

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Determinação de espectros de relaxação e  
distribuição de massa molar de polímeros  
lineares por reometria**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Thais Machado Farias

**Porto Alegre**

**2009**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Determinação de espectros de relaxação e  
distribuição de massa molar de polímeros  
lineares por reometria**

Thais Machado Farias

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Materiais da Indústria  
Química: Polímeros

**Orientador:**  
**Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo**

**Co-orientador:**  
**Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi**


**Porto Alegre**

**2009**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Determinação de espectros de relaxação e distribuição de massa molar de polímeros lineares por reometria*, elaborada por *Thais Machado Farias*, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:



---

Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares



---

Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira



---

Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas

## Agradecimentos

Aos professores Nilo Sérgio Medeiros Cardozo e Argimiro Resende Secchi pela orientação, dedicação ao trabalho inclusive em horários de descanso e também por me mostrarem o caminho a seguir.

À UFRGS, ao DEQUI e ao GIMSCOP pela oportunidade e ao CNPq pelo apoio financeiro.

À equipe do Laboratório de Reologia da Braskem (Triunfo-RS), em especial ao pesquisador Wilman Roberto Terçariol, pela colaboração, disponibilização de amostras e pela cordialidade com fui recebida nas visitas ao laboratório.

Aos colegas Felipe Jaques, Rodrigo Paliga e Andrea Schumacher por suas contribuições na etapa dos trabalhos realizados no LATEP.

Aos grandes amigos que fiz durante os cursos de graduação e mestrado, especialmente: Ciça, Gi, Láuren, Aline, Fábio, Samantinha, Flávia, Cris, Gui, Anderson e Thiago pela amizade, apoio e pelos momentos de descontração. Agradeço também ao Jovani, ao Rodolfo, à Débora e ao Nauro pela troca de idéias e ajuda. E é claro, agradeço aos queridos amigos do LASIM pelo coleguismo e pela companhia.

Aos meus pais Paulo e Sonia e à minha irmã Michele pelo suporte, carinho e por sempre estarem comigo.

## Resumo

A distribuição de massa molar (DMM) e seus parâmetros são de fundamental importância na caracterização dos polímeros. Por este motivo, o desenvolvimento de técnicas que permitam a determinação da DMM de forma mais rápida e a menor custo é de grande importância prática. Os principais objetivos deste trabalho foram a implementação de alguns dos modelos baseados da teoria da reptação dupla propostos na literatura para descrever o mecanismo de relaxação das cadeias poliméricas, a avaliação dessas implementações e a análise de dois passos fundamentais na obtenção da DMM a partir de dados reológicos que são a metodologia de cálculo do espectro de relaxação baseado no modelo de *Maxwell* e a estratégia para a avaliação numérica das integrais que aparecem nos modelos de relaxação. Foi resolvido o problema denominado *problema inverso*, ou seja, a determinação da DMM a partir de dados reológicos usando um modelo de relaxação especificado e uma função de distribuição imposta. Foi usada a função Exponencial Generalizada (GEX) para representar a probabilidade de distribuição, sendo consideradas duas abordagens: i) cálculo explícito do espectro de relaxação e ii) aproximações paramétricas de *Schwarzl*, que evitam a necessidade do cálculo explícito do espectro de relaxação. A metodologia de determinação da DMM foi aplicada para amostras de polietileno e foram estimadas distribuições com boa representação dos dados experimentais do GPC, ao considerarem-se amostras com polidispersões inferiores a 10. Com relação a metodologia de cálculo do espectro de relaxação, foi realizado um estudo comparativo da aplicação de espectros de relaxação discreto e contínuo, com o objetivo de estabelecer critérios para especificação do número ótimo de modos de *Maxwell* a serem considerados. Ao efetuar-se a comparação entre as técnicas, verificou-se o espectro discreto apresenta como um sistema melhor condicionado, permitindo assim obter maior confiabilidade dos parâmetros estimados. Também é proposta uma modificação da metodologia de determinação da DMM, em que é aplicada a quadratura de Gauss-Hermite para a resolução numérica da integral dos modelos de relaxação.

**Palavras-chave:** Reologia, Espectro de Relaxação, Reptação Dupla, Distribuição de Massa Molar, Problemas Inversos, Quadratura de Gauss-Hermite.

## Abstract

The molecular weight distribution (MWD) and its parameters are of the fundamental importance in the characterization of polymers. Therefore, the development of techniques for faster and less time consuming determination of the MWD is of great practical relevance. The goals of this work were the implementation of some of the relaxation models from double reptation theory proposed in the literature, the evaluation of these implementations and the analysis of two key points in the recovery of the MWD from rheological data which are the methodology for calculation of the relaxation spectrum based on the *Maxwell* model and the numeric strategy for the evaluation of the integrals appearing in the relaxation models. The *inverse problem*, i.e., the determination of the MWD from rheological data using a specified relaxation model and an imposed distribution function, was solved. In the analysis of the inverse problem, the Generalized Exponential (GEX) was used as distribution function and two approaches were considered: i) explicit calculation of the relaxation spectrum and ii) use of the parametric method proposed by *Schwarzl* to avoid the explicit calculation of the relaxation spectrum. In the test of commercial samples of polyethylene with polydispersity less than 10, the application of this methodology led to MWD curves which provided good fit of the experimental SEC data. Regarding the methodology for calculation of the relaxation spectrum, a comparison between the performance of discrete and continuous relaxation spectrum was performed and some possible criteria to determine the appropriate number of relaxation modes of *Maxwell* to be used were evaluated. It was found that the technique of discrete spectrum leads to better conditioned systems and, consequently, greater reliability of the estimated parameters. With relation to the numeric strategy for the evaluation of the integrals appearing in the relaxation models, the use of Gauss-Hermite quadrature using a new change of variables was proposed.

**Key-words:** Rheology, Relaxation spectrum, Double reptation, Molecular weight distribution, Inverse Problem, Gauss-Hermite Quadrature.

# Sumário

<b>Capítulo 1 - Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1 Motivação do trabalho.....	1
1.2 Objetivo.....	2
1.3 Estrutura da dissertação.....	2
<b>Capítulo 2 - Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>5</b>
2.1 Reologia e viscoelasticidade linear .....	5
2.1.1 Modelos para viscoelasticidade linear .....	9
2.2 Massa molar de polímeros e distribuição de massa molar .....	12
2.2.1 Determinação de massa molar por GPC .....	15
2.2.2 Funções de distribuição utilizadas para a descrição do formato da DMM ..	16
2.3 Modelos moleculares de relaxação .....	18
2.3.1 Polímeros lineares monodispersos .....	18
2.3.2 Polímeros lineares polidispersos .....	25
2.3.3 Polímeros ramificados.....	28
2.4 Problemas inversos de determinação dos espectros de relaxação e DMM de polímeros.....	29
2.4.1 Espectros de relaxação discreto e contínuo.....	30
2.4.2 Determinação da DMM por reometria.....	33
<b>Capítulo 3 - Metodologia e Formulação dos Problemas de Otimização</b> .....	<b>37</b>
3.1 Materiais utilizados .....	37
3.2 Caracterização dos polímeros .....	39
3.2.1 Ensaios dinâmicos oscilatórios em cisalhamento .....	39
3.2.2 Massa molar média e polidispersão .....	40
3.3 Determinação do espectro de relaxação .....	41
3.3.1 Espectro de relaxação discreto .....	41
3.3.2 Espectro de relaxação contínuo.....	42
3.3.3 Estimação dos parâmetros do espectro de relaxação .....	44
3.3.4 Cálculo da matriz de covariância dos parâmetros e análise dos resultados .....	45
3.4 Determinação dos parâmetros de distribuição de massa molar .....	49
3.4.1 Avaliação do problema direto .....	49
3.4.2 Avaliação do problema inverso.....	50
3.4.3 Estimação dos parâmetros das funções GEX e DGEX.....	53
<b>Capítulo 4 - Estudo Comparativo da Aplicação dos Espectros de Relaxação Discreto e Contínuo</b> .....	<b>57</b>
4.1 Validação da implementação das funções para determinação do espectro discreto .....	58

4.1.1 Amostra <i>PE1L</i> .....	58
4.1.2 Amostra <i>PB1L</i> .....	61
4.2 Validação da implementação das funções para determinação do espectro contínuo.....	64
4.3 Comparação da aplicação dos espectros para polímeros polidispersos da literatura .....	72
4.3.1 Amostra <i>PE2L</i> .....	72
4.3.2 Amostra <i>PE3L</i> .....	77
4.3.3 Amostras <i>PS1L</i> e <i>PS2LB</i> .....	82
4.4 Comparação da aplicação dos espectros para polímeros polidispersos comerciais .....	86
4.4.1 Amostra <i>PE1C</i> .....	86
4.4.2 Amostra <i>PE2C</i> .....	94
4.4.3 Amostras <i>PE3C</i> , <i>PE4CB</i> e <i>PE5CB</i> .....	99
4.5 Considerações finais.....	105

## **Capítulo 5 - Determinação da Distribuição de Massa Molar de Polímeros Por Reometria ..... 107**

5.1 Resultados do problema direto avaliado com curvas de GPC .....	107
5.1.1 Amostra <i>PE2L</i> .....	108
5.1.2 Amostras <i>PS1L</i> e <i>PS2LB</i> .....	110
5.1.3 Amostra <i>PE3L</i> .....	111
5.1.4 Considerações gerais.....	113
5.2 Resultados do problema direto avaliado com parâmetros conhecidos $k$ , $m$ e $M_{ref}$ da função GEX.....	114
5.3 Resolução do problema inverso: comparação com dados da literatura .....	115
5.3.1 Verificação do modelo de <i>des Cloizeaux</i> com a correção de Rouse para a amostra <i>PS1L</i> .....	116
5.3.2 Verificação dos modelos Função Exponencial e Moleculaire para a amostra <i>PE3L</i> .....	123
5.3.3 Comparação entre o uso de uma única distribuição e da soma de duas distribuições para representação da DMM.....	125
5.4 Resolução do problema inverso: aplicação a amostras comerciais.....	129
5.4.1 Amostra <i>PE1C</i> .....	129
5.4.2 Amostras <i>PE2C</i> e <i>PE3C</i> .....	139

## **Capítulo 6 - Resolução do problema inverso da DMM por quadratura de Gauss-Hermite ..... 141**

6.1 Função GEX escrita em termos do polinômio de Hermite .....	142
6.2 Problema inverso por quadratura de Gauss-Hermite .....	145
6.3 Aplicação da quadratura de Gauss-Hermite na resolução do problema inverso das amostras comerciais <i>PE1C</i> e <i>PE2C</i> .....	146
6.3.1 Amostra <i>PE1C</i> .....	146
6.3.2 Amostra <i>PE2C</i> .....	152
6.4 Comentários Gerais.....	154



<b>Capítulo 7 - Conclusões .....</b>	<b>157</b>
<b>Apêndice A - Resultados Complementares do Capítulo 4 .....</b>	<b>161</b>
A.1 Resultados complementares da validação da implementação das funções para determinação do espectro contínuo.....	161
A.2 Resultados complementares da comparação da aplicação dos espectros para polímeros polidispersos da literatura .....	168
A.2.1 Amostra <i>PE2L</i> .....	168
A.2.2 Amostra <i>PE3L</i> .....	169
A.2.3 Amostras <i>PS1L</i> e <i>PS2LB</i> .....	172
A.3 Resultados complementares da comparação da aplicação dos espectros para polímeros polidispersos comerciais .....	176
A.3.1 Amostra <i>PE1C</i> .....	176
A.3.2 Amostra <i>PE2C</i> .....	189
A.3.3 Amostras <i>PE3C</i> , <i>PE4CB</i> e <i>PE5CB</i> .....	196
<b>Apêndice B - Resultados Complementares do Capítulo 5 .....</b>	<b>205</b>
B.1 Amostra <i>PE1C</i> .....	206
B.2 Amostras <i>PE2C</i> e <i>PE3C</i> .....	208
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>213</b>
<b>Anexo 1 - Dados experimentais da literatura .....</b>	<b>219</b>
1.1 Amostra <i>PE1L</i> .....	219
1.2 Amostra <i>PB1L</i> .....	220
1.3 Amostra <i>PB2L</i> .....	220
1.4 Amostra <i>PE2L</i> .....	221
1.5 Amostra <i>PE3L</i> .....	223
1.6 Amostra <i>PS1L</i> .....	226
1.7 Amostra <i>PS2LB</i> .....	228

