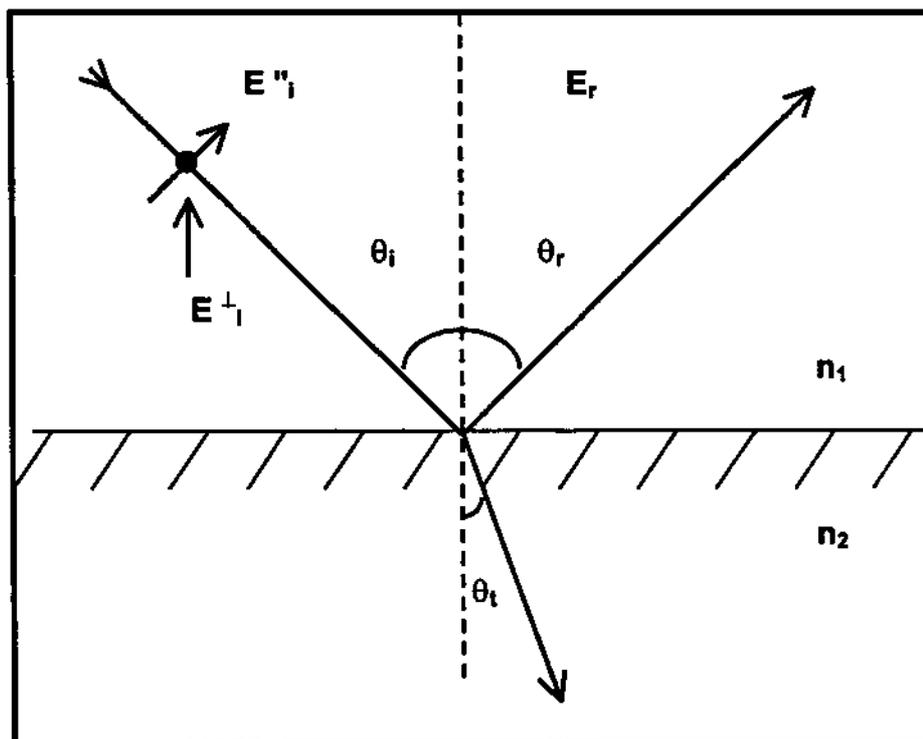


Figura 1: Esquema de representação da reflexão e refração de uma onda eletromagnética [17].

Assume-se que a normal à superfície está ao longo do eixo z e a radiação incidente no plano de incidência (x, z) . A direção da propagação da radiação incidente é descrita por um vetor unitário [10].

As intensidades das radiações refletida e refratada dependem do estado de polarização em relação à da radiação incidente. Considerando a lei da propagação nas interfaces pode-se encontrar a amplitude relativa de reflexão. A descrição da reflexão da luz para uma simples interface entre dois meios é dada pelas equações de Fresnel. As amplitudes relativas para reflexão numa interface entre dois materiais (meio 1 e 2) não absorventes são:

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad (01)$$

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \quad (02)$$

Onde $r = E_r/E_i$ e E_r e E_i = amplitudes dos vetores campo elétrico refletido e incidente respectivamente, θ_i é o ângulo de incidência no primeiro meio com índice de refração n_1 e θ_t é o ângulo de incidência no segundo meio com índice de refração n_2 . Quando a radiação incidente é polarizada no plano aplica-se a equação 02 r_p . A equação 01, r_s refere-se à polarização perpendicular.

Assumindo que o primeiro meio é o ar ($n_1 = 1$) e se o segundo meio consistir em uma amostra absorvente, então o índice de refração é complexo $n_2 = n + ik$ onde $i = \sqrt{-1}$, n é o índice de refração e k é o índice de absorção, o qual está relacionado com a absorvidade α por $\alpha = k(4\pi\nu)$, ν é o número de onda [10,15].

A reflectância R é dada pelo quadrado do valor absoluto da refletividade (r). Os valores reais para R são:

$$R = |r|^2 \quad (03)$$

$$r_{(\lambda)} = \frac{E_{r(\lambda)}}{E_{i(\lambda)}} \quad (04)$$

A reflectância R para radiação com incidência normal ($\theta_i = \theta_t \cong 0$) é reduzida para:

$R = (n_2 - 1)^2 / (n_2 + 1)^2$ e é independente da polarização da luz.

O processo matemático conhecido como a transformada de Kramers-Krönig pode converter o espectro de reflectância especular em uma estimativa das constantes ópticas (n e k). A alta razão sinal ruído melhora a qualidade do espectro [19,20].

Muitos acessórios são projetados para dirigir a luz de baixo para cima e refletir da amostra que é colocada com a face refletora em um suporte horizontal. O ângulo de incidência próximo da normal é mais comum. A quantidade de luz refletida é usualmente baixa, algumas vezes somente poucos pontos percentuais. Assim essa técnica tem potencialidade de aplicação no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). A intensidade refletida também depende do índice de refração do material que, na região da banda de absorção, apresenta uma reflexão anômala. O verdadeiro espectro de reflexão se parece com a dispersão do índice de refração [21].

As medidas de reflectância geralmente são feitas com um ângulo de incidência normal e, em muitos softwares, a transformação Kramers-Krönig é restrita para esse ângulo. A vantagem do uso do ângulo de incidência normal é que não é necessário o uso de luz polarizada. O uso de polarização reduz pela metade a radiação incidente devido ao filtro dos componentes não desejados.

Além das medidas de reflectância especular podem estar associados aos espectros outros tipos de reflexão, que também contribuem para o sinal. Isto pode ser devido ao espalhamento causado pela rugosidade da amostra, por defeitos no interior da amostra, etc.

2.2 - REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR)

Reflexão total atenuada é uma técnica de análise que normalmente requer uma mínima preparação da amostra para análise rápida e fácil para obtenção de espectros no infravermelho de materiais que são espessos e fortemente absorventes para serem analisados por espectroscopia de transmitância. É útil

para dar informações sobre as propriedades ou condições da superfície de um material, incluindo identificação, modificação e adsorção em superfícies [21].

Existem múltiplos elementos de ATR e uma variedade de acessórios é desenvolvida para obter-se espectros em geral de materiais líquidos, sólidos e viscosos para larga faixa de tipos de amostras, incluindo filmes, resíduos, papel, revestimentos sobre papel, pós, tintas, tecidos, espumas, minerais, vidros etc. Alguns dos mais recentes acessórios permitem o monitoramento de fluxos [22]. Filmes poliméricos podem ser depositados sob um elemento de ATR e a espessura do filme é menos crítica que na espectroscopia por transmitância [22].

Espectroscopia de reflectância total atenuada vem sendo usada como método de análise quantitativa. O potencial dessa técnica no infravermelho médio foi demonstrado por Dupuy e colaboradores [23] para determinação quantitativa de polímeros e conteúdo mineral em revestimentos de papéis em combinação com técnicas multivariadas e aplicação de rede neural. Tolf e colaboradores [12] utilizaram a técnica para análise de polímeros não transparentes na região do infravermelho médio empregando método de regressão PLS para prever a concentração relativa de polímeros em três blendas diferentes.

Os princípios teóricos básicos da espectroscopia de reflectância interna (IRS) foram publicados em 1960 por Fahrenfort [24] e Harrick [25] subsequentemente em 1966 [26] descrevem detalhes da teoria e apresentam dados experimentais. Considere-se a Figura 2 onde um feixe de radiação está no interior do elemento de ATR.

O fenômeno da reflexão interna é observado sob certas condições. Quando a radiação entra em um prisma feito com um índice de refração alto em relação ao meio externo (cristal de ATR) a radiação será refletida totalmente em seu interior. Esta reflexão interna cria uma onda evanescente a qual se estende na amostra em contato com o cristal. Na região do infravermelho onde a amostra absorve energia a onda evanescente será atenuada.

Para índice de refração tal que $n_1 > n_2$, da lei de Snell o ângulo de refração é imaginário para valores do ângulo de incidência tal que $\theta_i > \text{sen}^{-1}(n_2/n_1)$. O ângulo acima do qual esta onda refratada deixa de ser real é denominado de ângulo crítico (θ_c),

$$\theta_c = \text{sen}^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (05)$$

Nesta condição o feixe é totalmente refletido na interface n_1/n_2

As propriedades do campo evanescente são ilustradas na figura 2. A propagação da radiação no meio 1, com índice de refração n_1 , sofre reflexão interna na interface com o meio 2, com índice de refração n_2 , quando o ângulo de incidência excede o ângulo crítico. O ângulo de incidência θ_i é medido em relação a normal. O ângulo crítico é definido pela equação 05. Esse fenômeno de reflexão interna total é mais facilmente descrito para uma onda plana infinita de uma interface entre um meio não absorvente semi-infinito [10,22]. A propagação do campo evanescente no meio 2 sob essas condições pode ser enumerada [22]:

- 1) A intensidade do campo no meio 2 não é zero, mas há um componente normal instantâneo de fluxo de energia no meio 2 cujo termo médio é zero. Assim, não há diminuição da energia e a propagação da radiação no meio 1 é refletida totalmente.
- 2) O campo evanescente no meio 2 é uma onda não transversa e tem componentes em todas orientações espaciais.
- 3) O campo evanescente é confinado a vizinhança da superfície do meio 2 e diminui em intensidade com a distância no meio 2 normal a superfície (ao longo do eixo z, Figura 2).
- 4) Há um fluxo de energia diferente de zero paralelo à superfície (ao longo do eixo x, resultando num deslocamento das ondas incidente e refletida).

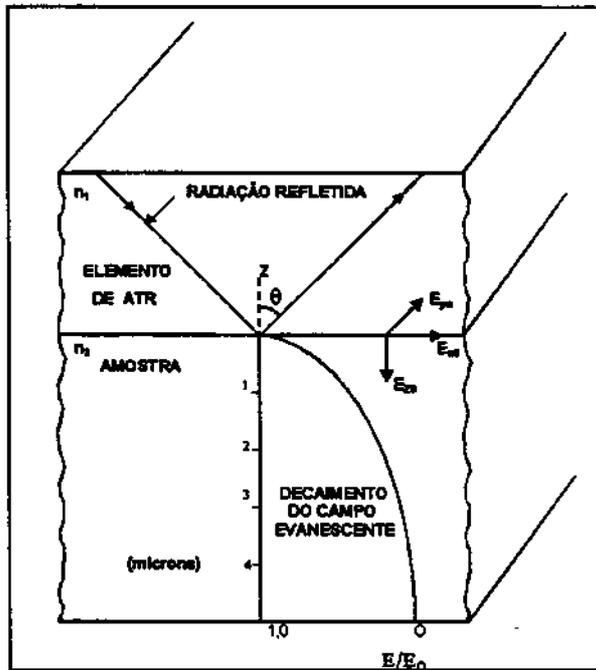


Figura 2: Representação da propagação da radiação através do elemento de ATR, o campo evanescente penetra na amostra decai exponencialmente com a distância da interface elemento/amostra [22].

A profundidade de penetração da radiação no segundo meio pode ser quantitativamente definida em termos da distância requerida para a intensidade do campo elétrico decair por um fator e ($1/e$) do valor inicial [27] e pode ser calculada usando a fórmula:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \left(\sin^2 \theta_i - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{1/2}} \quad (06)$$

A equação mostra que a profundidade de penetração depende do comprimento de onda da radiação no meio com índice de refração mais alto

(elemento de ATR). θ_1 é o ângulo de incidência, n_1 é o índice de refração do elemento de ATR e n_2 é o da amostra.

A radiação que incide na amostra penetra poucos microns na mesma. Assim, qualquer material que esteja em contato com o cristal de ATR pode absorver a radiação incidente atenuando sua intensidade, dando origem ao espectro infravermelho. Desde que a profundidade de penetração é somente poucos microns a composição da superfície pode ser estudada e o espectro obtido é independente da espessura da amostra. Contudo, a profundidade de penetração é proporcional ao comprimento de onda e, portanto, observa-se um aumento constante na profundidade de penetração na amostra com a varredura do espectro em comprimentos de onda maiores para menores. As intensidades relativas podem ser diferentes das observadas por espectroscopia de transmitância [7]. Os equipamentos incluem software de rotina para esta correção (correção ATR).

A profundidade de penetração também varia com o índice de refração da amostra. Este efeito é menos pronunciado quando o índice de refração do cristal de ATR é maior. A escolha do cristal pode resultar em distorções da banda no espectro. Quando o ângulo de incidência for muito maior que o ângulo crítico estas distorções são diminuídas.

Não existe nenhum material universal para ATR. Um dos materiais mais comumente usados é o ZnSe, o seu índice de refração é 2,4 e sua faixa de utilização é de 20.000 até 650 cm^{-1} . Este material é insolúvel em água. Silício (Si) é boa escolha quando as amostras são altamente espalhadoras. Como este cristal tem alto índice de refração (3,5) a profundidade de penetração é menor. A faixa de utilização do Si é de 9000 até 400 cm^{-1} , este material é relativamente inerte e também útil em temperatura altas (300°C) [21].

Dois parâmetros controláveis são o ângulo de incidência e a escolha do elemento de ATR. A espessura, efetiva e a profundidade de penetração aumentam quando o ângulo crítico é aproximado, podendo-se variar a profundidade de penetração ajustando o ângulo de incidência. Contudo, o número de reflexões também varia com o ângulo de incidência.

Um problema encontrado é a dificuldade de se obter boa reprodutibilidade no contato da amostra com o elemento de ATR. Esse efeito é observado na

variação da intensidade das bandas com a pressão aplicada; aumentando a pressão a eficiência de contato é aumentada e, conseqüentemente, as intensidades das bandas aumentam.

A área de contato entre o cristal e a amostra é um fator que também influencia a intensidade das bandas. Toda a área do cristal deve estar em contato com a amostra, irregularidades na superfície da amostra dificultam um bom contato [21,22].

2.3- MICROESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (MICRO-ATR)

Espectroscopia de reflexão total atenuada (ATR) é um método bem conhecido, conveniente para análise de vários tipos de amostras. Contudo, esta técnica tem algumas limitações devido ao tamanho do cristal de ATR e da amostra a ser analisada. Problemas podem aparecer se a superfície da amostra não for plana e lisa impedindo um bom contato da amostra e cristal [28].

Nos últimos anos tem se realizado um aperfeiçoamento no campo de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, com o desenvolvimento de micro-espectrometria. Essa técnica possibilita observação e análise de áreas da amostra com 20-200 μm de diâmetro em ambos os modos de transmissão e reflexão. Outro passo foi o desenvolvimento de lentes objetivas especiais utilizadas para solucionar problemas encontrados em análise ao nível microscópico [28].

O uso de um microscópio óptico é necessário para uma boa montagem para análise da amostra, minimizando as mudanças de movimento relativas ao suporte e abertura do microscópio. Uma simplificação dessa operação foi obtida pelo desenvolvimento de acessório que condensa a radiação, usando um sistema de lentes, o qual atua em uma abertura restrita e variável podendo-se, dessa forma, definir a área da amostra a ser examinada [27,28].

O elemento para microscopia de reflexão interna é constituído por um prisma hemisférico montado na base de uma objetiva, dando uma reflexão interna simples sob um ângulo de incidência de 45° (figura 3). A escolha do cristal é feita de acordo com o material a ser analisado. As objetivas ATR são montadas no microscópio [21,28].

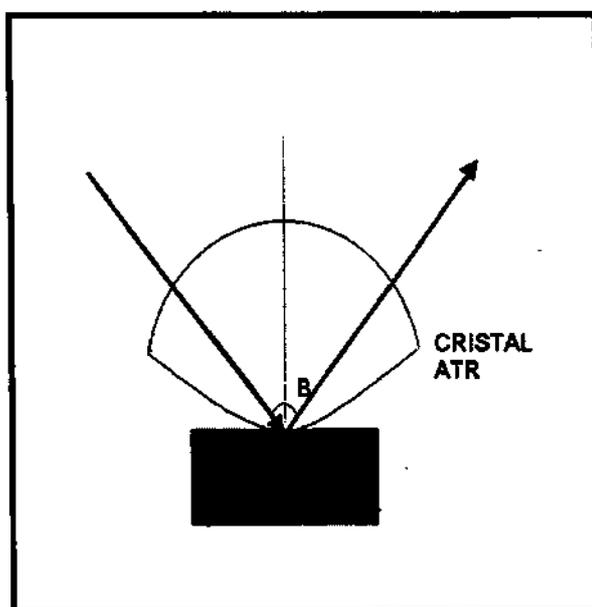


Figura 3: Esquema de uma amostra em contato com o cristal de ATR

2.4 - REFLECTÂNCIA DIFUSA

Inicialmente o uso da reflectância difusa foi restrito às regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo [29]. Com aperfeiçoamento dos equipamentos (maior razão sinal ruído, aumento na sensibilidade dos detectores maior sensibilidade e estabilidade da fonte) e acessórios de reflectância difusa (com habilidade de capturar o máximo da reflexão difusa) a técnica tem sido utilizada como prática de rotina na região do infravermelho médio, oferecendo inúmeras vantagens [21].

O rápido aumento na popularidade da espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa surgiu devido ao fornecimento dos espectros de pós, sólidos e espécies adsorvidas em sólidos. Também novos métodos de amostragem têm introduzido abrasivos para coletar espectros de amostras que não são pós, aumentando a utilidade da técnica sem a necessidade de extensiva preparação da amostra. Além de reduzir o tempo de preparação da amostra obtém-se informações de materiais na forma mais próxima da original [27].

O potencial da técnica foi reconhecido como um novo método de análise para aplicações quantitativas. A aplicação da técnica requer um entendimento teórico de suas limitações para obtenção de espectros de boa qualidade. Resultados quantitativos podem ser obtidos se for feita uma preparação adequada da amostra [21].

Os efeitos da reprodutibilidade da técnica também são discutidos tanto para medidas qualitativas quanto para quantitativas. Griffiths e colaboradores [30, 31, 32] demonstraram o potencial da técnica em várias áreas para a aplicação quantitativa. Essas aplicações abrangem caracterização de polímeros sintéticos, carvão e catálise, bem como a identificação de frações separadas por cromatografia [27,33] .

Vários acessórios comerciais são empregados para obter os espectros onde a radiação espalhada é coletada em montagem óptica própria e é dirigida para o detector [34,35]. O espectro de referência é obtido de um material não absorvente (KBr , KCl).

A radiação refletida de uma superfície opaca depende mais diretamente da natureza das partículas do meio sob consideração. A radiação refletida de tal meio é usualmente considerada como consistindo de duas partes distintas: a primeira é a reflexão especular governada pelas equações de Fresnel, caracterizado pela radiação que é refletida da superfície da amostra com o mesmo ângulo de incidência. A segunda é a reflexão difusa e faz-se através da penetração de uma porção do fluxo incidente no interior da amostra. Esta radiação retorna à superfície da amostra, após absorção parcial e múltiplos espalhamentos nas interfaces de partículas individuais das quais a amostra é composta.

A radiação não interage da mesma forma com a amostra, apresenta diferentes caminhos através da mesma: diferentes profundidades de penetração, diferentes números de choques e um diferente número de espalhamento nas interfaces (Figura 4).

Na ausência de absorção, com espessura infinita e com múltiplos espalhamentos, um máximo de radiação retorna à superfície. Quando ocorre absorção a radiação é transmitida e espalhada nas interfaces e no interior da amostra antes de retornar a superfície.

O tamanho, a forma das partículas, o espaço livre entre elas e o grau de compactação afetam a quantidade (concentração) do material através do qual a radiação é transmitida. Alguns desses fatores também afetam o caminho entre as interfaces individuais. A morfologia da superfície da amostra é uma consideração importante na magnitude da componente especular [10, 36,37].

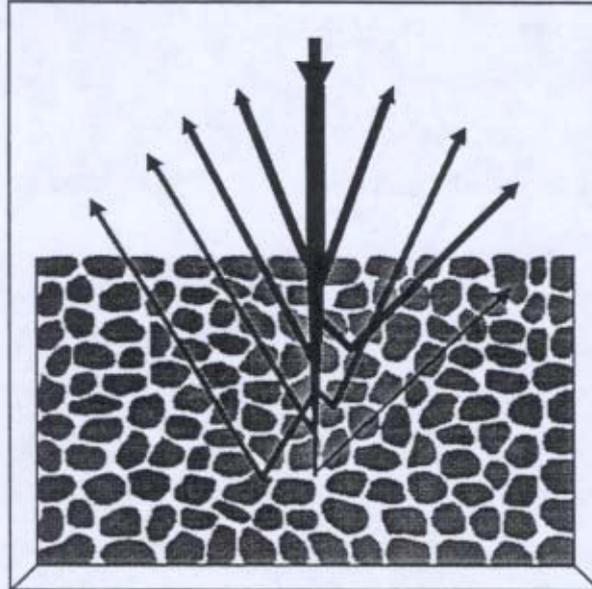


Figura 4: Representação da interação da radiação com um material particulado [36].

A atenuação da parte da reflectância difusa pela absorção no meio é dada pela lei Lambert- Bourguer:

$$I = I_0 \exp^{-\varepsilon d} \quad (07)$$

I = Intensidade da radiação

I_0 = Intensidade da radiação incidente

ε = coeficiente de extinção molar da amostra

d = espessura média da camada

A maneira na qual a magnitude da absorbância afeta a reflectância foi investigada por Kortum e Schottler [38]. A profundidade de penetração da radiação, d , em um meio absorvente depende de vários fatores. Para uma dada matriz e concentração do analito, o tamanho da partícula do analito e da matriz diluente governam a profundidade de penetração efetiva [39,40]. Griffiths e

colaboradores [39] relataram que Chalmers e Masckenzu chamam atenção que a razão entre as intensidades das bandas não permanece constante com a alteração do tamanho das partículas.

Uma aproximação para descrever o comportamento da luz num meio difuso é dada pela solução de equações diferenciais de primeira ordem, as quais descrevem a diminuição da intensidade da radiação no interior da amostra devido ao espalhamento e absorção.

Kubelka e Munk usam este formalismo de equações diferenciais considerando que uma camada é composta de partículas absorventes e espalhadoras uniformemente e aleatoriamente distribuídas, cuja dimensão das partículas é muito menor que a espessura da camada. Consideram somente a direção da radiação incidente e refletida perpendicular à superfície da camada, assumindo que a radiação é monocromática e que a espessura é infinita (o aumento da espessura não resulta em diferença na reflectância) [10].

Através de manipulações algébricas, obtém-se a equação de Kubelka-Munk na forma mais conhecida:

$$\frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (08)$$

Onde R_{∞} é reflectância da amostra para profundidade ∞

k é o coeficiente de absorção da amostra (proporcional à concentração)

s é o coeficiente de espalhamento da amostra

A função da equação é comumente referida como função de Kubelka - Munk e freqüentemente indicada por $f(R_{\infty})$.

Na prática as medidas são usualmente feitas relativas a um padrão, o qual assume que $k=0$ na região de interesse (r_{∞} do padrão = 1). Nessa condição é determinada a razão $R_{\infty amostra} / R_{\infty padrão}$.

$$r_{\infty} = \frac{R_{\infty amostra}}{R_{\infty padrão}} \quad (09)$$

$$f(r_{\infty}) = \frac{(1-r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (10)$$

O coeficiente de espalhamento determina a extensão da interação da luz incidente com a amostra antes da radiação retornar à superfície. Para uma certa extensão, s , controla a profundidade na qual a luz penetra na amostra. Quanto menor o valor de " s " maior é o valor $f(r_{\infty})$. No entanto, há um limite para este comportamento, uma vez que ele somente é válido para partículas que espalham a radiação incidente [10,41].

Embora esta equação esteja contida na maioria dos "softwares" comerciais tem-se observado que ela funciona em condições muito restritas.

3. SISTEMAS ESTUDADOS

3.1 - BLENDA POLIMÉRICAS

A indústria de plásticos tem desfrutado um forte crescimento em demanda como resultado da substituição dos materiais tradicionais. Os plásticos têm substituído metais, vidros, cerâmicas, madeira, papel e fibras naturais em uma grande variedade de indústrias, incluindo as de embalagens, produtos de consumo, automóveis, construção, eletrônica, equipamentos elétricos, ferramentas, utensílios, canalização e indústrias de equipamentos.

O sucesso de vários polímeros, com amplo espectro de aplicação, é atribuído à grande faixa de propriedades disponíveis dos materiais plásticos, à produção automatizada e freqüentemente o produto final é obtido com menor custo em comparação aos materiais tradicionais. Por causa da reprodutibilidade das propriedades e do custo efetivo dos materiais poliméricos muitos materiais tradicionais estão sendo substituídos [3, 6, 42].

A utilidade dos materiais poliméricos é determinada por suas propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e de impacto. Contudo um polímero ou copolímero pode possuir vantagens em algumas propriedades e ser deficiente em outras.

Pela mistura de dois ou mais polímeros, cientistas têm obtido novos materiais possuindo um balanço de uma série de propriedades superiores aos dos seus constituintes isoladamente. Um exemplo é a série de resinas Noryl [43] da General Electric Plastics South América Ltda. que combina o poli (óxido fenileno) (PPO) e poliestireno (PS) diminuindo a temperatura de processabilidade ou PPO e HIPS para dissipar a energia de impacto, e também a combinação com elastômeros termoplásticos tal como estireno butadieno estireno (SBS), o qual pode atuar como compatibilizante, resultando em materiais com resistência superior ao impacto [43].

Um método comum de seleção de polímeros para combinação em blendas é escolher um polímero cristalino e outro amorfo, resultando em propriedades que não são obtidas nos polímeros isoladamente. As blendas de PBT/PC dão uma

combinação de propriedades necessárias para aplicação em painéis de automóveis [3,6].

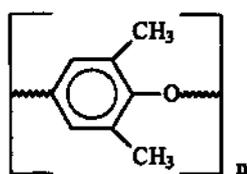
A dinâmica e desenvolvimento das blendas, incluindo a necessidade rápida e contínua de modificações das formulações requer o conhecimento detalhado do produto final. A espectroscopia no infravermelho tem sido usada para estudar as blendas poliméricas. Este método tem técnicas de amostragem rápidas e de fácil utilização, a instrumentação é relativamente de baixo custo e a operação do equipamento é simples.

Uma das primeiras limitações no infravermelho foi à obtenção de medidas quantitativas. Embora as médias sejam precisas sob uma quantidade relativa, medidas absolutas no infravermelho não são muito confiáveis. O advento da transformada de Fourier tem dado novas dimensões para a química analítica. Muitas revisões têm sido publicadas sobre aplicações de espectroscopia no infravermelho para polímeros e vários métodos analíticos são úteis para sua caracterização [7].

A espectroscopia no infravermelho médio (MID) e infravermelho próximo (NIR) em combinação com calibração multivariada têm sido empregada para análise de polímeros. As técnicas de reflectância são empregadas como alternativas à análise tradicional por transmitância. A aplicação de reflectância total atenuada (ATR) tem sido descrita por vários autores para sistemas poliméricos [12]. A técnica de reflectância especular foi usada para análise de borracha com negro de fumo mostrando que borracha natural, butadieno e estireno podem ser determinados com uma precisão de 9, 8 e 6 (% m/m) respectivamente, indicada para análise semiquantitativa [44].

3.1.1 - BLENDA DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS) E POLI (ÓXIDO FENILENO) (PPO).

O poli (óxido fenileno) também conhecido como poli (fenileno éter) ou poli (fenileno óxido) é fabricado pela polimerização oxidativa do 2,6 dimetil fenol [5,45].



Poli (2,6-dimetil -1,4-fenileno éter)

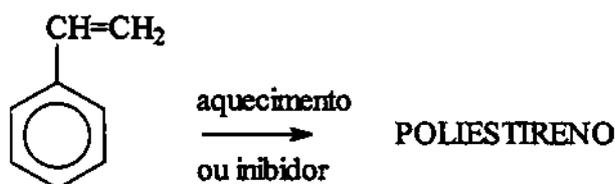
O poli (2,6-dimetil -1,4 fenileno éter) foi descoberto em 1956 na General Electric Plastics South America Ltda. A marca registrada para o poli (2,6-dimetil -1,4 fenileno éter) é PPO. Este é um polímero amorfo e possui temperatura de transição vítrea alta (T_g , 205-210°C). O material no estado fundido tem uma viscosidade extremamente alta requerendo, assim, uma alta temperatura para seu processamento [3, 46].

O PPO tem propriedades para engenharia de plásticos, incluindo boa estabilidade hidrolítica e dimensional, uma força de impacto considerável, excelente força de tensão, módulo, resistência química e estabilidade dimensional em alta temperatura. Porém, em temperaturas altas podem ocorrer alguns processos degradativos tal como oxidação de grupos metil. Acima de 250°C e na presença de oxigênio, o PPO é rapidamente degradado [3, 43, 46].

A resina PPO pode ser misturada com outros polímeros. A blenda do PPO com PS mostrou-se comercialmente atrativa, melhorando a processabilidade com substancial diminuição no custo sem sacrificar muito as propriedades mecânicas do próprio PPO [45,47]. Em algumas composições as propriedades da blenda são superiores às dos componentes puros. Esse desenvolvimento levou a venda da blenda pela General Electric Plastics South America Ltda. como uma série de resinas

Noryl [46] em 1966. A blenda comercial Noryl usa o poliestireno com modificador de resistência ao impacto (HIPS) [46].

O HIPS é obtido pela polimerização do estireno na presença de 5-10% de polibutadieno dissolvido:



O poliestireno modificado com borracha (HIPS) é fabricado de maneira similar ao produto não modificado, exceto que tem um reator com múltiplos agitadores em série que geralmente são usados para dar o tamanho e a forma das partículas de borracha. As partículas de borracha no HIPS afetam significativamente as propriedades de impacto, tensão e módulo dessas blendas [3, 5, 48, 49].

É bem estabelecido que o PPO e o PS são miscíveis em todas as proporções e que as partículas de borracha do HIPS (geralmente polibutadieno) são distribuídas uniformemente através da nova matriz. Por causa da miscibilidade e das diferenças significativas das propriedades dos componentes, é possível obter-se um grande número de produtos com propriedades balanceadas. As blendas contendo uma grande quantidade de PPO são particularmente úteis devido à sua alta temperatura de deformação e as blendas que contêm menos PPO são de custo mais baixo, têm uma excelente combinação de força e rigidez e são facilmente processadas [5].

Uma vez que o PPO e PS são termodinamicamente compatíveis numa faixa completa de composição, a família da resina Noryl oferece uma combinação de propriedades físicas e processabilidade. A resina Noryl inclui formulações com fibras de vidro e retardante à chama entre outros aditivos com muitas aplicações industriais [5,6].

Essas condições oferecem uma boa processabilidade, resistência ao impacto, resistência ao calor e retardante à chama, excelente propriedade elétrica, sendo pouco afetada pela temperatura, umidade e frequência. Compostos especiais estão

substituindo metais em chassis ou armação de equipamentos elétricos e eletrônicos. A alta tenacidade e estabilidade dimensional requerida nessas aplicações são encontradas nessas blendas, incluindo aplicações automotivas como em painéis, adornos interiores e grades de alto-falantes [3].

Muitos trabalhos têm sido dedicados para estudar a miscibilidade, morfologia e tenacidade das blendas PPO/PS [50]. Os resultados levam alguns autores a conclusão de que as blendas de PPO e PS são miscíveis em todas as proporções [51]. Ainda que o PPO e PS sejam considerados miscíveis em todas as proporções, existem observações que indicam micro-heterogeneidade. Ressonância magnética nuclear no estado sólido é capaz de discernir a miscibilidade de blendas em escala nanométrica (nm) [52, 53].

Considerações termodinâmicas bem como experimentais sugerem que ocorre algum tipo de interação se dois polímeros são miscíveis [54]. Estudos no infravermelho e ultravioleta indicam que a interação é do tipo van der Waals entre o anel fenil do PPO e do PS, enquanto que estudos de RMN mostram que o grupo metil do PPO interage com o grupo fenil do PS (8,9). Outros autores explicam a miscibilidade da blenda por uma possível interação entre a ligação éter do PPO e o grupo fenil do PS [55]. A miscibilidade dessa blenda presumivelmente resulta da interação entre os elétrons doadores π do poliestireno e dos grupos metil do PPO [3].

As blendas de PPO/PS foram estudadas por espectroscopia no infravermelho e a análise de fatores (componentes principais) foi empregada para determinar o número de componentes na blenda. Os dados mostram que existem três fatores indicando três componentes para sistemas compatíveis (PPO/PS) e dois componentes para sistemas não compatíveis e a interação nas blendas compatíveis foram determinados por uma técnica de subtração de espectros [56].

Em trabalhos com blendas poliméricas ou copolímeros freqüentemente é necessário verificar a composição dos componentes do sistema. Espectroscopia no infravermelho empregando a técnica de transmissão tem sido usada para esta proposta, algumas vezes em sistemas "on-line", mas freqüentemente como técnica de laboratório [57].

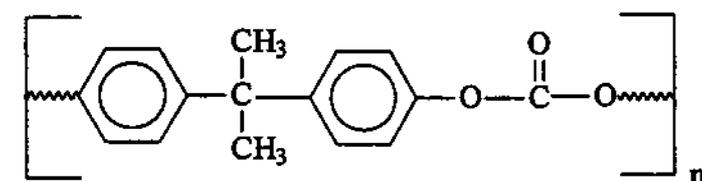
A composição das blendas de PPO/PS é determinada no Infravermelho médio por técnicas de transmitância usando a razão de poli (2-6dimetil 1,4 fenileno éter) e de poliestireno pela intensidade do pico em 854 cm^{-1} do poli (2-6 dimetil 1,4 fenileno éter) e pico em 700 cm^{-1} do poliestireno [3].

Cole e colaboradores [57] propuseram um novo tratamento para a análise quantitativa de sistemas com dois componentes empregando, também, a razão entre dois picos do espectro de infravermelho. A relação entre tal razão e a concentração não é linear. Ele mostra que esta não linearidade pode ser descrita por uma simples equação derivada das leis ópticas de transmissão. Demonstra que a análise quantitativa dos componentes da blenda através do uso da razão de picos do espectro de infravermelho tem vantagens sobre métodos tradicionais. Primeiro, o efeito da espessura da amostra é eliminado e segundo, a equação usada é capaz de descrever não linearidades da curva de calibração em diferentes casos, incluindo a blenda PPO/PS.

Embora o PPO/PS seja solúvel, a existência de aditivos como negro de fumo e fibra de vidro tomam o preparo da amostra mais trabalhoso, cuja reprodutibilidade exige habilidade do operador.

3.1.2- BLENDA DE POLICARBONATO (PC) E POLIBUTILENO TEREFALATO (PBT) COM MODIFICADOR DE IMPACTO (MI)

O Bisfenol A-Policarbonato é denominado simplificada de Policarbonato (PC) é um produto comercial vendido pela General Electric sob o registro de Lexan [58, 59]. A estrutura é [60]:

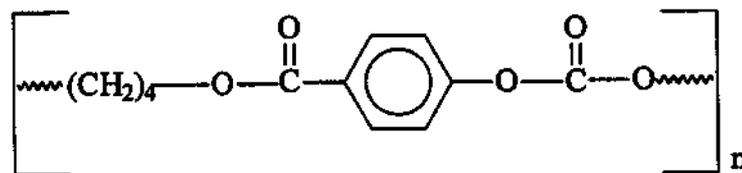


BPA PC - Bisfenol A - Policarbonato

O Policarbonato (PC) é um polímero amorfo termoplástico. De todos os polímeros amorfos, ele tem propriedades excepcionais como: resistência ao impacto, tenacidade, alta rigidez, transparência, estabilidade dimensional e mantém propriedades úteis à engenharia sob uma faixa de temperatura de -200°C a 140°C . Porém, os problemas com o PC são sua alta viscosidade, criando dificuldades no processo, tem alta força de impacto, alta temperatura de transição vítrea, uma baixa cristalização e baixa contração de moldagem. Várias propriedades do policarbonato podem ser melhoradas pela obtenção de blendas com polímeros miscíveis [58,59].

O poli (butileno tereftalato) (PBT) é um poliéster termoplástico altamente cristalizável, tem boas propriedades elétricas e mecânicas, excelente resistência a solventes, tensão de cisalhamento e boa estabilidade hidrolítica. A característica de cristalização do PBT pode melhorar algumas propriedades do PC [58,59].

A marca registrada do PBT da General Electric é Valox [59]. O PBT é formado pela condensação do dimetil tereftalato com 1,4 butenodiol para produzir a seguinte estrutura [5]:



As blendas de PC com PBT resultam numa mistura que melhora a resistência química comparado ao PC e melhora a resistência ao impacto e ao calor que as associadas com o PBT [61]. O desenvolvimento da blenda de PBT/PC teve início em 1978 com o intuito de substituir materiais usados em para-choques de carros, resultando, em 1983, na resina Xenoy [59]. Atualmente mais de 20 tipos dessa blenda vêm sendo produzidas e despertando interesse em outros segmentos de mercado como o naval, aeronáutico e eletro-eletrônico [59].

Essas blendas têm recebido considerável atenção desde 1989 devido a seu balanço entre propriedades mecânicas, fratura, rigidez e outras propriedades importantes tais com resistência química e tolerância a altas temperaturas. A blenda PC/PBT, usada na indústria automobilística, consiste de uma série de composição de PBT, PC e modificador de impacto (MI) [62].

Comercialmente encontram-se blendas de PC/poliéster específicas para o setor automobilístico, transparentes, reforçadas com fibra de vidro, aditivadas com agentes desmoldantes, com melhor fluxo e específicas para o processo de injeção. No Brasil o maior consumo desta blenda polimérica é na fabricação dos pára-choques de carros [59].

Em geral acredita-se que as blendas PBT/PC/MI herdaram a tenacidade do PC, a resistência química do PBT e a tenacidade superior em temperatura baixa são atribuídas ao modificador de impacto adicionado. O sinergismo encontrado principalmente no módulo de elasticidade bem como na tensão de escoamento provavelmente tem sido o suporte para a comercialização de algumas blendas [62].

As blendas com modificador de impacto estão sendo usadas para aumentar a extensão nas aplicações que requerem tenacidade superior à baixa temperatura (ex: bombas automotivas [63]). O mecanismo de tenacidade em misturas PBT/PC e borracha têm sido investigado mostrando que a inclusão da borracha na matriz resulta numa dissipação de energia [64,65].

As blendas de PC/PBT ainda que sejam transparentes no seu estado de fusão e principalmente no estado sólido, são parcialmente miscíveis. Elas são compostas por uma fase rica em PC, uma fase rica em PBT e uma fase cristalina de PBT [42].

A blenda de PBT/PC na proporção 50/50 possui uma estrutura bicontínua e as outras blendas têm uma fase dispersa em ambos PBT e PC dependendo qual é o componente em menor proporção. Uma força relativa na interface foi observada nas blendas com 20, 40 e 50 % de PBT e uma fraca adesão interfacial foi encontrada nas blendas com 60 e 80 % de PBT. A força de ligação interfacial depende da composição e das condições de obtenção das blendas [66].

Essas blendas ao longo de modificações têm encontrado grande uso na engenharia termoplástica. Contudo, certas precauções precisam ser tomadas no

preparo dessa blenda. A reatividade química desses materiais com resíduo de titânio empregado como catalisador na polimerização do PBT, leva a catalisar a reação de transesterificação entre o PC e PBT. A transesterificação é observada mesmo com contato em tempo relativamente curto, durante o processo de operação, levando a formação de um copolímero PC-PBT. Inicialmente o copolímero pode melhorar certas propriedades, mas ele leva a um copolímero amorfo aleatório, sem a desejada resistência química ou de calor da blenda, com fases separadas. A instabilidade térmica resulta na geração de CO₂, devido à degradação do carbonato. éter) e pico em 700 cm⁻¹ do poliestireno [3].

Consistente melhora da blenda PC/PBT pode ser encontrada somente através do controle da transesterificação. Se essa reação não for controlada, as propriedades da blenda mudam com cada história de aquecimento [66]. Quando a reação de transesterificação é inibida durante o processamento, as blendas PC/PBT são denominadas “blendas estabilizadas” [68].

A reação de transesterificação é dependente do tempo e da temperatura. A transesterificação entre o PBT e o PC pode ocorrer por três tipos de reações: 1-alcoólise: reação entre os grupos final hidroxila do PBT com grupos carbonato do PC; 2-acidólise: reação entre grupos final carboxila do PBT com grupos carbonato do PC e 3-transesterificação direta: reação entre grupos éster do PBT com grupos carbonato do PC. A transesterificação direta é o mecanismo de reação mais provável nas blendas de PC/PBT e depende da concentração de catalisadores residuais (normalmente tetra-isopropóxido de titânio) resultante da polimerização do PBT [69]. Esta reação resulta em materiais com baixa cristalinidade.

O aquecimento da mistura sugere que uma interação específica leva a miscibilidade da blenda envolvendo interações físicas entre as moléculas do poliéster e do PC. Alguns trabalhos têm estabelecido que o PC é parcialmente miscível com o PBT [70] e que podem desenvolver mudanças nas reações (esterificação) quando são misturadas em fusão.

A miscibilidade e mudança de reação são objeto de muitos estudos da blenda, bem como a morfologia e o comportamento mecânico da blenda. Estudos têm mostrado a importância da composição nas propriedades das blendas [71]. Sanchez

publicou um trabalho sobre as propriedades mecânicas da blenda de PBT/PC estabilizada (sem mudança de reação) em função da composição da blenda [42].

A determinação da concentração de polímeros e aditivos em blends poliméricas é um importante ganho nas ciências de polímeros. Métodos espectroscópicos têm sido utilizados para análise de polímeros, incluindo espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de raio-X.

A composição da blenda de bisfenol A-PC e PBT foi estabelecida por análise do espectro no infravermelho de filmes das blends dissolvidas em tetracloroetano a quente com base nas frequências em 1780 e 1720 cm^{-1} , características do estiramento C=O do PC e PBT, respectivamente. A curva de calibração foi obtida pela razão das intensidades (A_{1780}/A_{1720}) em função da composição (C_{PC}/C_{PBT}). As blends com PC acima de 75% seguem uma relação linear diferente, sugerindo que as blends ricas em PC têm a cristalinidade do PBT suprimida ou afetada de algum modo [72].

Chu e Hieftje [73] determinaram a quantidade de PBT em blends de PBT/PC por espectroscopia no infravermelho próximo, na região de 7500 a 3500 cm^{-1} , selecionando 5 comprimentos de onda e empregando a regressão linear múltipla.

A blenda do PBT semicristalino e do PC amorfo é de interesse tecnológico. É um sistema com muitas influências de reações químicas (transesterificação) e mudanças morfológicas [74]. Para análise das mudanças estruturais na blenda, as bandas devido ao estiramento C=O de ambos os componentes, à vibração C-O-C e também a banda em 728 cm^{-1} são investigadas. As bandas com máximos em 1720 e 1714 cm^{-1} estão correlacionadas com a conformação das seqüências de tetrametileno e também são consideradas para estimar a influência da composição da blenda e esterificação progressiva. Essas bandas foram investigadas usando PBT puro por Stach e são descritas por Hopfe [74]. As alterações observadas nas frequências de vibrações sugerem que um método de calibração multivariada é mais indicado para análise quantitativa que a determinação da composição da blenda utilizando a razão de dois máximos.

3.2 - MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS

Resíduos de organismos vivos são transformados em matéria orgânica no solo através de uma série de processos físicos, químicos e biológicos. O conteúdo de carbono nos resíduos é usado como substrato pelos microorganismos e eventualmente é liberado como CO₂ ou estabilizado por humificação ou associação com componentes minerais [75].

A importância da matéria orgânica é devida à multiplicidade de suas propriedades. É em grande parte graças a ela, que o solo se apresenta agregado e friável, com boa porosidade e com alta capacidade de retenção de água e nutrientes. As substâncias húmicas evitam o escoamento de água; portanto, são importantes na conservação do solo contra a erosão. Ao se combinarem com argilas minerais cimentam partículas do solo em agregados e permitem a troca de gases, aumentando a permeabilidade. Ajudam na germinação de sementes, pois aumentam a retenção de calor. Além disso, a matéria orgânica é uma fonte de nutrientes, principalmente de nitrogênio, fósforo e enxofre [76,77].

A matéria orgânica em solos é derivada principalmente de plantas, devido à taxa diferencial de decomposição em vários estágios de degradação. As diferenças observadas na matéria orgânica associada com o tamanho das partículas no solo refletem as mudanças químicas que ocorrem durante a decomposição das plantas [78].

As substâncias húmicas representam a maior parte da matéria orgânica existente na superfície da terra e no meio ambiente aquático. Elas são divididas em três frações: ácido húmico, ácido fúlvico e humina baseados na diferença de solubilidade em soluções ácidas e básicas [77,79].

A matéria orgânica do solo exerce uma função nutricional importante como fonte de micronutrientes no crescimento das plantas. As substâncias húmicas, matéria orgânica em determinado estágio de degradação, possuem grupos funcionais em sua estrutura molecular que lhes conferem excepcional reatividade para complexar metais. A habilidade dos ácidos húmicos e fúlvicos como

complexante deve-se ao elevado teor de grupos funcionais contendo oxigênio, como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas de vários tipos [80].

A formação de complexos com metais depende das propriedades físico-químicas do solo, do grau de humificação da matéria orgânica e, principalmente, do pH. A migração e acumulação de metais nos sistemas naturais aquáticos e terrestres estão associadas com a presença e natureza das substâncias húmicas [80].

As informações sobre a quantidade de matéria orgânica são necessárias para avaliar a produtividade do solo e mostram ser um fator determinante no nível de aplicação de fertilizantes e herbicidas.

A aplicação de herbicidas e fertilizantes em solos é um aspecto importante no crescimento da produção. A aplicação de herbicidas em excesso pode resultar num aumento de custo da produção e também causar danos ao meio ambiente devido ao excesso de contaminantes químicos em águas superficiais ou subterrâneas. A aplicação insuficiente pode resultar em um controle ruim de pragas. Idealmente a taxa de aplicação deve ser ajustada conforme o requerido por cada parte do solo (campo). A taxa de aplicação requerida para um controle efetivo aumenta com o aumento de matéria orgânica no solo, devido à adsorção do herbicida na matéria orgânica. A otimização da aplicação de herbicida é baseada no conteúdo de matéria orgânica do solo [81].

É bem conhecido que solos com maior quantidade de matéria orgânica são geralmente de cor mais negra que os solos com menor quantidade de matéria orgânica. Vários métodos baseados na reflectância e cor são disponíveis para prever a matéria orgânica. Muitas pesquisas têm correlacionado propriedades de cor do solo com quantidade de matéria orgânica ou carbono orgânico [81, 82].

Medidas de Reflectância têm sido empregadas para estimar quantidade de matéria orgânica, particularmente usando as regiões do visível e do infravermelho próximo. Na região do visível uma melhor correlação é obtida na faixa do vermelho de 600-750 nm [81].

Dalal e Henry [83] usaram espectroscopia no infravermelho próximo e reflectância difusa para prever simultaneamente a concentração de carbono orgânico, teores de umidade e nitrogênio, selecionando três comprimentos de onda para regressão linear

múltipla usando amostras de solo com uma faixa de matéria orgânica de 0,3 a 2,5 % em carbono.

Sudduth e Hummel [81] aplicaram métodos multivariados, incluindo regressão linear múltipla, regressão de componentes principais e regressão dos mínimos quadrados parciais em dados obtidos por colorimetria e por espectrofotometria no infravermelho próximo para prever o teor de matéria orgânica em solo. A combinação NIR e análise PLS resultaram em uma melhor correlação com o teor de matéria orgânica. Os dados também foram coletados usando um espectrofotômetro portátil NIR e foram correlacionados com o teor de matéria orgânica em testes de campo e de laboratório [84].

Espectroscopia no infravermelho médio por transmissão tem sido largamente usada para a caracterização de macromoléculas orgânicas complexas como substâncias húmicas. Uma variedade de bandas características da estrutura molecular e de grupos funcionais foi identificada para estas substâncias [85] e também a técnica tem sido aplicada para estimar quantitativamente os grupos funcionais, como por exemplo, a análise de grupos carboxílicos de ácido húmicos extraídos de solos [86].

A técnica de espectroscopia de reflectância difusa é um meio conveniente de se obter espectros no infravermelho médio, como uma alternativa ao método de transmitância. Essas técnicas são discutidas e comparadas por alguns autores. De acordo com Painter e outros [87] a técnica de reflectância difusa oferece vantagens sobre espectroscopia de infravermelho por transmissão, por problemas associados com preparo da pastilha de KBr eliminando interferências devido à água e às modificações devido à pressão aplicada.

Baes e Bloom [88] sugerem o uso da técnica de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT) para estudos semi-quantativos e compara os espectros das substâncias húmicas com alguns compostos de referência. Niemmeier e colaboradores [85] investigaram a possibilidade de usar os espectros de DRIFT para medidas quantitativas da concentração relativa de grupos funcionais em ácidos húmicos e amostras de turfa.

Nguyen e colaboradores [89] analisaram amostras de solo por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, empregando a técnica de reflectância difusa e demonstraram a sua utilidade para identificação e caracterização de solos em termos de mineralogia e matéria orgânica.

Uma parte integral dos estudos dos solos é a sua caracterização química, física e mineralógica. Análises químicas são importantes, mas freqüentemente consomem tempo, são trabalhosas e de custo elevado, particularmente onde uma série de solos estão envolvidos. Análises envolvendo espectroscopia de fluorescência de raios X são técnicas analíticas mais rápidas permitindo a determinação de muitos elementos simultaneamente. Porém, a preparação da amostra é complexa envolvendo precisão na pesagem da mesma. Espectroscopia no infravermelho tem a vantagem na velocidade para análise do solo [90].

Espectroscopia no infravermelho médio combinada com PLS para análise de solos foi utilizada para a análise simultânea de propriedades do solo por Janik e colaboradores [91], demonstrando que o método é capaz de extrair informações quantitativas e qualitativas dos componentes orgânicos e inorgânicos os quais são significativamente correlacionados com inúmeras propriedades dos solos. Na correlação entre teor de matéria orgânica com os espectros, utilizaram um modelo de regressão PLS linear local para reduzir os efeitos de não linearidades, no qual foram empregadas três faixas de concentrações: (0-2,5 %), (2,5-10%) e (9-25%) e 6, 8 e 7 variáveis latentes nos cálculos, respectivamente.

Neste trabalho foi estudado um amplo intervalo concentração de matéria orgânica na faixa de 0,68 a 12,00 % de matéria orgânica empregando calibração multivariada, PLS Linear e pré-procesamento dos dados para reduzir o número de variáveis latentes nos cálculos.

4 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

4.1 - PLANEJAMENTO DE MISTURAS

A seleção das amostras representativas para a série de calibração é iniciada com a definição da região de interesse no simplex (região definida por três espécies da mistura). A região definida por três espécies pode ser representada por um triângulo equilátero. As diferentes composições possíveis são representadas pelo pontos pertencentes ao triângulo, os vértices correspondem aos componentes puros, os lados as misturas binárias e as misturas ternárias são representadas por pontos no interior do triângulo.

Um arranjo ordenado consiste na distribuição de pontos sob o simplex que é conhecido como simplex em rede e as coordenadas dos pontos são definidas pelas proporções dos componentes da mistura, as proporções assumidas para cada componente são igualmente distribuídas entre valores de 0 a 1. Para uma mistura de 3 componentes as proporções são: $x_i = 0, 1/3, 2/3$ e 1 e a superfície consiste em dez combinações conforme apresentado na Figura 5.

Se considerarmos todas as possíveis misturas de três componentes nessas proporções o simplex em rede contém as seguintes coordenadas:

$(x_1;x_2;x_3) = (1;0;0), (0;1;0), (0;0;1), (2/3;1/3;0), (2/3;0;1/3), (1/3;2/3;0), (1/3;0;2/3), (0;2/3;1/3), (0;1/3;2/3), (1/3;1/3;1/3)$.

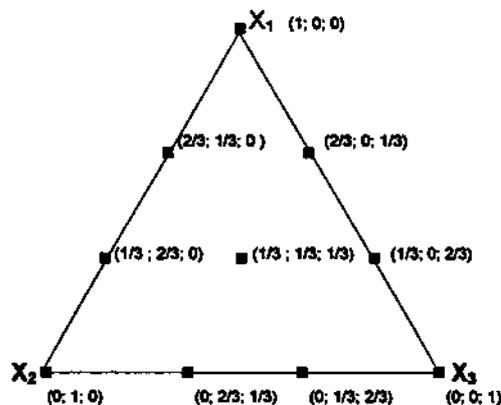


Figura 5: Planejamento simplex em rede para uma mistura de três espécies.

Na prática, certas restrições são colocadas sob as proporções das espécies, não sendo completamente livre explorar toda a região do espaço experimental (simplex), tendo que se obedecer certos limites inferiores e/ou superiores para alguns ou para todos os componentes da mistura. O experimento é limitado a uma sub-região do simplex. Se somente os limites inferiores forem colocados sob as proporções, a forma da sub-região permanece um triângulo equilátero para a mistura de três componentes, forma do simplex original (Figura 6), somente são redefinidas as coordenadas da sub-região em termos de pseudocomponentes. Os pseudocomponentes são definidos como combinação dos componentes originais [92,93].

Os pseudocomponentes são definidos em termos de seus componentes originais X_i e seus limites inferiores (L_i) através da equação abaixo:

$$X'_i = X_i - L_i / 1 - L \quad (11)$$

Onde L = somatório dos limites inferiores de todos os componentes

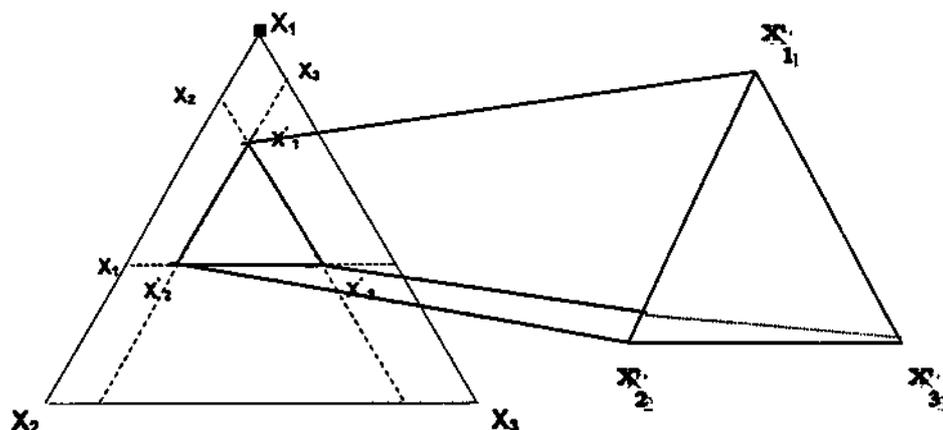


Figura 6: Sub-região determinada pelos limites inferiores das concentrações dos pseudocomponentes.

4.2 - PLANEJAMENTO PARA AS MISTURAS DE PC, PBT e MI

A série de calibração foi definida a partir de informações das composições das blendas comercializadas. A escolha dos experimentos foi feita de forma a cobrir toda a região de interesse, levando em consideração as possíveis variações na produção da blenda.

Com isso o planejamento foi iniciado pela área do sistema ternário que engloba os pontos a,b,q, r, ilustrado na Figura 7.

Neste planejamento a seleção das proporções para as misturas foi calculada, partindo-se de um planejamento simplex em rede para mistura de três componentes, empregando o modelo de pseudocomponentes conforme descrito anteriormente. Na sub-região inicial para a mistura de MI, PC e PBT foram utilizados os pseudocomponentes a (25; 40; 35), b (2,5; 62,5; 35) e c (2,5; 40; 57,5) encontrando os pontos de "a" até "i" apresentados na Figura 7A. A seguir obteve-se uma sub-região interna a esse triângulo, na qual os pontos d, f, h das arestas do triângulo são os novos pseudocomponentes, encontrando os pontos internos de 1 até 6 e um ponto central "j" comum ao dois triângulos. O mesmo resultado é obtido tomando-se os pontos e, g, i com pseudocomponentes.

Esse modelo foi estendido para as sub-regiões seguintes analogamente ao apresentado acima até cobrir toda a região de interesse onde foram empregados os pseudocomponentes l(25; 32,5; 42,5), f(2,5; 55; 42,5) e m(2,5; 32,5; 65) (Figura 7B) e os pseudocomponentes g(2,5; 47,5; 50) q(25; 25; 50), e r(2,5; 25; 72,5) (Figura 7C) e os pontos (j, o, c) e ((h, s, m) ou (i, j, p) e (o, e, t) como pseudocomponentes das regiões internas.

A definição das misturas para o modelo de calibração foi limitada a um número menor de experimentos, onde foram excluídas as misturas com composição externa a região de interesse, resultando em 20 amostras para o modelo de calibração.

A sub-região correspondente aos experimentos utilizados no modelo de calibração é mostrada na Figura 8. A composição das blendas é apresentada na tabela 1.

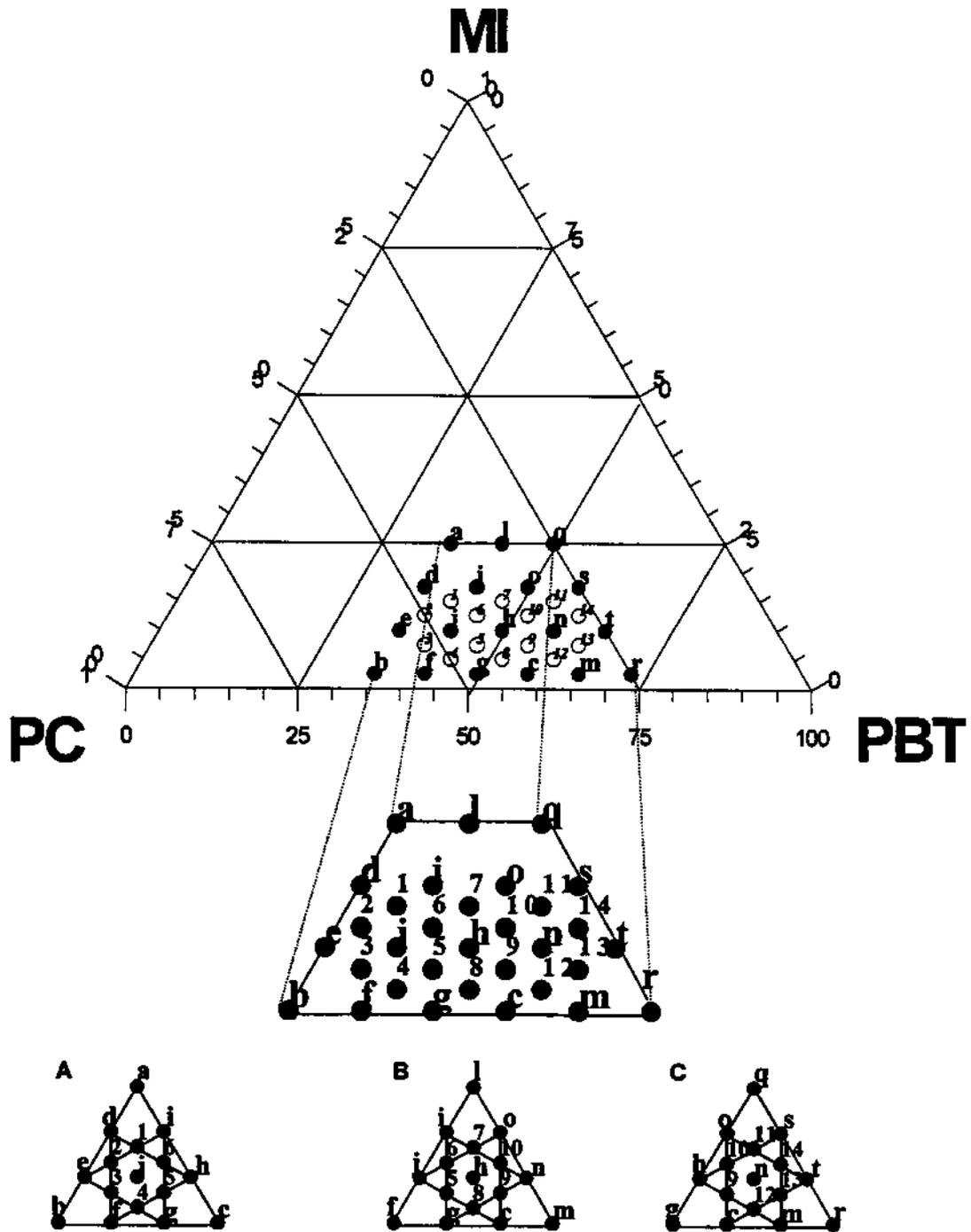


Figura 7: Planejamento inicial para mistura ternária de policarbonato (PC), polibutilenotereftalato (PBT) e modificador de impacto (MI) utilizando os pseudocomponentes: (A) (a, b, c), (B) (f, l, m) e (C) (g, q, r).

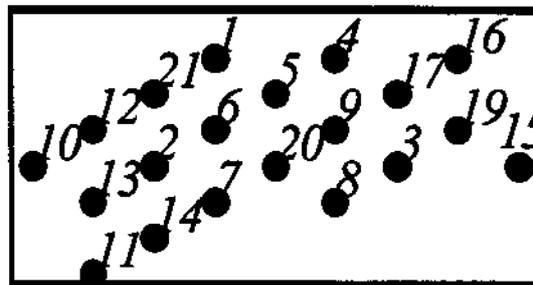
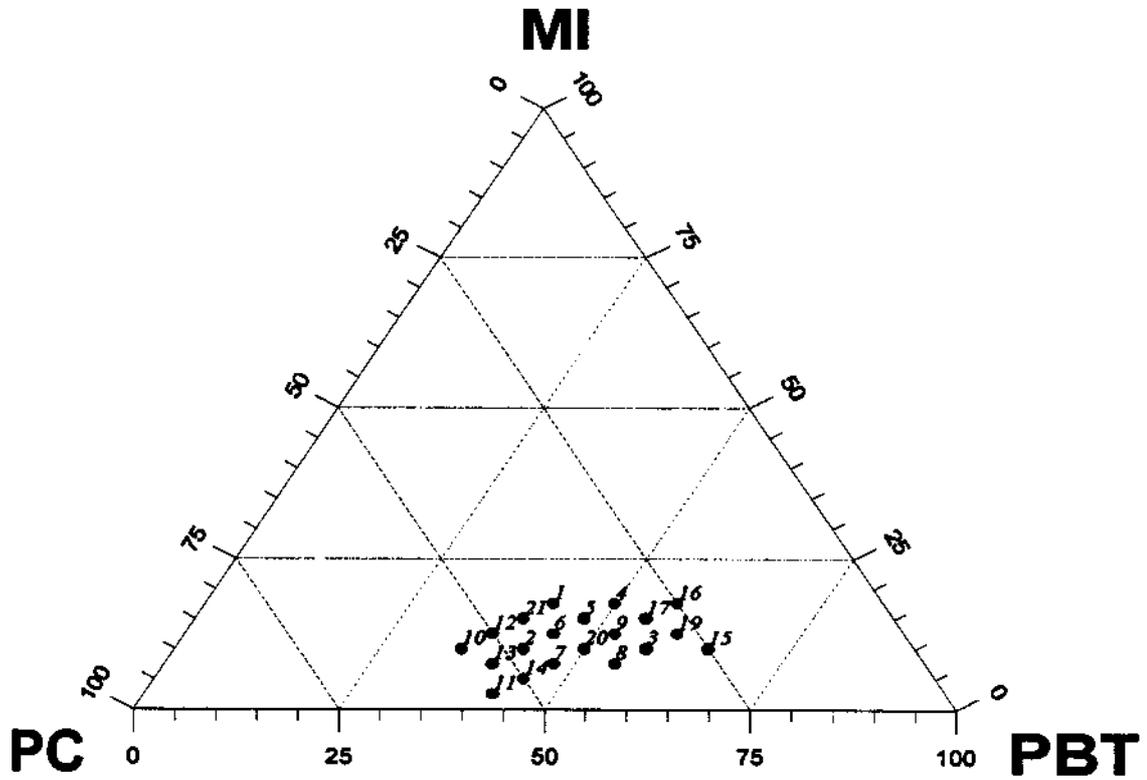


Figura 8: Sub-região definida por um planejamento de mistura ternária: policarbonato (PC), polibutilenotereftalato (PBT) com modificador de impacto.

Tabela 1: Composição das blendas PC/PBT/MI, conforme planejamento apresentado na Figura 1.

AMOSTRA	MI	PC	PBT
1	17,5	40,0	42,5
2	10,0	47,5	42,5
3	10,0	32,5	57,5
4	17,5	32,5	50,0
5	15,0	37,5	47,5
6	12,5	42,5	45,0
7	7,5	45,0	47,5
8	7,5	37,5	55,0
9	12,5	35,0	52,5
10	10,0	55,0	35,0
11	2,5	55,0	42,5
12	12,5	50,0	37,5
13	7,5	52,5	40,0
14	5,0	50,0	45,0
15	10,0	25,0	65,0
16	17,5	25,0	57,5
17	15,0	30,0	55,0
19	12,5	27,5	60,0
20	10,0	40,0	50,0
21	15,0	45,0	40,0

5 - PARTE EXPERIMENTAL

5.1 - DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE HIPS e PPO (NORYL)

Para a análise quantitativa foram preparados uma série de padrões de blendas com as seguintes composições (% em massa) de poliestireno de alto impacto (HIPS) e poli(óxido)fenileno (PPO): 20/80, 25/75, 30/70, 35/65, 43/57, 50/50, 59/41, 66/34, 70/30 e 80/20 e na forma de placas (5 x 7,5 cm e 3 mm de espessura); para as medidas de reflectância especular e composições de: 15/85, 20/80, 25/75, 30/70, 35/65, 40/60, 60/40, 65/35, 70/30, 75/25 e 80/20 na forma de "peletts"; para as medidas de micro-ATR.

As blendas foram obtidas por um processo de extrusão, em extrusora Werner-Pfleider de rosca dupla, onde os polímeros foram colocados através de um funil em uma região de alta temperatura e pressão, sendo fundidos, resfriados e após divididos em "peletts". Estes foram fundidos numa injetora a 250° C, compactados e moldados na forma de placas. As medidas de reflectância em amostras reais (amostras com aditivos) foram preparadas de forma análoga, porém como corpo de prova para teste de tração.

As medidas de reflectância especular foram obtidas em um espectrômetro FT-IR, Nicolet 520, equipado com um detector DTGS. Os espectros foram medidos de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução 4 cm^{-1} . O espectrômetro foi purgado com nitrogênio para reduzir os efeitos de absorção do CO_2 e do vapor de água. Para aumentar a razão sinal/ruído foram acumuladas 256 varreduras. Todas as medidas foram feitas usando um acessório com um ângulo de incidência de 30° (Figura 9). A medida de reflectância é a razão entre a intensidade de reflexão da amostra e da medida de reflectância da referência obtido pela medida da intensidade de reflexão de um espelho de alumínio.

Os espectros com acessório micro-ATR, realizadas na Ambriex, foram obtidos usando um espectrômetro, Nicolet 460, FT-IR equipado com detector MCT refrigerado com N_2 líquido. Cristal de silício foi usado como elemento de ATR, o qual é monitorado por um microscópio InspectIR da Spectra Tech. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} e 128 varreduras. O espectro de referência do cristal, sem amostra, foi coletado antes de cada espectro da amostra. Os "peletts"

das amostras foram prensados sob a superfície do cristal de silício do acessório de ATR (Figura 10). A área de contato entre a amostra e o cristal é de aproximadamente 200 μm em diâmetro. Um esquema é apresentado na Figura 9 e a imagem da blenda pode ser monitorada pelo computador. Não foi necessária nenhuma preparação da amostra. Os dados foram armazenados em microcomputador PC, utilizando o software Omnic versão 3.1.

Para as medidas de tranmistância foram preparadas soluções dos polímeros PPO e HIPS em clorofórmio e as blendas foram obtidas pela mistura destas soluções nas seguintes composições de HIPS/PPO: 16:84, 20:80; 25:75; 30:70; 35:65; 43:57; 50:50; 59:41; 66:34; 70:30; 75:25; 80:20 e 84:16. Para homogeneização das blendas, as misturas das soluções foram agitadas e aquecidas até o ponto de ebulição do solvente. Após o aquecimento deixou-se o solvente evaporar durante 5 horas. Em seguida, gotas desta solução foram espalhadas com pipeta sob a janela de KBr, para obter-se um filme uniforme e então, o solvente foi evaporado em chapa de aquecimento (50°C).

Os espectros dos filmes foram obtidos com resolução 4 cm^{-1} , na região de 400 a 4000 cm^{-1} , com 128 varreduras, em um espectrômetro FT-IR, Nicolet 520, equipado com um detector DTGS.

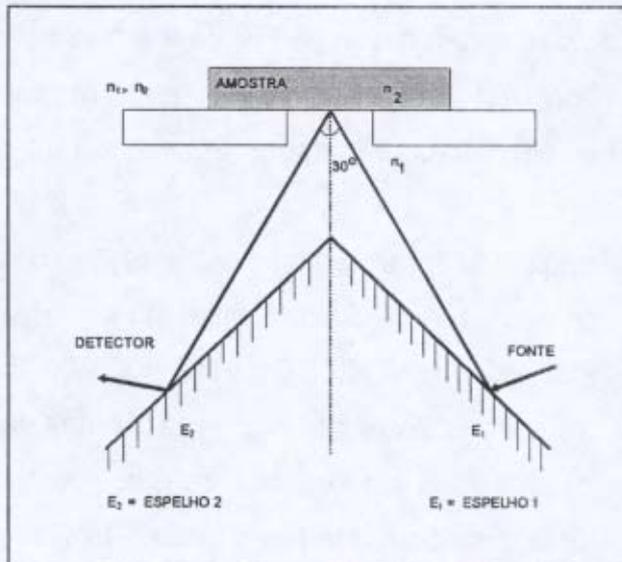


Figura 9: Esquema do acessório de reflectância especular

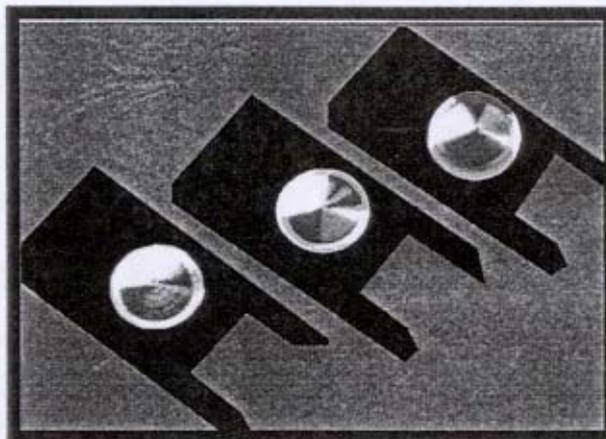


Figura 10: Cristais de ATR

5.2 - DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE PBT, PC e MI (XENOY)

A série padrões para a calibração foi definida por meio das misturas correspondentes às blendas comercializadas. Vinte amostras foram escolhidas na região de interesse, determinadas pelos limites inferiores e superiores das concentrações dos três componentes ($35 \leq \text{PBT} \leq 65$, $25 \leq \text{PC} \leq 55$, $2,5 \leq \text{MI} \leq 17,5$ % (m/m)).

As blendas foram preparadas em extrusora Werner-Pfleider de rosca dupla a partir dos polímeros polibutileno tereftalato (Valox) e do policarbonato (Lexan) comercializados pela General Electric Plastics South America Ltda. e de um modificador de impacto. Os componentes da mistura foram pesados e misturados mecanicamente antes da extrusão e os polímeros foram estabilizados contra mudança de reação (transesterificação). As blendas padrões foram preparadas sem aditivos, empregando as mesmas condições de extrusão para a obtenção das blendas comercializadas. Depois da extrusão os "peletts" foram secos em estufa a 120° C e em seguida prensados a 270° C sob a forma de filmes.

As medidas foram realizadas na General Electric Plastics South America Ltda., os espectros dos filmes das blendas foram obtidos em um espectrômetro com transformada de Fourier Nicolet 720, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , equipado com um detector sulfato de triglicina deuterado (DTGS), resolução 4 cm^{-1} e 128 varreduras. O acessório ATR (Spectra-Tech) é de configuração horizontal e foi usado um elemento de ZnSe (Figura 11). Foi utilizada a média de quatro medidas independentes obtidas em diferentes localizações do filme no cristal. Os dados foram armazenados em microcomputador PC, utilizando o software Omnic versão 3.1.