## Lista de figuras

<b>Figura 2.1:</b> Geometria de placas paralelas para o reômetro rotacional.....	7
<b>Figura 2.2:</b> Esquema do modelo físico mola-amortecedor de <i>Maxwell</i> . .....	9
<b>Figura 2.3:</b> Curva típica de DMM de uma amostra polimérica. ....	13
<b>Figura 2.4:</b> A cadeia P move-se entre os obstáculos fixos, O, mas não pode cruzá-los....	19
<b>Figura 2.5:</b> Reptação da cadeia dentro do tubo imaginário (a) Posição inicial (b) A cadeia move-se por reptação .....	19
<b>Figura 2.6:</b> Cadeia polimérica na rede de entrelaçamentos .....	20
<b>Figura 2.7:</b> Representação esquemática da variação de $G'$ e $G''$ para um dado polímero. ....	20
<b>Figura 2.8:</b> Esquema de uma molécula confinada deixando o tubo original .....	22
<b>Figura 2.9:</b> Representação esquemática dos mecanismos de reptação e flutuação. ....	22
<b>Figura 2.10:</b> Conceito do processo " <i>tube-renewal</i> ": um segmento interno do tubo é perdido quando um entrelaçamento desaparece .....	26
<b>Figura 2.11:</b> Exemplo de polímeros ramificados .....	28
<b>Figura 2.12:</b> Representação esquemática de uma cadeia " <i>pom-pom</i> " submetida a uma tensão .....	29
<b>Figura 2.13:</b> Esquema do <i>Modelo de Maxwell Generalizado</i> .....	30
<b>Figura 3.1:</b> Esquema do método das aproximações paramétricas para a estimação da DMM.....	51
<b>Figura 3.2:</b> Esquema do método do cálculo explícito do espectro de relaxação para a estimação da DMM. ....	52
<b>Figura 3.3:</b> Representação gráfica do método dos poliedros flexíveis. ....	54
<b>Figura 3.4:</b> Exemplos de iterações do método DIRECT . ....	55
<b>Figura 4.1:</b> Valores experimentais e preditos de $G'$ (a) e $G''$ (b) da amostra <i>PEIL</i> . ....	60
<b>Figura 4.2:</b> (a) Ajuste dos módulos $G'$ e $G''$ (b,c) Ajuste dos módulos $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$ e $G(\omega_i)''/\sigma''(\omega_i)$ da amostra <i>PBIL</i> . ....	63
<b>Figura 4.3:</b> Espectro contínuo <i>Mallows</i> da amostra <i>PB2L</i> (b) Ajuste dos módulos $G'$ e $G''$ usando o espectro <i>Mallows</i> com $M_D = 3$ e $M_D = 10$ (c,d) Ajuste dos módulos $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$ e $G(\omega_i)''/\sigma''(\omega_i)$ da amostra <i>PB2L</i> usando o espectro <i>Mallows</i> com $M_D = 2, 3$ e $10$ .....	69

<b>Figura 4.4:</b> (a) Espectros de relaxação contínuo <i>ACGH</i> e <i>Edge</i> com $M_D = 3$ (b) Espectros de relaxação <i>ACGH</i> e <i>Edge</i> da amostra <i>PB2L</i> com $M_D = 10$ . .....	70
<b>Figura 4.5:</b> (a) Espectros de relaxação <i>2DiffA</i> e <i>2DiffB</i> com $M_D = 3$ (b) Espectros de relaxação <i>2DiffA</i> e <i>2DiffB</i> da amostra <i>PB2L</i> com $M_D = 10$ . .....	70
<b>Figura 4.6:</b> Ajuste dos módulos $G'$ e $G''$ da amostra <i>PB2L</i> usando os espectros <i>ACGH</i> , <i>2DiffA</i> , <i>2DiffB</i> e <i>Edge</i> com $M_D = 3$ (b,c) Ajuste dos módulos $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$ e $G(\omega_i)''/\sigma''(\omega_i)$ da amostra <i>PB2L</i> usando os espectros <i>ACGH</i> , <i>2DiffA</i> e <i>Edge</i> com $M_D = 3$ . .....	71
<b>Figura 4.7:</b> (a) Espectros de relaxação discreto e contínuo da amostra <i>PE2L</i> (b) $G(t)$ da amostra <i>PE2L</i> e (c) Valores experimentais e preditos dos módulos $G'$ e $G''$ da amostra <i>PE2L</i> (d,e) Ajuste dos módulos $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$ e $G(\omega_i)''/\sigma''(\omega_i)$ da amostra <i>PE2L</i> .....	76
<b>Figura 4.8:</b> (a) Valores experimentais e preditos de $G'$ e $G''$ da amostra <i>PE3L</i> (b,c) Ajuste dos módulos $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$ e $G(\omega_i)''/\sigma''(\omega_i)$ da amostra <i>PE3L</i> usando o espectros discreto. ....	79
<b>Figura 4.9:</b> (a,c) Espectros de relaxação discreto e contínuo e (b,d) $G(t)$ da amostra <i>PE3L</i> para os <i>Testes 1</i> e <i>2</i> .....	81
<b>Figura 4.10:</b> (a) Espectros de relaxação discreto e contínuo da amostra <i>PSIL</i> (b) $G(t)$ da amostra <i>PSIL</i> (c) Valores experimentais e preditos de $G'$ e $G''$ da amostra <i>PSIL</i> (d, e) Ajuste dos módulos $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$ e $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$ da amostra <i>PSIL</i> usando os espectros discreto e contínuo. ....	83
<b>Figura 4.11:</b> (a) Espectros de relaxação discreto e contínuo da amostra <i>PS2LB</i> (b) $G(t)$ da amostra <i>PS2LB</i> (c) Valores experimentais e preditos de $G'$ e $G''$ da amostra <i>PS2LB</i> (d, e) Ajuste dos módulos $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$ e $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$ da amostra <i>PS2LB</i> usando os espectros discreto e contínuo. ....	85
<b>Figura 4.12:</b> (a,b) Valores experimentais e preditos pelo espectros discreto de $G'(\omega_i)$ e $G''(\omega_i)$ da amostra <i>PEIC</i> a 140°C, 160°C, 190°C e 210°C (c, d) Valores experimentais e preditos pelo espectro discreto de $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$ e $G(\omega_i)''/\sigma''(\omega_i)$ da amostra <i>PEIC</i> a 140°C, 160°C, 190°C e 210°C. ....	90
<b>Figura 4.13:</b> Módulo de relaxação $G(t)$ da amostra <i>PEIC</i> a 140°C, 160°C, 190°C e 210°C. ....	90
<b>Figura 4.14:</b> (a) Dados experimentais dos módulos $G'$ e $G''$ da amostra <i>PEIC</i> na temperatura de 190°C e curvas mestras a $T_0 = 190^\circ\text{C}$ (b) Espectro de relaxação discreto da amostra <i>PEIC</i> a 190°C. ....	93
<b>Figura 4.15:</b> Módulo de relaxação $G(t)$ da amostra <i>PEIC</i> a 190°C. ....	93
<b>Figura 4.16:</b> (a) Espectro <i>Mallows</i> ( $M_D = 2$ ) da amostra <i>PEIC</i> a 190°C, (b) Espectro <i>2DiffA</i> ( $M_D = 2$ ) da amostra <i>PEIC</i> a 190°C. ....	94

<b>Figura 4.17:</b> (a) Dados experimentais dos módulos $G'$ e $G''$ da amostra <i>PE2C</i> na temperatura de $190^{\circ}\text{C}$ e curvas mestras a $T_0 = 190^{\circ}\text{C}$ (b) Espectro de relaxação discreto da amostra <i>PE2C</i> a $190^{\circ}\text{C}$ .....	97
<b>Figura 4.18:</b> Módulo de relaxação $G(t)$ da amostra <i>PE2C</i> a $190^{\circ}\text{C}$ . ....	97
<b>Figura 4.19:</b> Espectros de relaxação da amostra <i>PE2C</i> a $190^{\circ}\text{C}$ . ....	98
<b>Figura 4.20:</b> (a,b) Espectros de relaxação discreto e contínuo ( <i>Testes 1 e 2</i> ) da amostra <i>PE3C</i> .....	102
<b>Figura 4.21</b> (a) $G(t)$ da amostra <i>PE3C</i> (b) Valores experimentais e preditos de $G'$ e $G''$ (c, d) Valores experimentais e preditos de $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$ e $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$ da amostra <i>PE3C</i> . ....	102
<b>Figura 4.22:</b> (a,b) Espectros de relaxação discreto e contínuo da amostra <i>PE4CB</i> . ....	103
<b>Figura 4.23:</b> (a) $G(t)$ da amostra <i>PE4CB</i> (b) Valores experimentais e preditos de $G'$ e $G''$ (c, d) Valores experimentais e preditos $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$ e $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$ da amostra <i>PE4CB</i> . ....	103
<b>Figura 4.24:</b> (a,b) Espectros de relaxação discreto e contínuo da amostra <i>PE5CB</i> . ....	104
<b>Figura 4.25:</b> (a) $G(t)$ da amostra <i>PE5CB</i> (b) Valores experimentais e preditos de $G'$ e $G''$ (c,d) Valores experimentais e preditos de $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$ e $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$ da amostra <i>PE5CB</i> .....	104
<b>Figura 5.1:</b> (a) $G(t)$ determinado pelo espectro de relaxação discreto e calculado pela <i>Função Exponencial</i> e pelo modelo de <i>des Cloizeaux</i> (b) $G'$ e $G''$ ajustado pela <i>Função Exponencial</i> e pelo modelo de <i>des Cloizeaux</i> para a amostra <i>PE2L</i> .....	109
<b>Figura 5.2:</b> (a) $G(t)$ determinado pelo espectro de relaxação discreto e calculado pelos modelos de <i>Doi-Edwards</i> , <i>DE com flutuações</i> e <i>TDD-DR</i> (b) $G'$ e $G''$ ajustado pelos modelos de <i>Doi-Edwards</i> , <i>DE com flutuações</i> e <i>TDD-DR</i> para a amostra <i>PSIL</i> .....	111
<b>Figura 5.3:</b> (a) $G(t)$ determinado pelo espectro de relaxação discreto e calculado pelos modelos de <i>Doi-Edwards</i> , <i>DE com flutuações</i> e <i>TDD-DR</i> (b) $G'$ e $G''$ ajustado pelos modelos de <i>Doi-Edwards</i> , <i>DE com flutuações</i> e <i>TDD-DR</i> para a amostra <i>PS2LB</i> . ....	111
<b>Figura 5.4:</b> (a) $G(t)$ determinado pelos espectros de relaxação e calculado pelos modelos <i>Função Exponencial e Moleculaire</i> (b) $G'$ e $G''$ ajustado pelos modelos <i>Função Exponencial e Moleculaire</i> para a amostra <i>PE3L</i> . ....	112
<b>Figura 5.5:</b> Valores experimentais de $G'$ e $G''$ e preditos pelo problema direto usando a função <i>GEX</i> com parâmetros $k$ , $m$ e $M_{ref}$ conhecidos e os modelos <i>TDD-DR</i> (a) e <i>TDD-DR</i> com a introdução de um fator multiplicativo de $5/4$ (b) para a amostra <i>PSIL</i> . ....	115

<b>Figura 5.6:</b> DMM da amostra <i>PSIL</i> estimada pelo método das aproximações paramétricas de <i>Schawrzl</i> usando a função GEX e o modelo <i>TDD-DR</i> . .....	118
<b>Figura 5.7:</b> (a) $G(t)$ da amostra <i>PSIL</i> predito pelo modelo de <i>Maxwell</i> (espectro de relaxação) e pelo método das aproximações paramétricas de <i>Schawrzl</i> usando a função GEX e o modelo <i>TDD-DR</i> (b) Valores experimentais de $G'$ e $G''$ e preditos pelo método das aproximações paramétricas de <i>Schawrzl</i> usando a função GEX e o modelo <i>TDD-DR</i> . .....	118
<b>Figura 5.8:</b> (a,b) DMM da amostra <i>PSIL</i> estimada pelo método das aproximações paramétricas de <i>Schawrzl</i> usando a função GEX e o modelo <i>TDD-DR</i> com fator multiplicativo.....	120
<b>Figura 5.9:</b> (a) $G(t)$ da amostra <i>PSIL</i> predito pelo modelo de <i>Maxwell</i> e pelo método das aproximações paramétricas de <i>Schawrzl</i> usando a função GEX e o modelo <i>TDD-DR</i> com fator multiplicativo (b) Valores experimentais de $G'$ e $G''$ da amostra <i>PSIL</i> e preditos usando a função GEX e o modelo <i>TDD-DR</i> com fator multiplicativo.....	121
<b>Figura 5.10:</b> (a) DMM da amostra <i>PSIL</i> estimada pelo cálculo explícito do espectro de relaxação usando a função GEX e o modelo <i>TDD-DR</i> modificado (b) $G(t)$ predito pelo modelo de <i>Maxwell</i> e pelo modelo <i>TDD-DR</i> modificado. ....	122
<b>Figura 5.11:</b> DMM da amostra <i>PE3L</i> estimada usando a função GEX e pelos modelos <i>Função Exponencial</i> e <i>Moleculaire</i> . .....	124
<b>Figura 5.12:</b> DMM da amostra <i>PE2L</i> estimada pela função GEX (Casos 1 e 3) e pela função DGEX (Casos 2 e 3).....	128
<b>Figura 5.13:</b> (a) $G(t)$ da amostra <i>PE2L</i> predito pelo espectro de relaxação e pelas funções GEX e DGEX (b) Valores experimentais e preditos de $G'$ e $G''$ da amostra <i>PE2L</i> . .....	128
<b>Figura 5.14:</b> DMM da amostra <i>PE1C</i> estimada pelas funções GEX e DGEX.....	132
<b>Figura 5.15:</b> (a) $G(t)$ e (b) Valores experimentais de $G'$ e $G''$ e preditos pelo espectro de relaxação discreto e pelas funções GEX e DGEX da amostra <i>PE1C</i> . .....	134
<b>Figura 5.16:</b> DMM da amostra <i>PE1C</i> estimada pelas funções GEX e DGEX usando o algoritmo DIRECT.....	137
<b>Figura 5.17:</b> (a) $G(t)$ da amostra <i>PE1Ce</i> (b) Valores experimentais de $G'(\omega_i)$ e $G''(\omega_i)$ da amostra <i>PE1C</i> e preditos pelo espectro de relaxação discreto e pelas funções GEX e DGEX usando o algoritmo DIRECT.....	137
<b>Figura 5.18:</b> DMM da amostra estimada pela função GEX a partir dos dados experimentais de $G'$ e $G''$ a $T = 190^\circ\text{C}$ e a $T_0 = 190^\circ\text{C}$ .....	138
<b>Figura 5.19:</b> DMM da amostra <i>PE2C</i> estimada pelas funções GEX e DGEX.....	139
<b>Figura 5.20:</b> DMM da amostra <i>PE3C</i> estimada pelas funções GEX e DGEX.....	140