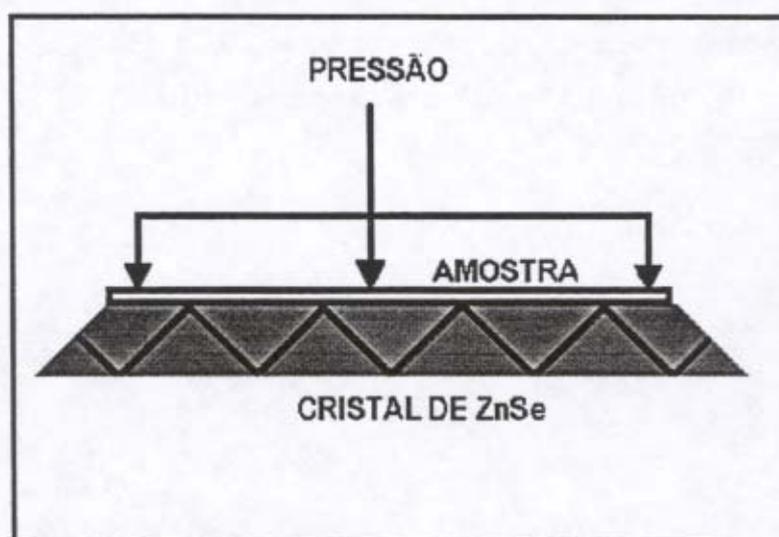


Figura 11: Esquema de um filme sólido em contato com o elemento de ATR para medidas de reflectância total atenuada.

5.3 - DETERMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLO

As amostras de solos foram cedidas pelo Instituto Agronômico de Campinas, sendo selecionadas 31 amostras para obter-se uma faixa de matéria orgânica entre 0,68 e 12,06 %, analisadas pelo método colorimétrico [76,94] e utilizadas como medidas de referências. O método colorimétrico determina indiretamente o dicromato utilizado para a digestão da amostra através da medida colorimétrica do cromo(III).

Para análise no infravermelho foram utilizadas amostras de solos preparadas para a análise de fertilidade (solo seco em estufa a 40°C e triturado em moinho de martelo) e seguiram-se dois procedimentos: (A) Aproximadamente 20mg de solo foram misturados com 100 mg de KBr e (B) amostras de solo foram analisadas sem diluição. Todas as amostras foram trituradas em almofariz até obter-se um pó fino.

Antes das medidas secou-se a amostra em estufa a 50°C por duas horas e colocadas em dessecador. Os espectros de reflectância difusa foram obtidos usando um espectrômetro com transformada de Fourier, Nicolet 520, e um acessório de reflectância difusa Jasco, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} e foram acumuladas 256 varreduras. O equipamento foi purgado com nitrogênio antes das varreduras por 15 minutos para remover vapor de água e CO_2 atmosférico. Os dados foram armazenados em microcomputador PC, utilizando o software Omnic versão 3.1.

6 - MODELO DE CALIBRAÇÃO

O tratamento de dados é aplicado antes da calibração para melhorar a eficiência do método. Inúmeros pré-tratamentos da resposta (sinal medido) são encontrados na literatura como, por exemplo: correção da linha base, normalização, cálculo da derivada, alisamento, correção do fator multiplicativo do sinal (MSC) [95].

Determinações quantitativas, a partir de espectros obtidos no infravermelho, ainda têm problemas que não estão completamente resolvidos. Um desses problemas é a deformação da linha de base e a variação no caminho óptico. A origem de tais fenômenos não está completamente entendida, as deformações podem ser problemas físicos que dependem do equipamento usado. As variações no espectro de uma mesma amostra medida sucessivamente é devido a não reprodutibilidade do raio incidente [96].

Uma possível fonte de variação nos espectros inclui a inclinação e orientação imprópria da amostra, efeitos de interferências, diferentes tamanhos da amostra e imperfeições óticas no instrumento. Portanto, é necessária sua eliminação ou correção antes da calibração dos dados [95].

Na determinação da composição das blendas de HIPS/PPO foram usados os espectros de reflectância especular das placas para construir o modelo regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) e subsequente previsão da porcentagem de HIPS e PPO nas blendas. Antes da calibração, os dados espectrais foram usados com cálculos da primeira derivada e alisamento. A região espectral foi selecionada e, então, o espectro foi normalizado. Seguiu-se o mesmo procedimento para construir o modelo de calibração usando os espectros de ATR dos "pellets". O tratamento dos dados foi realizado em microcomputador PC, utilizando o software Omnic versão 3.1 e o programa Matlab versão 4.2 com as funções do PLS-Toolbox versão 1.5 e programas desenvolvidos para a linguagem Matlab.

Na determinação da composição das blendas de PBT/PC/MI os pré-tratamentos dos dados (alisamento, normalização e cálculos da primeira derivada) foram realizadas

utilizando o software Omnic versão 3.1. Para a análise multivariada foi usado o programa Turbo Quant, versão 1.0.

Para estabelecer o melhor modelo para a determinação de matéria orgânica, vários pré-tratamentos foram testados com espectros em unidades de $\log 1/R$ e Kubelka-Munk (KM). Diferentes pré-tratamentos dos dados espectrais foram testados e comparados: alisamento, normalização, correção multiplicativa do sinal e cálculos da derivada. Todos os processamentos dos dados foram executados em computador PC utilizando o software Matlab, com funções desenvolvidas no Matlab e funções do PLS-Toolbox.

Os dados para a análise multivariada empregando o programa Matlab são arranjados na forma de matrizes. Uma matriz é uma tabela de dados com uma ou mais linhas e uma ou mais colunas. As linhas da matriz são os objetos (amostras) e as colunas da matriz são as variáveis. Uma matriz pode ser representada de forma geral como:

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{i1} & x_{i2} & \dots & x_{ip} \end{bmatrix}$$

Onde x_{np} são os elementos da matriz na n -ésima linha e p -ésima coluna e representam as intensidades obtidas no i -ésimo comprimento de onda para a mistura [97, 98, 99].

A Figura 12 ilustra um exemplo de uma matriz com quatro linhas correspondendo aos espectros das blendas de Xenoy e 452 colunas correspondendo às intensidades nos 452 números de onda escolhidos para a análise (essas colunas são as variáveis originais). A matriz Y de dimensão 4×3 com quatro linhas e três colunas, as linhas representam as concentrações dos componentes para cada amostra e as colunas são as concentrações para cada componente. De acordo com a notação, os termos y_{n1} , y_{n2} e y_{n3} representam as quantidades relativas de PBT, PC e MI respectivamente para a n -ésima amostra encontrada na n -ésima linhas.

A matriz X foi construída com os dados de reflectância ou com outras transformações dos dados de reflectância obtidos em vários números de onda para uma série de amostras com diferentes concentrações relativas dos componentes. Os elementos da matriz são as intensidades em cada número de onda para cada amostra.

A matriz de concentração (Y) foi formada usando os dados do método de referência ou a concentração dos componentes das blendas, onde cada coluna da matriz é formada pela concentração de cada componente (variáveis) e as linhas correspondendo à composição das amostras.

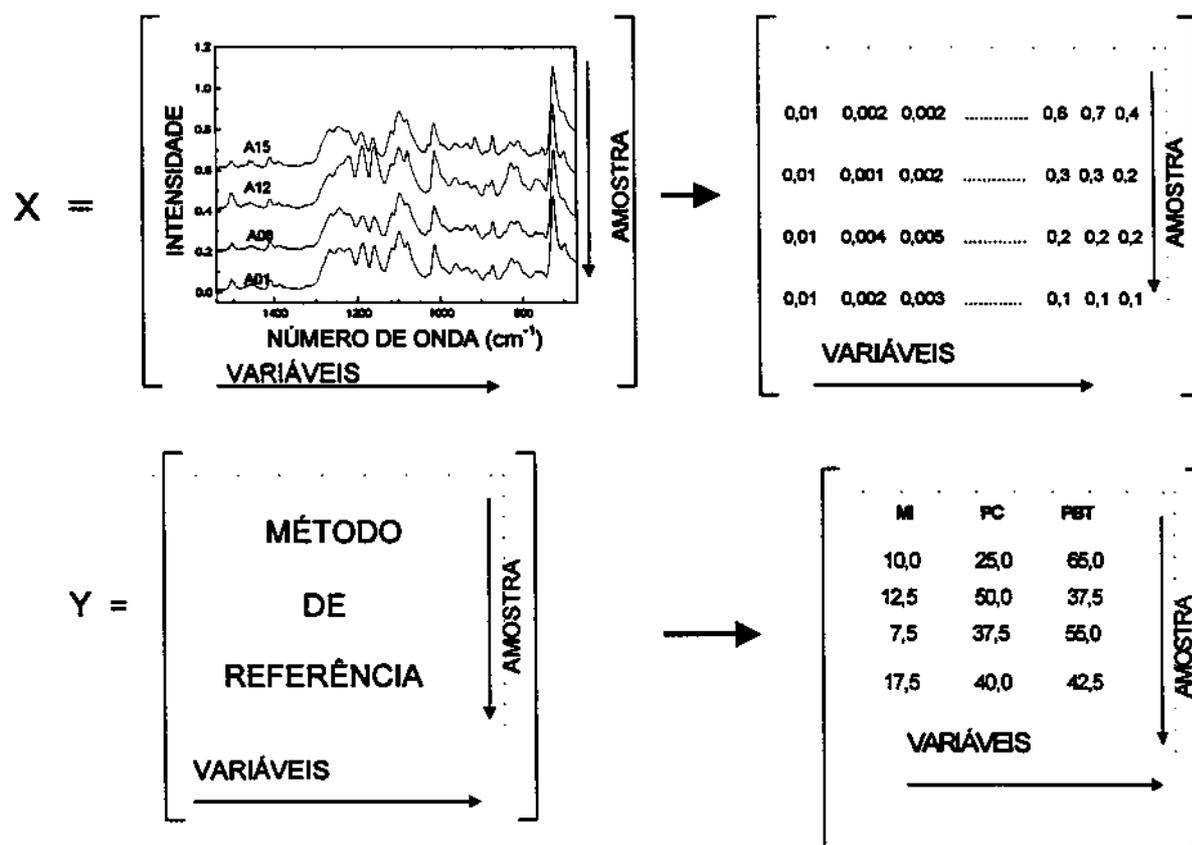


Figura 12: Configuração das matrizes X e Y para análise de um sistema de três componentes.

6.1 – PROCESSAMENTO DOS DADOS ESPECTRAIS

6.1.1 - CENTRAR NA MÉDIA

A transformação mais comum é centrar os dados na média. Esta operação foi feita na matriz de dados de concentração (Y) e na matriz de dados das medidas espectrais (X). Isso corresponde a subtrair o valor de cada elemento da coluna pelo valor médio dos elementos dessa coluna, resultando numa matriz, onde todas as colunas têm a média zero. Esta operação geralmente reduz a dimensão do modelo [100]. Todos os dados para todos os modelos utilizados foram centrados na média.

6.2 - PRÉ-TRATAMENTO DOS DADOS

6.2.1 - ALISAMENTO E DIFERENCIAÇÃO

Os espectros podem ser transformados pelo procedimento de alisamento e/ou diferenciação. Diferenciação soluciona problemas associados com a variação na linha de base e sobreposições de bandas [100]. O cálculo da derivada foi usado para reduzir as diferentes variações entre os espectros e o alisamento para reduzir os efeitos de ruídos. Para estes tratamentos foi empregado o algoritmo de Savitzki-Golay com ajuste quadrático.

O procedimento de alisamento é dado por uma média móvel. Neste procedimento é empregado um número de pontos fixos, onde os dados são ordenados em grupos. O primeiro grupo é formado com esse número de pontos, que correspondem aos primeiros valores. Obtém-se a média para o ponto central desse grupo usando a série de valores à esquerda e à direita do ponto central, onde cada número do bloco é multiplicado pelo valor correspondente tabelado. O próximo grupo é formado movendo-se um ponto a cima do primeiro valor, obtendo-se da mesma forma a média para o ponto central desse grupo, assim sucessivamente são formados os grupos seguintes e obtidos os valores

médios para cada grupo. Resultando em valores médios para todos os pontos com exceção dos valores anteriores ao ponto médio do primeiro grupo e os valores posteriores ao ponto médio do último grupo que permanecem os mesmos valores. O ajuste dos pontos é feito pelo critério dos mínimos quadrados.

A característica do procedimento é que os ruídos são reduzidos aproximadamente pela raiz quadrada do número de pontos usados na convolução.

O número de pontos escolhidos para a convolução é aquele em que ocorrerá a mínima distorção em relação aos dados originais [101,102]. Neste trabalho foram utilizados 13 pontos para alisamento dos espectros de reflectância especular no modelo de calibração para determinação da composição de HIPS E PPO e para os espectros de reflectância difusa no modelo de calibração para determinação de matéria orgânica (MO).

6.2.2 - NORMALIZAÇÃO

6.2.2.1 - NORMALIZAÇÃO PELA SOMA DAS INTENSIDADES

A escala do espectro pode ser normalizada, dividindo-se cada intensidade espectral pela raiz quadrada da soma dos quadrados de todas as intensidades do espectro correspondente [103], calculada como:

$$x_n = x_{ij} / \left(\sum_{j=1}^p x_{ij}^2 \right)^{1/2} \quad (12)$$

Isto corresponde a multiplicar cada elemento no vetor linha por uma constante b;

$$b = 1 / \left(\sum_{j=1}^p x_{ij}^2 \right)^{1/2} \quad (13)$$

6.2.2.2 - NORMALIZAÇÃO PELA INTENSIDADE DO PICO

Todas as intensidades do espectro são subtraídas do menor valor de intensidade (a_i) e cada espectro é, então, dividido pelo maior valor de intensidade (b_i). O espectro normalizado é calculado como:

$$x_n = (x_{ij} - a_j) / b_j \quad (14)$$

x_n = espectro normalizado

6.2.3 - CORREÇÃO DO FATOR MULTIPLICATIVO DO SINAL (MSC)

Esta correção pode ser generalizada como correção do sinal multiplicativo. Originalmente foi desenvolvida para corrigir as variações do espalhamento da luz para as medidas de reflectância difusa no infravermelho próximo (NIR). Esta variação tem um forte componente multiplicativo, por isso foi chamada de correção do espalhamento multiplicativo.

O espalhamento para cada amostra é estimado em relação ao de uma amostra de referência (que neste caso foi o espectro obtido pela média das amostras). Cada espectro da amostra é corrigido de forma que todas amostras tenham o mesmo nível de espalhamento da amostra referência. Essa correção assume que o coeficiente de espalhamento é o mesmo para todos os comprimentos de onda. A variação do espalhamento devido às variações químicas é ignorada. A versão MSC é baseada num simples modelo linear [95, 105,106].

$$x = a + b x' + e \quad (15)$$

x simboliza o espectro da amostra, x' simboliza o espectro da amostra referência (o espectro médio), "a" idealmente representa as informações químicas em x e "e" são os resíduos. Para cada amostra a e b são estimados pela regressão dos mínimos quadrados.

O espectro corrigido x_c para cada comprimento de onda é calculado:

$$x_c = (x - a) / b \quad (16)$$

6.2.4 - KUBELKA –MUNK

A equação de Kubelka-Munk (K-M) é freqüentemente usada para descrever o comportamento da reflectância difusa na região do infravermelho médio. A função K-M ($f(R_\infty)$) é dada por:

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (17)$$

Onde R_∞ é a razão entre a reflectância da amostra e da referência não absorvente, para uma espessura infinita, k é o coeficiente de absorção e s é o coeficiente de espalhamento da amostra [107]. Essa transformação foi aplicada nos espectros de reflectância difusa dos solos para verificar a sua linearidade com a concentração de matéria orgânica.

6.3 - CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

O desenvolvimento de métodos multivariados tem possibilitado análises quantitativas no infravermelho de misturas complexas que dificilmente eram obtidas com confiabilidade. Vários métodos de análise de dados multivariados foram publicados usando os dados espectrais FT-IR. O modelo de regressão de componentes principais (PCR) e modelo dos mínimos quadrados parciais (PLS) são os mais populares em calibração multivariada [108]

Em calibração multivariada muitos números de onda são usados em vez de um número de onda particular. A calibração tanto multivariada como univariada é um processo de dois passos: calibração e validação. O objetivo da fase de calibração é produzir um modelo que relacione os dados espectrais com os valores de concentração obtidos por um método de referência. Assim para n amostras, k

componentes e p números de onda, duas matrizes são formadas: A matriz X contendo os dados espectrais $[X(n, p)]$ e a matriz Y contendo os dados de concentração $[Y(n, k)]$. O próximo passo na calibração é encontrar um modelo apropriado que melhor reproduza Y a partir da matriz X [108].

O método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS) e o método de regressão de Componentes Principais (PCR) foram usados para construir os modelos de calibração. Ambos métodos de regressão usam uma transformação das variáveis originais em "novas" variáveis chamadas de variáveis latentes ou fatores. A compressão dos dados de muitas variáveis em poucas variáveis simplifica a calibração pela redução do número de parâmetros do modelo a serem estimados na regressão de Y em X [95, 109,110].

6.3.1 - ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A análise dos Componentes Principais é o primeiro passo para Regressão dos Componentes Principais (PCR). Tanto o PCR como o PLS estão baseados no procedimento de modelagem de fatores.

A análise das componentes principais é aplicada em casos onde as variáveis x são colineares. Nesta análise, redundâncias e pequena variabilidade de ruídos podem ser removidas [95]. Os dados de FTIR são registrados em muitas frequências e geralmente existem muitas informações correlacionadas ou redundantes. Neste tipo de medida essas informações podem ser comprimidas de maneira que possam reter as informações essenciais e mostrar mais facilmente cada variável individualmente. As informações essenciais não consistem em qualquer variável individual, mas como as variáveis mudam umas em relação às outras, ex: covariância [111].

Nas equações foram empregadas as notações padrões de álgebra linear onde, as matrizes são indicadas por letras maiúsculas em negrito e suas linhas (i) e colunas(j), os vetores são representados em letras minúscula em negrito: vetor coluna e o vetor linha. O vetor ou a matriz transposta é indicado por ($'$) [112].

A proposta do PCA é que as principais informações das variáveis $x = \{x_1, x_2, \dots, x_p\}$, podem ser expressas por um número menor de variáveis "a" ($a < p$), chamadas de componentes principais ou fatores de X [95].

A Análise de Componentes Principais decompõe os dados da matriz X como uma soma de produto de vetores t_i e p_i , mais uma matriz residual E.

$$X = t_1 p_1^t + t_2 p_2^t + \dots + t_a p_a^t + E \quad (18)$$

Ou equivalente: $X = TP^t$ onde P^t é uma matriz com p^t linhas e T é uma matriz com t colunas. "a" precisa ser menor ou igual a menor dimensão de X. Os vetores t_i são conhecidos como escores e contém informações de como as amostras estão relacionadas umas com as outras. Os vetores p_i são conhecidos como os "loadings" ou pesos e contém informações de como as variáveis estão relacionadas umas com as outras.

O método de Análise de Componentes Principais usa a extração dos autovalores e autovetores da matriz de correlação ou covariância de X que é definida como: $\text{Cov}(X) = X^t X / n - 1$. Os vetores "loadings" (as linhas da matriz P) são os autovetores do produto da matriz de covariância, para cada p_i :

$$\text{Cov}(X) p_i = \sigma_i p_i \quad (19)$$

Onde, σ_i é o i-ésimo autovalor associado com o i-ésimo autovetor p_i . Os autovalores mostram o quanto da variabilidade que cada fator remove de X, são denominados por $(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_a)$. Os autovetores representam os vetores que explicam a máxima variância na calibração.

No PCA os autovetores são calculados consecutivamente de modo a minimizar os erros residuais em cada passo. Os autovetores consistem num sistema mutuamente otimizado de coordenadas ortogonais. Cada autovetor explica a máxima variância possível nos dados. Cada fator é responsável pela fração sucessiva de variância dos dados [95,104].

O vetor escore ' t_i ' é calculado como segue:

$$X p_1 = t_1 \quad (20)$$

Onde X é a matriz original de resposta, p_1 o primeiro autovetor de XX^t e t_1 é o chamado score, que é a projeção de X sob o primeiro autovetor. Os t_i formam uma série de vetores ortogonais ($t_i^t t_j = 0$ para $i \neq j$), enquanto os vetores p_i são ortonormais ($p_i^t p_j = 0$ para $i \neq j$ e $p_i^t p_i = 1$ para $i=j$) para qualquer par p_i, t_i . O procedimento continua de maneira que os novos fatores são ortogonais em relação aos anteriores.

A Análise de Componentes Principais também é um meio útil de simplificar a série de dados. Pelo emprego dos fatores pode-se utilizar gráficos com duas ou três dimensões para distinguir grupos de amostras com dados de alta dimensionalidade. Deste modo pode-se avaliar as tendências naturais de agrupamentos da série de dados pelo uso do PCA e gráficos dos scores e "loadings" dos fatores.

Existem muitas maneiras para encontrar-se similaridades ou diferenças nos dados. Um método comum é usar gráficos bidimensionais ou tridimensionais, para discriminar grupos de dados em tais gráficos. A construção de modelos que isolam grupos ou classes dos dados de acordo com propriedades multivariadas é conhecida como classificação.

Uma maneira de expressar similaridade é calcular a distância entre as amostras, considerando a distância ou similaridade equivalentes. A transformação das variáveis medidas para fatores e a seleção da distância métrica define a distância entre as amostras no espaço e fornece uma medida quantitativa da similaridade. Uma medida da distância entre as amostras i e j conhecida como distância de Mahalanobis é calculada pela seguinte equação [108]:

$$D = ((a_i - a_j)^t (\text{cov}(X))^{-1} (a_i - a_j))^{1/2} \quad (21)$$

Onde $\text{cov}(X)$ é a matriz de covariância de X .

6.3.2 - REGRESSÃO NAS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCR)

O método de regressão nas componentes principais é baseado no seguinte modelo bilinear:

$$X = TP^t + E \quad (22)$$

$$y = T^t b + f \quad (23)$$

A matriz P "loading" é encontrada primeiro selecionando os autovetores de $X^t X$, onde X representa os dados espectrais centrados na média. A matriz T de escores ou matriz de fatores é encontrada pela projeção de X sob o espaço transposto por P. Os escores são usados como regressores com o vetor y na equação 21 para estimar o vetor de coeficientes b. Os erros do modelo E e f são as informações de X e y respectivamente que não foram explicadas pelo modelo [2,95].

6.3.3 - MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)

Uma simplificação do modelo PLS construído sob as propriedades do algoritmo NIPALS (nonlinear iterative partial least squares), consiste na regressão entre os escores do bloco X e Y. O modelo PLS pode ser considerado como uma relação externa entre as matrizes X e Y individualmente e, de uma relação interna ligando os dois blocos das variáveis independentes (X) e variáveis dependentes (Y).

Na relação externa, as duas matrizes X e Y podem ser decompostas individualmente na soma de "a" variáveis latentes como segue:

$$X = TP^t + E = \sum tp^t + E \quad (24)$$

$$Y = UQ^t + F = \sum uq^t + F \quad (25)$$

Onde as matrizes T e U , de (m, a) dimensões são as matrizes escores par X e Y , respectivamente; $P^T(a, k)$ e $Q^T(a, n)$ são as matrizes "loadings"; $E(m, k)$ e $F(m, n)$ são as matrizes residuais para X e Y respectivamente.

As duas matrizes são mutuamente relacionadas vias os escores de X e Y de tal modo que a expressão:

$$\hat{u} = bt; \rightarrow b = u^t t / (t^t t) \quad (26)$$

Onde b é o coeficiente de regressão para cada variável latente. Y pode assim ser calculado a partir de \hat{u} .

Se as variáveis latentes forem calculadas para ambos os blocos X e Y separadamente, pode-se obter uma relação entre os escores " t " e " u " não satisfatória. Para obter-se uma melhor relação linear entre " t " e " u " e um melhor modelo para descrever X e Y as variáveis latentes são levemente rotacionadas. O modelo acima não resulta em valores de t ortogonais. A razão é que a ordem dos cálculos que foram usados para o PCA foram substituídas. Portanto, p^t é substituído por w^t para obter-se escores de x ortogonais. Os vetores w são encontrados maximizando a covariância entre a combinação linear X e Y sob o contraste que $ww^t = 1$. Isto é correspondente a encontrar o vetor unitário w_a que maximiza a covariância entre X e Y .

O método PLS é um procedimento de modelagem que estima simultaneamente as variáveis latentes (fatores) tanto em X como em Y . Assim as colunas de Y são usadas para estimar os fatores para X , ao mesmo tempo em que as colunas de X são usadas para estimar os fatores para Y .

O algoritmo NIPALS não calcula todos os componentes de uma vez. Ele calcula t_1 e p_1 da matriz X . então o produto $t_1 p_1^t$ é subtraído da matriz X e a matriz residual é calculada. Esta matriz residual E_1 pode ser usada para calcular t_2 e p_2 [95,112]. Mais detalhes do algoritmo PLS encontra-se no Apêndice 1.

Para os dados onde a relação entre X e Y não são lineares as projeções de X e Y mostram ser polinomialmente relacionadas umas com a outra e a proposta de um modelo não linear pode dar melhores previsões. O modelo PLS pode ser estendido para um modelo com uma relação interna não linear, por exemplo, quadrática:

$$\begin{aligned}
 X &= TP^t + E \\
 Y &= UQ^t + F \\
 u_a &= c_{0a} + c_{1a}t_a + c_{2a}t_a^2 + h_a
 \end{aligned}
 \tag{27}$$

No modelo PLS quadrático “t” e “ü” são relacionados um com outro pelo modelo quadrático. Desde que os vetores t_a sejam ortogonais uns com os outros, a primeira dimensão pode ser obtida de X e Y de maneira análoga ao PLS linear e a próxima série de vetores é estimada dos resíduos da matriz E e F [113]:

$$E = X - tp^t \tag{28}$$

$$F = Y - (c_{0a} + c_{1a}t_a + c_{2a}t_a^2 + h_a) \tag{29}$$

6.4 - VALIDAÇÃO DO MODELO DE CALIBRAÇÃO

6.4.1 - ESCOLHA DO NÚMERO DE VARIÁVEIS LATENTES

Um ponto importante nos métodos de regressão (PLS e PCR) é a seleção do número de fatores a serem incluídos no modelo de calibração. O objetivo é selecionar um número de fatores com informações suficientes que permita modelar o sistema sem superajustamento. Quanto maior o número de variáveis latentes, melhor é o ajuste no modelo de calibração, mas também são incluídos ruídos e, por outro lado, poucas variáveis latentes podem deixar informações importantes sem serem modeladas. Tanto a escolha de um número excessivo como a escolha de um número pequeno de variáveis latentes podem resultar em uma baixa capacidade de previsão para amostras futuras. O método de validação cruzada pode ser um guia útil para seleção de variáveis latentes [95]. Para determinar o número de variáveis latentes no modelo de regressão foi usado o método de validação cruzada deixando uma amostra fora, onde de uma série de amostras (n), n-1 amostras são usadas na calibração e é feita a previsão da concentração da amostra que não foi usada na calibração. Esse processo é repetido até que cada

amostra tenha sido excluída uma vez da calibração. A previsão da concentração de cada amostra é então comparada com a concentração conhecida desta amostra de referência. A soma dos quadrados do erro de previsão (PRESS) é medida do mesmo modo para cada variável latente [114]. A soma dos quadrados do erro de previsão PRESS é definida como:

$$\text{PRESS} = \sum (y_i - y_i')^2 \quad (30)$$

Onde y_i é o valor conhecido e y_i' é o valor calculado.

Ainda que o PRESS seja uma medida razoável para avaliar a habilidade do modelo, ele é baseado num número finito de amostras e, portanto, está sujeito a erros. O número de variáveis latentes com o PRESS mínimo pode levar a um superajustamento. Um critério para selecionar melhor o número ótimo de fatores envolve a comparação dos PRESS com poucos fatores, selecionando o número de fatores em que a adição de outro fator não o diminui significativamente [71].

A inspeção visual dos vetores "loadings" espectrais representa um critério complementar para determinar o número significativo de variáveis latentes. A interpretação é a seguinte: os "loadings" maiores que zero são positivamente correlacionados com a concentração e os "loadings" menores que zero são negativamente correlacionados. A amplitude dos "loadings" mostra a covariância com o vetor de concentração. Variáveis latentes significativas têm picos em comum com os espectros e esses podem ser positivamente ou negativamente correlacionados. Variáveis latentes com alta correlação em área onde os espectros não possuem picos estão modelando ruídos [13].

6.4.2 – PREVISÃO DO MODELO DE CALIBRAÇÃO PARA AMOSTRAS TESTES

Após a calibração do sistema, uma série de amostras é usada para analisar o modelo de calibração. Se o modelo de calibração representa uma estimativa ruim dos dados, a equação de calibração não fornece resultados precisos. Uma maneira de validar o modelo é usar uma série de amostras de referência, de composição

que não estejam contidas no passo da calibração (validação externa). Para obter uma boa estimativa da habilidade de previsão, a série de amostras testes precisa ser representativa para a população de futuras amostras de composição desconhecidas em questão, de outra maneira a estimativa do erro pode ser enganadora. Também, não se pode esperar uma boa previsão pela extrapolação da faixa do modelo de calibração, a menos que a resposta linear seja precisa [95].

Neste trabalho, a habilidade de previsão dos modelos de calibração para o PCR e PLS foi estimada pelo procedimento de validação cruzada, empregando o método que deixa uma amostra de fora da calibração por vez. O erro padrão de previsão (SEP) pode dar uma boa medida do desempenho do modelo de calibração. O cálculo do erro padrão de previsão ou o erro médio de previsão, usado para avaliar a previsão do modelo de calibração, foi:

$$SEP = \left(\frac{\sum (y_i - y_i')^2}{n-1} \right)^{1/2} \quad (31)$$

Onde y_i é o valor conhecido, y_i' valor calculado e n é o número de amostras.

A habilidade de previsão de cada método e cada fator pode ser descrita em termos de erro relativo. Esse erro pode ser usado para comparação dos resultados entre os diferentes modelos testados e determina a precisão que pode ser esperada para amostras de composição desconhecida [1], definida como:

$$ER (\%) = \frac{\sum (|y_i - y_i'|)}{y_i} \times 100 \quad (32)$$

Adicionalmente os valores de repetibilidade e reprodutibilidade também são parâmetros importantes, especialmente quando diferentes métodos de calibração são comparados. Quando o modelo de calibração é sensível a pequenas variações nos dados espectrais (ex: ruídos), provavelmente tenha sido excessivamente estimado. Estes parâmetros também foram considerados para comparar os diferentes modelos [115]. Repetibilidade é a tendência de um sensor dar a mesma resposta quando usado várias vezes no mesmo experimento. Reprodutibilidade é a tendência de um sensor dar a mesma resposta quando usado várias vezes nas mesmas condições experimentais, mas não no mesmo experimento [116,117].

Os índices de repetibilidade usados para cada amostra foram o desvio padrão (s) de n medidas independentes e a diferença entre o valor máximo e o valor mínimo (Max- Min). O desvio padrão é dado por:

$$s = (\sum(y_i' - y_m)^2/n)^{1/2} \quad (33)$$

y_i' = concentrações previstas

y_m = valor médio das concentrações previstas

n = número de medidas independentes para cada amostras

Uma demonstração visual do desempenho da calibração é feita pela observação do gráfico das concentrações conhecidas em função das concentrações calculadas. Uma discrepância entre as correlações obtidas para calibração e para validação sugere que o melhoramento na calibração está sendo obtido com o uso de ruídos nos dados espectrais.

A previsão da concentração também se mostra útil na identificação de anomalias ou erros sistemáticos. Se amostras ficarem longe da curva de calibração então as concentrações obtidas pelo método de referência dessas amostras devem ser conferidas, bem como deve ser verificada alguma anomalia nos espectros.[118].

6.4.3 - ANOMALIAS

Vários fatores podem afetar a análise quantitativa. Por exemplo: erros de operação, variações na resposta instrumental, etc. Há vários tipos de erros que podem ser detectados. Erros em X ou erros em Y nos dados de calibração ou nos dados de previsão de amostras futuras.

Anomalias, em geral, representam dados que são irrelevantes, erros grosseiros ou de algum modo anômalo, comparados com a maioria dos dados. Anomalias sempre exigem uma atenção especial, pois elas podem refletir erros e precisam ser eliminados ou corrigidos. Porém, em alguns casos anomalias podem ter observações valiosas e informativas.

As variáveis usadas no modelo de calibração podem refletir alguma propriedade única (um fenômeno físico ou químico particular, ou um tipo de não linearidade). Quando forem detectadas anomalias no modelo de calibração que não podem ser entendidas, deve-se repetir a análise química ou análise instrumental [95,119].

Métodos para detectar anomalias dependem da natureza dos dados bem como de sua análise. Um instrumento básico para detectar anomalias nos modelos bilineares (PLS e PCR) está baseado na influência e nos resíduos de X e de Y (E e F).

O gráfico da concentração estimada na validação cruzada pela concentração dada pelo método de referência é utilizado na localização de anomalias.

6.4.4- INFLUÊNCIA

Para os métodos PCR e PLS que apresentam escores ortogonais a influência pode ser obtida por:

$$h_i = 1/l + \sum_{a=1}^A t_{ia}^2 / (t_a t_a) \quad (34)$$

Onde t_{ia} é o valor do fator para cada amostra "i" e fator "a", t_a são os vetores escores ao longo de cada fator "a" e, o termo $1/l$ representa a contribuição do intercepto e pode ser excluído. Para cada amostra "i" e variável latente "a" a influência pode ser obtida por:

$$h_{ia} = t_{ia}^2 / (t_a t_a)$$

A influência de uma amostra na calibração também foi investigada para identificar amostras que são relativamente exclusivas, influenciando intensamente em uma única variável latente no modelo. As amostras que são diferentes tendem a ter um "leverage" grande. Uma alta influência tende a possuir informações únicas no modelo e suas informações são críticas para previsões futuras. A seguinte regra adotada, considerando que uma amostra tem uma

quantidade não usual de influência quando seu valor exceder $3a/n$, onde a é número de variáveis latentes no modelo e n é o número de amostras na calibração [95, 111, 120].

Formalmente o termo h_i é definido como a distância Mahalanobis que corresponde a distância da amostra "i" ao centro da calibração (amostra média). Uma baixa influência indica que esta amostra tem pouca importância na estimativa e uma influência próxima de 1 mostra que a amostra está longe da média e que deve ser usado um grau de liberdade a mais para estimar aquela amostra [95, 121].

A interpretação de tal observação (alta influência) pode ser uma amostra com concentrações extremas ou valor extremo de um interferente também modulado pelas dimensões do modelo bilinear.

Se uma amostra na série de calibração contém erros ou alguma anomalia em seus dados (X ou em Y) tal amostra pode diminuir a habilidade de previsão dos resultados do modelo de calibração. Por outro lado se a alta influência é causada pelo fato da amostra ser particularmente informativa, esta não deve ser eliminada [95].

6.4.5 - RESÍDUOS STUDENTIZADOS

O resíduo Studentizado é uma estimativa do resíduo para uma amostra que não foi usada no modelo de calibração com um ajuste para obter uma distribuição normal. Amostras com valores de referência errôneos tendem a ter um resíduo Studentizado alto, maior que 3 [111].

Uma técnica comum para obter os resíduos Studentizados é dividir os resíduos de Y "i" por uma estimativa do desvio padrão dos resíduos da regressão. A estimativa do desvio padrão de um resíduo particular f_i é $s(1-h_i)^{1/2}$. Podemos olhar os resíduos que foram normalizados de acordo com seu erro padrão individual como:

$$f_i(s) = f_i/s(1-h_i)^{1/2} \quad (35)$$

Onde s é o desvio padrão

Os resíduos podem, para simplicidade, serem comparados à distribuição normal (média zero e variância 1) escalada para revelar anomalias. Esta aproximação é melhor para distribuição normal dos erros "f".

Para dar mais ênfase nas observações com alta influência eleva-se $(1-h_i)^{1/2}$ ao quadrado. São chamados de resíduos corrigidos de influência, dados como [95,122]:

$$f_i(s) = f_i / s(1-h_i) \quad (36)$$

7 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 - BLENDA DE HIPS/PPO

7.1.1 - REFLECTÂNCIA ESPECULAR

Alguns espectros de reflectância especular das Blendas de HIPS/PPO são mostrados na figura 13. Pode-se observar em 13A uma variação significativa da linha de base entre os espectros. Para remover essas diferenças foi aplicado a primeira derivada utilizando o algoritmo de Savitzky –Golay do software Omnic [101].

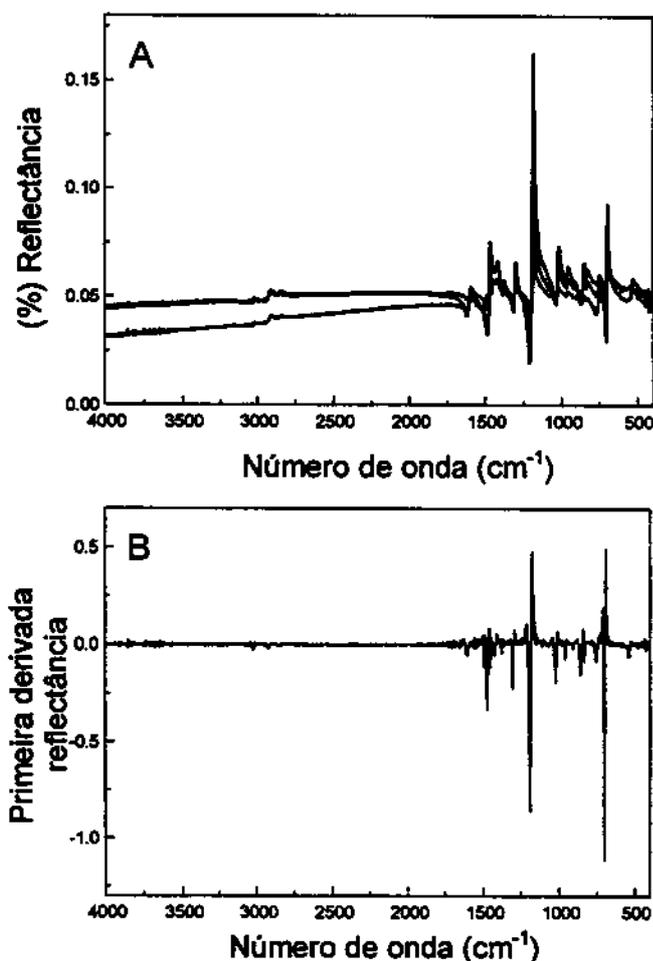


Figura 13: Espectros no infravermelho (A) Reflectância especular (B) Primeira derivada dos espectros de reflectância especular; das blendas com 20% de HIPS e 80% de PPO, 50% de HIPS e 50% de PPO e 80% de HIPS e 20% de PPO.

Uma preocupação em qualquer medida quantitativa no infravermelho é a padronização das variações na intensidade do espectro, pois existem inúmeras possibilidades de fontes de erros e vários métodos podem ser empregados para normalização do espectro antes da análise.

As blendas de HIPS/PPO contém aditivos que aumentam em até 30% o volume do produto comercializado por isso as heterogeneidades para estas amostras são maiores que para as amostras utilizadas como padrões e neste caso foi imprescindível a introdução de um fator de normalização (vide equação 11) para corrigir as heterogeneidades da superfície da amostra.

O método utilizado para padronização das intensidades dos espectros de reflectância especular e reflectância total atenuada(micro-ATR), foi a normalização usando o espectro da primeira derivada. Esta normalização dos dados melhora a habilidade de previsão do método, diminuindo os erros de previsão e o desvio padrão para amostra contendo aditivos.

Os espectros foram normalizados de acordo com a equação 11. Os efeitos da normalização podem ser observados nas figuras 14A e 14B para as amostras padrões e nas figuras 15 A e 15B para as amostras comercializadas(com aditivos). Observa-se que a variação na escala das ordenadas (exemplo a variação na intensidade em 1200 cm^{-1}) para várias medidas independentes na mesma amostra é reduzida após normalização dos espectros.

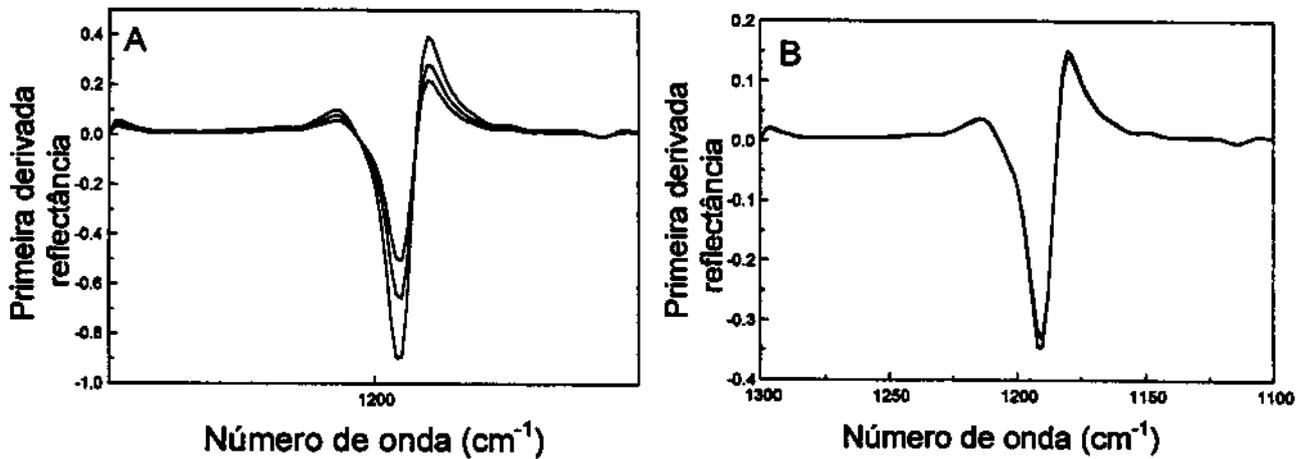


Figura 14: Primeira derivada dos espectros de reflectância especular de três medidas independentes para blendas de amostras padrões contendo 50% de HIPS e 50% PPO (A) Espectros da primeira derivada antes da normalização (B) Espectros da primeira derivada após normalização empregando a equação 11.

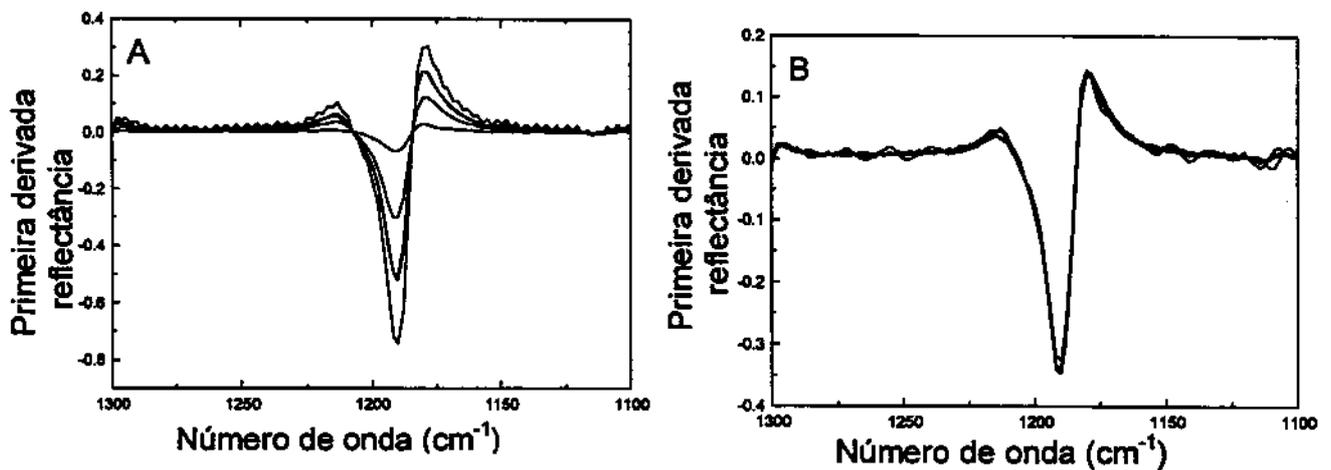


Figura 15: Espectros de quatro medidas independentes para blendas comercializadas contendo 50% de HIPS e 50% PPO e uma medida de uma amostra padrão com 50% de HIPS e PPO (A) Espectros da primeira derivada antes da normalização (B) Espectros da primeira derivada após normalização empregando a equação 11.

O modelo de calibração, para determinação da composição das blendas de HIPS/PPO, com mínimo SEP foi selecionado usando a faixa espectral de 1500 a 500 cm^{-1} para as medidas de reflectância especular ou externa. A região de 1500-1640 cm^{-1} contendo ruído devido ao vapor de água e as regiões do espectro sem informações foram removidas da calibração.

O modelo inicial foi construído com todas as amostras padrões em 4 replicatas. Para a amostra 50/50 (HIPS/PPO) duas replicatas foram consideradas como anômalas devido à alta influência e também alto resíduo studentizado, sendo, então, excluídas do modelo de calibração.

No modelo de calibração para a determinação de HIPS e PPO utilizando os dados de reflectância especular observa-se no gráfico dos escores de Y "u" em função dos escores de X "t" uma leve curvatura para a primeira variável latente (figura 16), então o modelo PLS com uma relação interna quadrática foi comparado com o modelo linear.

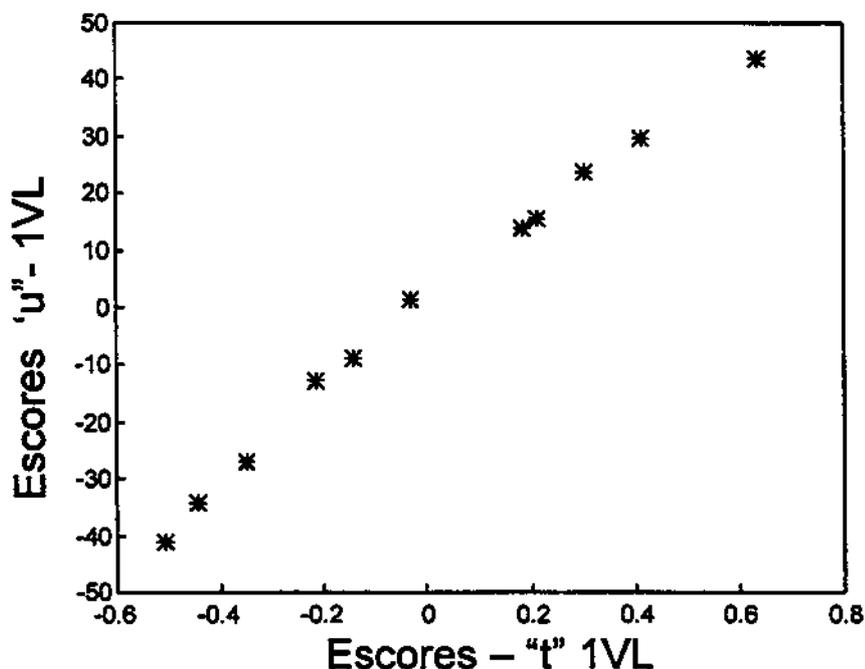


Figura 16: Gráfico dos escores "t" versus escores "u" para a primeira variável latente.

O método de validação cruzada, excluindo uma amostra por vez, foi usado para determinar o número de variáveis latentes nos dois modelos de calibração (linear e quadrático) e o mínimo SEP foi obtido com 4 variáveis latentes nos cálculos. Os erros padrões de previsão em função do número de variáveis latentes são ilustrados na figura 17 para o modelo linear e quadrático.

A inclusão da quarta variável latente nos modelos não diminui significativamente o SEP em relação ao obtido com 3 variáveis latentes para o modelo linear e com duas variáveis latentes para o modelo polinomial. A grande explicação da variância: 99,58 % para variável X e 99,82% para a variável Y, com dois fatores sugere que a inclusão do terceiro fator pode superestimar o modelo. No modelo quadrático a primeira variável latente descreve 93,37% da variância em X e 99,83 % em Y.

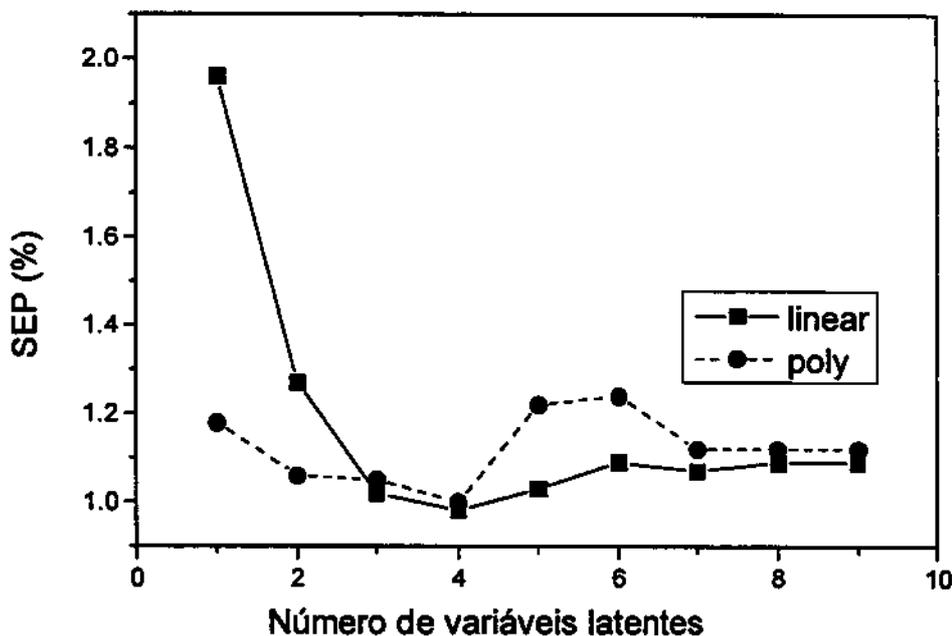


Figura 17: Comparação do erro padrão de calibração e previsão obtidas por validação cruzada, para os modelos linear e não linear, usando cálculos da primeira derivada e alisamento e os dados centrados na média para medidas de reflectância especular (■ LINEAR) modelo linear (● POLY) modelo polinomial quadrático.

No método de validação cruzada que deixa uma amostra de fora, a previsão das amostras com concentração dos extremos (20/80 e 80/20 % de HIPS e PPO) é feita através de um modelo no qual essas amostras extrapolam a curva de calibração e neste caso estão contribuindo com maior parte do erro de previsão. O erro de previsão calculado excluindo os valores da previsão obtido para estas duas amostras com duas variáveis latentes no modelo linear e uma variável latente no modelo polinomial foi 0.96 e 0.99 é menor que o SEP obtido com três e duas variáveis latentes para o modelo linear e polinomial foi 1.04 e 1.05 respectivamente.

Para confirmar a escolha do número de variáveis latentes, também foram examinados os "loadings". A figura 18 mostra os "loadings" (p e w) do modelo linear para a primeira, segunda, terceira e quarta variável latente. As duas primeiras variáveis são significativas, elas contêm picos em região onde os espectros contêm informações e não contêm ruídos. A terceira e quarta variável latente estão modelando ruídos, mas também contêm informações para PPO na região de 1200 cm^{-1} , mas não na região 700 cm^{-1} para HIPS. Embora essas variáveis latentes conttenham informações, a sua inclusão introduz ruídos no modelo e a escolha de duas variáveis latentes parece ser mais indicada para o modelo linear.

A figura 19 mostra os "loadings" espectrais para o modelo quadrático. A segunda variável latente está modelando ruídos, mas contêm informações na região de 1200 cm^{-1} , porém escolha de uma variável latente parece ser mais indicada para o modelo polinomial.

Uma maneira de averiguar se o modelo PLS Linear estima corretamente os dados é verificar se os valores dos coeficientes p e w são similares [123]. Na Figura 18 pode-se observar que os vetores "loadings" w e p são similares mostrando que o modelo linear pode estimar bem os dados com a introdução de duas variáveis latentes para modelar não linearidades.

No modelo quadrático, Figura 19, os "loadings" p e w para o primeiro fator são similares, mas para o segundo fator são diferentes mostrando que a função quadrática não é uma boa estimativa para relação entre "t" e "u" para este fator e também o segundo fator está modelando ruídos.

Uma boa correlação entre os valores de previsão calculados por validação cruzada e os valores reais pode ser observada para as medidas de reflectância especular para o modelo linear com duas variáveis latentes e para o modelo polinomial com uma variável latente nos cálculos (Figura 20 e 21). Os coeficientes de correlação foram 0,9981 para o modelo linear e 0,9984 para o modelo polinomial para HIPS e PPO respectivamente. Os dois modelos são equivalentes na previsão, sendo necessário incluir um fator a mais no PLS para considerar a não linearidade.

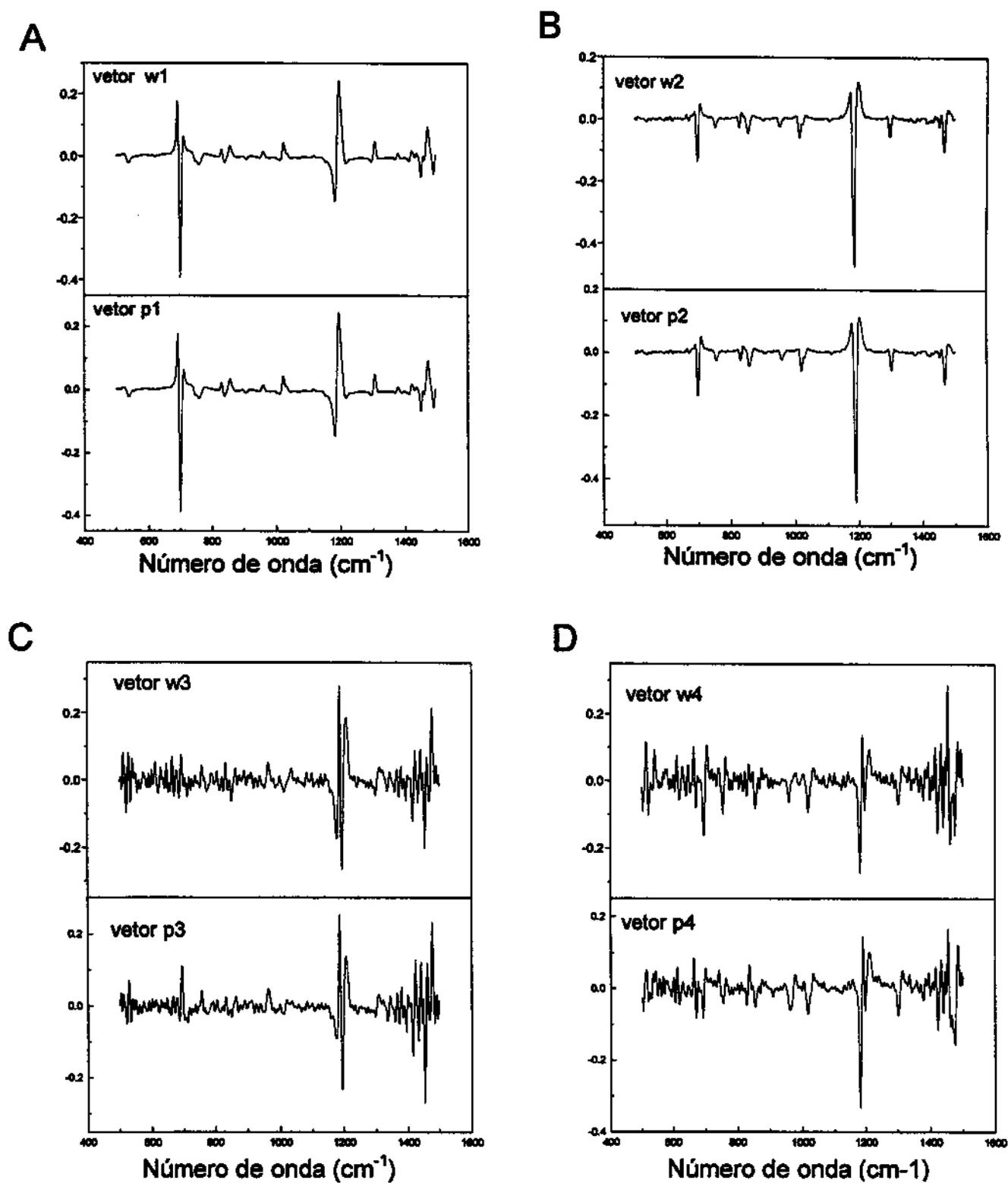


Figura 18: Gráficos dos "loadings" espectrais (w e p) para (A) Primeira, (B) Segunda, (C) Terceira e (D) Quarta variável latente para o modelo PLS Linear.

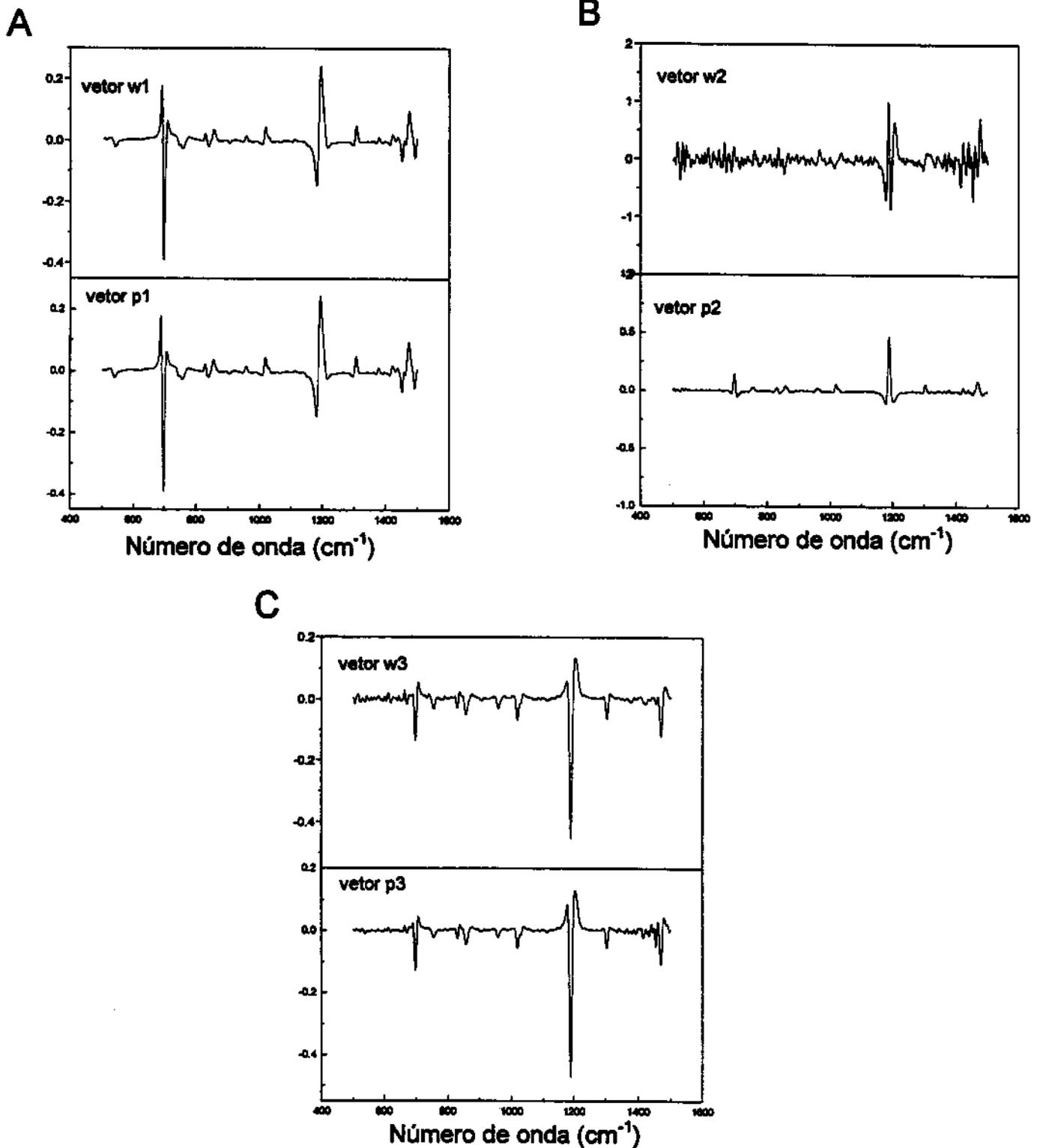


Figura 19: Gráficos dos "loadings" espectrais (w e p) para (A) Primeira, (B) Segunda, (C) Terceira variável latente para o modelo PLS polinomial.

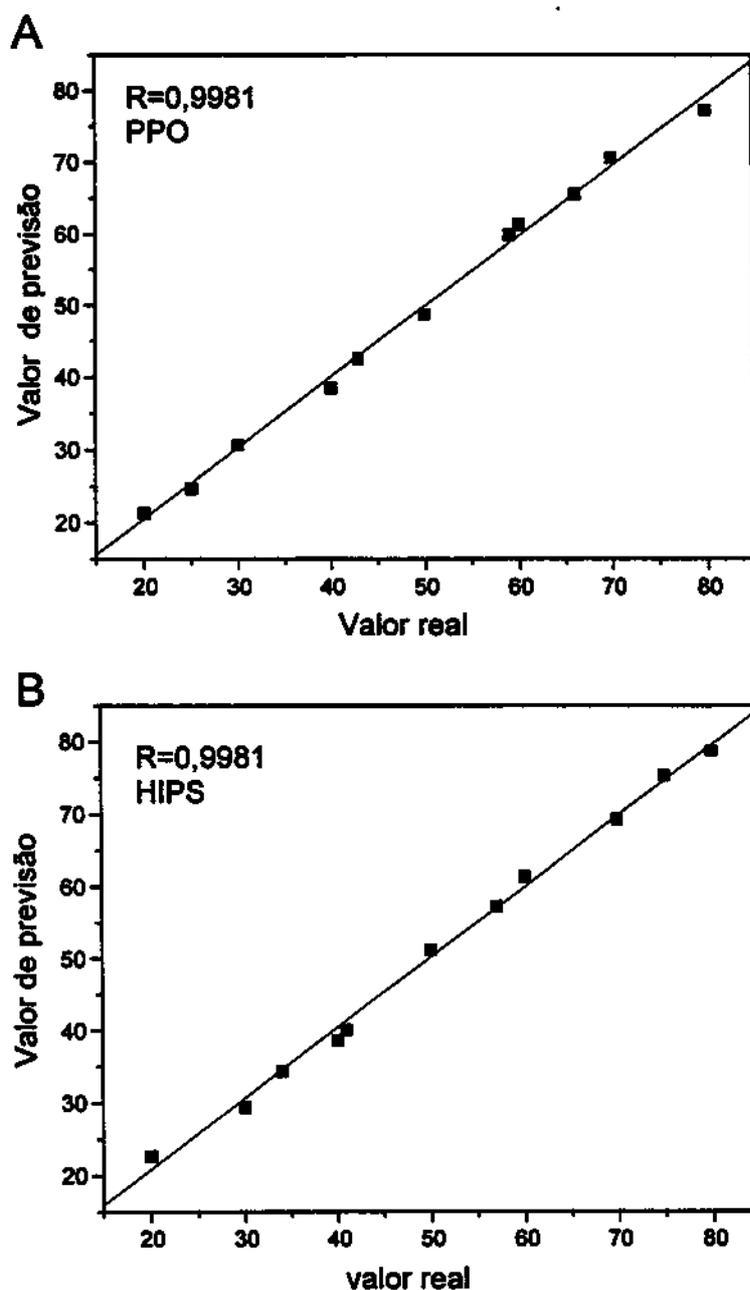


Figura 20: Comparação da quantidade real com os valores de previsão obtidos por validação cruzada para o modelo linear, (A) PPO coeficiente de correlação=0,9981 (B) HIPS coeficiente de correlação=0,9981. Medidas de reflectância especular em placas das blendas HIPS/PPO com duas variáveis latentes nos cálculos (SEP=0,96).

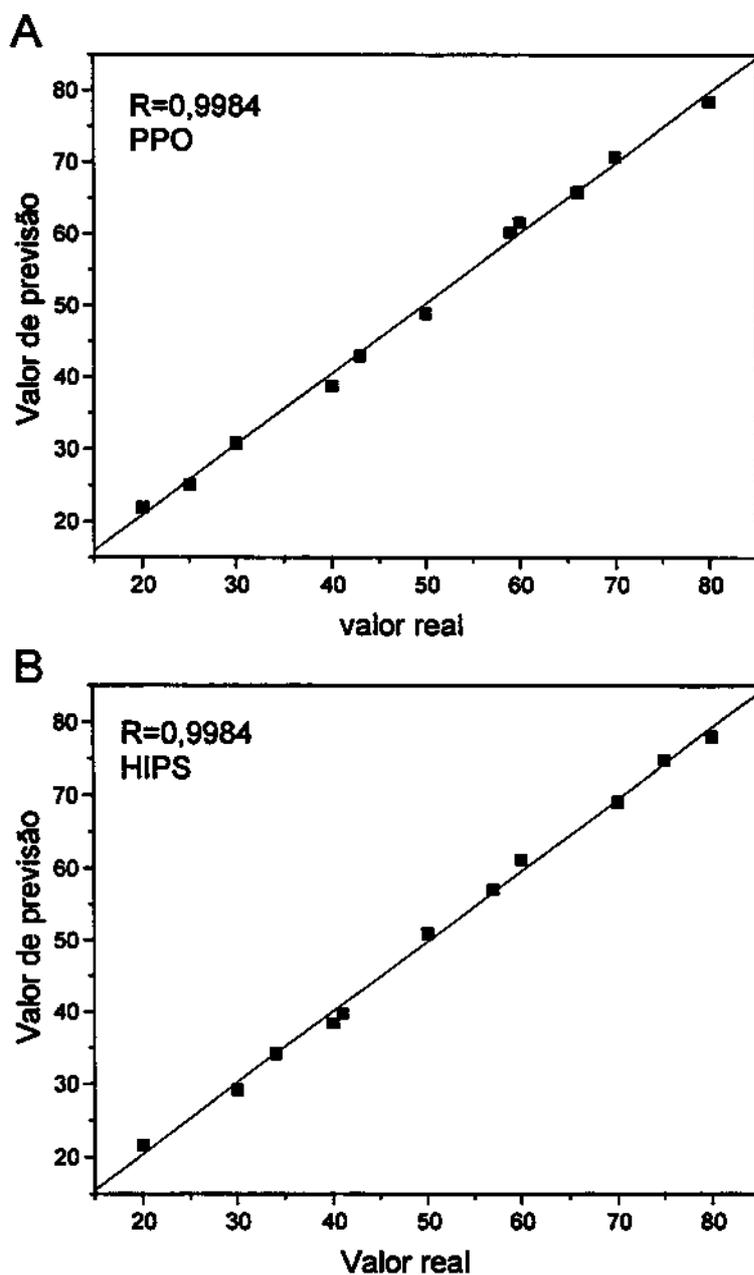


Figura 21: Comparação da quantidade real com os valores de previsão obtidos por validação cruzada para o modelo quadrático, (A) PPO coeficiente de correlação = 0,9984 (B) HIPS coeficiente de correlação=0,9984. Medidas de reflectância especular em placas das blendas HIPS/PPO com uma variável latente nos cálculos.

O desempenho de diferentes modelos foi avaliado comparando o erro padrão de previsão. A capacidade de previsão dos diferentes modelos para amostras reais foram comparadas e os resultados das análises são apresentados no Tabela 2. Comparando o modelo linear e não linear observa-se que os modelos são muito similares usando validação cruzada. Também, observou-se um desempenho similar para amostras reais (com aditivos).

Para verificar a repetibilidade das medidas, a concentração relativa dos componentes da blenda foi calculada usando dois espectros da mesma amostra obtidos por medidas independentes em diferentes localizações da amostra para 26 medidas. O índice de repetibilidade usado foi o desvio padrão dos valores da previsão da concentração. O desvio padrão é menor que o erro de previsão da calibração, para a previsão da concentração de HIPS na blenda, mostrando uma boa repetibilidade. A variância média (média da variância para as 26 medidas) foi de 0,13 para o modelo linear com duas variáveis latentes e 0,12 para o modelo quadrático com uma variável latente.

A reprodutibilidade expressa como o desvio padrão entre os valores de previsão para uma amostra padrão com 30% de HIPS e 70% de PPO analisadas em cinco dias consecutivos foi 0,094 para HIPS e 0,16 para PPO e para padrões analisado no período de um ano foi 1,12% para HIPS e 2,16% para PPO. Valores similares são obtidos para repetibilidade e reprodutibilidade para análises realizadas no período de cinco dias mostrando que as amostras são estáveis neste período de tempo, mas as amostras não são estáveis por um período muito longo(seis meses) (ver Tabela 3).

Tabela 2: Comparação para previsão da composição por validação cruzada e desvio padrão das amostras de blendas comercializadas (reais) de HIPS/PPO para os modelo PLS linear e quadrático. Medidas de reflectância especular, dados centrados na média, filtro digital, com cálculos da primeira derivada e normalização.

AMOS- TRA (*)	HIPS/PPO (%)	MÉDIAS				MÉDIAS				
		PREVISÕES PLS-LINEAR		s	S ²	PREVISÕES PLS-POLY		s	s ²	
3905 (4)	34 / 66	35,76	64,24	1,31	1,72	35,44	64,56	1,33	1,77	
4355 (4)	34 / 66	36,08	63,92	1,00	1,00	35,78	64,22	1,15	1,32	
4401 (6)	41 / 59	40,99	59,01	0,66	0,44	40,44	59,56	0,61	0,37	
4411 (4)	41 / 59	40,72	59,28	0,66	0,44	40,23	59,77	0,59	0,35	
4425 (6)	50 / 50	51,58	48,42	0,42	0,18	51,31 – 48,69		0,52	0,27	
4353 (4)	50 / 50	51,10	48,90	1,18	1,39	51,18	48,82	1,23	1,51	
4289 (6)	50 / 50	51,59	48,41	0,64	0,41	51,47	48,53	0,68	0,46	
3976 (5)	50 / 50	52,64	47,36	0,61	0,37	52,45	47,55	0,73	0,53	
4168 (6)	57 / 43	55,69	44,31	0,70	0,49	55,52	44,48	0,49	0,24	
4183 (4)	57 / 43	55,11	44,89	1,01	1,02	54,77	45,24	1,11	1,23	
4360 (4)	64 / 36	68,21	31,79	0,22	0,05	67,65	32,35	0,11	0,01	
4390 (6)	64 / 36	67,25	32,75	0,44	0,19	66,72	33,28	0,29	0,08	
3935 (6)	80 / 20	79,14	20,86	0,30	0,09	78,78	21,22	0,30	0,09	
4133 (6)	80 / 20	79,95	22,05	0,40	0,16	77,74	22,26	0,25	0,06	
MÉDIA					0,57				0,59	

s = Desvio padrão

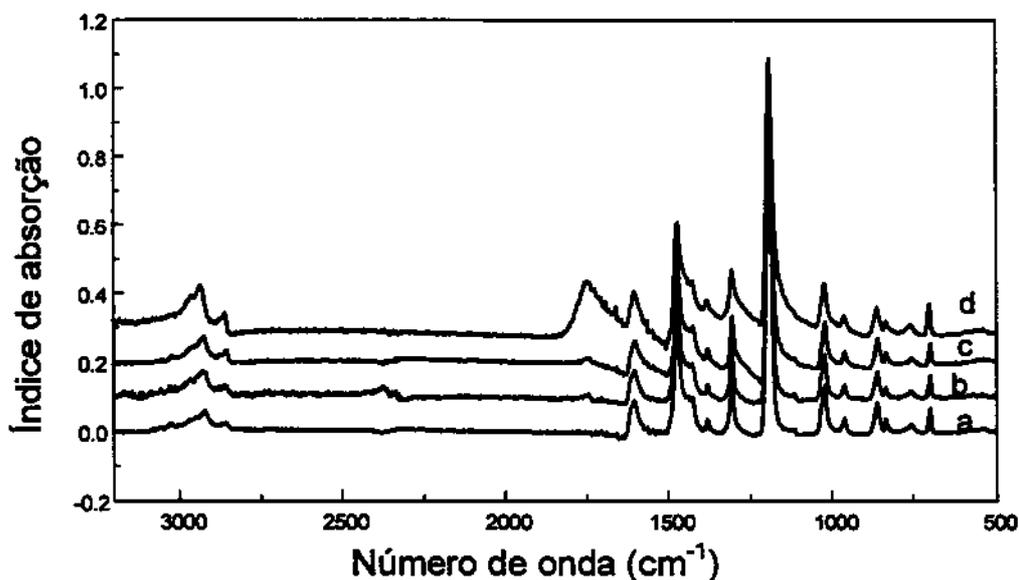
(*) = Número de replicatas para cada amostra

Tabela 3 – Valores de previsão para seis amostras com 20 –80 %, 30-70%, 50-50 %, 59-41 % , 70-30% e 80-20% de HIPS-PPO, média de duas determinações, para o modelo PLS linear com duas variáveis latentes nos cálculos.