<b>Figura 6.1:</b> Comparação entre as funções GEX e $P(x)$ para o Caso 1.....	144
<b>Figura 6.2:</b> Comparação entre as funções GEX e $P(x)$ para os Casos 2 e 3.....	145
<b>Figura 6.3:</b> DMM da amostra <i>PEIC</i> estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 3$ e $N_{quad} = 6$ ) e pelo algoritmo <i>Nelder-Mead</i> .....	148
<b>Figura 6.4:</b> DMM da amostra <i>PEIC</i> estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 9$ e $N_{quad} = 12$ ) e pelo algoritmo <i>Nelder-Mead</i> .....	148
<b>Figura 6.5:</b> DMM da amostra <i>PEIC</i> estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 16$ e $N_{quad} = 20$ ) e pelo algoritmo <i>Nelder-Mead</i> .....	149
<b>Figura 6.6:</b> DMM da amostra <i>PEIC</i> estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 11$ ) e pelo algoritmo <i>Levenberg – Marquardt</i> .....	150
<b>Figura 6.7:</b> DMM da amostra <i>PEIC</i> estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 12$ ) e pelo algoritmo <i>Levenberg – Marquardt</i> .....	151
<b>Figura 6.8:</b> DMM da amostra <i>PEIC</i> estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 16$ ) e pelo algoritmo <i>Levenberg – Marquardt</i> .....	151
<b>Figura 6.9:</b> DMM da amostra <i>PEIC</i> estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 18$ ) e pelo algoritmo <i>Levenberg – Marquardt</i> .....	151
<b>Figura 6.10:</b> DMM da amostra <i>PE2C</i> estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 13$ ) e pelo algoritmo <i>Levenberg – Marquardt</i> .....	153
<b>Figura 6.11:</b> DMM da amostra <i>PE2C</i> estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 15$ ) e pelo algoritmo <i>Levenberg – Marquardt</i> .....	153
<b>Figura 6.12:</b> DMM da amostra <i>PE2C</i> estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 16$ ) e pelo algoritmo <i>Levenberg – Marquardt</i> .....	153
<b>Figura 6.13:</b> DMM da amostra <i>PE2C</i> estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 19$ ) e pelo algoritmo <i>Levenberg – Marquardt</i> .....	154
<b>Figura 6.14:</b> DMM da amostra <i>PE2C</i> estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 20$ ) e pelo algoritmo <i>Levenberg – Marquardt</i> .....	154

## Lista de tabelas

Tabela 2.1: Polidispersão característica de alguns polímeros industriais .....	14
Tabela 3.1: Informações disponíveis das amostras estudadas .....	38
Tabela 4.1: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de <i>Maxwell M</i> para a amostra <i>PEIL</i> .....	59
Tabela 4.2: Resultados da estimação de parâmetros do espectro discreto para a amostra <i>PEIL</i> usando $M = 5$ .....	59
Tabela 4.3: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de <i>Maxwell M</i> para a amostra <i>PBIL</i> .....	61
Tabela 4.4: Resultados da estimação de parâmetros para a amostra <i>PBIL</i> com $M = 4$ ....	62
Tabela 4.5: Variação da função objetivo ( $\chi^2$ ) em função do número de modos impostos por década ( $M_D$ ) para a amostra <i>PB2L</i> .....	64
Tabela 4.6: Resultados da otimização em função do número de modos impostos por década ( $M_D = 1$ a $M_D = 5$ ) para a amostra <i>PB2L</i> usando o espectro <i>Mallows</i> .....	65
Tabela 4.7: Resultados da otimização em função do número de modos impostos por década ( $M_D = 6$ a $M_D = 10$ ) para a amostra <i>PB2L</i> usando o espectro <i>Mallows</i> ....	66
Tabela 4.8: Resultados da estimação de parâmetros para a amostra <i>PB2L</i> usando o espectro <i>Mallows</i> com $M_D = 3$ e $10$ .....	68
Tabela 4.9: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de <i>Maxwell M</i> ( $M = 1$ a $M = 5$ ) para a amostra <i>PE2L</i> .....	73
Tabela 4.10: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de <i>Maxwell M</i> ( $M = 6$ a $M = 9$ ) para a amostra <i>PE2L</i> .....	73
Tabela 4.11: Resultados da otimização em função do número de pontos impostos por década para a amostra <i>PE2L</i> usando os espectros <i>Mallows</i> e <i>ACGH</i> .....	74
Tabela 4.12: Resultados da otimização em função do número de pontos impostos por década para a amostra <i>PE2L</i> usando os espectros <i>2DiffA</i> e <i>Edge</i> .....	74
Tabela 4.13: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de <i>Maxwell M</i> ( $M = 1$ a $M = 5$ ) para a amostra <i>PE3L</i> .....	78
Tabela 4.14: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de <i>Maxwell M</i> ( $M = 6$ a $M = 9$ ) para a amostra <i>PE3L</i> .....	78
Tabela 4.15: Resultados da otimização em função do número de modos impostos por década $M_D$ para a amostra <i>PE3L</i> usando os espectros <i>ACGH</i> , e <i>2DiffA</i> (Teste 1) .....	79
Tabela 4.16: Resultados da otimização em função de $M_D$ para a amostra <i>PE3L</i> usando os espectros <i>ACGH</i> , e <i>2DiffA</i> (Teste 2) .....	80
Tabela 4.17: Resultados da otimização dos espectros discreto, <i>Mallows</i> e <i>2DiffA</i> em função do número de modos de <i>Maxwell M</i> e $M_D$ para a amostra <i>PEIC</i> a $T_0 = 190^\circ\text{C}$ ( $140^\circ\text{C}$ , $160^\circ\text{C}$ , $190^\circ\text{C}$ e $210^\circ\text{C}$ ) .....	87

Tabela 4.18: Resultados da otimização dos espectros discreto, <i>Mallows</i> e <i>2DiffA</i> em função do número de modos de <i>Maxwell M</i> e $M_D$ para a amostra <i>PE1C</i> a $T_0 = 140^\circ\text{C}$ ( $140^\circ\text{C}$ , $160^\circ\text{C}$ , $190^\circ\text{C}$ e $210^\circ\text{C}$ ).....	88
Tabela 4.19: Resultados da otimização dos espectros discreto, <i>Mallows</i> e <i>2DiffA</i> em função do número de modos de <i>Maxwell M</i> e $M_D$ para a amostra <i>PE1C</i> a $T = 140^\circ\text{C}$ , $160^\circ\text{C}$ , $190^\circ\text{C}$ e $210^\circ\text{C}$ .....	89
Tabela 4.20: Resultados da otimização dos espectros discreto, <i>Mallows</i> e <i>2DiffA</i> em função de $M$ e $M_D$ para a amostra <i>PE1C</i> a $T_0 = 190^\circ\text{C}$ ( $160^\circ\text{C}$ e $190^\circ\text{C}$ ).....	92
Tabela 4.21: Resultados da otimização dos espectros discreto, <i>Mallows</i> e <i>2DiffA</i> em função do número de modos de <i>Maxwell M</i> e $M_D$ para a amostra <i>PE1C</i> a $T_0 = 190^\circ\text{C}$ ( $140^\circ\text{C}$ e $190^\circ\text{C}$ ) .....	92
Tabela 4.22: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de <i>Maxwell M</i> para a amostra <i>PE2C</i> a $T_0 = 190^\circ\text{C}$ ( $140^\circ\text{C}$ , $160^\circ\text{C}$ , $190^\circ\text{C}$ e $210^\circ\text{C}$ ) .....	94
Tabela 4.23: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de <i>Maxwell M</i> para a amostra <i>PE2C</i> a $T_0 = 140^\circ\text{C}$ ( $140^\circ\text{C}$ , $160^\circ\text{C}$ , $190^\circ\text{C}$ e $210^\circ\text{C}$ ) .....	94
Tabela 4.24: Resultados da otimização dos espectros discreto, <i>Mallows</i> e <i>2DiffA</i> em função de $M$ para a amostra <i>PE2C</i> a $T = 140^\circ\text{C}$ , $160^\circ\text{C}$ , $190^\circ\text{C}$ e $210^\circ\text{C}$ .....	95
Tabela 4.25: Resultados da otimização do espectro discreto em função de $M$ para a amostra <i>PE2C</i> a $T_0 = 190^\circ\text{C}$ ( $160^\circ\text{C}$ e $190^\circ\text{C}$ ).....	96
Tabela 4.26: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de <i>Maxwell M</i> para a amostra <i>PE2C</i> a $T_0 = 190^\circ\text{C}$ ( $140^\circ\text{C}$ e $190^\circ\text{C}$ ).....	96
Tabela 4.27: Resultados da otimização dos espectros discreto, <i>Mallows</i> e <i>2DiffA</i> em função do número de modos de <i>Maxwell M</i> e $M_D$ para as amostras <i>PE3C</i> , <i>PE4CB</i> e <i>PE5CB</i> a $T = 190^\circ\text{C}$ .....	100
Tabela 5.1: Parâmetros dos modelos moleculares para a amostra <i>PE2L</i> .....	108
Tabela 5.2: Parâmetros dos modelos moleculares para as amostras <i>PS1L</i> e <i>PS2LB</i> .....	110
Tabela 5.3: Parâmetros dos modelos moleculares para a amostra <i>PE3L</i> .....	112
Tabela 5.4: Estimativas iniciais dos parâmetros, parâmetros ótimos da função GEX e predições das médias de massa molar utilizados no problema de estimação para a amostra <i>*PS1L</i> .....	114
Tabela 5.5: Testes iniciais realizados para a amostra <i>PS1L</i> usando as aproximações paramétricas de <i>Schawrzl</i> .....	117
Tabela 5.6: Resultado da otimização dos testes iniciais da amostra <i>PS1L</i> usando as aproximações paramétricas de <i>Schawrzl</i> .....	117
Tabela 5.7: Parâmetros ótimos da função GEX e massa molar média estimada da amostra <i>PS1L</i> usando as aproximações paramétricas de <i>Schwarzl</i> nos testes iniciais .....	118
Tabela 5.8: Testes realizados para a amostra <i>PS1L</i> usando as aproximações paramétricas de <i>Schawrzl</i> e o modelo TDD-DR com fator multiplicativo.....	119
Tabela 5.9: Resultado das otimizações para a amostra <i>PS1L</i> usando as aproximações paramétricas de <i>Schawrzl</i> e o modelo TDD-DR modificado.....	119



Tabela 5.10: Parâmetros ótimos da função GEX e massa molar média estimada da amostra <i>PSIL</i> usando o modelo TDD-DR com fator multiplicativo .....	120
Tabela 5.11: Testes realizados para a amostra <i>PSIL</i> usando o cálculo explícito do espectro de relaxação e o modelo TDD-DR modificado .....	121
Tabela 5.12: Resultado das otimizações para a amostra <i>PSIL</i> usando o cálculo explícito do espectro de relaxação e o modelo TDD-DR modificado .....	122
Tabela 5.13: Parâmetros ótimos da função GEX e massa molar média estimada da amostra <i>PSIL</i> usando o cálculo explícito do espectro de relaxação e modelo TDD-DR com fator multiplicativo .....	122
Tabela 5.14: Massa molar média da amostra <i>PE3L</i> estimada usando a função GEX e os modelos <i>Função Exponencial</i> e <i>Moleculaire</i> .....	124
Tabela 5.15: Resultado do problema inverso para a amostra <i>PE2L</i> .....	127
Tabela 5.16: Resultado do problema inverso para a amostra <i>PE1C</i> .....	130
Tabela 5.17: Solução refinada do problema inverso para a amostra <i>PE1C</i> .....	131
Tabela 5.18: Resultados do problema inverso para a amostra <i>PE1C</i> usando o algoritmo DIRECT .....	135
Tabela 5.19: Solução refinada do problema inverso para a amostra <i>PE1C</i> usando o algoritmo DIRECT .....	136
Tabela 6.1: Parâmetros $k$ , $m$ e $M_{ref}$ da função GEX utilizados para testar a função $P(x)$ .....	144
Tabela 6.2: Testes realizados para a amostra <i>PE1C</i> em função de $N_{quad}$ usando a função GEX e o algoritmo Nelder - Mead .....	147
Tabela 6.3: Massa molar média da amostra <i>PE1C</i> estimada em função de $N_{quad}$ usando a função GEX e o algoritmo <i>Nelder - Mead</i> .....	147
Tabela 6.4: Solução refinada dos testes realizados para a amostra <i>PE1C</i> em função de $N_{quad}$ .....	150
Tabela 6.5: Massa molar média da amostra <i>PE1C</i> estimada pela solução refinada em função de $N_{quad}$ .....	150
Tabela 6.6: Testes realizados para a amostra <i>PE2C</i> usando a função GEX e o algoritmo <i>Levenberg - Marquardt</i> .....	152
Tabela 6.7: Massa molar média da amostra <i>PE2C</i> estimada usando a função GEX e o algoritmo <i>Levenberg-Marquardt</i> .....	152