AMOSTRA	MEDIDA	MEDIDA	MEDIDA
HIPS/PPO (%)	JUNHO - 1995	JANEIRO - 1996	AGOSTO -1996
20/80	20,56 - 79,44	21,82 - 78,18	21,93 - 78,07
25/75	24,67 - 75,33	26,34 - 73,66	27,61 - 72,39
30/70	31,23 - 68,77	32,59 - 67,41	32,88 - 67,12
50/50	50,76 - 49,24	55,44 - 44,56	-
59/41	59,70 - 40,30	62,58 - 37,42	-
70/30	69,84 - 30,16	71,96 - 28,04	-
80/20	79,38 - 20,62	79,55 - 20,45	-

Além da instabilidade da amostra outras variações foram observadas. A vibração C-O-C mostra uma pequena variação na intensidade depois de algum tempo, mas não foi observada alteração na posição e forma do pico. A gradual mudança na intensidade espectral sugere uma degradação na superfície da blenda. Comparação dos espectros revelam também o aparecimento de um novo pico em 1740 cm^{-1} , devido à formação de grupos carboxílicos, (Figura 22). Os valores de previsão para a medida em algumas amostras depois de seis meses de preparação são muito diferentes das obtidas inicialmente, embora a variação na intensidade observada no pico em 1200 cm^{-1} seja pequena.

A



B

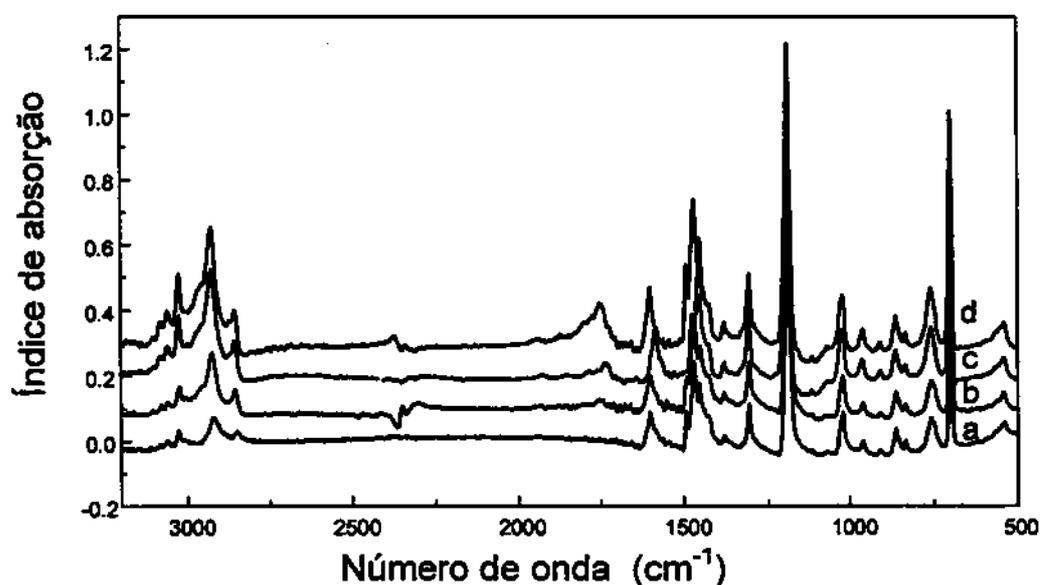


Figure 22: Espectros do índice de absorção estimados pela transformação de Kramers-Kronig (KK) a partir das medidas de reflectância especular, para as blendas de: (A) 25/75 e (B) 70/30 % HIPS/PPO para medidas: (a) inicial (b) depois de um ano (c) após exposição ao sol por um dia, (d) após exposição ao sol por 15 dias.

A banda em 1186 cm^{-1} do PPO, característica da vibração do C-O-C assimétrico, foi particularmente susceptível a mudança na composição da blenda. A Figura 23 mostra a variação da banda em 1186 cm^{-1} em função da composição da blenda para a primeira derivada dos espectros das medidas de reflectância especular e de medidas de filmes das blendas feitas por transmitância. Esse efeito não foi observado nos espectros obtidos pela técnica de micro-ATR (Figura 23c).

Wellinghoff e colaboradores[55] sugerem que a mudança conformacional na cadeia do PPO pode ser responsável pela variação dessa banda. Esta hipótese foi testada para amostras cristalinas de PPO obtida pela inclusão de solventes, o aumento da cristalinidade resulta numa intensificação de um ombro em 1200 cm^{-1} com diminuição da banda em 1186 cm^{-1} . A banda em 1186 cm^{-1} é atribuída ao estado amorfo do PPO. O aumento no número da conformação em hélice no qual o PPO cristaliza pode ser responsável pela mudança na forma da banda.

Outra hipótese dada para a variação dessa banda é dada pela mudança do índice de refração. O índice de refração sofre uma mudança na região de absorção intensa do material puro. A variação no índice de refração tende a perturbar a forma da banda que é característica para uma molécula isolada. Uma intensificação na banda com inclinação assimétrica para baixa frequência é uma consequência da concentração de espécies absorventes. O efeito é inexistente em soluções diluídas onde somente o índice de refração característico do solvente é importante.

A forma da banda pode sofrer variações dependendo da técnica utilizada, os efeitos óticos que podem distorcer os espectros são discutidos por Yamamoto e Ishida [124]. Na técnica de micro-ATR a variação da banda em 1186 cm^{-1} com a composição observada é mínima, enquanto que nas técnicas de reflectância especular e transmitância, os espectros são afetados pela variação da frequência e pela intensidade do pico que é diminuída. Essa variação pode ser atribuída a efeitos óticos e dependem das condições das medidas.

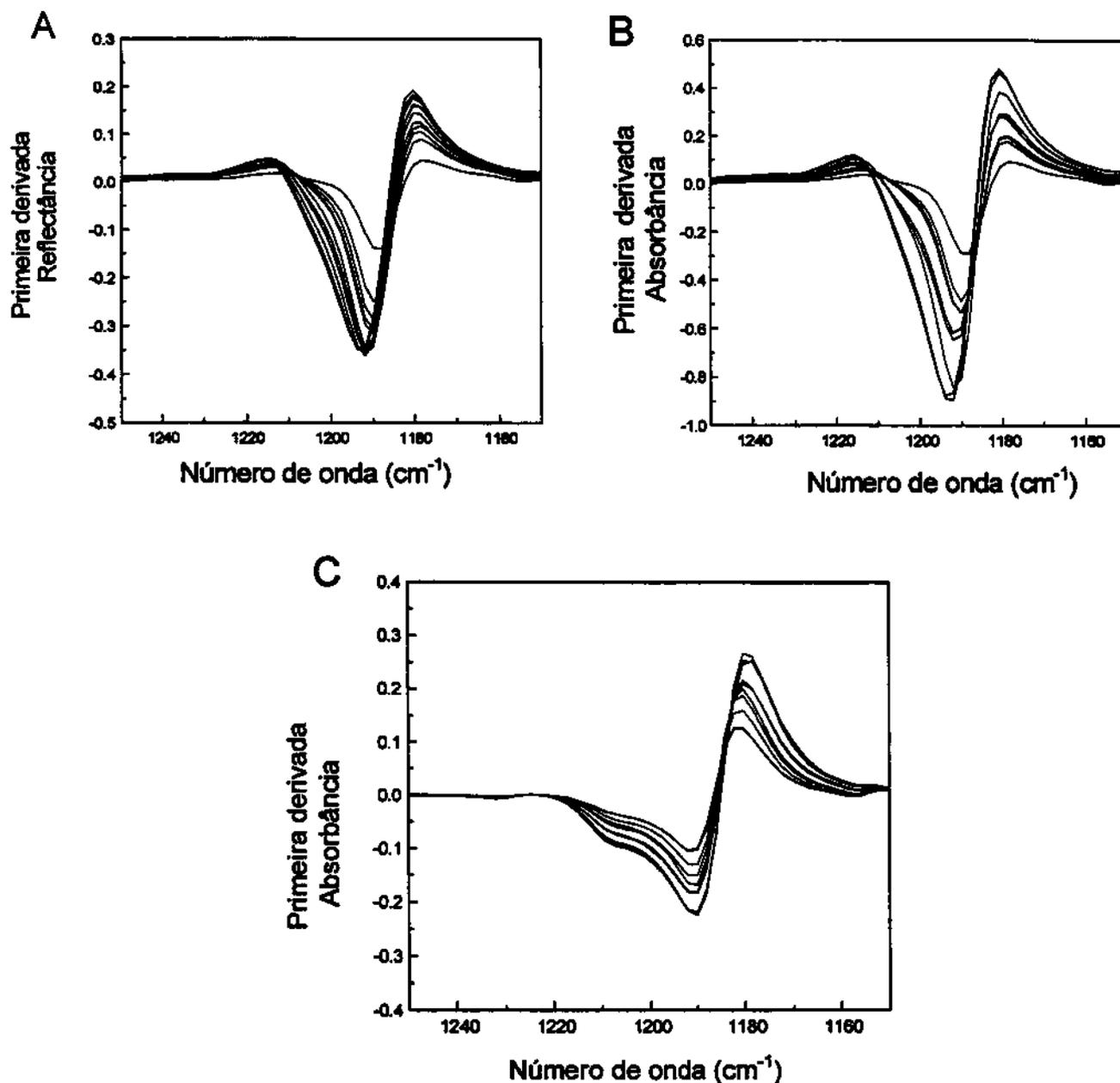


Figura 23: Efeito da composição da blenda na forma da banda do estiramento éter do PPO para os espectros da primeira derivada. (A) técnica de reflectância especular (B) técnica transmitância (C) técnica de ATR.

7.1.2- MICROESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (MICRO-ATR)

Os espectros de reflectância total atenuada dos padrões ("pellets") das blendas de HIPS/PPO são mostrados na Figura 24 A . Para remover as diferenças nas linhas de base entre os espectros foram aplicados cálculos da primeira derivada utilizando o algoritmo Savitzky-Galay do software Omnic (Figura 24B) .

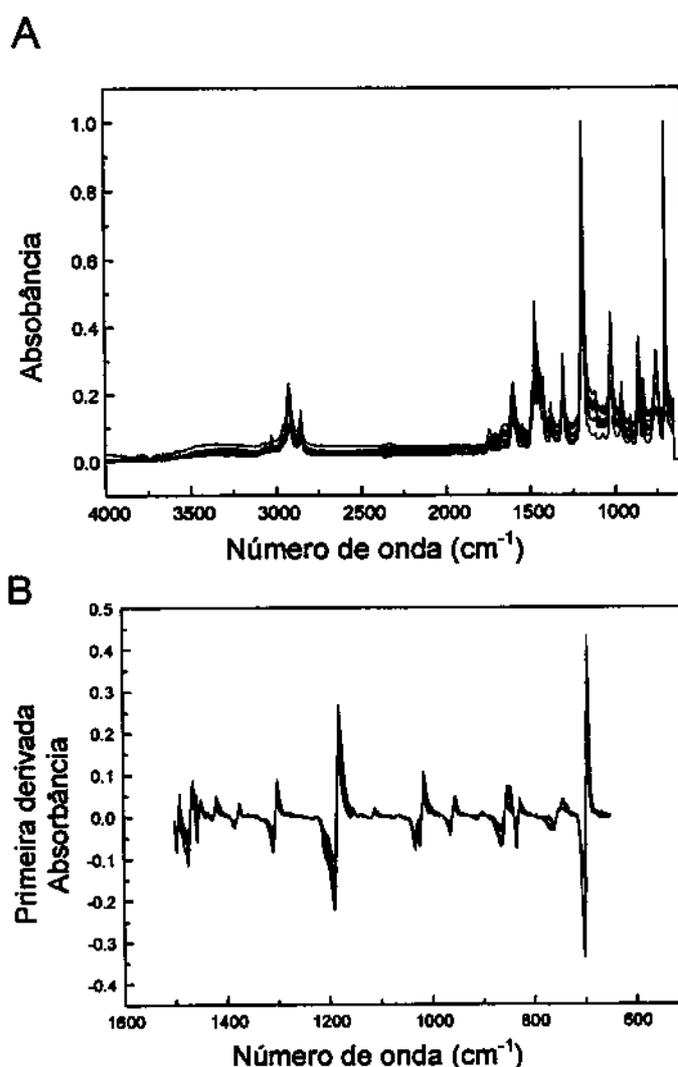


Figura 24: Espectros no infravermelho (A) reflectância total atenuada (B) primeira derivada dos espectros de reflectância total atenuada das amostras utilizadas como padrões .

Um ponto crucial no experimento de micro-ATR consiste na natureza do contato que é estabelecido entre o cristal e a amostra, influenciando na intensidade das bandas. Para minimizar essas diferenças os espectros foram normalizados conforme equação 11. A zona de contato do cristal com amostra pode ser monitorada e, as imagens óticas capturadas de um microscópio de reflectância InspecIR com o campo de visão de $800 \times 600 \mu\text{m}$ são mostradas nas figuras 25 e 26. A área de interesse da amostra colocada em contato com o cristal é aproximadamente $200\mu\text{m}$.



Figura 25: Imagem de um padrão de HIPS/PPO com 30% de HIPS e 70% de PPO.



Figura 26: Imagem de uma blenda de Noryl com fibra de vidro

Para determinar o número de variáveis latentes para ser usado no modelo de calibração foi empregado o método validação cruzada. O SEP mínimo foi obtido com 3 variáveis latentes(Figura 28). Como pode ser observado na figura 27 os três primeiros "loadings" espectrais são significativos, o quarto "loading" esta modelando ruídos.

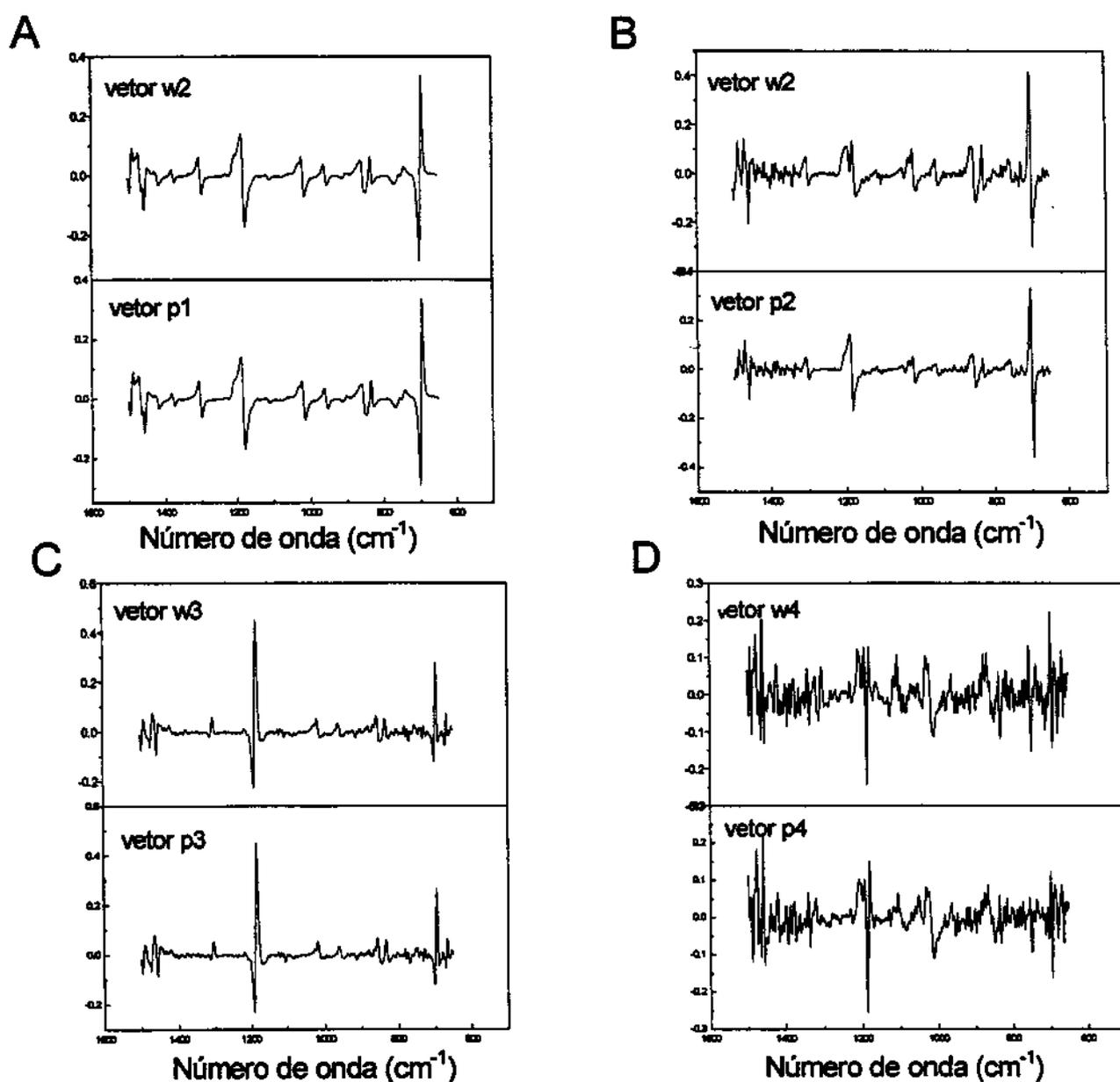


Figura 27: Gráficos dos "loadings" espectrais (w e p) para (A) Primeira , (B) Segunda, (C) terceira e (D) Quarta variável latente para o modelo PLS Linear.

Os resultados do modelo PLS, para medidas de micro-ATR em amostras de "pellets", com três variáveis latentes, usando espectros da primeira derivada e normalização, foram obtidos com um erro médio de calibração (SEC) de 0,87 e um erro médio de previsão (SEP) de 1,49 correspondendo a um erro relativo médio de 3,03%. Na aplicação do método para amostras contendo aditivos a heterogeneidade das amostras contribuem significativamente para o erro nas medidas, uma vez que área da amostra medida é muito pequena, diminuindo a precisão (Tabela 4). Comparando o modelo linear e não linear observa-se que o erro de previsão usando validação cruzada é menor para o modelo linear (Figura 28).

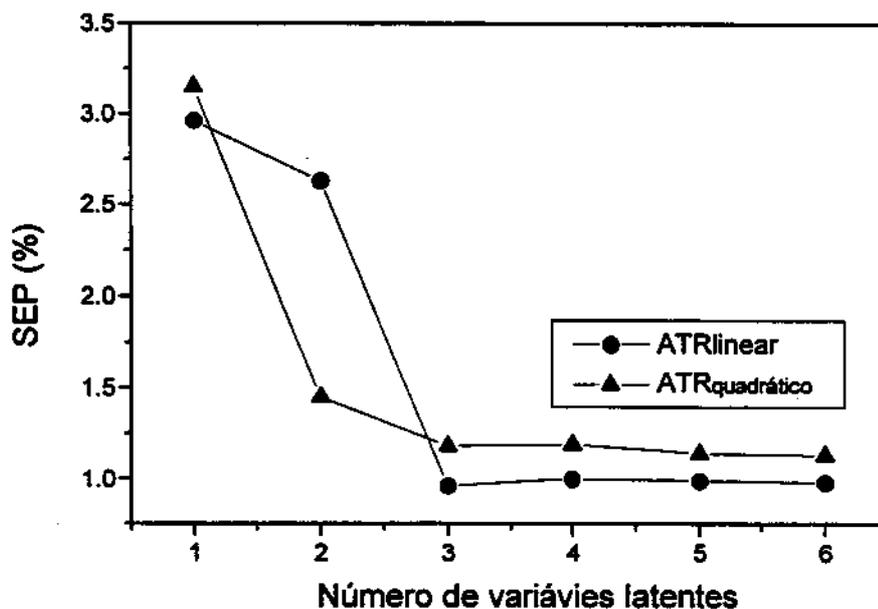


Figura 28: Comparação do erro padrão de calibração e previsão obtidas por validação cruzada para medidas de reflectância total atenuada: (●ATR linear) modelo linear e (▲ATR quadrático) modelo não linear, usando cálculos da primeira derivada, alisamento e os dados centrados na média.

Uma boa correlação entre os valores de previsão calculados por validação cruzada e os valores reais pode ser observado para as medidas de reflectância total atenuada com três variáveis latentes nos cálculos. O coeficiente de correlação foi 0,9980 para HIPS e 0,9980 PPO (Figura 29).

A repetibilidade para as previsões das medidas da concentração relativa de HIPS e PPO em blendas de Noryl usando a técnica de ATR para as amostras em forma de "pellets", expressa como o desvio padrão de três replicatas para a mesma amostra contendo vários aditivos em diferentes proporções é apresentado na Tabela 4, sendo que o desvio padrão é maior entre amostras com baixa razão sinal/ruído. As variações entre as replicatas são maior em amostras reais, devido às heterogeneidades, considerando que uma pequena área da amostra é medida.

Tabela 4: Previsão da composição e desvio padrão(DP) das amostras (reais) de blendas comercializadas de HIPS/PPO empregando o modelo PLS linear. Medidas de reflectância total atenuada (micro-ATR). Dados centrados na média, alisamento, primeira derivada e normalização com três variáveis latentes nos cálculos.

AMOSTRA (*)	HIPS / PPO (%)	MEDIAS DAS PREVISÕES	s	s ²
3905 (03)	34 / 66	30,62 / 69,38	0,66	0,44
3976 (06)	50 / 50	41,40 / 58,60	1,59	2,53
4353 (03)	50 / 50	40,40 / 59,60	2,10	4,41
4401 (06)	41 / 59	37,54 / 62,45	1,60	2,56
4133 (03)	80 / 20	71,18 / 28,82	3,40	11,56
4390 (03)	64 / 34	63,61 / 36,39	2,23	4,47
4082 (04)	16 / 84	22,02 / 77,99	2,96	8,76

s = Desvio Padrão

(*) = Número de replicatas para cada amostra

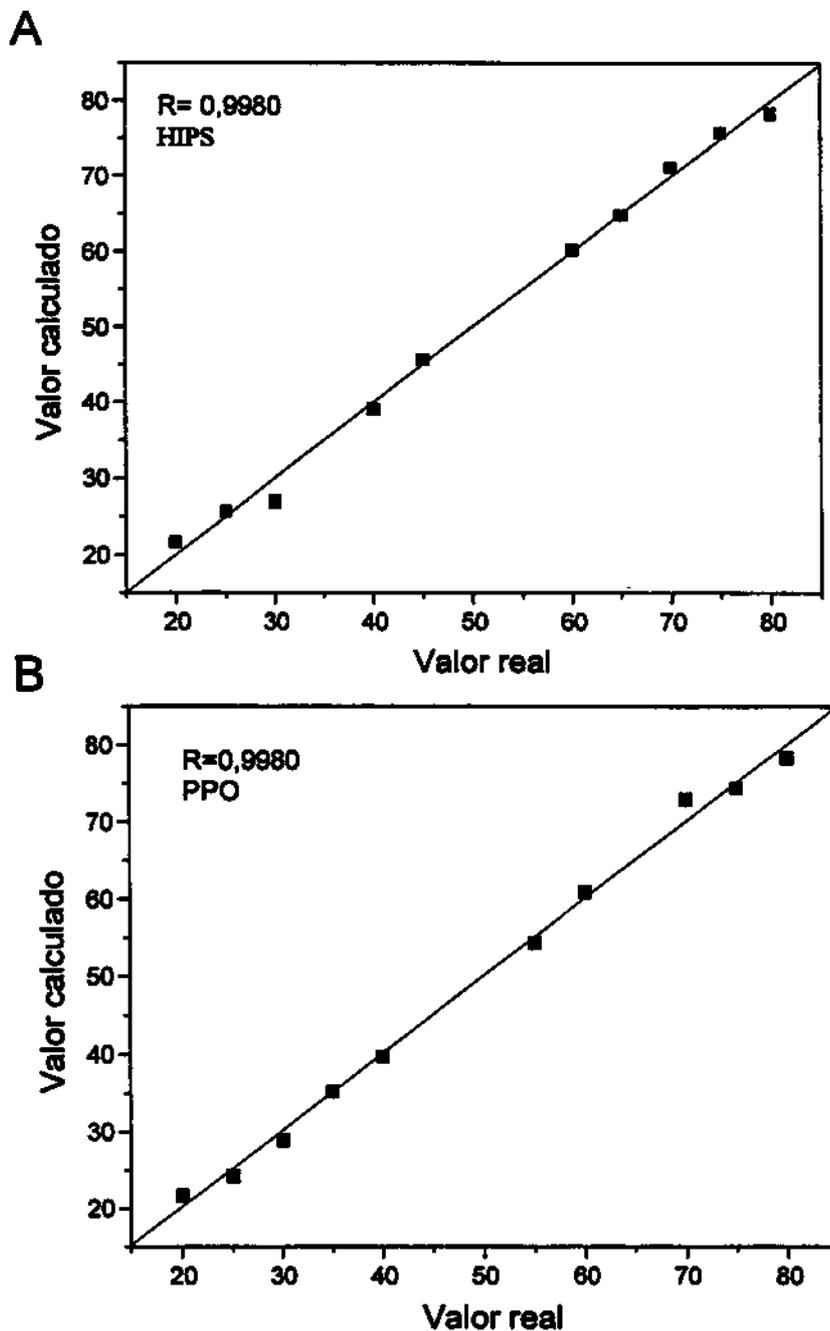


Figura 29: Comparação da quantidade real com os valores de previsão obtidos por validação cruzada, (A) HIPS coeficiente de correlação=0,9979 (B)PPO coeficiente de correlação=0,9980 Medidas de micro-ATR em "pellets" das blendas de HIPS/PPO.

7.2 - BLENDA DE PC/PBT/MI

Os espectros de reflectância total atenuada (ATR) dos 20 padrões das blendas de PC/PBT/MI são mostrados nas Figuras 30 (serão denominados neste trabalho como espectros de absorbância). Para corrigir as variações na linha de base entre os espectros foi aplicado cálculos de derivada utilizando o algoritmo de Savitzky – Golay do software Omnic.

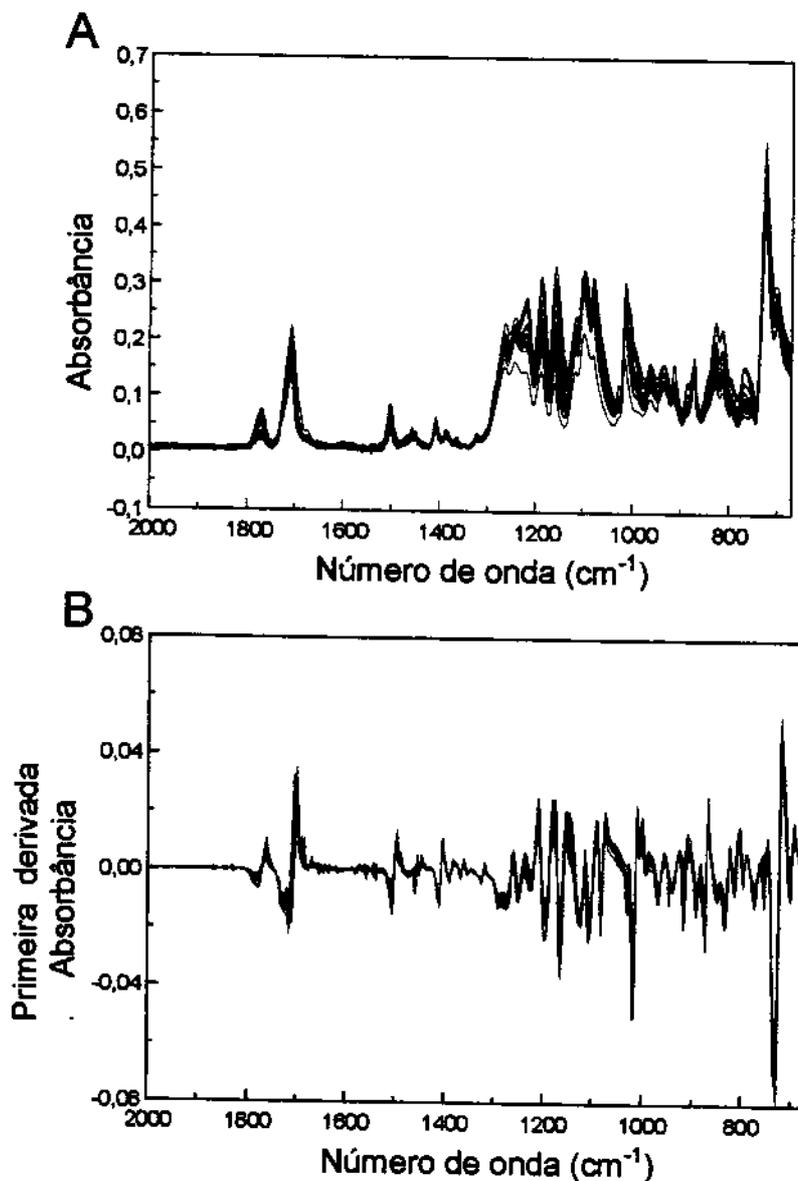


Figura 30: Espectros dos filmes das blendas (padrões) de PC/PBT/MI. (A) Espectros de absorbância e (B) Primeira derivada dos espectros de absorbância.

As condições nas quais os espectros de ATR são obtidos afetam a qualidade e intensidade das bandas espectrais. A área de contato entre o cristal e a amostra afeta diretamente a intensidade do espectro. Se a superfície inteira do cristal não estiver coberta, a intensidade do espectro diminui. Para um máximo de reprodutibilidade, toda a superfície do cristal deve estar coberta. As blendas utilizadas para o modelo de calibração possuem diferentes quantidades relativas dos polímeros e as blendas com porcentagem maior de PC possuem dureza maior dificultando o contato da amostra com o cristal e padronização nas medidas. Para minimizar as variações nas intensidades nos espectros de ATR devido a não reprodutibilidade das medidas, os espectros das blendas PC/PBT/MI foram normalizados pela intensidade do pico (725 cm^{-1}) conforme equação 13. Uma diminuição na variação da intensidade no eixo das ordenadas pode ser observado na Figura 31.

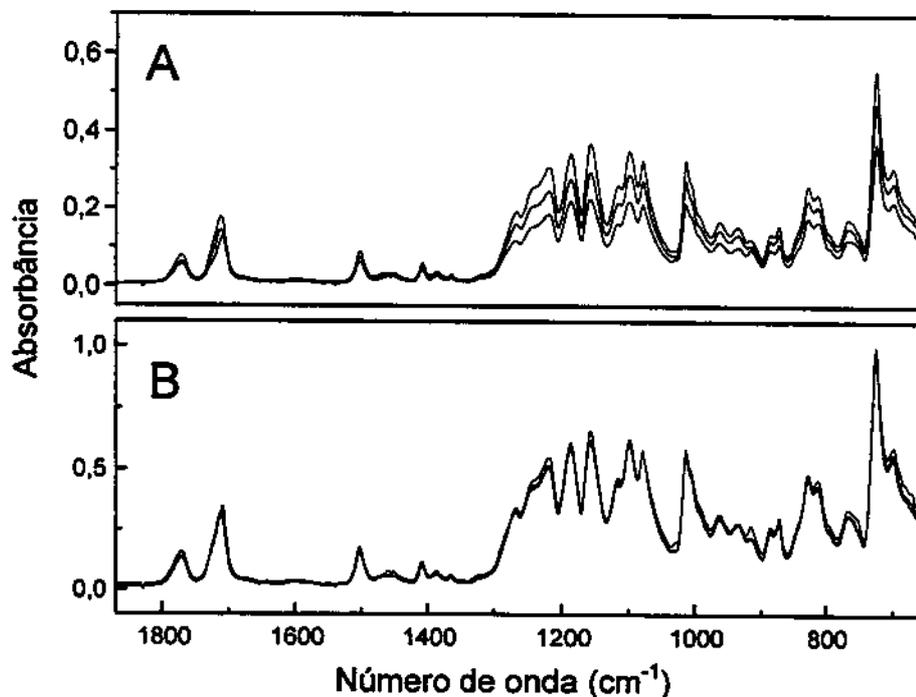


Figura 31: Espectros da blenda com 35% de PBT, 55% de PC e 10% de MI de três medidas independentes (A) Espectros de absorvância (B) Espectros normalizados pela intensidade da banda (725 cm^{-1}).

Na determinação da composição das blendas de PC/PBT/MI a região espectral utilizada foi de 1540-670 cm^{-1} . A região de 1850-1650 cm^{-1} , das bandas em 1710 e 1770 cm^{-1} devido ao estiramento das ligações C=O do PBT e do PC foram excluídas da calibração com diminuição do erro de calibração. Nos espectros das blendas pode-se observar um máximo em 1714 cm^{-1} , com um ombro em 1720 cm^{-1} na banda devido ao estiramento C=O do PBT e um ombro em 1700 cm^{-1} devido ao estiramento C=O do MI (Figura 32).

Conforme Hopfe e colaboradores [74] somente a banda em 1721 cm^{-1} é observada no estado líquido amorfo em blendas de PC/PBT. Essas mudanças aparentemente estão correlacionadas com as seqüências da conformação de tetrametileno. Durante o processo de fusão, a banda em 1714 cm^{-1} diminui e a temperatura ambiente o estiramento da banda C=O reflete a existência de uma fase amorfa e uma fase cristalina do PBT semi-cristalino. Aparentemente as influências da conformação sob esta vibração existem nas blendas de PC/PBT/MI e as mudanças são observadas com o aumento da concentração de PBT. Essa região das bandas de carbonila é usada para estimar a razão da composição de PC e PBT. Porém, como pode ser observado na Figura 33 a utilização da razão das bandas não é muito confiável devido uma variação na freqüência desse estiramento, além disso as vibrações do MI também aparecem na região de 1700 cm^{-1} . Provavelmente estas alterações também estão influenciando na determinação da composição de PBT nas blendas no modelo PLS.

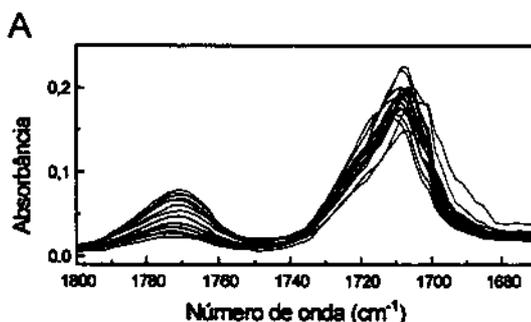


Figura 32: Espectros das blendas de PBT/PC/MI utilizadas como padrões, na região de 1800 –1670 cm^{-1} . Estiramento C=O do policarbonato em 1770 cm^{-1} e do polibutileno tereftalato (1720- 1714 cm^{-1}).

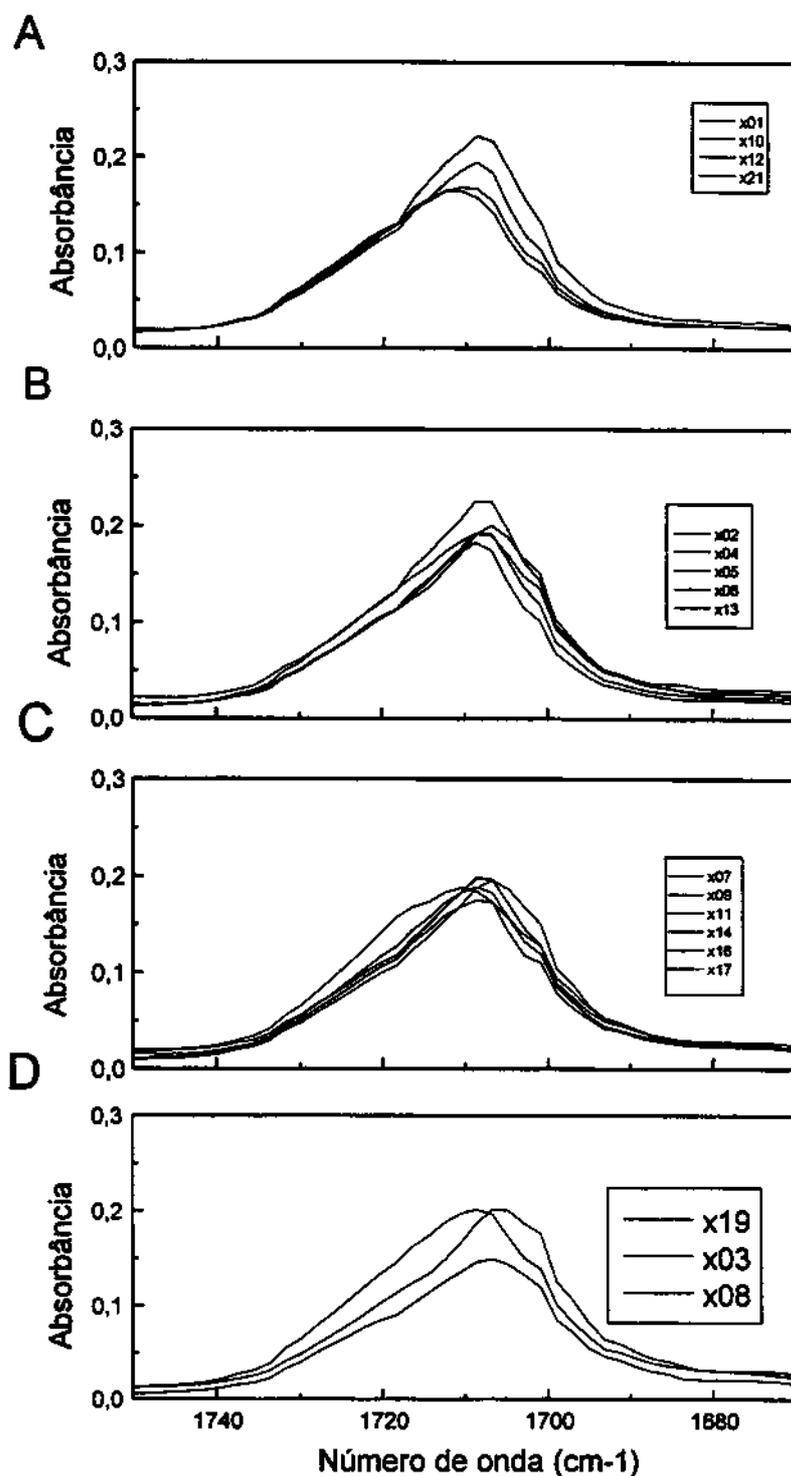


Figura 33: Espectros das blendas utilizados como padrões, na região de 1750-1670 cm^{-1} . Estiramento C=O do PBT. (A) amostras x01, x10, x12 e x21 (B) amostras x02, x04, x05, x06 e x13 (C) amostras x07, x09, x11, x14, x16 e x17 (D) amostras x03, x08 e x19.