## Lista de símbolos

$b$	Parâmetro da distribuição <i>Flory-Schulz</i>	$\text{g}^{-1} \cdot \text{mol}$
$c_{BSW}$	Constante do modelo BSW	-
$c_{OBS}$	Constante do modelo <i>Moleculaire</i>	-
$f$	Variável auxiliar que representa as predições de um modelo (Capítulo 3)	unidades de $f$
$f(x)$	Polinômio de grau $2n - 1$ ou menor	-
$F(t, M)$	Função núcleo que contém a informação do mecanismo de relaxação do polímero	-
$g_j$	Módulo discreto de relaxação	Pa [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ]
$h_s$	Fator normalizador aplicado na função objetivo do espectro contínuo (Equações 3.5 e 3.6)	-
$G$	Módulo elástico	Pa [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ]
<b>G</b>	Matriz de sensibilidade da função objetivo originada do procedimento de estimação, em relação aos parâmetros e aos dados experimentais	Dependência com os parâmetros envolvidos
$G'$	Módulo elástico ou de armazenamento em cisalhamento	Pa [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ]
$G''$	Módulo viscoso ou módulo de perda em cisalhamento	Pa [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ]
$G^*$	Módulo complexo	Pa [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ]
$G(t)$	Módulo de relaxação	Pa [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ]
$G_c$	Ponto de <i>Crossover</i>	Pa [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ]
$G_N^0$	Módulo de Platô	Pa [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ]
$G_\infty$	Módulo da região vítrea	Pa [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ]
$H_\zeta$	Hessiana da função objetivo ( em relação aos parâmetros estimáveis)	Dependência com os parâmetros envolvidos
$J_e^0$	Compliância de equilíbrio	$\text{Pa}^{-1}$
$k, k_1, k_2$	Parâmetros da distribuição GEX	-
$k_{FS}$	Parâmetro da distribuição <i>Flory-Schulz</i>	-
$K$	Constante dos modelos de relaxação relacionada temperatura e a estrutura do material	$\text{s}(\text{mol/g})^\alpha$
$K_{ij}$	Matriz que relaciona a frequência experimental e os tempos de relaxação	-
$K_{ROUSE}$	Constante do modelos de relaxação relacionada temperatura e a estrutura do material	$\text{s}(\text{mol/g})^2$
$L_{kj}$	Operador diferencial	-
$m, m_1, m_2$	Parâmetros da distribuição GEX	-
$M$	Número de modos de <i>Maxwell</i>	-
$M$	Massa molar	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M_0$	Massa molar da unidade repetitiva	$\text{g.mol}^{-1}$
$M_D$	Número de modos de <i>Maxwell</i> por década	-
$M_e$	Massa molar entre entrelaçamentos	$\text{g.mol}^{-1}$
$M_{ref}$	Parâmetros da distribuição GEX	$\text{g.mol}^{-1}$
$M_{ref1}$		
$M_{ref2}$		
$M^*$	Parâmetro do modelo <i>de Cloizeaux</i> relacionado com $M_e$	$\text{g.mol}^{-1}$
$\overline{M}_n$	Massa molar média em número	$\text{g.mol}^{-1}$
$\overline{M}_w$	Massa molar médias em massa	$\text{g.mol}^{-1}$
$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Polidispersão ou polidispersividade	-
$\overline{M}_z$	Massa molar média Z	$\text{g.mol}^{-1}$
$\overline{M}_{z+1}$	Massa molar média Z+1	$\text{g.mol}^{-1}$
$\overline{M}_v$	Massa molar média viscosimétrica	$\text{g.mol}^{-1}$
$N$	Número de entrelaçamentos por cadeia	-
$N_{exp}$	Número de experimentos	-
$N_i$	Número de moléculas	-
$NP$	Número de parâmetros	-
$N_{quad}$	Número de pontos de quadratura	-
$p$	Variável auxiliar empregada nos modelos de relaxação (Capítulo 2)	-
$p$	Constante de proporção entre as duas funções GEX	-
$P(M)$	Densidade de probabilidade	-
$R$	Constante universal dos gases	$\text{Pa.cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$
$R^2$	Coefficiente de <i>Pearson</i>	-
$S$	Variável auxiliar para representar a função objetivo	Dependência com as variáveis envolvidas
$t$	Tempo	s
$T$	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
$\hat{T}(\mu)$	Estimador expresso em termos do parâmetro de regularização	-
$V_y$	Matriz de covariância dos erros experimentais	unidades de $y$
$V_{\zeta}$	Matriz de covariância dos parâmetros	unidades de $\zeta$
$\tilde{V}_{\hat{y}}$	Matriz de covariância dos erros de predição	unidades de $y$
$w_i$	Fração mássica	-
$x$	Variável auxiliar que representa as variáveis de um modelo (Capítulo 3)	unidades de $x$
$x$	Raízes do polinômio de Hermite (Capítulo 6)	-
$y$	Variável auxiliar que representa dos dados experimentais	unidades de $y$

## Símbolos e letras gregas

$\alpha$	Constante dos modelos de relaxação relacionada temperatura e a estrutura do material	-
$\beta$	Expoente da regra de mistura da reptação dupla	-
$\gamma$	Deformação	-
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação	$s^{-1}$
$\delta$	Ângulo de fase	$^{\circ}$
$\delta_{kj}$	Função delta de Kronecker	-
$\Delta$	Termo escrito em função dos parâmetros da função GEX	-
$\varepsilon$	Parâmetro aplicado em modificação da função objetivo do espectro contínuo (Equação 3.9)	-
$\bar{\varepsilon}$	Erro médio	-
$\zeta$	Representação de parâmetros de um modelo $f$	unidades de $\zeta$
$\eta'$	Viscosidade dinâmica	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
$\eta''$	Viscosidade imaginária	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
$\eta^*$	Viscosidade complexa em cisalhamento	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
$\eta_0$	Viscosidade a taxa de cisalhamento nula	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
$\lambda$	Tempo de relaxação	s
$\lambda_0$	Tempo elementar de relaxação	s
$\lambda_j$	Tempo discreto de relaxação	s
$\mu$	Parâmetro de regularização	-
$\mu_N$	Viscosidade	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
$\mu_r$	Momento	-
$\nu$	Parâmetro da Teoria de Doi-Edwards	-
$\xi$	Variável de integração da Equação 2.48	-
$\pi$	Número universal pi	-
$\rho$	Massa específica	$g/cm^3$
$\sigma$	Desvio padrão	-
$\tau$	Tensão	$kg.m^{-1}.s^{-2}$
$\varphi$	Termo escrito em função dos parâmetros da função GEX	-
$\varphi(z,s)$	Função núcleo	-
$\Phi$	Ângulo de defasagem entre tensão e taxa de deformação	$^{\circ}$
$\chi^2$	Função objetivo	Dependência com as variáveis envolvidas
$\omega_i$	Frequência experimental	rad/s
$\omega(x)$	Função peso	-
$\Omega_0$	Velocidade angular	rad/s

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação do trabalho

Polímeros se diferenciam dos demais materiais por possuírem uma cadeia longa, isto é, de alta massa molar. Além disso, a natureza aleatória das reações de polimerização faz com que o polímero produzido apresente moléculas de diferentes tamanhos. Assim, a caracterização de um polímero em termos de massa molar requer tanto a determinação do valor médio desta propriedade como a obtenção de parâmetros adicionais que forneçam informação sobre o formato da distribuição de massa molar (DMM). A determinação da DMM e de seus parâmetros é de fundamental importância prática, visto que ela tem influência direta sobre a processabilidade e as propriedades finais de um material polimérico, constituindo-se em uma variável importante em termos de controle de processos de polimerização.

Um dos principais problemas relacionados ao uso de informação relativa à DMM como variável de controle de processos industriais de polimerização é o fato de que a cromatografia de permeação em gel (GPC), que é o método mais consagrado para determinação da DMM, requer o uso de solventes, apresenta tempos de análise e custos elevados. Outros pontos a serem considerados são: possíveis erros de medidas causados pelo limite de resolução da coluna, especialmente quando se tem a presença de cadeias de alta massa molar; e a degradação térmica que pode ser sofrida pelo polímero. Sabe-se que a DMM, principalmente na faixa de alta massa molar, tem grande influência nas propriedades viscoelásticas o que indica que um método que permita determinar a DMM a partir destas propriedades deva ter uma grande sensibilidade. Assim, existem várias vantagens práticas que estimulam o desenvolvimento de técnicas que permitam determinar a DMM a partir de

medidas reológicas de maneira a relacionar quantitativamente as propriedades viscoelásticas de polímeros polidispersos e a DMM, sendo este um grande interesse na área de processamento de polímeros.

## 1.2 Objetivo

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver uma metodologia para obtenção de DMM de polímeros lineares a partir de dados de reologia.. Neste contexto, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Implementação de funções para a determinação dos espectros de relaxação discreto e contínuo de polímeros e comparação entre os espectros em termos de desempenho.
- Implementação de diferentes metodologias para obtenção da DMM e comparação da aplicação de modelos de relaxação baseados na teoria da reptação.
- Validação dos modelos implementados através de dados experimentais utilizados na literatura.
- Aplicação da metodologia desenvolvida em polímeros lineares comerciais.

## 1.3 Estrutura da dissertação

No Capítulo 2 são apresentados alguns conceitos fundamentais necessários para o entendimento do trabalho e uma revisão bibliográfica a respeito de métodos estudados na literatura para resolver o problema estudado. A primeira parte enfoca os conceitos de reologia, viscoelasticidade linear, estrutura molecular (massa molar e distribuição de massa molar) e teoria da reptação, que é empregada para relacionar as propriedades viscoelásticas com distribuição de massa molar de polímeros lineares. A segunda parte enfoca o problema inverso, sendo descritas as abordagens utilizadas na literatura para a determinação do espectro de relaxação e da distribuição de massa molar através de medidas reológicas.

No Capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados e os métodos e formulações dos problemas de otimização empregados neste trabalho para a determinação dos espectros de relaxação discreto e contínuo e também para a resolução do problema de determinação da distribuição de massa molar de polímeros por reometria.

No Capítulo 4 é feito um estudo comparativo da aplicação dos espectros de relaxação discreto e contínuo, sendo apresentados os resultados obtidos com as duas metodologias. Na etapa de aplicação e comparação de desempenho das metodologias implementadas foi investigado o comportamento de amostras estudadas na literatura para a resolução do problema inverso de determinação da distribuição de massa molar, bem como amostras comerciais de polietilenos de alta densidade fornecidas para a realização deste trabalho.

No Capítulo 5 é apresentado o problema inverso de determinação da distribuição de massa molar de polímeros por reometria. Inicialmente, como o objetivo de testar a implementação das funções desenvolvidas neste trabalho, são apresentados os resultados do problema direto, onde são substituídos dados experimentais do GPC na regra de mistura da reptação dupla para o cálculo das propriedades do material. Posteriormente, são avaliadas as metodologias empregadas para a resolução do problema inverso, através da aplicação em dados da literatura e de amostras comerciais de polietilenos.

No Capítulo 6 é apresentada a modificação de uma das metodologias empregadas para a resolução do problema inverso, em que é aplicada a quadratura de Gauss-Hermite para a resolução da integral da regra de mistura da reptação dupla, sendo para este propósito considerada uma mudança de variável na função escolhida para representar a distribuição de massa molar. Para a aplicação da modificação proposta foram avaliadas amostras comerciais de polietilenos.

No Capítulo 7 são apresentadas as conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Para esclarecer melhor alguns tópicos tratados nos capítulos citados, constam no final do trabalho dois Apêndices e um Anexo. Nos Apêndices A e B tem-se respectivamente os resultados complementares dos Capítulos 4 e 5, enquanto no Anexo tem-se os dados experimentais das amostras da literatura.





## Capítulo 2

# Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo aborda-se a teoria geral sobre reologia de polímeros fundidos, viscoelasticidade linear e distribuição de massa molar. Inicia-se com uma exposição sobre viscoelasticidade linear e massa molar de polímeros. Em seguida são abordados conceitos básicos sobre a teoria da reptação, que tem sido usada com bastante sucesso para relacionar as propriedades viscoelásticas com a estrutura molecular de polímeros lineares. Por fim, é feita uma descrição de abordagens utilizadas na literatura para a determinação do espectro de relaxação e também para a determinação da distribuição de massa molar através de medidas reológicas.

### 2.1 Reologia e viscoelasticidade linear

A reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação da matéria; ela analisa as respostas (deformações ou tensões) de um material provocadas pela aplicação de uma tensão ou deformação, sendo o conhecimento das propriedades reológicas muito importante tanto na produção de matérias primas, quanto na sua transformação em produtos acabados. Polímeros fundidos e soluções poliméricas apresentam um comportamento reológico diferenciado em relação aos fluidos mais comuns, sendo o conhecimento deste comportamento fundamental para estudar os processos de transformação de plásticos, entender sua relação com as propriedades do produto final e caracterizar polímeros.

Alguns materiais, tipicamente sólidos, sofrem deformações finitas sob ação de uma tensão, retomando sua forma original com a remoção desta, apresentando desta forma propriedades elásticas. A equação mais simples que descreve a relação entre tensão e deformação para estes materiais é dada pela *Lei de Hooke*, válida para pequenas deformações:

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (2.1)$$

onde  $\tau$  é a tensão,  $\gamma$  é a deformação e  $G$  é uma constante de proporcionalidade chamada de módulo elástico de cisalhamento. Avaliando outro extremo, tem-se os líquidos puramente viscosos, que se deformam continuamente sob a ação de uma tensão, sendo que com a remoção desta tensão, o material mantém a forma final atingida. A equação mais simples da relação entre tensão e taxa de deformação aplicada em fluidos puramente viscosos é a *Lei de Newton* para viscosidade:

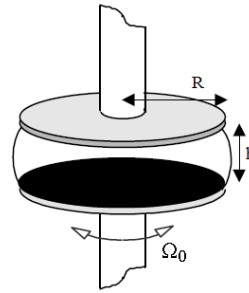
$$\tau = -\mu_N \cdot \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

onde  $\dot{\gamma}$  é a taxa de deformação e  $\mu_N$  é a constante que representa a resistência do fluido ao escoamento, chamada de viscosidade.