Usualmente, o modelo de calibração PLS é construído com o número de variáveis latentes que resultam no menor erro de previsão ou PRESS mínimo, contudo a identificação de um mínimo bem definido é difícil e a escolha do número das variáveis latentes com o PRESS mínimo pode levar a um super ajustamento do modelo. Os erros de previsão em função do número de variáveis latentes para os modelos PCR e PLS são ilustrados na Figura 34 para o MI e PC e na Figura 35 para o PBT.

Na calibração usando o modelo PLS e os dados centrados na média, normalizados e após aplicação da primeira derivada, o menor erro de previsão (SEP) obtido para o MI foi com 10 variáveis latentes porém os valores do SEP tornam-se praticamente constantes a partir da 5ª variável latente. Os SEP's mínimos para o PBT e PC foram obtidos com 6 variáveis latentes, porém a diferença entre os valores entre a quinta e a sexta variável latente (1,02 e 1,08 para o PC e 1,12 e 1,25 para o PBT) não é significativa.

A calibração usando o modelo PCR para os três componentes requer um número maior de fatores para obter-se um erro de previsão similar ao obtido pelo modelo PLS.

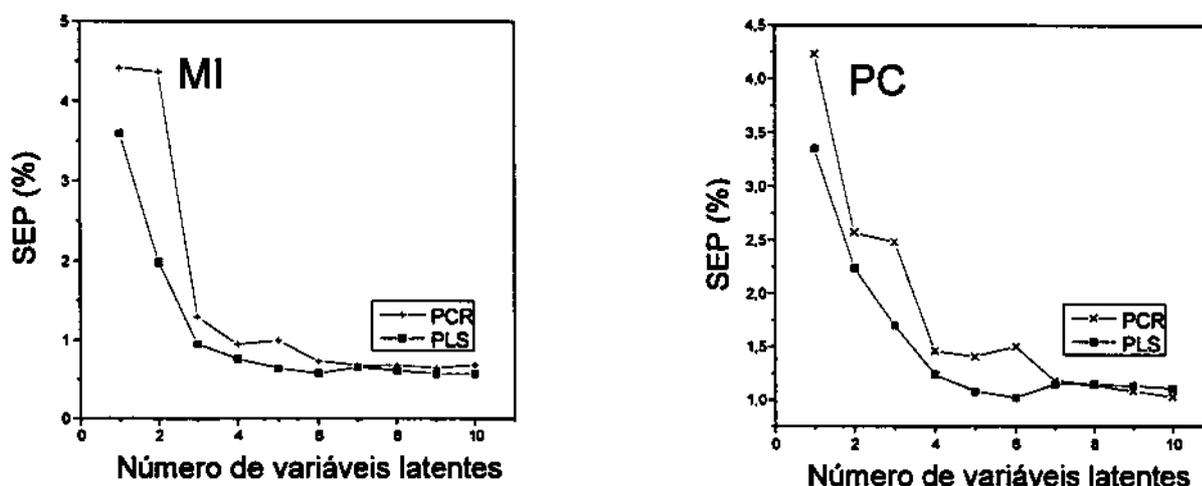


Figura 34: Gráfico dos erros padrões de previsão (SEP) em função do número de variáveis latentes para (MI) modificador de impacto e (PC) Policarbonato. (+) modelo PCR e (■) modelo PLS.

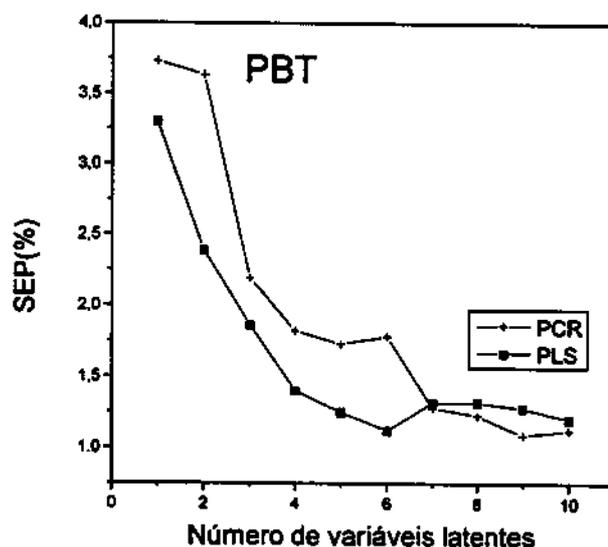


Figura 35: Gráfico dos erros padrões de previsão (SEP) em função do número de variáveis latentes para o (PBT) Polibutileno tereftalato. (+) modelo PCR e (■) modelo PLS.

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios dos erros relativos (ER) e dos erros padrões de previsão (SEP) calculados por validação cruzada para três modelos de calibração: 1) Modelo PLS sem correção dos dados, 2) com cálculos da primeira derivada e 3) com os dados normalizados pela intensidade do pico, usando a primeira derivada, para os três componentes da blenda. Os dados normalizados e derivados dão melhor resultado de previsão (menor erro) em comparação com os outros dois modelos.

A Tabela 6 apresenta uma comparação entre os erros de previsão e erros relativos obtidos para os modelos de calibração PLS e PCR. Empregando o modelo de calibração multivariada PLS obteve-se bons resultados para a análise da mistura ternária, com um erro relativo médio de previsão usando validação cruzada de 5,36 % para MI, 2,45 % para o PC e 2,09% para o PBT, com cinco variáveis latentes nos cálculos. Resultados similares foram obtidos empregando o modelo de

calibração PCR de 5,59 % para MI, 2,62 % para o PC e 2,07% para o PBT. Porém com 6 variáveis latentes nos cálculos para o MI e 7 variáveis latentes para o PC e PBT. O menor número de variáveis latentes necessários para o modelo PLS pode estar relacionado ao fato de que a matriz Y no método PLS também é utilizada para estimar as variáveis latentes.

Tabela 5: Erros Relativos (ER) e Erro Padrão de Previsão (SEP) das concentrações obtidas por validação cruzada do modelo PLS para os dados centrados na média. Primeiro sem correção dos dados espectrais; segundo usando calculados da primeira derivada e terceiro os dados normalizados pela intensidade do pico (725 cm^{-1}) e com cálculos da primeira derivada na região de 1540-670 cm^{-1} , e 5 variáveis latentes nos cálculos.

Componente da blenda	Absorbância		1ª Derivada		Normalização 1ª Derivada	
	ER (%)	SEP (%)	ER (%)	SEP (%)	ER (%)	SEP (%)
MI	7,77	0,72	5,63	0,83	5,36	0,64
PC	4,33	1,95	3,02	1,43	2,45	1,08
PBT	2,79	1,78	2,64	1,69	2,02	1,25

Erro relativo médio (%) \Rightarrow Calculado conforme a equação 31

ERRO PADRÃO DE PREVISÃO (SEP) \Rightarrow Calculado conforme a equação 30

Tabela 6: Erros relativos, Erros padrões de Previsão (SEP) obtidos por validação cruzada e coeficiente de correlação do modelo PLS e PCR utilizando a região de 1540-670 cm^{-1} , com os dados centrados na média e normalizados pela intensidade do pico(725 cm^{-1}), com 5 variáveis latentes nos cálculos.

Componente da blenda	Calibração - PCR			Calibração - PLS		
	ER (%)	SEP(%)	R	ER (%)	SEP(%)	R
MI	5,59	0,73	0,9847	5,36	0,64	0,9886
PC	2,62	1,18	0,9928	2,45	1,08	0,9939
PBT	2,07	1,28	0,9879	2,09	1,25	0,9887

Erro relativo médio (%) \Rightarrow Calculado conforme a equação 31

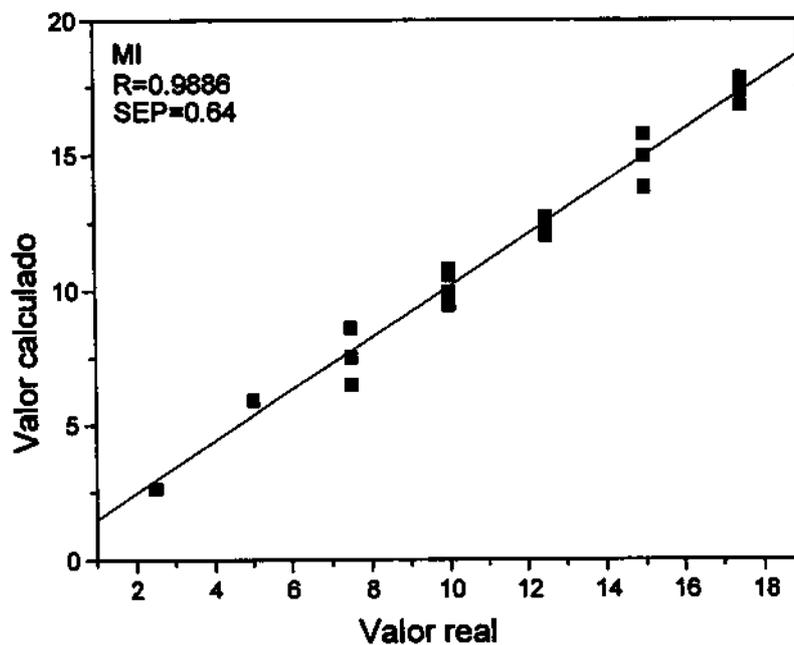
SEP \Rightarrow Calculado conforme a equação 30

R = Coeficiente de correlação entre os valores reais e os valores previsto pelo modelo PLS e PCR por validação cruzada

Uma medida da qualidade do modelo de calibração é obtido pela comparação do valor real com o valor de concentração calculados pelo modelo . Na Tabela 6 são listados os coeficientes de correlação descrevendo a relação entre os valores calculados e os valores reais para cada componente da blenda . Uma boa correlação entre os valores de previsão calculados por validação cruzada e os valores reais para as medidas de ATR das blendas de PC/PBT/MI podem ser observados nas Figuras 36 e 37. Pode-se observar uma variabilidade dos erros das concentrações para cada amostra individualmente e também uma variabilidade entre as amostras com a mesma composição para um componente, porém com diferentes concentração para os outros componentes.

O gráfico dos erros absolutos (valor real menos o valor calculado nas previsões para a concentração é apresentado na Figura 38. A distribuição uniforme dos erros centrados ao redor do zero indica que o modelo está bem ajustado. As amostras 15, 17 e 19 com maior concentração de PBT e menor concentração de PC apresentaram maiores erros (Ver tabela 1).

A



B

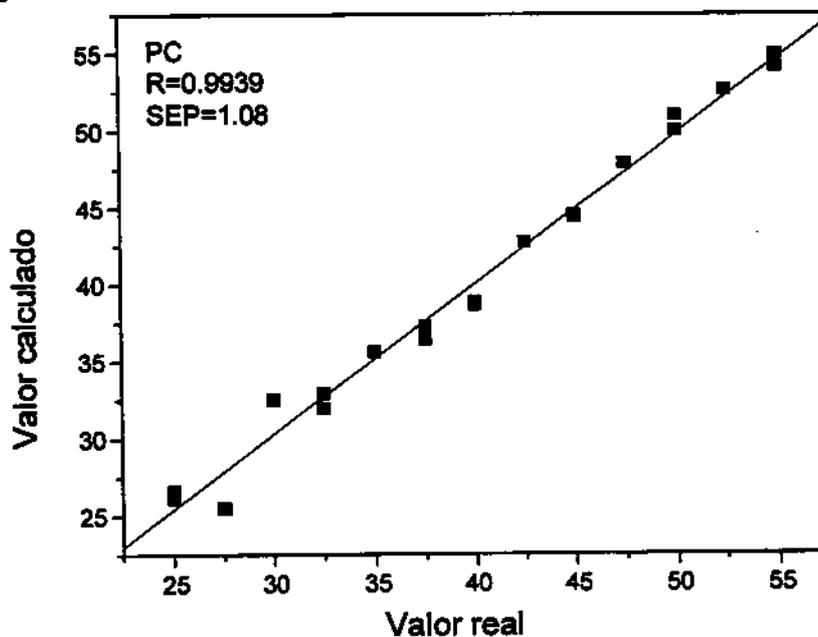


Figura 36: Comparação entre o valor real da percentagem de: (A) modificador de impacto (MI) e (B) policarbonato (PC) com os valores de previsão obtidos por validação cruzada com 5 variáveis latentes nos cálculos do modelo PLS com dos dados normalizados e derivados.

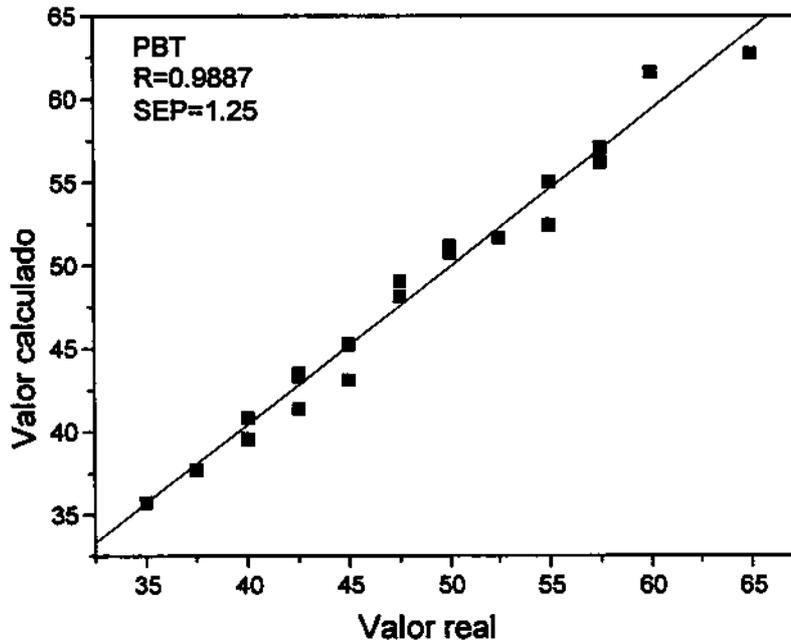


Figura 37: Comparação entre o valor real de polibutileno tereftalato (PBT) com os valores de previsão obtidos por validação cruzada com 5 variáveis latentes nos cálculos do modelo PLS com dos dados normalizados e derivados.

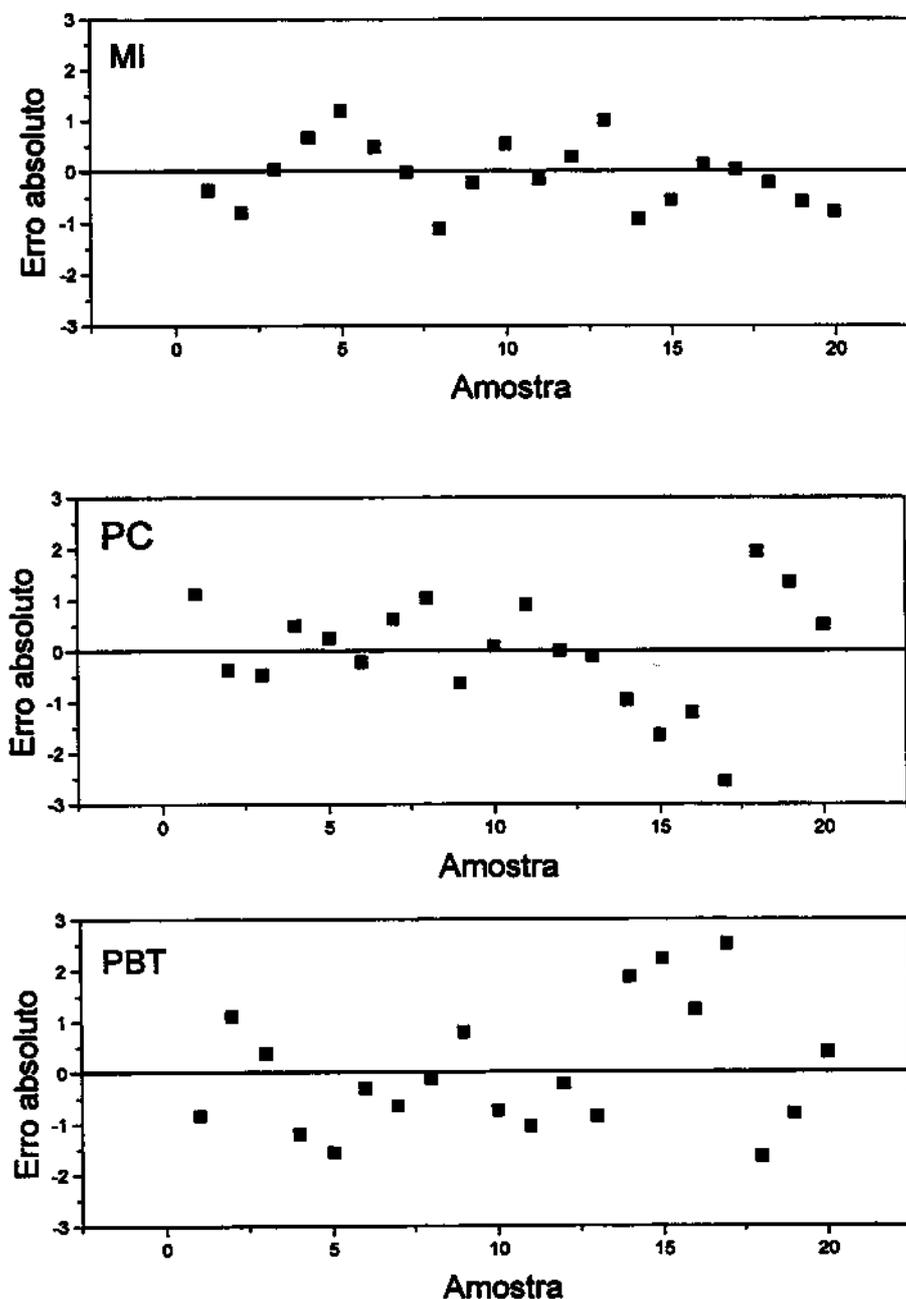


Figura 38: Erros absolutos (diferença ente os valores reais e os valores obtidos pelo modelo PLS por validação cruzada) para as 20 amostras do modelo de calibração para os três componentes da blenda MI, PC e PBT do modelo PLS com dos dados normalizados e derivados

O desvio padrão das previsões de quatro replicatas para 4 amostras reais (com aditivos) é apresentado na Tabela 7. A variância média das quatro amostras reais foi 0,04; 0,21 e 0,19 para MI, PC e PBT e o erro absoluto (diferença entre o valor da concentração esperada para a blenda comercializada e o valor de previsão obtido pelo modelo PLS) foi 0,72; 1,82 e 1,32 para MI, PC e PBT respectivamente (Tabela 7). O desvio padrão é menor que o erro de calibração para a previsão da concentração dos componentes da blenda mostrando uma boa repetibilidade.

Tabela 7: Diferença entre os valores esperados e os valores obtidos pelo modelo PLS (Erro absoluto) para 4 amostras de blendas comercializadas. Com quatro medidas independentes para cada amostra e 5 variáveis latentes nos cálculos.

Amostra (*)	MI			PC			PBT		
	$ y' - y $	s	s^2	$ y' - y $	s	s^2	$ y' - y $	s	s^2
1 (4)	0,23	± 0,07	0,0049	1,91	± 0,16	0,26	1,91	± 0,17	0,029
2 (4)	0,44	± 0,15	0,023	0,80	± 0,04	0,0016	0,31	± 0,18	0,032
3 (4)	0,32	± 0,48	0,23	1,34	± 0,73	0,53	1,72	± 0,81	0,66
4 (4)	1,89	± 0,10	0,01	3,24	± 0,23	0,053	1,36	± 0,25	0,63
Média	0,72		0,04	1,82		0,21	1,32		0,19

y = valor de concentração esperado para a blenda comercializada

y' = valor de previsão obtida pelo modelo PLS

(*) número de replicatas

s = desvio padrão

Na Figura 39 é apresentado o histograma dos erros absolutos ($y-y'$) para os três componentes da blenda de 4 amostras reais, sendo que cada amostra contém diferentes composições de MI, PC e PBT. Os erros absolutos estão dentro da faixa de erros obtidos para as amostras padrões, com exceção da amostra 3 para a composição de PC.

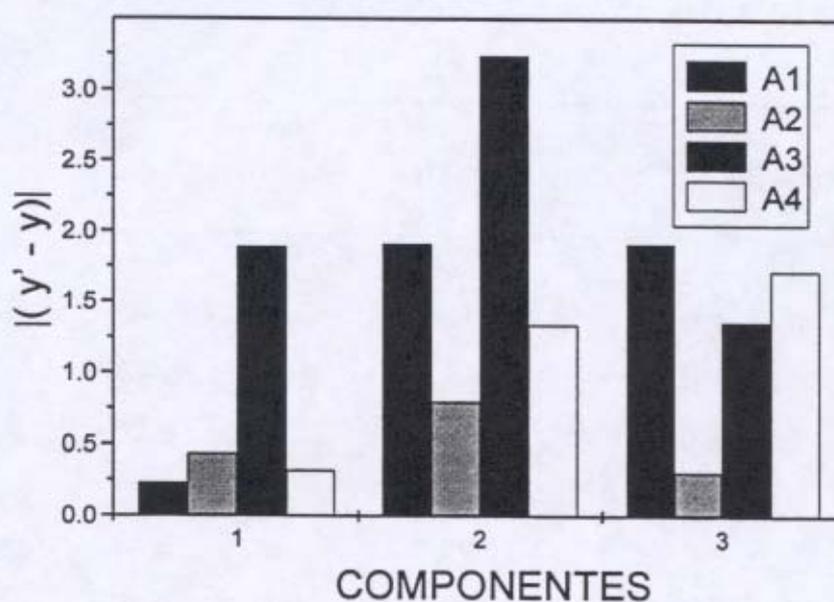


Figura 39 Histograma da diferença entre o valor da concentração esperada para a blenda comercializada e o valor de previsão obtido pelo modelo PLS para quatro amostras reais A1=amostra1, A2= amostra2, A3 = amostra3 e A4= amostra4 (1) MI, (2) PC e (3) PBT

7.3 – MATERIA ORGÂNICA EM SOLOS

Os valores obtidos para porcentagens de matéria orgânica nas amostras empregando o método colorimétrico [76] são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Amostras de referência, concentração (% m/m) de matéria orgânica (MO) determinada pelo método colorimétrico no Instituto Agronômico de Campinas (IAC). Médias de duas determinações.

Amostra	MO (%)	Amostra	MO (%)
1	0,68 ± 0,01	17	3,38 ± 0,03
2	0,85 ± 0,07	18	3,60 ± 0,42
3	0,86 ± 0,05	19	3,95 ± 0,49
4	0,95 ± 0,07	20	4,10 ± 0,28
5	1,05 ± 0,07	21	4,45 ± 0,20
6	1,25 ± 0,35	22	4,70 ± 0,14
7	1,55 ± 0,10	23	5,75 ± 0,35
8	1,70 ± 0,28	24	6,20 ± 0,57
9	1,72	25	6,75
10	2,20 ± 0,42	26	6,86 ± 0,80
11	2,27 ± 0,05	27	8,29 ± 0,50
12	2,30 ± 0,35	28	9,37 ± 0,70
13	2,35 ± 0,21	29	10,51 ± 1,30
14	2,35 ± 0,21	30	10,80 ± 1,30
15	2,80 ± 0,28	31	12,06
16	2,80 ± 0,14		

Os espectros de reflectância difusa das trinta e uma amostras de solo são apresentados na Figuras 40 (solos brutos) e 41 (solos diluídos em KBr). Distorções espectrais próximo as regiões de $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ e $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ são observadas nos espectros de solo sem diluição que pode ser demonstrada comparando com os espectros de solos diluídos em KBr.

Quando uma amostra apresenta reflexão difusa e especular, há uma componente de reflectância especular superposto ao espectro de reflectância difusa. A reflectância de materiais inorgânicos pode ser muito maior que a de orgânicos, resultando numa completa inversão das bandas. Regiões com bandas que absorvem mais são mais propensas à reflexão especular; a reflectância de Fresnel aumenta próximo da absorvidade máxima, resultando no aparecimento de dispersão anômala [125].

De acordo com trabalhos de análise mineralógica, muitos tipos de solos contém quantidade de quartzo, silicatos e argilas minerais tais como caolinita, illita e esmectita e os espectros de solos que contém esses minerais mostram inversão de bandas com um pico em forma de derivada próximo $1090\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ devido a reflectância especular. Contudo, o efeito é ausente nos espectros com alto teor de ácidos orgânicos, os quais tem um baixo conteúdo de minerais [89].

Os espectros de reflectância de solos brutos apresentam uma forte dispersão anômala causada pelo componente especular da medida de reflectância sendo impossível reproduzir o espectro para algumas amostras na região de 1300 cm^{-1} . Por esta razão a região de $1300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ foi excluída das análises seguintes.

A análise de componentes principais (PCA) é uma maneira eficiente para mostrar as fontes dominantes de variação nos dados multivariados [126]. Ela foi utilizada para diferenciar as amostras e correlacionar as variações espectrais com as propriedades do solo, excluindo a região $1300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ devido às interferências da reflectância especular. As amostras 09 e 30 possuem diferenças das outras amostras que foram atribuídas à diferentes minerais observadas na região de $3800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ [127].

A análise representada pelos escores em três dimensões (primeiro, segundo e terceiro componentes), na região de 3570-1300 cm^{-1} com 95 % da variância dos dados discrimina quatro grupos de amostras pelas principais características, sendo que algumas amostras possuem posições intermediárias. A Figura 42 mostra o gráfico dos escores da análise dos componentes principais das 31 amostras de solos.

Na classificação dos dados multivariados, as informações estão expressas em termos de similaridade das amostras. A análise hierárquica de "clusters" pode ser usada para determinar as similaridades das amostras. A separação observada pela análise hierárquica refina a discriminação entre as classes usando a distância de Mahalanobis baseado nos escores dos componentes principais e o método de Média-k [111]. Um dendrograma dos "clusters" é mostrado na Figura 43 confirmando a classificação em 4 grupos com três componentes principais, Desta forma conclui-se que as amostras apresentam boa diversidade para a construção do modelo de calibração.

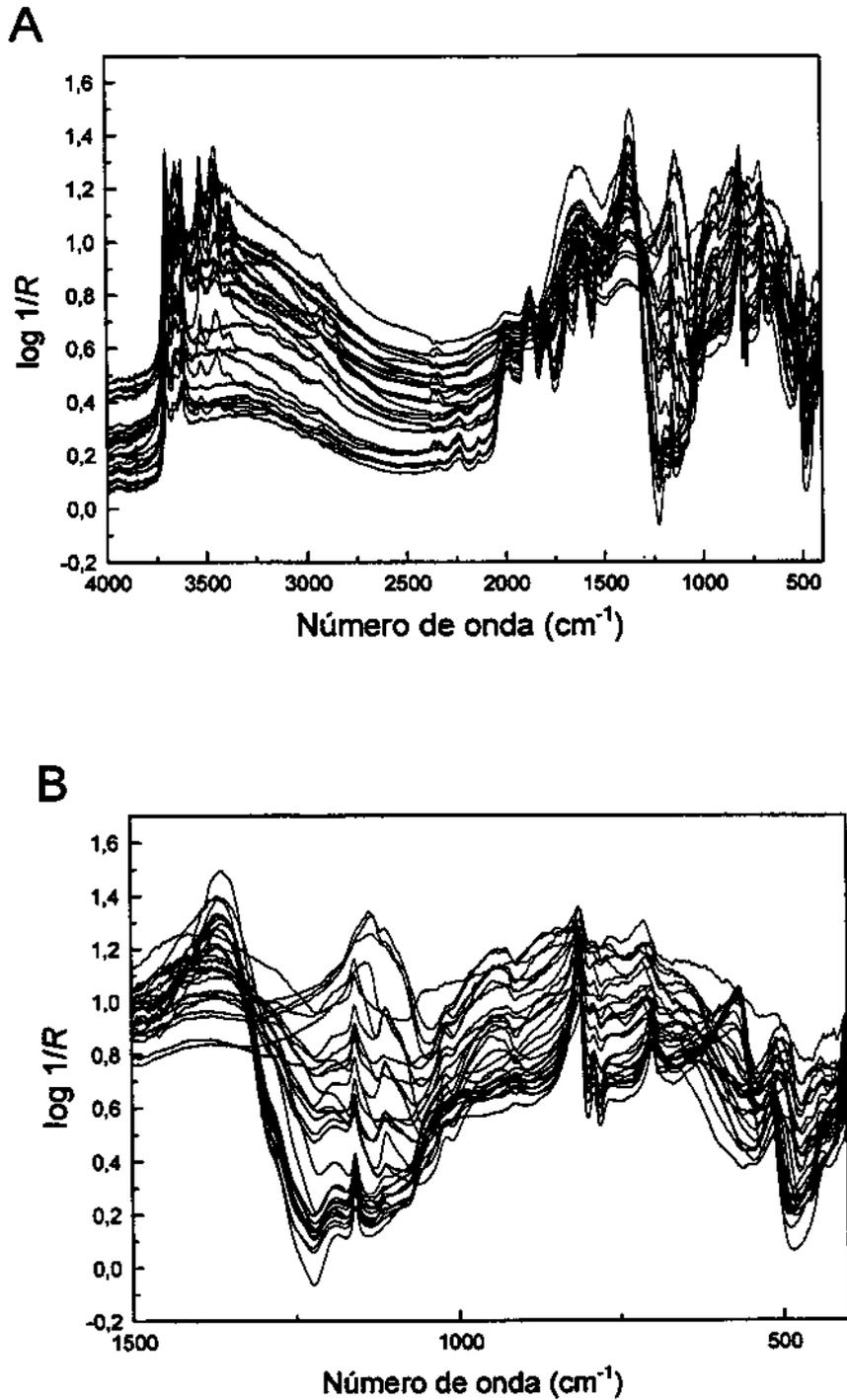


Figura 40: Espectros de reflectância difusa das 31 amostras de solos sem diluição. (A) na região de 4000-400 cm^{-1} (B) na região de 1500-400 cm^{-1} .

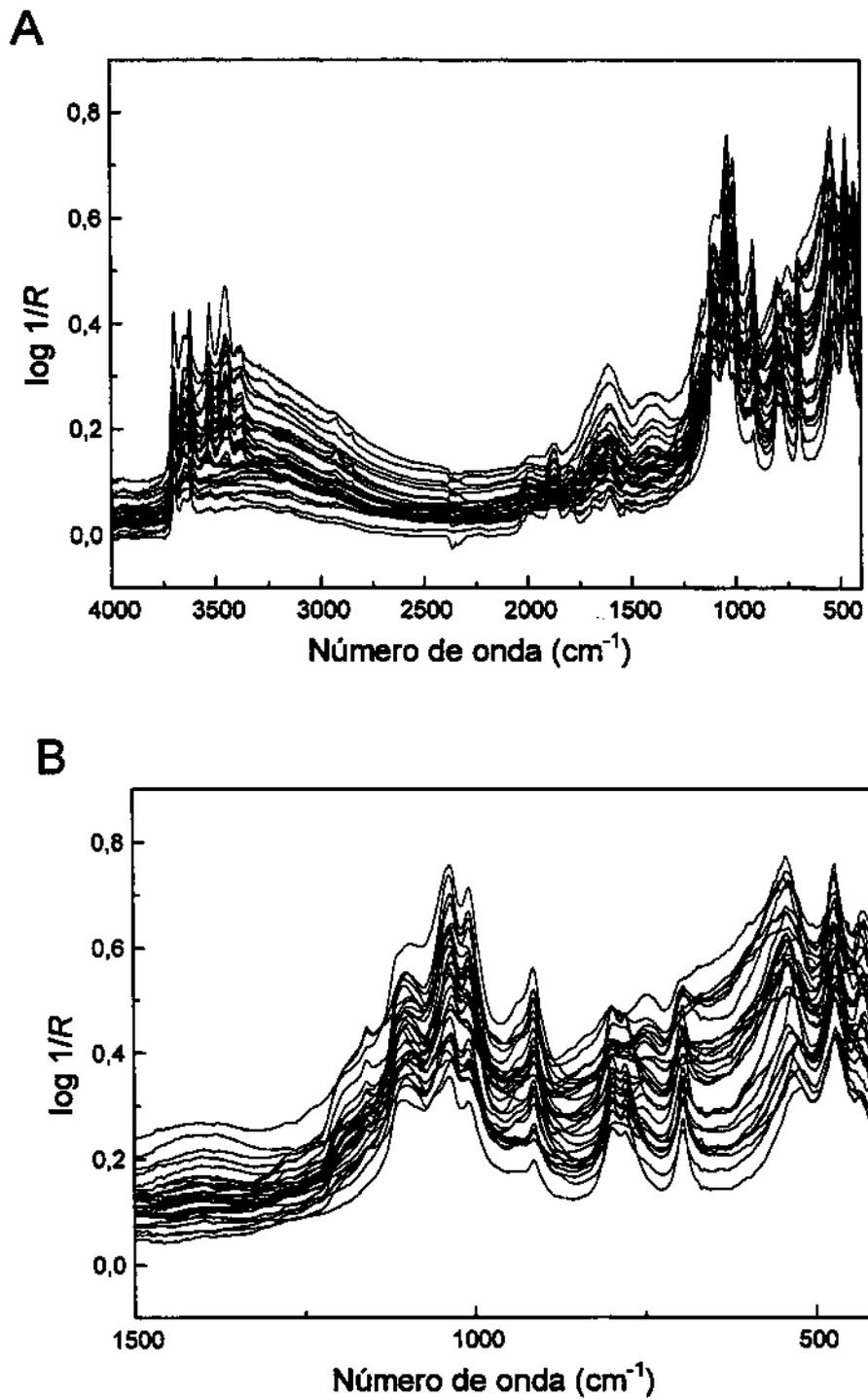


Figura 41: Espectros de reflectância difusa das 31 amostras de solos diluídas em KBr (1:5) 20%. (A) na região de 4000-400 cm⁻¹ (B) na região de 1500-400 cm⁻¹.

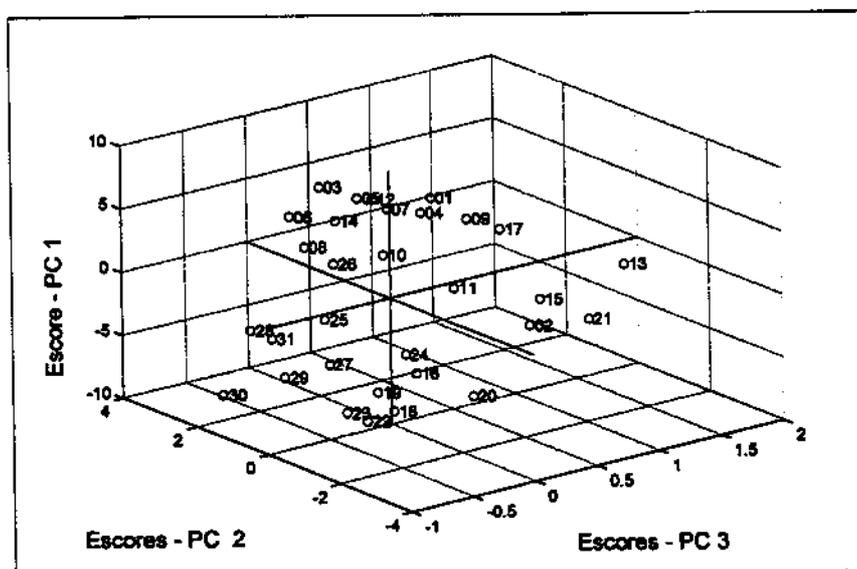


Figura 42: Gráfico dos escores da primeira componente principal versus a segunda componente principal versus a terceira componente principal. Região 3570-1540 cm^{-1} .

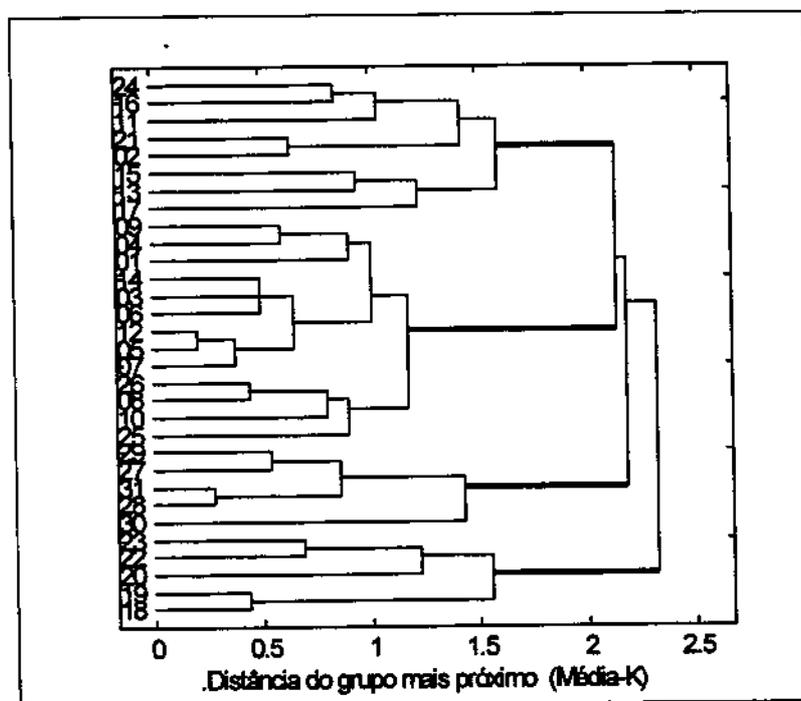


Figura 43: Dendrograma usando PCA e a distância de Mahalanobis com três componentes principais, com os dados centrados na média.

Os espectros das trinta e uma amostras de solo podem ser distinguidos pelas características predominantes de cada solo, que foram separadas em 4 classes pelo PCA. Os espectros de cada classe para estas amostras apresentam quatro formas distintas de curvas identificadas pela presença ou ausência de bandas que podem ser observadas na Figura 44.

A Figura 44 (A) mostra um espectro representando solos com características de amostras que contém alta concentração de SiO_2 . O espectro da Figura 44 (B) e 44 (C) apresentam bandas na região de $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao estiramento OH (de hidróxido de alumínio) características de solos ricos em caolinita e gibbsita. Os espectros dos solos apresentados na Figura 44 (D) representam solos que contém uma maior proporção de matéria orgânica aproximadamente 10% [89].

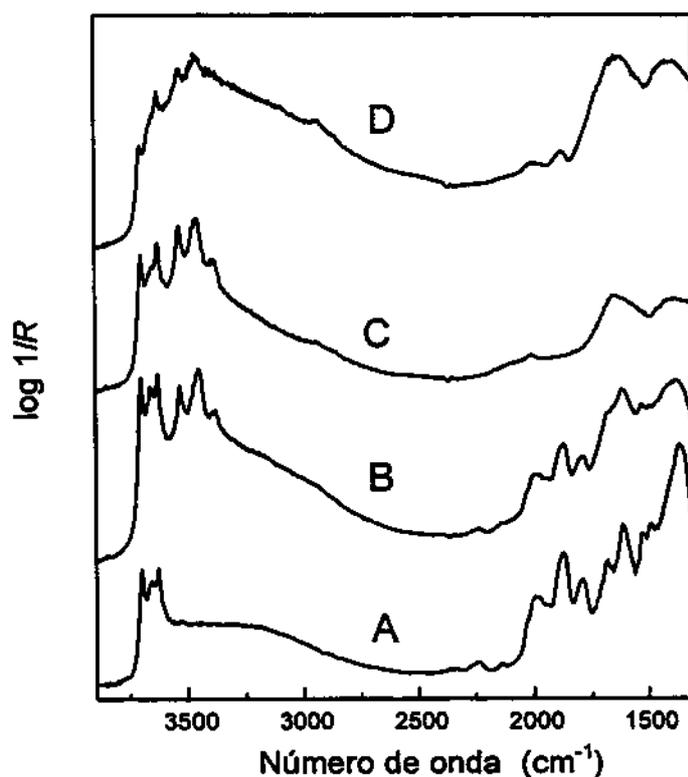


Figura 44: Espectros de solos representando os quatro grupos selecionados pelo PCA (A) solo contendo SiO_2 (B) solo rico em caolinita e gibbsita, (C) solo rico em gibbsita (D) solo com 10,8% de matéria orgânica.

A técnica de reflectância difusa geralmente é considerada semiquantitativa principalmente pela dificuldade em preparar amostras reprodutíveis mas, também, por causa da dificuldade de converter o espectro de reflectância para um formato no qual a intensidade das bandas varie linearmente com a concentração.

As medidas de intensidade dos espectros das amostras de solo originalmente podem ser dadas pela porcentagem de reflectância difusa (R), unidades de Kubelka-Munk (K-M) e em unidades de $\log 1/R$. Os resultados da calibração PLS são mostrados na Figura 45, onde os valores do SEP são apresentados em função do número de variáveis latentes (VL). Claramente, a transformação $\log 1/R$ mostra um menor SEP com menor número de variáveis latentes. Na Figura 46, os valores da concentração da MO obtida pelo método de referência são dados em função da porcentagem de MO prevista pelo modelo PLS para R e KM com 5 variáveis latentes nos cálculos (Figura 46 A e 46B) e para $\log 1/R$ com 4 variáveis latentes, (Figura 46C). O coeficiente de correlação e o valor do SEP são ruins para os valores em R (reflectância). Ainda que os valores do SEP e coeficiente de correlação sejam menores para $\log 1/R$, os resultados apresentados na Figura 46C também mostram que para baixos valores de MO o modelo desvia da linearidade, chegando a prever MO negativo.

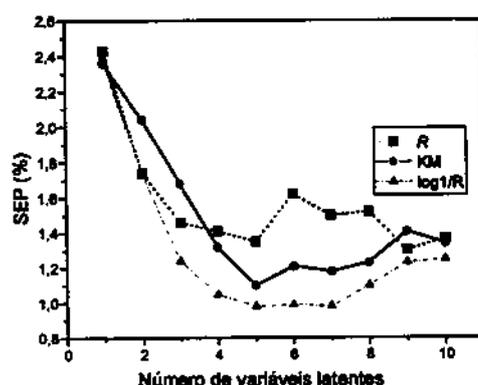


Figura 45: Erro Padrão de Previsão (SEP) para matéria orgânica (MO) em função da dimensionalidade do modelo de calibração para amostras de solo sem diluição: (■ R) Reflectância, (● KM) unidade de Kubelka-Munk e (▲ $\log 1/R$) unidade de $\log 1/R$ para as mesmas amostras de solo.

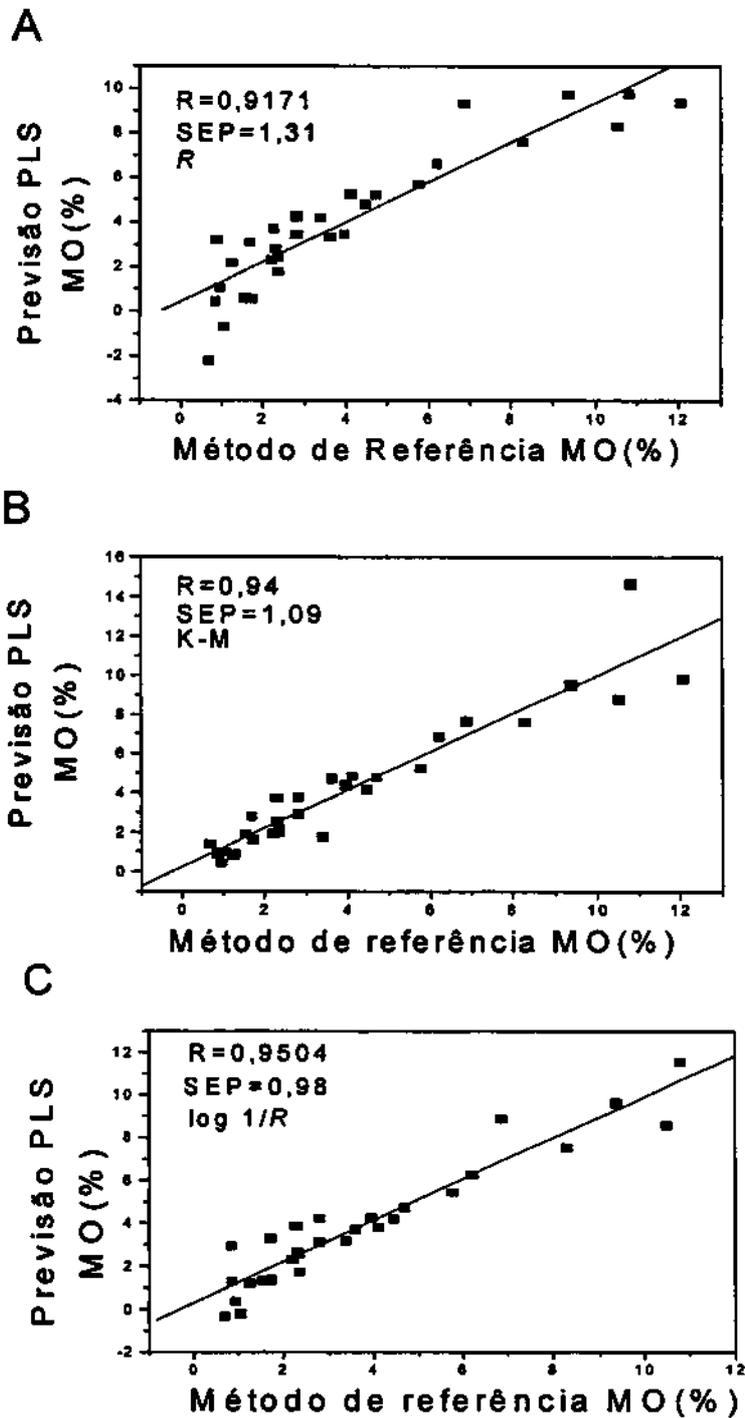


Figura 46: Comparação entre as concentrações de matéria orgânica obtidas pelo método de referência com os valores de previsão obtidos por validação cruzada sem correção dos dados espectrais. (A) Reflectância (R), (B) Kubelka Munk (KM) e (C) unidade de $\log 1/R$.

Duas principais fontes de imprecisão na determinação da composição química por reflectância difusa são espalhamento da luz (que depende de propriedades óticas, compactação da amostra, tamanho e forma das partículas) e resposta instrumental (instabilidade, detector, baixa razão sinal/ruído). Os sinais obtidos por reflectância difusa são resultados do espalhamento da luz e da energia absorvida pela amostra. A luz espalhada é resultado das heterogeneidades óticas da amostra. Em muitas análises deseja-se modelar ou reduzir estas interferências. Em métodos não destrutivos é difícil eliminar a variação do espalhamento por meios físicos, reduzindo-se esta variação por métodos matemáticos [128].

Para se obter um melhor modelo de calibração, os espectros em unidades de R e $\log 1/R$ foram tratados com MSC (correção do sinal multiplicativo) e subseqüentemente submetidos à análise PLS. Ambos os modelos apresentam baixo valor de SEP com 4 variáveis latentes (Figura 47). Os valores obtidos pelo método de referência em função dos valores de previsão do modelo PLS também são menores. Como podemos ver ambos indicadores melhoram com o tratamento MSC, mas os resultados são melhores para unidade $\log 1/R$, ainda que observamos que há algum desvio da linearidade para pequenos valores do teor de matéria orgânica, Figura 48.

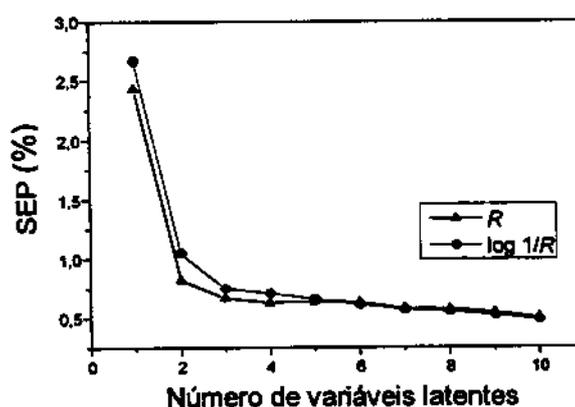


Figura 47: Erro Padrão de Previsão (SEP) para matéria orgânica (MO) em função da dimensionalidade do modelo de calibração para amostras de solo sem diluição (■) R Reflectância e (▲) $\log 1/R$ unidade de $\log 1/R$ empregando alisamento, cálculos da primeira derivada e normalização nos dados espectrais.

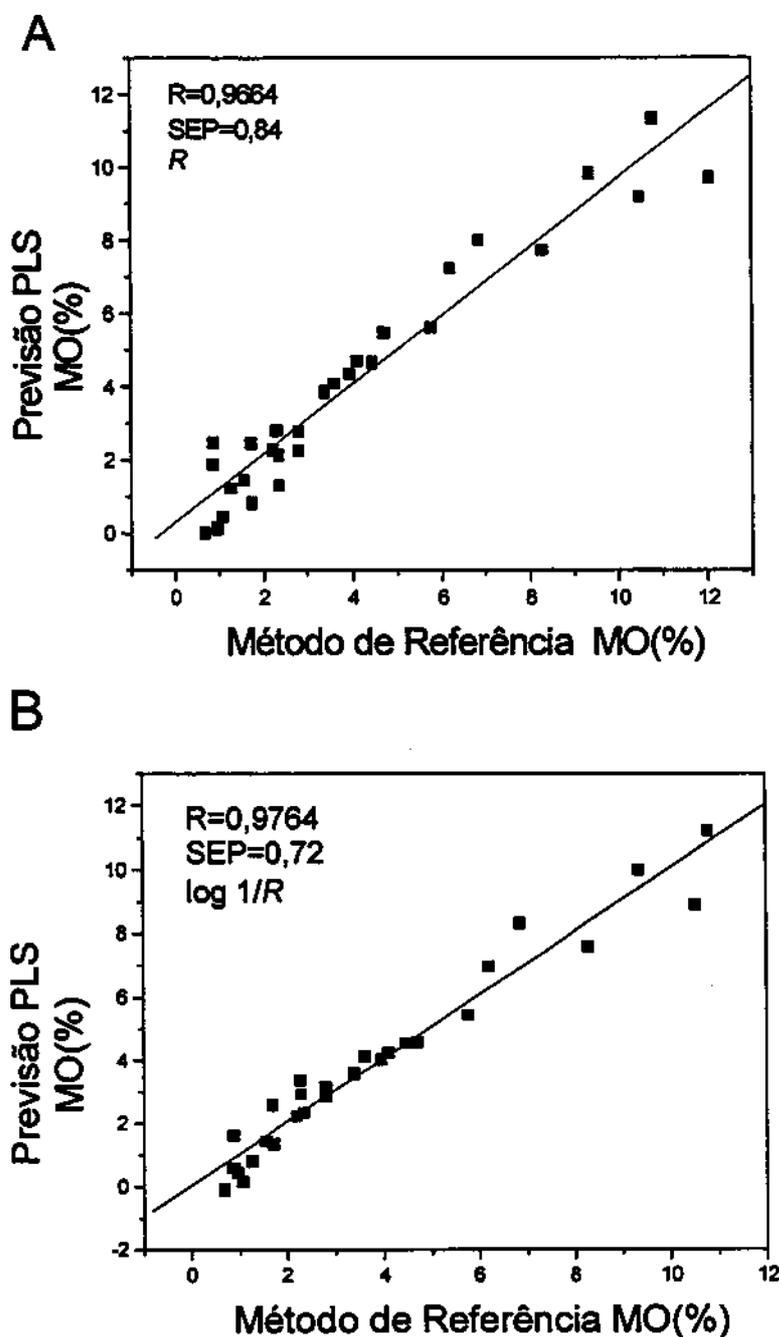


Figura 48: Comparação entre a concentração de matéria orgânica obtida pelo método de referência com os valores de previsão obtidos por validação cruzada empregando correção do sinal multiplicativo nos espectrais. (A) Reflectância (R), (B) unidade de $\log 1/R$.

Como pode ser observado nas Figuras 49 e 50, os espectros obtidos para nove determinações independentes da mesma amostra apresentam variações na linha de base, as quais são maiores nas amostras com alta concentração de matéria orgânica. A correção do sinal multiplicativo diminui os efeitos da variação no eixo das ordenadas, sugerindo que os erros introduzidos pela media são diminuídos. Para as amostras com concentração de matéria orgânica 9,4 e 10,8 % observa-se uma diferença entre os espectros mesmo após a aplicação da correção do sinal multiplicativo. Essa diferença na linha de base e o maior erro do método de referência para altas concentrações de matéria orgânica resultam numa maior dispersão dos dados para valores altos de concentração de matéria orgânica.

Uma comparação entre os "loadings" (Figura 51) mostra que o modelo usando os dados corrigidos com MSC é melhor descrito com quatro fatores nos cálculos do que para o modelo sem correção dos dados. As informações mais relevantes podem ser retomadas dos quatro primeiros "loadings", sendo que os últimos "loadings" contêm poucas informações e sua inclusão nas análises contribui para um aumento no erro de previsão e por conter ruídos.

As informações contidas nos quatro primeiros "loadings" possuem características espectrais relevantes da série de amostras usadas para a calibração. Os primeiros "loadings" espectrais para ambos modelos têm estrutura similar ao SiO_2 , apresentando uma forte correlação negativa em $2000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ (Figura 51A) e os segundos "loadings", Figura 51B, têm estrutura similar aos espectros das amostras com maior concentração de matéria orgânica, apresentando uma correlação positiva em $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ e em $2000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ o que pode ser devido as espécies orgânicas.

Os terceiro e quarto "loadings" possuem informações relevantes para o modelo, sendo que o quinto "loading" para os espectros corrigidos possui poucas informações comparado com os dados não corrigidos, indicando que a calibração é adequadamente descrita com quatro variáveis latentes.

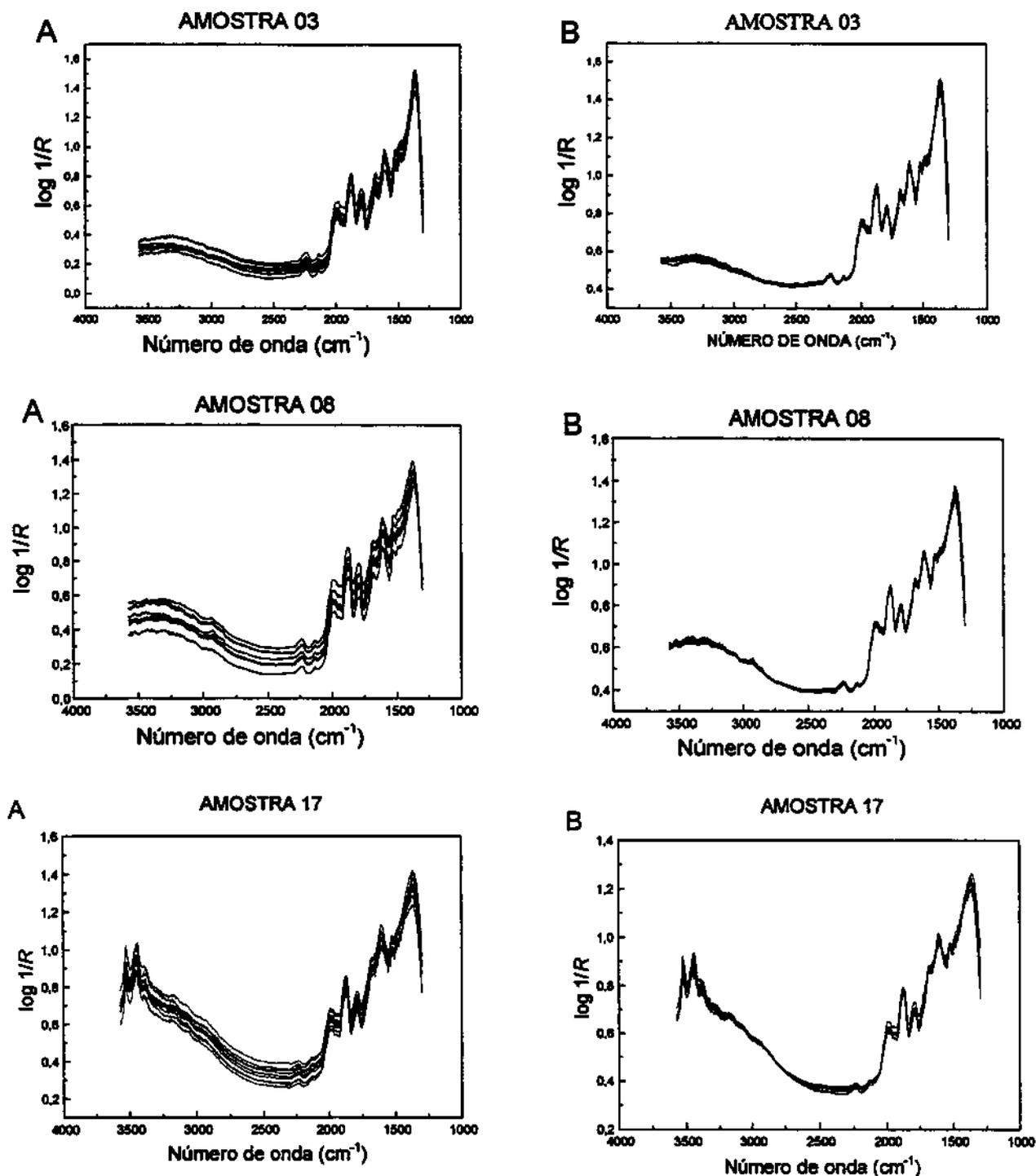


Figura 49: Espectros de solos brutos das amostras 03 , 08 e 17 contendo 0,9; 1,7 e 3,4 % de matéria orgânica respectivamente. (A) espectros sem tratamento (B) Espectros após correção do fator multiplicativo do sinal.

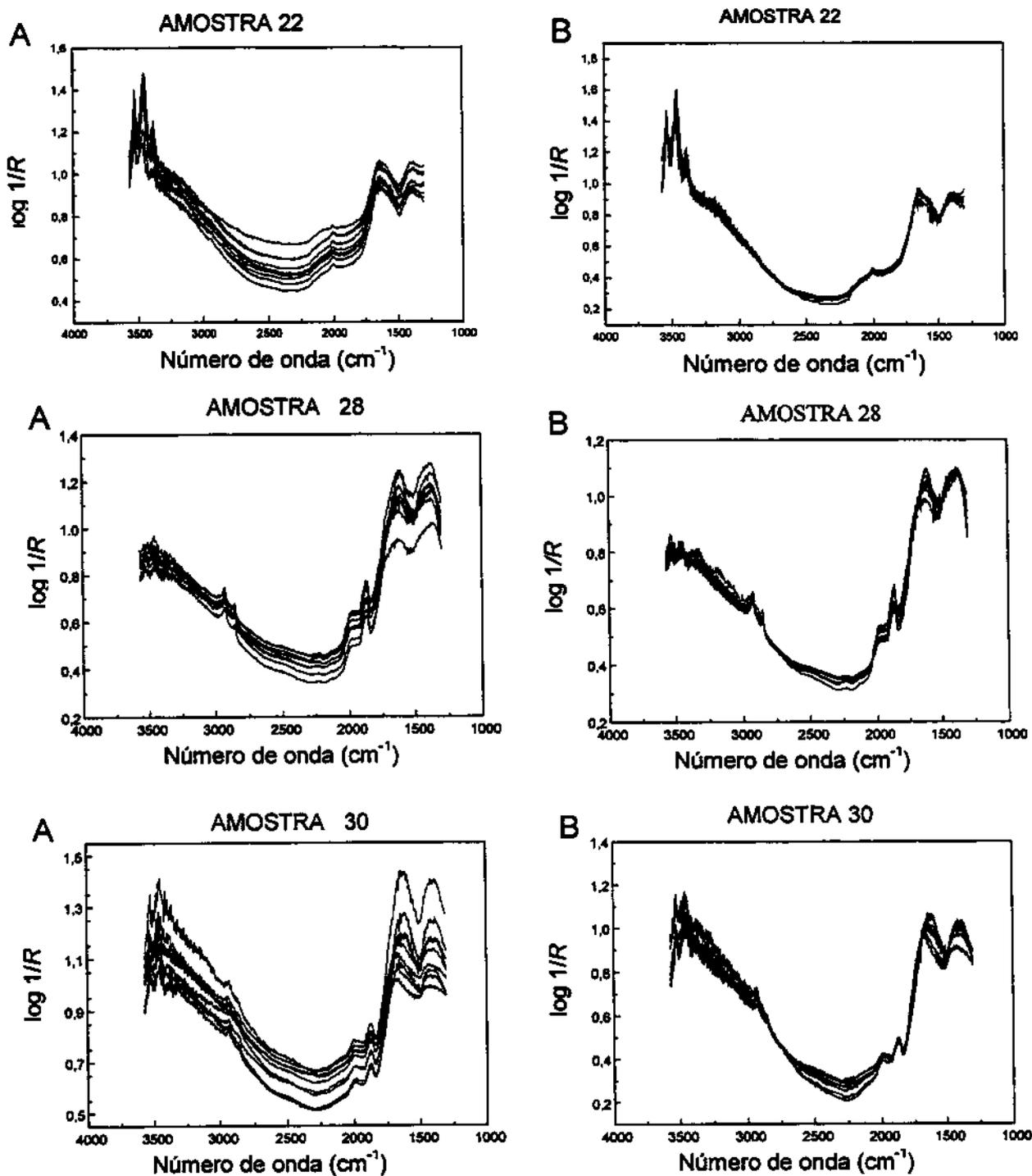


Figura 50: Espectros de solos brutos das amostras 22, 28 e 30 contendo 4,7 ; 9,4 e 10,8 % de matéria orgânica respectivamente (A) espectros sem tratamento (B) Espectros após correção do sinal multiplicativo.

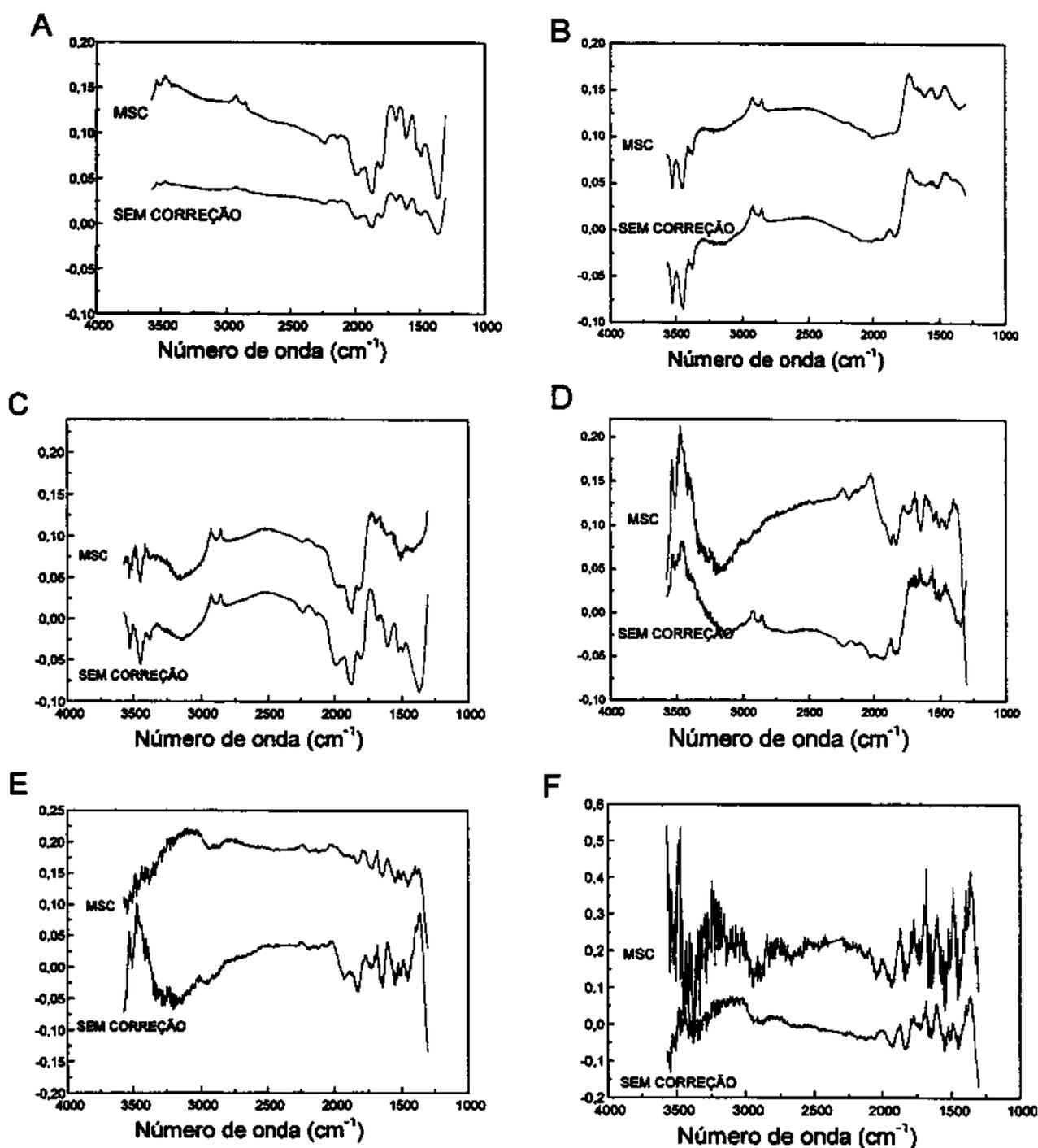


Figura 51: "Loadings" para espectros de solos (unidade $\log 1/R$) nas regiões de 3570-2400 cm^{-1} e 2300-1300 cm^{-1} com correção do sinal multiplicativo (MSC) e sem correção dos espectros. (A), (B), (C), (D), (E) e (F) são o primeiro, segundo, terceiro, quarto, quinto e sexto "loadings" respectivamente.

Finalmente, outro tipo de tratamento foi testado. Os espectros de infravermelho em unidades de R e $\log 1/R$ foram submetido a um alisamento, usando algoritmo de Savitzky-Golay com 13 pontos e cálculos da primeira derivada e posteriormente normalizados. A análise do PLS executado depois deste tratamento da um baixo valor de SEP com 4 VL (Figura 52) O gráfico do valor da referência em função previsão do PLS é apresentado na Figura 53, onde o valor do SEP e o coeficiente de correlação são incluídos. Não há melhoramento nestes indicadores quando comparados com MSC, mas vemos que a estimativa linear é melhor. Para unidades de R, o SEP e o coeficiente de correlação são muito melhores quando comparados com o tratamento MSC e levemente melhores que os obtidos para $\log 1/R$.

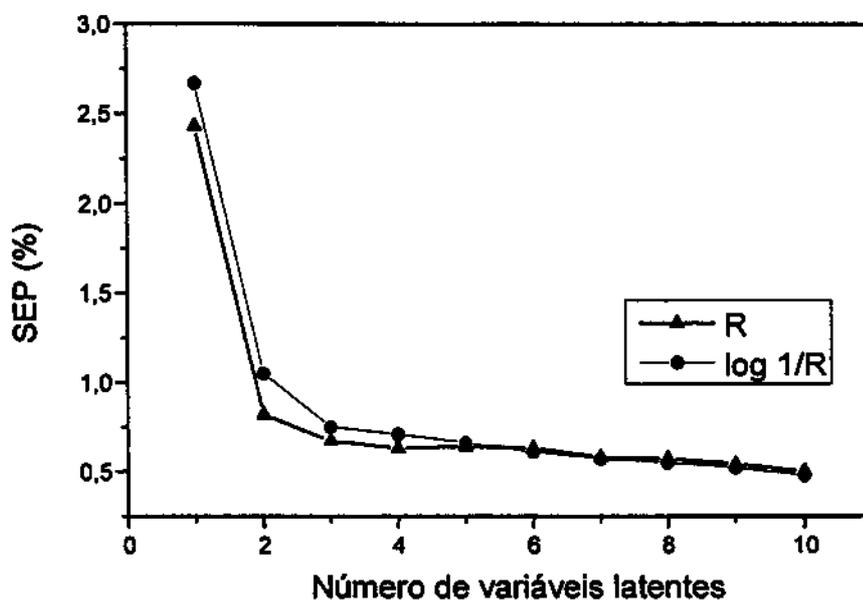


Figura 52: Erro Padrão de Previsão (SEP) para matéria orgânica (MO) em função da dimensionalidade do modelo de calibração para amostras de solo sem diluição (■R) Reflectância e (▲log 1/R) unidade de $\log 1/R$ empregando alisamento, cálculos da primeira derivada e normalização nos dados espectrais.

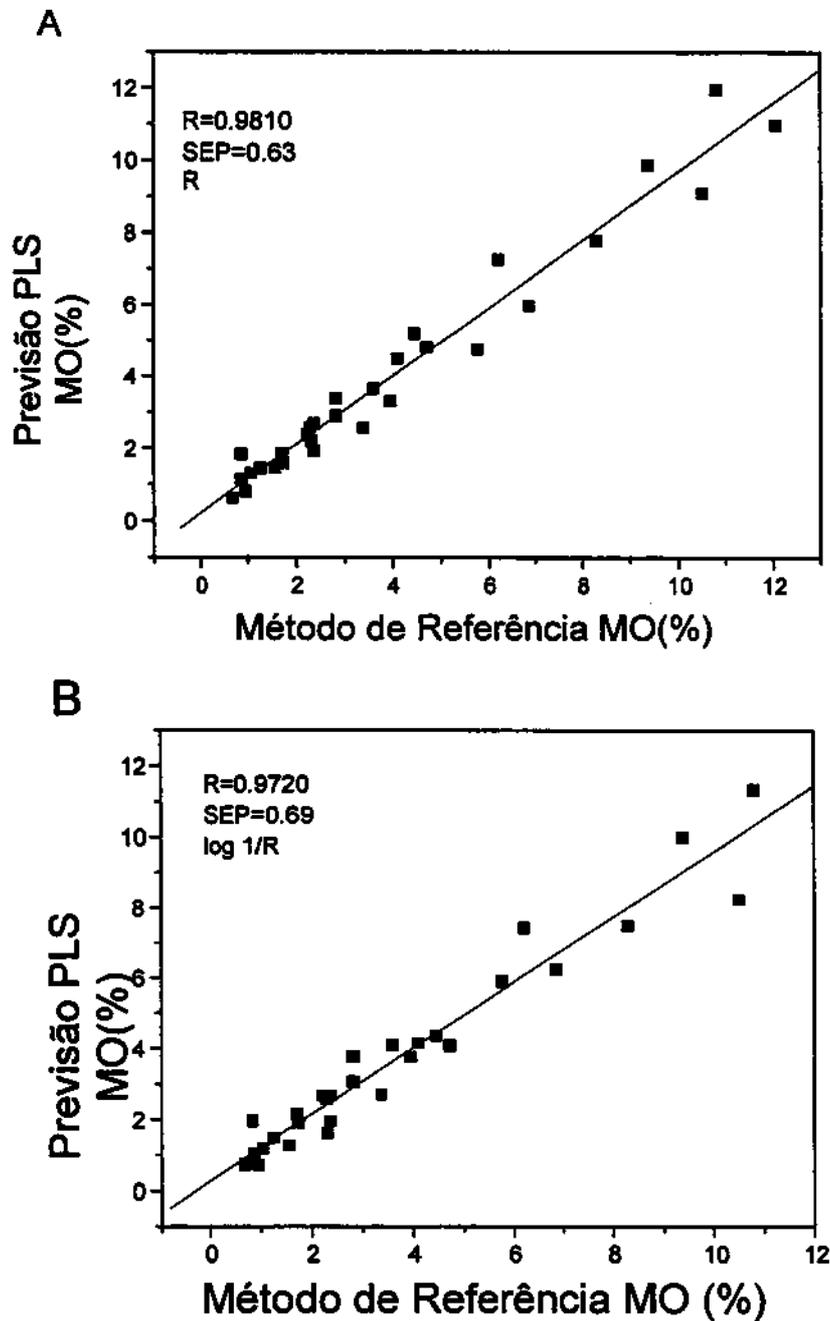


Figura 53: Comparação entre a concentração de matéria orgânica obtida pelo método de referência com os valores de previsão obtidos por validação cruzada empregando os seguintes tratamentos dos dados espectrais :alisamento, cálculos da primeira derivada e normalização. (A) Reflectância, (B) unidade de $\log 1/R$.