Uma característica importante dos polímeros é o fato de sua resposta mecânica combinar efeitos elásticos e viscosos e, por isto, recebem a classificação de materiais viscoelásticos. A análise do comportamento viscoelástico dos materiais é de especial importância quando é feita na região onde a relação entre tensão e deformação é linear, pois nestas condições é mais fácil relacionar as propriedades medidas com as características estruturais do material.

Para caracterizar o escoamento de fluidos poliméricos é necessário avaliar funções materiais, que podem ser medidas em escoamentos estacionários ou em escoamentos transientes. Em escoamentos estacionários, as tensões dependem somente do campo de velocidades, enquanto nos escoamentos transientes avalia-se a dependência das funções materiais com o tempo, além da taxa de deformação. As funções materiais (como viscosidade e parâmetros de viscoelasticidade) dependem somente das características do polímero e não sofrem influência das condições de medida.

As geometrias de placas paralelas e cone-e-placa e testes oscilatórios de cisalhamento de pequena amplitude são muito utilizados nos reômetros rotacionais para medir propriedades reológicas de polímeros fundidos. Na Figura 2.1 é mostrada a geometria de placas paralelas em um ensaio no qual o fluxo de arraste é imposto por oscilação da placa inferior a uma velocidade angular  $\Omega_0$ .



**Figura 2.1:** Geometria de placas paralelas para o reômetro rotacional (Adaptado de *Léonardi*, 1999).

O experimento consiste na medida da resposta dinâmica da amostra, submetida a uma deformação oscilatória, que pode ser dada por:

$$\gamma_{yx}(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.3)$$

onde  $\gamma_0$  é a amplitude da deformação oscilatória aplicada e  $\omega$  é a frequência.

Em um material viscoelástico submetido a uma deformação oscilatória de cisalhamento de pequena amplitude, as tensões resultantes oscilarão com a mesma frequência  $\omega$ , mas não estarão em fase com a deformação, podendo ser decompostas em duas componentes (uma em fase e outra fora de fase com a deformação). A representação da tensão de cisalhamento  $\tau_{yx}$  como uma função complexa indica que a deformação pode ser representada tanto como um  $\text{sen}(\omega t)$  ou como um  $\text{cos}(\omega t)$ :

$$\tau_{yx}(t) = -A(\omega) \gamma \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2.4)$$

ou

$$\tau_{yx}(t) = -B(\omega) \dot{\gamma} \text{cos}(\omega t + \Phi) \quad (2.5)$$

onde  $\delta$  é o ângulo de defasagem entre tensão e deformação e  $\Phi$  é o ângulo de defasagem entre tensão e taxa de deformação. O ângulo de fase caracteriza a importância relativa das duas respostas (elástica e viscosa), sendo que o limite de  $\delta = 0^\circ$  corresponde ao sólido de *Hooke* e o limite de  $\delta = 90^\circ$ , ao fluido puramente viscoso. Para separar a parte da tensão em fase da parte defasada definem-se duas funções materiais  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$ , ambas funções da frequência do movimento periódico imposto:

$$\tau_{yx}(t) = -G'(\omega) \gamma_0 \text{sen}(\omega t) - iG''(\omega) \gamma_0 \text{cos}(\omega t) \quad (2.6)$$

ou ainda, da seguinte forma:

$$\tau_{yx}(t) = -\frac{G'(\omega)}{\omega} \dot{\gamma}_0 \text{sen}(\omega t) - i \frac{G''(\omega)}{\omega} \dot{\gamma}_0 \text{cos}(\omega t) \quad (2.7)$$

onde  $G'(\omega)$  é chamado de módulo de armazenamento em cisalhamento e representa a componente em fase com a deformação, ou seja está associado à contribuição elástica. Já  $G''(\omega)$  é o módulo de perda em cisalhamento e está associado com a componente fora de fase com a deformação. A razão entre  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  fornece a tangente do ângulo de fase  $\delta$ :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.8)$$

Define-se ainda o módulo complexo, dado por:

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.9)$$

Outra forma de expressar a Equação 2.6 pode ser representada pela Equação 2.10, para qual se torna necessário definir as funções materiais  $\eta'$ ,  $\eta''$  e  $\eta^*$  (Equações 2.11-13), onde  $\eta'$  é definida como viscosidade dinâmica e está relacionada com a contribuição viscosa,  $\eta''$  é chamada de viscosidade imaginária e está relacionada à contribuição elástica e  $\eta^*$  é a viscosidade complexa:

$$\tau_{yx}(t) = -\eta'(\omega) \dot{\gamma}_0 \text{cos}(\omega t) - i\eta''(\omega) \dot{\gamma}_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.10)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (2.11)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (2.12)$$

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \quad (2.13)$$

As propriedades  $G'$ ,  $G''$ ,  $\eta'$  e  $\eta''$  são chamadas de propriedades viscoelásticas lineares.

### 2.1.1 Modelos para viscoelasticidade linear

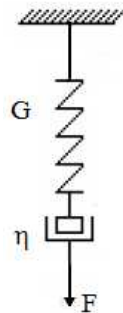
Na caracterização reológica de polímeros, os testes feitos a baixas deformações (de relação entre tensão e deformação linear) são de grande importância porque os parâmetros determinados nestas condições não dependem do valor da deformação aplicada, podendo ser relacionados diretamente com estrutura molecular do polímero.

Existem muito modelos para descrição do comportamento de materiais viscoelásticos na região de viscoelasticidade linear. No entanto, estes modelos podem ser representados através de uma expressão geral conhecida como modelo viscoelástico linear geral (*Bird, Armstrong e Hassager, 1987*):

$$\tau = - \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt \quad (2.14)$$

onde  $\tau$  é a tensão,  $G(t-t')$  é o módulo de relaxação,  $t$  é o tempo presente,  $t'$  é o tempo passado e  $\dot{\gamma}(t)$  é a taxa de deformação. A função  $G(t-t')$  é uma função monotônica decrescente, a qual representa o processo de relaxação, ou seja, o decaimento de tensão que ocorre ao longo do tempo quando um material viscoelástico é submetido a um degrau de deformação e mantido, então, neste valor de deformação.

Um dos primeiros modelos propostos para representação do comportamento viscoelástico foi o de *Maxwell*, no qual a contribuição elástica é representada por uma mola e o material viscoso (fluido newtoniano) por um amortecedor (Figura 2.2).



**Figura 2.2:** Esquema do modelo físico mola-amortecedor de *Maxwell* ( $G$  = módulo elástico,  $\eta$  = viscosidade e  $F$  = força).

O modelo de Maxwell é representado pela seguinte equação:

$$\underline{\underline{\tau}} + \lambda \frac{\partial \underline{\underline{\tau}}}{\partial t} = -\eta_0 \cdot \underline{\underline{\dot{\gamma}}} \quad (2.15)$$

onde  $\eta_0$  é a viscosidade a taxa de deformação nula e  $\lambda$  é uma constante de tempo chamada de tempo de relaxação, que é um tempo característico relacionado à relaxação das tensões nas cadeias poliméricas. Este é um modelo linear com capacidade de prever o comportamento viscoelástico e é muito importante devido a alguns modelos não lineares, que apresentam uma melhor predição frente a alguns fenômenos físicos, serem generalizações do modelo de *Maxwell*. Os modelos diferenciais não lineares podem ser obtidos a partir do modelo para fluido viscoelástico linear, na sua forma diferencial, sendo que as modificações realizadas consistem na substituição das derivadas em relação ao tempo pela derivada convectiva no tempo e/ou na inclusão de termos não-lineares e parâmetros nas equações (*Bird, Armstrong e Hassager, 1987*). Além do modelo de *Maxwell* para a viscoelasticidade linear existem outros modelos como modelos de *Jeffreys, Kelvin-Voight e Zener (Bird, Armstrong e Hassager, 1987)*.

Para resolver a Equação 2.15 explícita para  $\tau$  é necessário resolver uma equação diferencial linear não homogênea, resultando na seguinte expressão:

$$\underline{\underline{\tau}}(t) = - \int_{-\infty}^t \frac{\eta_0}{\lambda} e^{-(t-t')/\lambda} \underline{\underline{\dot{\gamma}}}(t') dt' \quad (2.16)$$

onde o módulo de relaxação  $G(t-t')$  é dado pela seguinte equação:

$$G(t-t') = \frac{\eta_0}{\lambda} e^{-(t-t')/\lambda} \quad (2.17)$$

Na Equação 2.17, o parâmetro  $\lambda$  corresponde ao tempo de relaxação e a expressão  $\eta_0 / \lambda$  é o módulo de relaxação, o qual representa o "peso" ou a influência relativa do tempo de relaxação  $\lambda$ . Devido à complexidade das cadeias poliméricas e a heterogeneidade apresentadas por amostras poliméricas em termos de tamanho de cadeias, um único par mola-amortecedor não é suficiente para descrever o comportamento viscoelástico linear, sendo necessário generalizar este modelo através da superposição de modelos deste tipo, obtendo-se:

$$G(t-t') = \sum_{j=1}^{\infty} g_j e^{-(t-t')/\lambda_j} \quad (2.18)$$

onde  $g_j = \eta_{0j} / \lambda_j$

Aplicando a Equação 2.18 na Equação 2.16 tem-se o chamado modelo *de Maxwell Generalizado*:

$$\underline{\underline{\tau}}(t) = - \int_{-\infty}^t \sum_{k=1}^{\infty} G_k e^{-(t-t')/\lambda_k} \underline{\underline{\dot{\gamma}}}(t') dt' \quad (2.19)$$

No estudo da viscoelasticidade linear tem-se ainda o espectro de relaxação  $H(\lambda)$  do polímero, que é matematicamente definido a partir do módulo de relaxação (Ferry, 1980). Se o número de modos de *Maxwell* cresce sem limites, pode ser considerado que se tem uma distribuição contínua de tempos de relaxação devido aos inúmeros movimentos possíveis da cadeia polimérica, sendo que esta função  $H(\lambda)$  praticamente define todo o comportamento viscoelástico linear de um polímero, uma vez que pode ser relacionada com as funções materiais, assim como o módulo de relaxação:

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) e^{-t/\lambda} d \ln \lambda \quad (2.20)$$

Na Equação 2.20,  $G_e$  é o módulo de relaxação em equilíbrio e é igual a zero para líquidos viscoelásticos (Ferry, 1980) e  $H(\lambda)$  fornece as contribuições para a relaxação das tensões associadas a tempos de relaxação compreendidos entre  $\ln(\lambda) + d \ln(\lambda)$ . Similarmente os outros módulos ( $G'$  e  $G''$ ) também podem ser obtidos através da integral sobre o espectro de relaxação (Ferry, 1980):

$$G'(\omega) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} H(\lambda) d \ln \lambda \quad (2.21)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} H(\lambda) d \ln \lambda \quad (2.22)$$

O conhecimento do espectro de relaxação é de grande importância por uma série de razões. A informação fornecida pelo espectro de relaxação pode ser aplicada no estudo dos processos de transformação de plásticos e predições das características de escoamento a partir das condições de operação, uma vez que ele fornece os parâmetros lineares das equações constitutivas que são empregadas para descrever o escoamento de fluidos viscoelásticos. O espectro de relaxação também é aplicado na caracterização e determinação de propriedades do produto final, podendo ser usado na caracterização de blendas e também para avaliar a presença de ramificações em polímeros. Outra importante aplicação é na determinação da DMM de polímeros por reometria, uma vez que através da informação do espectro de relaxação é feita a associação do  $G(t)$  com as das curvas de distribuição de massa molar conforme será discutido na Seção 2.4.

## 2.2 Massa molar de polímeros e distribuição de massa molar

Polímeros se diferenciam dos demais materiais por possuírem cadeias longas, de alta massa molar. Além de possuírem elevadas massas molares, os polímeros têm heterogeneidade no tamanho das suas moléculas devido à natureza aleatória das reações de crescimento de cadeia que ocorrem nos processos de polimerização. Assim sendo, em polímeros tem-se uma distribuição de massa molar (DMM) como um parâmetro fundamental na definição das características de processamento e das propriedades finais de materiais poliméricos. A DMM depende do tipo de processo e das condições de polimerização, sendo que para uma mesma estrutura macromolecular, as propriedades dos polímeros variam com a massa molar.

Para facilitar a comparação entre amostras de polímeros, evitar a necessidade de trabalhar com a curva de distribuição completa e facilitar a inserção da massa molar em modelos para predição de propriedades dos polímeros, costuma-se definir diferentes tipos de massas molares médias como parâmetros representativos da DMM. As definições de algumas destas médias, considerando valores discretos de massa molar, são apresentadas a seguir, sendo as suas posições relativas destas médias em uma curva de DMM genérica apresentadas esquematicamente na Figura 2.4.

- Massa molar média em número

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} \quad (2.23)$$

- Massa molar média em massa

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} \quad (2.24)$$

- Massa molar Média Z

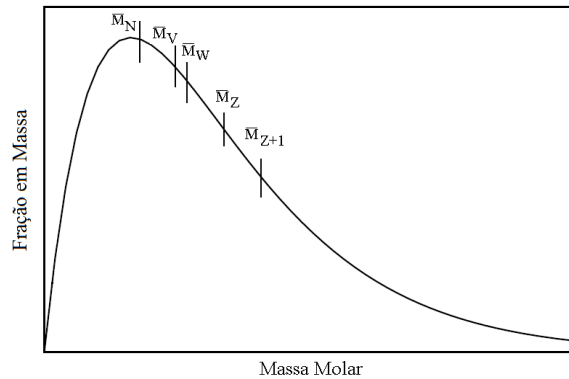
$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} \quad (2.25)$$



- Massa molar média Z + 1

$$\bar{M}_{Z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3} = \frac{\sum_i w_i M_i^3}{\sum_i w_i M_i^2} \quad (2.26)$$

Nas Equações 2.23-26,  $m_i$ ,  $M_i$ ,  $w_i$  e  $N_i$  são, respectivamente, a massa, a massa molar, a fração mássica e o número de moléculas das espécies com grau de polimerização  $i$ .



**Figura 2.3:** Curva típica de DMM de uma amostra polimérica.

Se a massa molar é considerada uma variável contínua (*Cooper, 2005*), as médias obtidas podem ser consideradas como quocientes entre momentos dados por integrais, sendo  $\mu_r$  definido como:

$$\mu_r = \int_0^{\infty} M^r P(M) dM \quad (2.27)$$

onde  $r = 0, 1, 2, 3 \dots$ ,  $P(M)$  é a densidade de probabilidade e  $P(M) dM$  é probabilidade normalizada de encontrar uma cadeia com massa molar entre  $M$  e  $M + dM$ . Para a distribuição de massa molar escrita em termos de fração mássica, as médias são definidas como:

$$\bar{M}_n = \frac{\mu_0}{\mu_{-1}} = \frac{\int_0^{\infty} M^0 P(M) dM}{\int_0^{\infty} \frac{1}{M} P(M) dM} = \frac{\int_0^{\infty} P(M) dM}{\int_0^{\infty} M^{-1} P(M) dM} = \frac{1}{\int_0^{\infty} M^{-1} P(M) dM} \quad (2.28)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\mu_1}{\mu_0} = \frac{\int_0^{\infty} M P(M) dM}{\int_0^{\infty} P(M) dM} = \int_0^{\infty} M P(M) dM \quad (2.29)$$

$$\bar{M}_z = \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{\int_0^{\infty} M^2 P(M) dM}{\int_0^{\infty} M P(M) dM} \quad (2.30)$$

$$\bar{M}_{z+1} = \frac{\mu_3}{\mu_2} = \frac{\int_0^{\infty} M^3 P(M) dM}{\int_0^{\infty} M^2 P(M) dM} \quad (2.31)$$

A razão  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ , conhecida como polidispersão ou polidispersividade é uma maneira de avaliar o quão larga ou estreita é a curva de distribuição, sendo os valores de  $\bar{M}_w$  sempre maiores que os valores de  $\bar{M}_n$  exceto para sistemas monodispersos em que  $\bar{M}_w = \bar{M}_n$ . O valor de  $\bar{M}_w$  é mais sensível a presença de moléculas de alta massa molar e mais diretamente relacionados com a viscosidade, enquanto  $\bar{M}_n$  é mais sensível a presença de moléculas de menor massa molar (*Bretas e D'avila, 2005*). Quando a diferença entre  $\bar{M}_w$  e  $\bar{M}_n$  é pequena, a distribuição é dita estreita e quando a diferença é grande, a distribuição é dita larga. Para conhecimento, a Tabela 2.1 mostra a polidispersão característica de algumas classes de polímeros industriais.

Tabela 2.1: Polidispersão característica de alguns polímeros industriais  
(*Canevarolo Jr., 2004*)

Tipo de Polímero	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
de polimerização aniônica	1,01 a 1,05
de condensação	2
de adição	2 a 5
de coordenação	8 a 30
ramificados	10 a 50

O conhecimento das massas molares médias e da DMM é de grande importância em aplicações práticas tais como na síntese e caracterização, na avaliação das condições de processamento e degradação de polímeros, na avaliação do uso de aditivos e no controle da qualidade e acompanhamento da reação. Caso haja interesse do leitor, para exemplificar a aplicação da massa molar tem-se os estudos de *Cáceres e Canevarolo (2009)*, em que se avaliou a degradação de um polipropileno durante a extrusão a diferentes temperaturas, e de *Dayal, Mathur e Shashikant (1996)*, que avaliaram três amostras de polietileno de alta densidade destinados ao segmento de injeção e estudaram o efeito de frações de alta massa molar e seu impacto nas propriedades das amostras.

### 2.2.1 Determinação de massa molar por GPC

Para a determinação da massa molar média, existem métodos instrumentais que fornecem a massa molar absoluta e outros métodos que necessitam de calibração, utilizando-se padrões de massa molar conhecida (Lucas, Soares e Monteiro, 2001). Para a determinação da massa molar numérica média ( $\bar{M}_n$ ) são usados os métodos de análise de grupo funcional (reações com os grupos terminais, titulação, espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear, espectroscopia no ultravioleta) e processos que medem propriedades coligativas, tais como abaixamento da pressão de vapor, elevação do ponto de ebulição, decréscimo do ponto de congelamento e osmometria de pressão de vapor, sendo que estes últimos processos exigem soluções muito diluídas para que obedecem a lei de Raoult. Para a determinação da massa molar ponderal média  $\bar{M}_w$ , são comumente empregadas as técnicas de espalhamento de luz e ultra-centrifugação. Já medidas de viscosimetria são usualmente empregadas para a determinação da massa molar viscosimétrica média.

O método experimental mais empregado para a determinação da massa molar é a cromatografia de exclusão por tamanho ("*size exclusion chromatography* – SEC") ou cromatografia de permeação em gel ("*gel permeation chromatography* – GPC") que é um método que exige calibração e fornece simultaneamente os valores da massa molar média em número, massa molar média em massa e a curva de distribuição de massa molar. A SEC ou GPC é uma técnica de cromatografia líquida, em que a separação ocorre exclusivamente por tamanho molecular (Lucas, Soares e Monteiro, 2001).

O princípio de fracionamento do GPC envolve a separação do polímero em um número muito grande de frações com diferentes massas molares (Canevarolo Jr., 2004). Esse número elevado de frações é utilizado para que as frações discretas se aproximem da distribuição real. Assim, quanto maior o número de frações, maior o fracionamento e mais perto se estará da distribuição real (contínua). Para que a técnica seja utilizada é necessário primeiramente construir uma curva de calibração utilizando-se padrões de polímeros monodispersos de massa molar conhecida, sendo o poliestireno o polímero mais utilizado como padrão uma vez que amostras monodispersas podem ser obtidas via polimerização aniônica. Devido a estas características a cromatografia de permeação em gel apresenta tempos de análise e custos elevados. Além disso, é possível que ocorram erros de medida causados pelo limite de resolução da coluna, especialmente quando se tem a presença de cadeias de alta massa molar, além da degradação térmica que pode ser sofrida pelo polímero.

Outra característica desta técnica é o uso de solventes, uma vez que por ser uma técnica de cromatografia líquida relaciona o tempo ou volume em que a macromolécula dissolvida na fase móvel (solvente) elui em um leito cromatográfico. Os solventes normalmente utilizados são: tolueno, tetrahidrofurano (THF), dimetil formamida (DMF) e 1,2,4,-tricolorobenzeno (TCB) (Canevarolo Jr., 2004).

### 2.2.2 Funções de distribuição utilizadas para a descrição do formato da DMM

Também pelo fato de a DMM ser resultado dos eventos aleatórios que ocorrem durante a reação de polimerização e ser, desta forma, controlada pelas características e condições do processo de polimerização, é natural que se espere que existam características em comum entre as DMM de diferentes polímeros e que estas possam ser representadas por meio de funções matemáticas pré-estabelecidas. Assim, existem várias funções matemáticas que têm sido empregadas para descrever a distribuição de massa molar de polímeros (Rogosic, Mencer e Gomzi, 1996; Fried, 2003), nas quais a DMM é representada, do ponto de vista matemático, na forma de alguma função de distribuição contínua genérica  $P(M)$ , onde  $P$  é a função de distribuição e  $M$  é a massa molar. Entre as funções de distribuição utilizadas na literatura para a descrição do formato da DMM destacam-se a função *Flory-Schulz*, a distribuição *Gaussiana* e a função *GEX*.

A distribuição de *Flory-Schulz* é comumente usada em estudos de sínteses de polímeros, especialmente para acompanhar o aumento da polidispersão com a conversão (Dotson *et al.*, 1995). É matematicamente escrita em termos das médias  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$  (Fried, 2003):

$$P(M) = \frac{b^{k_{FS}+1} M^{k_{FS}-1} \overline{M}_n}{\Gamma(k_{FS} + 1)} \exp[-(bM)] \quad (2.32)$$

onde

$$b = \frac{k_{FS}}{\overline{M}_n} \quad (2.33)$$

$$k_{FS} = \frac{1}{\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1} \quad (2.34)$$

e  $\Gamma$  é a função gama. A DMM de polímeros também pode ser escrita em termos da distribuição normal (Fried, 2003) ou Gaussiana, sendo a média e o desvio padrão escritos em termos de  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$  e da polidispersão. A seguir tem-se a  $P(M)$  Gaussiana apresentada por Léonardi *et al* (2000).

$$P(M) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln(\bar{M}_w / \bar{M}_n)}} \exp \left[ -\frac{\ln^2 \left( \frac{M \sqrt{\bar{M}_w / \bar{M}_n}}{\bar{M}_w} \right)}{2 \ln(\bar{M}_w / \bar{M}_n)} \right] \quad (2.35)$$

A função GEX ("Generalized Exponential") na sua forma normalizada foi proposta por Gloor (Gloor, 1983) a partir de dados experimentais para homopolímeros oriundos de técnicas como o GPC, sendo dada por:

$$P(M) = \frac{m M_{ref}^{(k+1)/m}}{\Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)} M^k \exp(-M_{ref} M^m) \quad (2.36)$$

onde o parâmetro  $k$  define a polidispersão do polímero supondo que segue a distribuição GEX denotada por  $m$ . O parâmetro  $M_{ref}$  é relacionado a massa molar e é sempre positivo. A função GEX conduz a uma representação adequada da DMM e é bastante usada na literatura para a resolução de problemas de determinação da DMM por reometria, uma vez que se ajusta a uma larga faixa de massa molar experimental.

A função GEX originalmente proposta por Gloor (Equação 2.36) também aparece na literatura em outras formas alternativas equivalentes como as propostas por Léonardi, Allal e Marin (2002):

$$P(M) = \frac{m}{M_{ref} \Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)} \left(\frac{M}{M_{ref}}\right)^k \exp\left[-\left(\frac{M}{M_{ref}}\right)^m\right] \quad (2.37)$$

e van Ruymbeke, Keunings e Bailly (2002):

$$P(M) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)} \left(\frac{M}{M_{ref}}\right)^{k+1} \exp\left[-\left(\frac{M}{M_{ref}}\right)^m\right] \quad (2.38)$$

Uma questão que dificulta a aplicação da função GEX é que se tem poucas informações disponíveis na literatura sobre os valores dos parâmetros  $k$ ,  $m$ ,  $M_{ref}$ , sendo valores apresentados apenas em alguns trabalhos tais como Gloor (1983), van Ruymbeke, Keunings e Bailly (2002) e Cocchini e Nobile (2003), sendo que no último trabalho pode ser verificado valores para o parâmetro  $M_{ref}$  de variadas ordens de grandeza. A partir dos parâmetros  $k$ ,  $m$ ,  $M_{ref}$  da função GEX, obtém-se as expressões para as massas molares médias apresentadas como:

$$\overline{M}_n = M_{ref} \frac{\Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{k}{m}\right)} \quad (2.39)$$

$$\overline{M}_w = M_{ref} \frac{\Gamma\left(\frac{k+2}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)} \quad (2.40)$$

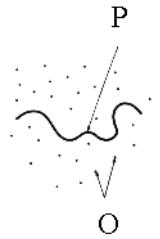
$$\overline{M}_z = M_{ref} \frac{\Gamma\left(\frac{k+3}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{k+2}{m}\right)} \quad (2.41)$$

## 2.3 Modelos moleculares de relaxação

### 2.3.1 Polímeros lineares monodispersos

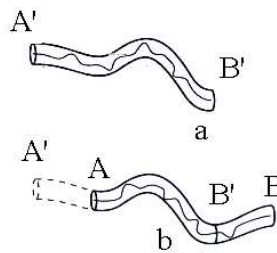
Os modelos que relacionam os parâmetros reológicos, como  $G'$ ,  $G''$  e  $G(t)$ , com a distribuição de massa molar constituem uma ferramenta fundamental para a obtenção da DMM a partir de dados de reologia na região de comportamento viscoelástico linear. Estes modelos, denominados no presente trabalho de modelos moleculares, baseiam-se em propostas teóricas para descrição dos mecanismos de relaxação experimentados pelas moléculas poliméricas e buscam correlacionar tais mecanismos com a resposta viscoelástica do material.

A base de muitos modelos moleculares é a teoria da reptação proposta por *De Gennes* (*De Gennes*, 1971). Nesta teoria considera-se o polímero como consistindo de uma cadeia polimérica sozinha dentro de um tubo imaginário, difundindo-se em uma rede tridimensional (gel polimérico), sendo a cadeia impedida de cruzar qualquer um dos obstáculos impostos pelo gel (Figura 2.4). O movimento da cadeia polimérica, nestas condições, seria semelhante ao movimento de uma cobra, sendo desta idéia que surgiu o termo reptação, como derivação do termo *reptare*, do latim.



**Figura 2.4:** A cadeia P move-se entre os obstáculos fixos, O, mas não pode cruzá-los (Adaptado de *De Gennes*, 1971).

A teoria da reptação associa o processo de relaxação das cadeias ao movimento de reptação, no qual a cadeia se move em um movimento ao longo do tubo através de rearranjos conformacionais (Figura 2.5). Desta forma, a cadeia move-se em um processo de difusão ao longo de uma dimensão, sendo o coeficiente macroscópico de difusão da cadeia da escala do comprimento da cadeia, ou seja, da escala da massa molar.



**Figura 2.5:** Reptação da cadeia dentro do tubo imaginário (a) Posição inicial (b) A cadeia move-se por reptação (Adaptado de *Carreau*, 1997).