Algumas amostras foram escolhidas e usadas como amostras teste para avaliar a capacidade de previsão de cada modelo de calibração.

Na tabela 9 encontram-se os valores de previsão para o conjunto de amostras testes, que foram excluídas do modelo de calibração, em unidades de R, $\log 1/R$ e K-M com 5 variáveis latentes nos cálculos e na tabela 10 são apresentados os valores de previsão após os dados terem sido submetidos ao pré-tratamento MSC e após serem submetidos à alisamento, cálculo da primeira derivada e então normalizados com 4 variáveis latentes nos cálculos.

Os resultados mostram que tanto a correção do sinal multiplicativo (MSC) como os dados normalizados são capazes de melhorar a habilidade de previsão do modelo de calibração PLS e melhores resultados são obtidos em unidade de $\log 1/R$.

Tabela 9: Resultados do Erro Padrão de Previsão (SEP) obtido por validação externa e o desvio padrão de três determinações para as amostras do conjunto de dados de solos brutos, usando 5VL nos cálculos e região selecionada de 3780-2400 e 2300-1300 cm^{-1} . Em unidade de Reflectância (R), Kubelka-Munk (K-M) e $\log 1/R$.

Amostra	IAC Média/DP	PLS 5VL R	PLS 5VL LOG 1/R	PLS 5VL KM
03	0,9 ± 0,1	1,8 ± 0,4	3,1 ± 0,58	1,5 ± 0,2
08	1,7 ± 0,3	3,4 ± 0,1	3,6 ± 0,11	2,9 ± 0,9
12	2,3 ± 0,6	3,1 ± 0,3	3,3 ± 0,55	2,3 ± 0,2
17	3,4 ± 0,0	3,7 ± 0,5	3,8 ± 0,66	3,1 ± 0,4
22	4,7 ± 0,1	4,9 ± 0,3	5,1 ± 0,34	4,3 ± 0,1
28	9,4 ± 0,7	10,8 ± 1,2	9,8 ± 0,84	10,4 ± 0,9
30	10,8 ± 1,3	10,8 ± 1,4	9,2 ± 0,79	12,6 ± 2,6

Tabela 10: Resultados para o Erro Padrão de Previsão (SEP) obtido por validação externa e o desvio padrão de três determinações para as amostras do conjunto de dados de solos brutos, usando 4 VL nos cálculos e região selecionada de 3780-2400 e 2300-1300 cm^{-1} . (MSC) após correção do sinal multiplicativo, (NOR) após alisamento, cálculos da primeira derivada e normalização.

AMOSTRA	MÉTODO DE REFERÊNCIA IAC	PLS MSC log 1/R	PLS NOR log 1/R	PLS MSC Reflectância	PLS NOR Reflectância
03	0,9 ± 0,1	1,2 ± 0,3	1,2 ± 0,4	2,3 ± 0,2	1,4 ± 0,3
08	1,7 ± 0,3	2,8 ± 0,1	2,2 ± 0,3	2,8 ± 0,3	2,2 ± 0,4
12	2,3 ± 0,6	3,0 ± 0,1	1,8 ± 0,2	3,1 ± 0,1	2,1 ± 0,2
17	3,4 ± 0,0	3,6 ± 0,1	3,2 ± 0,3	3,8 ± 0,1	2,9 ± 0,2
22	4,7 ± 0,1	4,8 ± 0,1	4,0 ± 0,2	5,3 ± 0,3	4,8 ± 0,2
28	9,4 ± 0,7	9,8 ± 0,7	9,6 ± 0,3	9,5 ± 0,7	9,4 ± 0,5
30	10,8 ± 1,3	10,9 ± 0,3	11,4 ± 0,4	11,0 ± 0,2	11,8 ± 0,3

IAC= Instituto Agrônomo de Campinas.

Determinação da matéria orgânica em % m/m pelo método colorimétrico, média de duas determinações.

8- CONCLUSÕES E PROPOSTAS

A técnica de reflectância especular, utilizando um acessório de baixo custo em combinação com o procedimento quimiométrico, pode ser usada com boa precisão, para determinar a composição das blendas de poliestireno de alto impacto e poli(óxido)fenileno. Na aplicação do método para amostra com aditivos obteve-se resultados satisfatórios, dentro do erro permitido pela indústria, com exceção de amostras cuja composição de HIPS/PPO extrapola a curva de calibração.

A técnica da derivada para corrigir as variações na linha de base e a normalização dos dados usada para remover as interferências originadas das heterogeneidades na superfície da amostra, melhora significativamente a análise quantitativa (precisão do modelo).

Devido à simplicidade e precisão do procedimento, o método pode ser muito útil no controle de produção e análise da composição dos componentes da blenda.

Este estudo mostrou que a espectroscopia no infravermelho usando a técnica de micro-ATR combinada com calibração multivariada pode ser usada para determinar a composição das blendas HIPS/PPO, sem qualquer preparação da amostra. Resultados aceitáveis foram obtidos usando o modelo PLS linear para a série de calibração e validação interna. Na aplicação do método para amostras reais contendo aditivos verificou-se que a influência da heterogeneidade da amostra é maior do que para a técnica de reflectância especular. Para melhorar a precisão do método pode-se monitorar a área de contato entre amostra e o cristal escolhendo-se uma área de interesse; porém, este procedimento não foi adotado.

A análise das blendas de PC/PBT/MI usando a técnica de ATR no infravermelho médio combinada com o procedimento quimiométrico possibilitou determinação simultânea de MI, PC e PBT de uma mistura complexa de amostras insolúveis, altamente espalhadoras e com muitas espécies que absorvem na mesma região. Sendo assim a análise univariada seria pouco confiável.

Os resultados mostram que a determinação de matéria orgânica em solos por espectroscopia no infravermelho médio é promissora, para fins de avaliação da fertilidade de solos. A análise é rápida e simples em relação aos procedimentos de via úmidos já adotados. As duas alternativas de transformação dos dados, normalização e correção do fator multiplicativo do sinal, melhoram os resultados da determinação PLS.

Baseando-se nestes estudos pode-se concluir que a combinação entre calibração multivariada e FT-IR por reflectância é uma maneira apropriada para as análises quantitativas não destrutivas, assim estimulando o desenvolvimento de metodologias analíticas no controle e monitoramento de processos industriais.

Como extensão deste trabalho a técnica de reflectância e de calibração multivariada podem ser empregadas para determinação quantitativa simultânea de aditivos em blendas, bem como a sua aplicação em outros sistemas.

Há uma variedade de problemas nos quais a análise multivariada pode ser aplicada, explorando o potencial da espectroscopia no infravermelho como uma técnica rápida para análises.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HAALAND, D. M.; *Multivariate Calibration Methods Applied to Quantitative FT-IR Analyses Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Industrial and Laboratory Chemical Analysis*, in John R. Ferraro, K. Krishnan, San Diego, *Academic Press*, p. 395-469, 1990.
2. BLANCO, M.; COELLO, J.; ITURRIAGA, H.; MASPOCH, S.; BERTRAN, E.; *Simultaneous Determination of Rubber Additives by FT-IR Spectrophotometry with Multivariate Calibration*, *Applied Spectroscopy*, **49**, p. 747-753, 1995.
3. MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 13, John Wiley & Sons, New York, United States of America, second edition, 1988.
4. MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 11, New York, United States of America, John Wiley & Sons, second edition, 1988.
5. MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 12, New York, United States of America, John Wiley & Sons, second edition, 1988.
6. PAUL, D. R.; NEWMAN, S.; *Polymer Blends*, vol.1, Orlando, *Academic Press*, p.235-239, 1978.
7. KOENING, J. L.; *Spectroscopy of Polymers*, Washington, American Chemical Society, 1992.

8. COLE, K. C.; THOMAS, Y.; PELLERIN, E.; DUMOULIN, M. M.; PAROLI, R. M.; New Approach to Quantitative Analysis of Two-Component Polymer Systems by Infrared Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, **50**, p. 774-780, 1996.
9. MILLER, C. E.; Use of Near-Infrared Spectroscopy to Determine the Composition of High-Density/Low-Density Polyethylene Blend Films, *Applied Spectroscopy*, **47**, p. 222-228, 1993.
10. WENDLANT, W. W. M.; HECHT, H. G.; Reflectance Spectroscopy, New York, Interscience, 1966.
11. KELLNER, R.; FISCHBÖCK, G.; MINISCH, C.; FTIR-Microscopy Versus FTIR-ATR-Spectroscopy for the Analysis of Multilayer Polymer Films, *Mikrochimica Acta*, **1**, p.271-279, 1986.
12. TOFT, J.; KVALHEIM, O. M.; KARSTANG, T. V.; CHRISTY, A. A.; KLEVELAND, K.; HENRIKSEN, A.; Analysis of Nontransparent Polymers: Mixture Design, Second - Derivative Attenuated Total Internal Reflectance FT-IR, and Multivariate Calibration, *Applied Spectroscopy*, **46**, p. 1002-1008, 1992.
13. NIEMEYER, J.; CHEN, Y.; BOLLAG, J. M.; Characterization of Humic Acids, Composts, and Peat by Diffuse Reflectance Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, *Soil Science Society of America Journal*, **56**, p. 135-130, 1992.
14. HENDERSON T. L.; SZILAGYI, A.; BAUMGARDNER, M. F.; CHEN, C. T.; LANDGREBE, D. A.. Spectral band selection for classification of soil organic matter content., *Soil Science Society of America Journal*, **53**, p. 1778-1784, 1989.
15. KORTE, E. H.; Infrared specular reflectance of weakly absorbing samples . *Vibrational Spectroscopy* , **1**, p.179-185,1990.

16. LUTZ, E. T. G.; LUINGE, H. J.; VANDERMASS, J. H; VANAGEN, R.; Analysis of Carbon Black-Filled Rubber Materials by External Reflection FT-IR Spectrometry, *Applied Spectroscopy*, **48**, p. 1021-1025, 1994.
17. HANDKE, M.; MILOSEVIC, M.; HARRICK, N. J.; External reflection Fourier transform infrared spectroscopy: theory and experimental problems, *Vibrational Spectroscopy*, **1**, p.251-262,1991.
18. MIELCZARSKI, J. A.; MILOSEVIC, M.; BERETS, S. L.; Optical properties of strongly absorbing media determined by external reflection spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, **46**, p. 1040-1044, 1992.
19. TRASFERETTI, B.C.; Obtenção de constantes ópticas no infravermelho a partir de medidas de reflectância especular via análise de Kramers-Krönig, Dissertação de Mestrado, UNICAMP,1998.
20. YAMAMOTO, K.; ISHIDA, H.; Kramers-Krönig Analysis Applied to Reflection Absorption Spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*, **15**, p.27-36,1997.
21. COLEMAN, P. B.; Practical sampling techniques for infrared analysis, CRC Press, London, 1993.
22. MIRABELLA, F. M.; Internal Reflection Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, **21**, p. 45-178, 1985.
23. DUPUY, N.; DUPONCHEL, L.; AMRAM, B.; BAMRAM, D.; HUVENNE J. P.; LEGRAND, P.; Quantitative Analysis of Latex in paper coatings by ATR-FTIR Spectroscopy, *Journal of Chemometrics* , **8**, p.333-347, 1994.

24. FAHRENFORT, J.; Attenuated Total Reflection: New Principle for the Production of Useful Infrared Reflection Spectra of Organic Compounds, *Spectrochimica Acta*, **17**, p. 698-8, 1962.
25. HARRICK, N. J.; Surface Chemistry from Spectral Analysis of Totally Internally Reflected Radiation, *Journal of Physical Chemistry*, **64**, p.1110-1114, 1960.
26. HARRICK, N. J.; DUPRE, F. K.; Effective Thickness of Bulk Material and of Thin Films for Internal Reflections Spectroscopy, *Applied Optics*, **5**, p.1739-1743, 1966.
27. MACKENZIE, M. W.; Advances in Applied Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Chichester, John Wiley & Sons, 1988.
28. BUFFETEAU, T.; DESBAT, B.; EYQUEM, D.; Attenuated total reflection Fourier transform infrared microspectroscopy: Theory and application to polymer samples, *Vibrational Spectroscopy*, **11**, p. 29-36, 1996.
29. CHALMERS, J. M.; MACKENZIE, M. W.; Some Industrial Applications of FT-IR Diffuse Reflectance Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, **39**, p.634-641 1985
30. FULLER, M. P.; GRIFFITHS, P. R.; Infrared Microsampling by Diffuse Reflectance Fourier-Transform Spectrometry, *Applied Spectroscopy*, **34**, p.533-539, 1980.
31. FULLER, M.P.; GRIFFITHS, P. R.; Diffuse Reflectance Measurements by Infrared Fourier-Transform Spectrometry, *Analytical Chemistry*, **50**, p. 1906-1910, 1978.
32. FULLER, M. P.; GRIFFITHS, P. R.; Infrared-Analysis by Diffuse Reflectance Spectrometry, *American Laboratory*, **10**, p.69-8, 1978.

33. BOROUMAND, F.; MOSER, J. E.; VANDENBERGH, H.; Quantitative Diffuse Reflectance and Transmittance Infrared-Spectroscopy of Nondiluted Powders, *Applied Spectroscopy*, **46**, p.1874-1886, 1992.
34. GRIFFITHS, P.R. Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy, New York, John Wiley & Sons, 1975.
35. TEVRUCHT, M. L. E.; GRIFFITHS, P. R.; A Simple Sample Packing Accessory For Diffuse Reflectance Infrared Spectrometry, *Applied Spectroscopy*, **43**, p.1492-1494, 1989.
36. WETZEL, D. L.; Near-Infrared Reflectance Analysis - Sleeper Among Spectroscopic Techniques, *Analytical Chemistry*, **55**, p.1165-1168, 1983.
37. OLINGER, J. M.; GRIFFITHS, P. R.; Effects of Sample Dilution And Particle-Size Morphology on Diffuse Reflection Spectra of Carbohydrate Systems in The Near-Infrared and Midinfrared .1. Single Analytes, *Applied Spectroscopy*, **47**, p. 687-694, 1993.
38. KORTUM, G.; SCHOTTLER, H.; Absorption des $\text{MNO}_4(-)$ -ions in mischkristallen verschiedener zusammensetzung nach der reflexionsmethode, *Zeitschrift Fur Elektrochemie*, **57**, p.353-361, 1953 - Citada pela referência .
39. TEVRUCHT, M. L. E.; GRIFFITHS, P. R.; Quantitative Investigation of Matrices For Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform Spectrometry, *Talanta*, **38**, p. 839-849, 1991.
40. KRIVACSY, Z.; HLAVAY, J.; Method for the Reliable Quantitative-Analysis by Diffuse-Reflectance Infrared-Spectroscopy, *Journal of Molecular Structure*, **349**, p. 289-292, 1995.

41. CHAFFIN, N. C.; GRIFFITHS, P. R.; Role of scattering coefficients in extended near-infrared diffuse reflection spectrometry, *Applied Spectroscopy*, **52**, p.218-22, 1998.
42. SÁNCHEZ, P.; REMIRO, P. M.; NAZÁBAL, J.; Physical properties and structure of unreacted PC/PBT blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, p.995-1005, 1993.
43. LI, S.; DICKINSON, C.; CHIEN, C. W.; Local Compositional fluctuations in PPO/HIPS and PPO/SBS blends, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **32**, p. 607-613, 1994.
44. LUTZ, E. T. G; LUINGE, H. J.; MASS, J. H.; AGEN, E.; Analysis of Carbon Black-Filled Rubber Materials by External Reflection FT-IR Spectrometry, *Applied Spectroscopy*, **48**, p. 1021-1025, 1994. *→ Próximo*
45. HAY, A.S.; The SPE International Award Address- 1975 Polymerization by Oxidative Coupling – An Historical Review, *Polymer Engineering and Science*, **16**, p. 01-09, 1976.
46. ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, New York, ed. VCH, vol. A21, 1992.
47. VIERSEN, F.J.; CHALLA, G.; REEDIJK, J.; Mechanistic studies of the oxidative coupling polymerization of 2,6-dimethylphenol: 4. Mechanism of polymer formation catalysed by copper(II)-trmed complex, *Polymer*, **31**, p. 1368-1372, 1990.
48. MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G.; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 16 , New York, United States of America, John Wiley & Sons, second edition, 1988.

49. DONALD, A. M.; KRAMER, E. J.; Craze initiation and growth in high-impact polystyrene, *Journal of Applied Polymer Science*, **27**, p. 3729-3741, 1982.
50. HARA, M.; EISENBERG, A.; Miscibility enhancement via ion-dipole interactions. 2. LCST behavior of Polystyrene Ionomer/poly(alkylene oxide) Systems, *Macromolecules*, **20**, p.2160-2164, 1987.
51. LIAO, B.; HUANG, Y.; CHENG, M.; CONG, G.; Studies on mechanism of phase transformation of carboxylated poly(phenylene oxide) and polystyrene blend by Fourier transform infrared spectrometry, *Polymer Bulletin*, **36**, p.79-86,1996.
52. LI, S.; DICKINSON, C.; CHIEN, C. W.; Microheterogeneity in PPO/PS blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **43**, p. 1111-1116, 1991.
53. STEJSKAL, E. D.; SCHAEFER, J.; MCKAY, A.; Magic-Angle C-13 Nuclear Magnetic-Resonance Study of the Compatibility of Solid Polymeric Blends *Macromolecules*, **14**, 275-279, 1981.
54. FENG, H.; FENG, Z.; RUAN, H.; SHEN, L.; A high-resolution solid-state NMR study of the miscibility, morphology, and toughening mechanism of polystyrene with poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) blends, *Macromolecules*, **25**, p. 5981-5985, 1992.
55. WELLINGHOFF, S. T.; KOENING, J. L.; BAER, E.; Spectroscopic Examination of Chain Conformation and Bonding in Poly(phenylene Oxide)-Polystyrene Blends, *Journal of Polymer Science*, **15**, p.1913-1925,1977.
56. KOENING, J. L.; RODRIQUEZ, J. M. T.; Factor analysis and Fourier transform infrared spectra of compatible blends of polyphenylene oxides and polystyrene, *Applied Spectroscopy*, **35**, p.543-548, 1981.

57. COLE, K. C.; THOMAS, Y.; PELLERIN, E.; DUMOULIN, M. M.; PAROLI, R. M.; New Approach to Quantitative Analysis of Two-Component Polymer Systems by Infrared Spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, **50**, p. 774-780, 1996.
58. MISHRA, S. P.; VENKIDUSAMY, P.; Structural and thermal behavior of PC/PBT blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **58**, p.2229-2234, 1995.
59. SIMIELLI, E. R.; Principais características das blendas poliméricas fabricadas no Brasil, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Jan/Mar, p. 45-50, 1993.
60. DEVAUX, J.; GODARD, P.; MERCIER, J. P.; Polycarbonate and Polybutylene terephthalate) transesterification. III. Study of model reactions, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **20**, p.1895-1900, 1982.
61. HAMILTON, D. G.; GALLUCCI, R. R.; The effects of molecular weight on Polycarbonate –PolybutyleneTerephthalate blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **48**, p.2249-2252, 1993.
62. WU, J. S.; MAI, Y. W.; YEE A. F.; Fracture toughness and fracture mechanisms of polybutylene-terephthalate/polycarbonate/impact-modifier blends, Part III Fracture toughness and mechanisms of PBT/PC blends without impact modifiers, *Journal of Materials Science*, **29**, p. 4510-4522, 1994.
63. HOBBS, S. Y.; DEKKERS, M. E. J.; WATKINS, V. H.; The morphology and deformation behavior of poly(butylene terephthalate)/BPA polycarbonate blends, *Polymer Bulletin*, **17**, p.341-345, 1987.
64. OKAMOTO, M.; SHINODA, Y.; KOJIMA, K.; INOUE, T.; Toughening mechanism in a ternary polymer alloy: PBT/PC/rubber system, *Polymer*, **34**, p. 4868-4873, 1993.

65. WU, J. S.; MAI, Y. W.; COTTERELL, B.; Fracture toughness and fracture mechanisms of PBT/PC/IM blend. Part I Fracture properties, *Journal of Materials Science*, **28**, p. 4510-4522, 1993.
66. WU, J. S.; MAI, Y. W.; Fracture toughness and fracture mechanisms of PBT/PC/IM blend. Part II, Toughening mechanisms, *Journal of Materials Science*, **28**, p. 6167-6177, 1993.
67. HAMILTON, D. G.; GALLUCCI, R. R.; The effects of molecular-weight on Polycarbonate – Polybutylene Terephthalate blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **48**, p.2249-2252, 1993.
68. WILKINSON, A. N.; TATTUM, S. B.; RYAN, A. J.; Melting, reaction and recrystallization in reactive PC-PBT blend, *Polymer*, **38**, p.1923-1928, 1997.
69. DECARLI, J. R.; Transesterificação em blendas de polibutileno tereftalato (PBT), *Polímero: Ciência e Tecnologia*, Jul/set , p.16-20, 1993.
70. CRUZ, C. A.; BARLOW, J. W.; PAUL, D. R.; The basis for miscibility in Polyester – Polycarbonate blends, *Macromolecules*, **12** , pg. 726-731, 1979.
71. HUANG, Z. H.; WANG, L. H.; Infrared Studies of Transesterification in Poly(Ethylene-Terephthalate) Polycarbonate Blends, *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, **7**, p.255-259, 1986.
72. BIRLEY, A. W.; XIN, Y. C.; Studies of Polycarbonate - Poly(butylene terephthalate) Blends, *British Polymer Journal*, **16**, p.77-82, 1984.
73. CHU, Z.; HIEFTJE, G. M.; Near-infrared analysis of chemical constituents and physical characteristics of polymers, *Applied Spectroscopy*, **46**, p. 69-72, 1992.

74. HOPFE, I.; POMPE, G.; EICHHORN, K.J.; Ordered structures and progressive transesterification in PC/PBT melt blends studied by FTIR spectroscopy combined with D.S.C. and N.M.R., *Polymer*, **38**, p.2321-2327, 1997.
75. GREGORICH, E. G.; MONREAL, C. M.; SCHNITZER, M.; SCHULTEN, H. R.; Transformation of plant residues into soil organic matter: chemical characterization of plant tissue, isolated soil fractions, and whole soils, *Soil Science*, **161**, p.680-693, 1996.
76. Van RAIJ, B.; Análise química do solo para fins de fertilidade, Fundação Cargill, Campinas, Brasil, 1987.
77. BARROS, M. C. P.; de PAULA, J. R.; REZENDE, M. O.; Caracterização físico-química do ácido húmico de solo da ilha de cananéia e de sua interação com Fe(III), Cu (II) e Cd (II), *Química Nova*, **17**, pg.376-380, 1994.
78. SANGER, L. J.; COX, P.; SPLATT, P.; WHELAN, M.; ANDERSON, J.M.; Variability in the quality and potential decomposability of *Pinus sylvestris* litter from sites with different soil characteristics: Acid detergent fibre (ADF) and carbohydrate signatures, *Soil Biology & Biochemistry*, **30**, p. 455-461, 1998,
79. YANG, Y.H.; WANG, T.; Fourier transform Raman spectroscopic characterization of humic substances, *Vibrational Spectroscopy*, **14**, p.105-112, 1997.
80. JORDÃO, C. P.; COSTA, E. D.; BRUNE, W.; GOULART, A.T.; Adsorção de cátions metálicos em ácidos húmicos de latossolo, *Química Nova*, **16**, p.51-54, 1993.
81. SUDDUTH, K. A.; HUMMEL, J. W.; Evaluation of reflectance methods for soil organic matter sensing, *Transactions of the ASAE*, **34**, p.1902-1909, 1991.

82. FERNANDEZ, R. M.; SCHULZE, D. G.; COFFIN, D. L.; VAN SCOYOC, G. E.; Color, organic matter, and pesticide adsorption relationships in a soil landscape, *Soil Science Society of America Journal*, **52**, p. 1023-1026, 1988.
83. DALAL, R. C.; HENRY, R. J.; Simultaneous determination of moisture, organic carbon, and total nitrogen by Near infrared reflectance spectrophotometry, *Soil Science Society of America Journal Soil*, **50**, p. 120-123, 1986.
84. SUDDUTH, K. A.; HUMMEL, J. W.; Soil organic matter, CEC, and moisture sensing with a portable NIR spectrophotometer, *Transactions of the ASAE*, **36**, p.1571-1582, 1993.
85. NIEMEYER, J.; CHEN, Y.; BOLLAG, J. M.; Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy, *Soil Science Society of America Journal*, **56**, p. 135-140, 1992.
86. CELI, L.; SCHNITZER, M.; NÈGRE, M.; Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by wet chemical method, Fourier-transform infrared spectrophotometry, and solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. A comparative study, *Soil Science*, **162**, p.189-197,1997.
87. PAINTER, P.; STARSINIC, M.; COLEMAN, M.; Determination of Functional Groups in Coal by Fourier Transform Interferometry, In. J.R. Ferraro e L.J. Basile, "Fourier transform spectroscopy", Application to chemical systems, Vol. 4, Academic Press, London, p.169-241,1985. Citada na referência 85.
88. BAES, A.U.; BLOM, P. R.; Diffuse Reflectance and Transmission Fourier Transform Infrared (DRIFT) Spectroscopy of Humic and Fulvic Acids, *Soil Science Society of America Journal*, **53**, p. 695-700, 1989

89. NGUYEN, T. T.; JANIK, L. J.; RAUPACH, M.; Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy in soil studies, *Australian Journal of Soil Research*, **29**, p. 49-67, 1991.
90. JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O.; RAVEN, M. D.; Characterization and analysis of soils using mid-infrared Partial Least Squares. I. Correlations with XRF-determined major element composition, *Australian Journal of Soil Research*, **33**, p. 621-636, 1995.
91. JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O.; Characterization and analysis of soils using mid-infrared Partial Least-Squares. II.* Correlations with some laboratory data, *Australian Journal of Soil Research*, **33**, p.651-657, 1995.
92. CORNELL, J. A.; Experiments with mixture design, models and analysis of mixture data, second edition, New York, John Wiley & Sons, 1990.
93. BRUNS, R. E.; BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; Planejamento e Otimização de Experimentos, Campinas, editora. UNICAMP, 1995.
94. WALKLEY, A.; BLACK, I.; An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil Science*, **37**, p. 29-38, 1934.
95. MARTENS, H. NAES, T.; Multivariate Calibration, New York, John Wiley & Sons, 1996.
96. ISAKSSON, T.; KOWALSKI, BR.; Piece-Wise Multiplicative Scatter Correction Applied to Near-Infrared diffuse Transmittance Data from Meat Products, *Applied Spectroscopy*, **47**, p.702-709, 1993.

97. DAVIS, J. C.; *Statistics and Data Analysis in Geology*, New York, John Wiley & Sons, 1973.
98. ADAMS, M. J.; *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1995.
99. JOBSOM, J. D.; *Applied Multivariate Data Analysis, Volume I, Regression and Experimental Design*, New York, Springer-Verlag, vol. 1, 1991.
100. THOMAS, E. V.; A Primer on Multivariate Calibration, *Analytical Chemistry*, **66**, p. 795A-804A, 1994.
101. SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E.; Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Square Procedures, *Analytical Chemistry*, **36**, p. 1627-1639, 1964.
102. GORRY, P. A.; Comments on smoothing and differentiation of data by simplified least square procedure, *Analytical Chemistry*, **44**, p.1906-1913, 1972.
103. GORRY, P. A.; General Least-Squares Smoothing and Differentiation by the Convolution (Savitzky-Golay) Method, *Analytical Chemistry*, **62**, p.570-573, 1990.
104. MALINOWSKI, E. R.; HOWERY, D.G.; *Factor Analysis in Chemistry*, New York, John Wiley & Sons, 1996.
105. HELLAND, I. S.; NAES, T.; ISAKSSON, T.; Related Versions of the Multiplicative Scatter Correction Method for Preprocessing Spectroscopic Data, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **29**, p. 233-241, 1995.

106. GELADI, P.; MacDOUGALL, D.; MARTENS, H.; Linearization and Scatter-Correction for Near-Infrared Reflectance Spectra of Meat, *Applied Spectroscopy*, **39**, p. 491-500, 1985.
107. BRIMMER, P.J.; GRIFFITHS, P. R.; Angular-Dependence of Diffuse Reflectance Infrared-Spectra .3. Linearity of Kubelka-Munk Plots, *Applied Spectroscopy*, **42**, p. 242-247, 1988.
108. BROWN, S.D.; Chemical Systems Under Indirect Observation: Latent Properties and Chemometrics, *Applied Spectroscopy*, **49**, p. 14A-31A, 1995.
109. SEASHOLTZ, M. B.; KOWALSKI, B. R.; Qualitative Information from Multivariate Calibration Models, *Applied Spectroscopy*, **44**, p.1337-1348, 1990.
110. DUPUY, N.; DUPONCHEL, L.; AMRAM, B. ; HUVENNE, J. P.; LEGRAND, P.; Quantitative Analysis of Latex in paper coatings by ATR-FTIR Spectroscopy, *Journal of Chemometrics*, **8**, p.333-347, 1994.
111. WISE, B. M.; GALLAGHER, N. B.; *PLS-Toolbox for use with MATLAB* , version 2.0, Eigenvector Research, Inc. , 1998.
112. GELADI, P.; KOWALSKI, BR.; Partial Least-Squares Regression: A Tutorial, *Analytica Chimica Acta*, **185**, p. 1-17, 1986,.
113. WOLD, S.; KETTANEH-WOLD, N.; SKAGERBERG, B.; "Nonlinear PLS modeling", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **7**, p.53-65, 1989.
114. LINDGREN, F.; GELADI, P.; WOLD, S.; Kernel-Based PLS Regression; Cross Validation and Applications to Spectral Data, *Journal of Chemometrics*, **8**, p.377-389, 1994.

115. HAALAMD, D. M.; THOMAS, E. V.; Partial Least-Squares Methods for Spectral Analyses. 1. Relation to Other Quantitative Calibration Methods and the Extraction of Qualitative Information , *Analytical Chemistry*, **60**, p.1193-1202, 1988
116. BELLONMAUREL, V.; VALLAT, C.; GOFFINET, D.; Quantitative-Analysis of Individual Sugars During Starch Hydrolysis by FT-IR/ATR Spectrometry .2. Influence of External Factors and Wavelength Parameters, *Applied Spectroscopy*, **49**, p. 563-568, 1995.
117. CURRIE, L. A. e SVEHLA, G.. Nomenclature for the Presentation of Results of Chemical Analysis, *International Union of Pure And Applied Chemistry*, **66**, p.595-608, 1994.
118. FULLER M.P; RITTER G. L.; DRAPER C. S.; Partial Least -Squares Quantitative Analysis of Infrared Spectroscopic Data. Part I: Algorithm Implementation, *Applied Spectroscopy*, **42**, p. 217-227, 1988.
119. CHATTERJEE, S. E.; HADI, A. S.; Influential observations, high leverage points, and outlier in linear regression, *Statistical Science*, **1**, p.379-416, 1986.
120. JOBSOM, J.D.. *Applied Multivariate Data Analysis, Volume II, Categorical and Multivariate Methods*, New York, ed. Springer-Verlag, vol. 2, 1992.
121. FREDERICKS, P. M.; LEE, J. B.; OSBORN, P. R.; SWINKELS, D.A.J.; Materials Characterization Using Factor-Analysis Of Ft-Ir Spectra .2. Mathematical And Statistical Considerations, *Applied Spectroscopy*, **39**, p. 311-316, 1985.
122. UNSCRAMBLER users guide, version 2, Programme package for multivariate calibration, marketed by CAMO A/S , Trondheim, Norway, 1987.

123. ROBUSTÉ, J. R.; ESPESO, V.G.; TOMÁS, X.; MOLINS, J. J.; Looking for the Best Model with PLS, *Analisis*, **21**, p. 299-304, 1993.
124. YAMAMOTO, K.; ISHIDA, H.; Optical Theory Applied to Infrared-Spectroscopy *Vibrational Spectroscopy*, **8**, p.1-36, 1994.
125. MESSERSCHMIDT, R. G.; Complete Elimination of Specular Reflectance in Infrared Diffuse Reflectance Measurements, *Applied Spectroscopy*, **39**, p. 737-739, 1985.
126. HAMALAINEN, M.; ALBANO, C.; Principal Variations in the Chemical-Composition of Peat - Predictive Peat Scales Based on Multivariate Strategies, *Journal Of Chemometrics*, **6**, p.41-56, 1992.
127. BEEBE, K.R.; KOWALSKI, B. R.; An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis, *Analytical Chemistry*, **59**, A1007-&, 1987.
128. MILLER, C. E.; Near-Infrared Spectroscopy Of Synthetic-Polymers, *Applied Spectroscopy Reviews*, **26**, p. 277-339, 1991.

APÊNDICE

ALGORÍTIMO PLS

A decomposição do PLS é iniciada selecionando uma coluna de Y , y_j como uma estimativa para "u". Usualmente é escolhida a coluna de y com maior variância no caso de y ser univariado $u_i = y$

(1) $u_{inicial} = y_j$ selecionado

(2) $p^t = u^t X / u^t u$ ($w^t = u^t X / u^t u$)

(3) Normaliza-se o vetor:

$$p^t(\text{novo}) = p^t(\text{velho}) / ||p^t(\text{velho})|| \quad w^t(\text{novo}) = w^t(\text{velho}) / ||w^t(\text{velho})||$$

(4) Encontra-se o escore t como projeção de X sob w .

$$t = Xp/p^t p \quad (t = Xw/w^t w)$$

(5) Faz-se a regressão de y sob t para encontrar q .

$$q^t = t^t Y / t^t t$$

(6) Normaliza-se o vetor:

$$q^t(\text{novo}) = q^t(\text{velho}) / ||q^t(\text{velho})||$$

(7) $u = Yq/q^t q$

(8) Verificar a convergência: Comparar t no passo 4 com t do procedimento de iteração anterior, se eles forem iguais (com um certo erro) segue-se ao passo 9, se forem diferentes retorne ao passo 2. Se o bloco Y tem apenas uma variável os passos 5 e 8 podem ser omitidos colocando $q = 1$ não havendo necessidade de mais interações.

Calcular os "loadings" de X , reescalar os escores e pesos (w) de acordo com:

$$(9) p^t = t^t X / t^t t$$

$$(10) p^t(\text{novo}) = p^t(\text{velho}) / \| p^t(\text{velho}) \| \quad (\text{normalização})$$

$$(11) t(\text{novo}) = t(\text{velho}) / \| p^t(\text{velho}) \|$$

$$(12) w(\text{novo}) = w(\text{velho}) / \| p^t(\text{velho}) \|$$

(p^t , q^t e w^t são usados na previsão, t e u podem ser usados para diagnóstico e/ou proposta de classificação).

Encontrar o coeficiente b para a relação interna:

$$b = u^t t / t$$

Calcular os resíduos. Para a relação externa de X para "a" componentes é:

$$E_a = E_{a-1} - t_a p_a^t ; \quad X = E_0$$

A relação mista para o bloco Y (para "a" componentes) é:

$$F_a = F_{a-1} - b_a t_a q_a^t ; \quad Y = F_0$$

A partir daqui, voltar ao passo 1 para implementar o procedimento para o próximo componente .

Depois do primeiro componente, X no passo 2, 4 e 9 e Y no passo 5 e 7 são substituídos por suas matrizes residuais correspondentes E_a e F_a .