*Doi e Edwards* (1978) usaram o conceito da dinâmica de reptação para a predição de propriedades viscoelásticas, assumindo a reptação como processo de relaxação dominante nas cadeias poliméricas e que as restrições impostas ao movimento pelos entrelaçamentos entre cadeias lineares seriam suficientemente fortes para que os pontos de entrelaçamento pudessem ser considerados como tendo o mesmo efeito que os pontos de reticulação em um gel. *Doi e Edwards* (1978) desenvolveram uma equação para o módulo de relaxação  $G(t)$  para cadeias lineares entrelaçadas monodispersas, sendo quantificadas relações em função da massa molar para parâmetros característicos dos materiais poliméricos oriundos da teoria da viscoelasticidade linear como a taxa de cisalhamento nula, o módulo de platô, a compliância de equilíbrio e o tempo de relaxação da zona terminal, os quais serão definidos nos próximos parágrafos.

Apesar da grande relevância da teoria da reptação, algumas discrepâncias entre as predições do modelo e os dados experimentais de  $G''$  foram relatadas por *des Cloizeaux* (1988). No referido trabalho, *des Cloizeaux* introduziu o conceito da reptação dupla que permitiu aprimorar a predição das propriedades de relaxação de polímeros, uma vez que considera não a reptação de uma cadeia, mas também da rede de cadeias de diversos comprimentos que formam os polímeros monodispersos. Na Figura 2.6 tem-se a

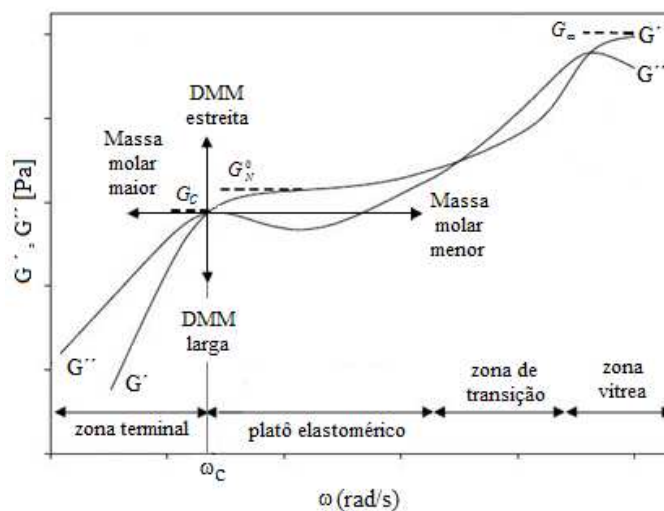
representação de um polímero monodisperso onde se pode observar os diversos entrelaçamentos entre cadeias, sendo que  $P_A$  e  $P_B$  são pontos de restrições temporárias que podem desaparecer se as cadeias reptarem.



**Figura 2.6:** Cadeia polimérica na rede de entrelaçamentos (Adaptado de Carreau, 1997).

Para entender alguns dos processos de relaxação característicos dos polímeros, será inicialmente considerada a representação esquemática da Figura 2.7 (variação dos módulos  $G'$  e  $G''$  com a frequência experimental  $\omega$ ), conforme apresentado por Léonardi (1999) para ajudar a descrever alguns mecanismos de relaxação apresentados por cadeias poliméricas lineares.

Em baixas frequências tem-se a zona terminal, onde o mecanismo predominante de relaxação é a reptação, sendo o tempo de relaxação descrito pela reptação e vinculado diretamente à distribuição de massa molar, mais particularmente a  $\bar{M}_w$ . As alterações na estrutura molecular podem ser mais facilmente analisadas considerando o ponto  $G_c$  (que corresponde a frequência experimental na qual  $G'$  é igual a  $G''$ ) que é denominado ponto de "Crossover" (Bretas e D'avila, 2005). Este ponto localizado na zona terminal se deslocará se a massa molar média e a distribuição de massa molar forem modificadas. A Figura 2.7 apresenta representadas as setas que indicam como os pontos  $G_c$  e  $\omega_c$  se deslocam com a variação de massa molar e da distribuição de massa molar na zona terminal.



**Figura 2.7:** Representação esquemática da variação de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  para um dado polímero (Adaptado de Léonardi, 1999 e Bretas e D'avila, 2005).



Ainda com relação ao domínio da zona terminal, da teoria da viscoelasticidade linear (Bretas e D'Avila, 2005) tem-se as seguintes relações:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} = \eta_0 \quad (2.42)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{\omega^2} = \eta_0^2 J_e^0 \quad (2.43)$$

onde  $\eta_0$  é a viscosidade a taxa de cisalhamento nula e  $J_e^0$  é a compliância de equilíbrio.

Em frequências um pouco maiores os módulos  $G'$  e  $G''$  variam pouco com a frequência, e as relaxações das cadeias fazem-se entre os entrelaçamentos. Nesta região tem-se um platô elastomérico devido aos entrelaçamentos, caracterizado pelo módulo de platô, sendo que  $G_N^0$  pode ser calculado a partir da definição da massa molar entre entrelaçamentos  $M_e$  (Ferry, 1980):

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_N^0} \quad (2.44)$$

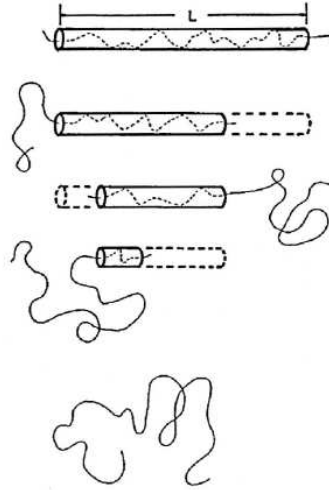
Em frequências mais elevadas tem-se um comportamento vítreo, devido ao fato de que os tempos disponíveis para movimentação molecular são muito menores do que os tempos requeridos para tal movimento, sendo o platô vítreo ( $G_\infty$ ) caracterizado por movimentos dos segmentos macromoleculares da escala de alguns meros.

Na literatura destacam-se os trabalhos de Marin e Montfort (1996) e Léonardi *et al.* (2002) em que são descritos e avaliados modelos que relacionam a estrutura molecular com os parâmetros de viscoelasticidade, onde é representada a descrição de mecanismos de relaxação relacionados com as zonas apresentadas na Figura 2.7. Para descrever o comportamento viscoelástico do escoamento de polímeros altamente entrelaçados Benallal *et al.* (1993) *apud* Léonardi *et al.* (2000) propuseram a expressão para o módulo de relaxação de um polímero monodisperso como a soma de quatro contribuições elementares:

$$G(t) = G_C(t) + G_B(t) + G_A(t) + G_{HF}(t) \quad (2.45)$$

sendo as contribuições  $G_C$  e  $G_B$  relacionadas a processos de relaxação  $C$  e  $B$  envolvendo a cadeia em toda sua extensão,  $G_A$  ao processo de relaxação devido aos entrelaçamentos e  $G_{HF}$  a processos de relaxação  $HF$  devido aos movimentos locais a altas frequências.

O processo de relaxação  $C$  descreve o movimento mais lento de uma cadeia pelo processo de reptação por difusão. Na estrutura do modelo do tubo, os rearranjos na zona terminal são realizados pela reptação da molécula para trás e para frente ao longo do seu contorno com escolhas aleatórias do trajeto de modo que o tubo evapora como mostrado na Figura 2.8.



**Figura 2.8:** Esquema de uma molécula confinada deixando o tubo original (Adaptado de *Graessley*, 1982).

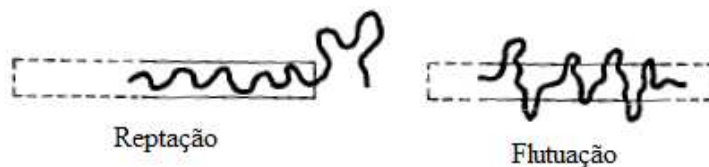
Assim a função  $G_C$  é dada pelo modelo original de *Doi-Edwards*, em que o módulo de relaxação pode ser expresso pela função probabilidade  $P(t)$  de uma cadeia Rouse (*Carreau*, 1997) deixar o tubo original e pelo  $G_N^0$  :

$$G_c(t) = G_N^0 \sum_{p \text{ odd}} \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp\left(\frac{-t p^2}{\lambda_c(M)}\right) \quad (2.46)$$

$$P(t) = \sum_{p \text{ odd}} \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp\left(\frac{-t p^2}{\lambda_c(M)}\right) \quad (2.47)$$

onde  $\lambda_c(M) = \lambda_0 N_0^3 / N_e$  ,  $\lambda_0$  é o tempo elementar de relaxação que leva em consideração efeitos de temperatura e estrutura molecular,  $N_0 = M / M_0$  ,  $N_e = M_e / M_0$  e  $M_0$  é massa molar da unidade repetitiva.

A representação do  $G_c(t)$  fornecida pela Equação 2.46 foi refinada por *Doi* (1981) ao incluir o mecanismo de flutuação, que representa a possibilidade da cadeia ocupar espaços fora do tubo original, conforme pode ser visualizado na Figura 2.9.



**Figura 2.9:** Representação esquemática dos mecanismos de reptação e flutuação (Adaptado de *Graessley*, 1988).

Com a inclusão do mecanismo de flutuação, a expressão de  $G_c(t)$  assume a forma:

$$G_c(t) = G_N^0 \int_0^1 \exp\left(\frac{-t}{\lambda_c(M)}\right) d\xi = G_N^0 \left( \int_0^{\frac{2\nu}{\sqrt{N}}} \exp\left(\frac{-t}{\lambda_c(M)}\right) d\xi + \int_{\frac{2\nu}{\sqrt{N}}}^1 \exp\left(\frac{-t}{\lambda_c(M)}\right) d\xi \right) \quad (2.48)$$

$$\lambda_c(M) = N\xi^4 \frac{\lambda_{rept}}{16\nu^2} \quad 0 < \xi < \frac{2\nu}{\sqrt{N}} \quad (2.49)$$

$$\lambda_c(M) = \left( \xi - \frac{\nu}{\sqrt{N}} \right) \lambda_{rept} \quad \frac{2\nu}{\sqrt{N}} < \xi < 1 \quad (2.50)$$

Segundo *van Ruymbeke et al.* (2002), as flutuações dependem somente da massa molar do polímero e este mecanismo de relaxação torna-se importante para sistemas pouco entrelaçados. Nas Equações 2.48-50,  $N = M / M_e$  e  $\nu$  é um parâmetro ajustável.

O processo de relaxação *B* descreve o processo de reequilíbrio dos segmentos ao longo de toda a cadeia, sendo representado por (*Marin e Montfort, 1996*):

$$G_B(t) = \frac{4}{5} G_N^0 \sum_{p=1}^N \frac{1}{N} \exp\left(\frac{-tp^2}{\lambda_B(M)}\right) \quad (2.51)$$

onde  $\lambda_B(M) = (1/3)N_0^2\lambda_0$ .

O processo de relaxação *A* corresponde à relaxação entre dois pontos de entrelaçamento sucessivos, representado por:

$$G_A(t) = \frac{4}{5} G_N^0 \sum_{p=1}^{p=N_e} \exp\left(\frac{-tp^2}{\lambda_A(M)}\right) \quad (2.52)$$

onde  $\lambda_A(M) = (1/6)N_e^2\lambda_0$  e  $N_e = M_e / M_0$ .

Já para descrever o comportamento na zona vítrea *Benallal et al.* (1993) *apud* Léonardi *et al.* (2000) adicionaram um processo *HF* correspondente ao comportamento a altas frequências, o qual é representado pela seguinte expressão:

$$G_{HF}(t) = G_\infty \left[ 1 - erf\left(\sqrt{\frac{t}{\lambda_{HF}}}\right) \right] \quad (2.53)$$

onde  $\lambda_{HF}$  é um tempo característico relacionado com o comprimento do mero (independente da massa molar) e  $G_\infty$  é o módulo da região vítrea.

Na literatura, encontram-se outros modelos que descrevem o processo de relaxação, especialmente na zona terminal, tais como o modelo *TDD* ("time-dependent diffusion")

proposto por *des Cloizeaux* (1990). *des Cloizeaux* considerou o mecanismo de difusão dos pontos de tensão (gerados pelos entrelaçamentos) ao longo da cadeia e formulou uma equação de difusão cuja solução está baseada na probabilidade de distribuição dos pontos de tensão. Desta forma, o modelo de *des Cloizeaux* representado segundo *van Ruymbeke et al.* (2002), é capaz de descrever melhor a trajetória de flutuação das cadeias combinada com os mecanismos de reptação:

$$F^{\frac{1}{\beta}}(t, M) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{oDD} \frac{1}{i^2} \exp(-i^2 U(t, M)) \quad (2.54)$$

Na Equação 2.54,  $F(t, M)$  é uma função que descreve a relaxação para um polímero monodisperso,  $\beta$  é um expoente originado da teoria da reptação dupla e  $U(t, M)$  é avaliado conforme a descrito a seguir:

$$U(t, M) = \frac{t}{\lambda_{rept}(M)} + \frac{M^*}{M} g\left(\frac{M t}{M^* \lambda_{rept}(M)}\right) \quad (2.55)$$

Na Equação 2.55,  $\lambda_{rept} = K M^3$  e  $g$  pode ser aproximada conforme a equação a seguir:

$$g(q) = -q + q^{0.5} [q + (\pi q)^{0.5} + q]^{0.5} \quad (2.56)$$

No modelo de *des Cloizeaux*, o parâmetro  $M^*$  está relacionado com a massa molar entre entrelaçamentos ( $M_e$ ) e o parâmetro  $K$  dependente da natureza do material (tipo de polímero) e da temperatura, sendo definido experimentalmente através da dependência entre a viscosidade a taxa de cisalhamento nula  $\eta_0$  e  $\bar{M}_w$ .

Na literatura destacam-se também os modelos *Função Exponencial*, BSW (*Baumgaertel, Schausberger e Winter*) e *Tuminello* devido à aplicação que tiveram em alguns trabalhos. Em *Mead* (1994), a função  $F(t, M)$  que descreve a relaxação para um polímero monodisperso, pode ser apresentada conforme uma *Função Exponencial*:

$$F^{\frac{1}{\beta}}(t, M) = \exp\left(-\frac{t}{KM^\alpha}\right) \quad (2.57)$$

Segundo *Maier et al.* (1998), a função  $F(t, M)$  pode ser representada pelo modelo BSW (*Baumgaertel, Schausberger e Winter*, 1990) e é descrita como:

$$F^{\frac{1}{\beta}}(t, M) = c_{BSW} \int_0^1 u^{(c_{BSW}-1)} \exp\left(\frac{-t}{\lambda(M)u}\right) du \quad (2.58)$$

onde  $\lambda(M) = K M^\alpha$  e

$$c_{BSW} = \sqrt{\frac{J_e^0 G_N^0}{J_e^0 G_N^0 - 1}} - 1 \quad (2.59)$$

Segundo *Tuminello* (1986) *apud Wasserman* (1994), pode-se considerar que as cadeias que já relaxaram comportam-se como solvente para as cadeias que não relaxaram e escrever a função  $F(t, M)$  descrita como uma função degrau:

$$F^{\frac{1}{\beta}}(t, M) = \begin{cases} 1 & t < \lambda_0(M) \\ 0 & t \geq \lambda_0(M) \end{cases} \quad (2.60)$$

onde  $\lambda_0(M)$  é o tempo médio de relaxação do componente puro.

### 2.3.2 Polímeros lineares polidispersos

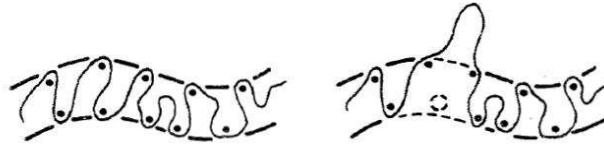
Os modelos discutidos na Seção 2.3.1 estabelecem a relação entre tamanho de cadeia e resposta viscoelástica para materiais, porém não levam em consideração o fato de que a massa molar de polímeros não é, geralmente, uniforme. Assim, para estender o uso dos modelos moleculares discutidos anteriormente para polímeros polidispersos fez-se necessário o desenvolvimento de regras de mistura específicas para predição de propriedades reológicas. Assim, a regra de mistura da reptação dupla utilizada por alguns autores (*Tsenoglou*, 1991; *Léonardi et al.*, 2000; *Léonardi, Allal e Marin* 2002; *van Ruymbeke et al.*, 2002) é definida como:

$$\frac{G(t)}{G_N^0} = \left[ \int_{LI}^{+\infty} F^{\frac{1}{\beta}}(t, M) P(M) dM \right]^{\beta} \quad (2.61)$$

Na Equação 2.61,  $G_N^0$  é o módulo de platô,  $F(t, M)$  é uma função que descreve a relaxação para um polímero monodisperso de massa molar  $M$  e  $P(M) dM$  é probabilidade normalizada de encontrar uma cadeia com massa molar entre  $M$  e  $M + dM$ . O expoente  $\beta$  possui valor 2 no modelo original da reptação dupla, porém valores diferentes vêm sendo sugeridos, como nos trabalhos de *Maier et al.* (1998) e *van Ruymbeke et al.* (2002), que propõem, respectivamente otimizar o expoente  $\beta$  e empregar-se  $\beta = 2,25$ . Com relação ao limite inferior da integral ( $LI$ ) alguns autores sugerem que seja usado  $M_e$  (*van Ruymbeke et al.*, 2002) e outros  $2M_e$  (*Léonardi, Allal e Marin*, 2002).

Além dos processos de relaxação descritos anteriormente na Seção 2.3.1 (reptação e flutuação), tem-se também o processo de renovação do tubo ("*tube-renewal*") que incorpora um conceito importante no qual é considerado que cada restrição ou entrelaçamento não é fixo e tem um tempo de vida (*Marin e Montfort*, 1996). Assim, mecanismos de reptação são combinados e segmentos do tubo são perdidos enquanto outro segmento ou cadeia da

vizinhança tem uma extremidade envolvida no entrelaçamento, caracterizando o "tube-renewal" (Figura 2.10). Segundo *Marin e Montfort* (1996), a inclusão de termos levando em conta a renovação do tubo tende a melhorar as previsões de propriedades reológicas de polímeros polidispersos.



**Figura 2.10:** Conceito do processo "tube-renewal" : um segmento interno do tubo é perdido quando um entrelaçamento desaparece (Adaptado de *Marin e Montfort*, 1996).

*Léonardi et al.* (2000) utilizaram os modelos reológicos baseados na dinâmica molecular pelos processos *C*, *B*, *A* e *HF*, sendo considerado o conceito da dupla reptação para representar o módulo de relaxação como uma integral sobre toda a distribuição de massa molar. Segundo os autores, foi possível representar corretamente os efeitos de polidispersão em amostras de poliestireno, polietileno de alta densidade e poli(acrilato de metila). No referido trabalho, o conceito do "tube-renewal" foi adicionado no processo de relaxação correspondente a zona terminal (processo *C*), levando em consideração a contribuição do tempo de relaxação de uma cadeia monodispersa (reptação pura) e a contribuição do tempo de renovação do tubo ("tube-renewal"). Assim, o tempo de relaxação foi expresso como:

$$\frac{1}{\lambda(M, P(M))} = \frac{1}{\lambda_c(M)} + \frac{1}{\lambda_t(M, P(M))} \quad (2.62)$$

onde o primeiro termo leva em consideração a reptação e  $\lambda_t(M, P(M))$  é o tempo correspondente a renovação do tubo. Desta forma, o termo  $\lambda_c(M)$  das Equações 2.49 e 2.50 pode ser substituído por  $\lambda(M, P(M))$ :

$$\frac{1}{\lambda_t(M, P(M))} = N^2 \int_0^{+\infty} \int_{2Me}^{+\infty} \exp\left(\frac{-t}{3\lambda_{OBS}(M)}\right) P(M) dM \Big]^3 dt \quad (2.63)$$

onde  $\lambda_{OBS} = c_{OBS} \lambda_{C(M)} M^{-1/2}$ .

*Léonardi et al.* (2000) propuseram uma expressão para o módulo de relaxação considerando os processos de relaxação (*C*, *B*, *A* e *HF*) e também o "tube-renewal", sendo esta expressão denominada de modelo "Moléculaire" ou DRMD ("Double Reptation with Molecular Dynamics"):

$$\begin{aligned}
G(t) = & \left( \int_{2M_e}^{+\infty} F_c^{\frac{1}{2}}(t, M) P(M) dM \right)^{\frac{1}{2}} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{4}{5} G_N^0 \sum_{p=1}^N \frac{1}{N} \exp\left(\frac{-tp^2}{\lambda_B(M)}\right) P(M) dM + \\
& \frac{4}{5} G_N^0 \sum_{p=1}^{p=N_e} \exp\left(\frac{-tp^2}{\lambda_A(M)}\right) + G_{\infty} \left[ 1 - \operatorname{erf} \sqrt{\frac{t}{\lambda_{HF}}} \right] + \\
& G_N^0 M_e \int_{-\infty}^{2M_e} \left[ \sum_{p=1}^{p=N_0} \exp\left(\frac{-tp^2}{\lambda_{ROUSE}(M)}\right) \right] P(M) dM
\end{aligned} \tag{2.64}$$

Na Equação 2.64, o último termo está relacionado com a dinâmica molecular das cadeias que possuem  $M < 2M_e$  ( $\lambda_{ROUSE}(M) = (1/6)N_e^2\lambda_0$ ) e  $F_c(t, M)$  é como:

$$F_c^{1/2}(t, M) = \left( G_N^0 \left[ \int_0^{\frac{2\nu}{\sqrt{N}}} \exp\left(\frac{-t}{\frac{N\xi^4}{16\nu^2} \lambda(M, P(M))} d\xi + \int_{\frac{2\nu}{\sqrt{N}}}^1 \exp\left(\frac{-t}{\left(\frac{\xi-\nu}{\sqrt{N}}\right) \lambda(M, P(M))} d\xi \right] \right) \right) \tag{2.65}$$

Os modelos moleculares possuem uma grande aplicação, uma vez que através deles é possível avaliar as relações entre as propriedades medidas e a estrutura molecular dos materiais poliméricos. *Wasserman e Graessley* (1996) estudaram a resposta viscoelástica de polipropileno isotático e polietileno de alta densidade (PEAD) a partir de dados de GPC e da aplicação do modelo BSW (*Baumgaertel, Schausberger e Winter*, 1990).

No trabalho de *van Ruymbeke et al.* (2002), foi testada a habilidade de predição das propriedades viscoelásticas do modelo de *des Cloizeaux* aplicado da regra de mistura de reptação dupla para polietilenos, poliestirenos e policarbonato, sendo o modelo comparado com os modelos de *Doi-Edwards* e *Doi-Edwards* com flutuações. No trabalho dos referidos autores foi verificado que o modelo de *des Cloizeaux* forneceu as melhores predições dos parâmetros viscoelásticos lineares, sendo também proposta uma modificação incluindo uma contribuição para melhor predizer as propriedades de sistemas contendo uma fração significativa de cadeias com massa molar inferior que a massa molar de entrelaçamentos ( $M < 4M_e$ ). Desta forma, o modelo de *des-Cloizeaux* aplicado na regra de mistura da reptação dupla foi reescrito e denominado de modelo *TDD-DR*:

$$\frac{G(t)}{G_N^0} = \left[ \int_{M_e}^{+\infty} F^{\frac{1}{\beta}}(t, M) P(M) dM \right]^{\beta} + \left[ \int_{M_e}^{+\infty} F_{ROUSE}(t, M) P(M) dM \right] \tag{2.66}$$

Na Equação 2.66,  $F_{ROUSE}(t, M)$  é dado por:

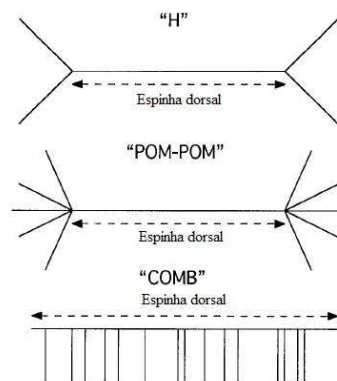
$$F_{Rouse}(t, M) = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{i=N}^{\infty} \exp\left(\frac{-i^2 t}{\lambda_{Rouse}(M)}\right) + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \exp\left(\frac{-i^2 t}{\lambda_{Rouse}(M)}\right) \right\} \quad (2.67)$$

onde  $\lambda_{ROUSE} = K_{Rouse} \times M^2$ , em que  $K_{Rouse}$  é determinado experimentalmente.

Em um trabalho mais recente, *van Ruymbeke et al.* (2005) aplicaram o modelo de *des Cloizeaux* para analisar um conjunto de polietilenos de alta densidade com distribuição larga de massa molar produzidos pelos catalisadores *Ziegler–Natta*, *Phillips* e metalocenos. No referido trabalho foram feitas previsões dos módulos dinâmicos  $G'$  e  $G''$  considerando a linearidade dos polímeros. Outra aplicação para os modelos moleculares de relaxação é a resolução do problema da determinação da DMM de polímeros por reometria que será discutida na Seção 2.4.2.

### 2.3.3 Polímeros ramificados

Apesar de o foco deste trabalho ser o estudo dos mecanismos de relaxação de polímeros lineares, cabe também mencionar os modelos moleculares para polímeros ramificados, devido a sua grande importância prática. O estudo do comportamento reológico de polímeros ramificados tem avançado bastante nos últimos anos a partir do desenvolvimento de polímeros modelo que tem sido possível pela utilização de catalisadores metalocênicos, os quais permitem controle sobre a estrutura e a distribuição de massa molar dos polímeros durante as reações de polimerização. Com isso, é possível sintetizar polímeros ramificados com estruturas tais como "stars", "H", "pom-pom" e "comb" (Figura 2.11), bem como polímeros lineares com massa molar muito alta (*Zhou*, 2007).

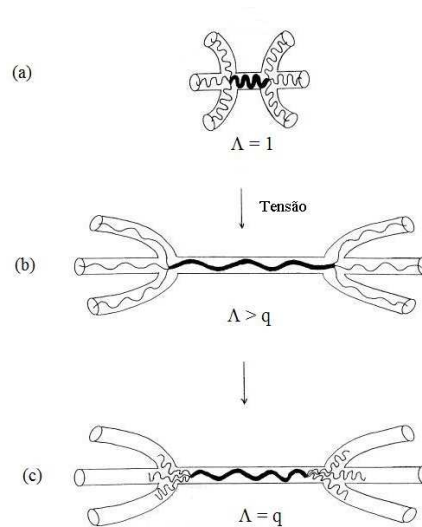


**Figura 2.11:** Exemplo de polímeros ramificados  
(Adaptado de *Zhou*, 2007).

Entre os modelos usados para representar estruturas ramificadas, tem-se como exemplo o esquema do modelo "pom-pom" (Figura 2.12), onde  $q$  é a quantidade de



ramificações (ou ramos) existentes desde o começo até o fim da espinha dorsal do tubo e representa a influência sobre o meio.



**Figura 2.12:** Representação esquemática de uma cadeia "pom-pom" submetida a uma tensão (Adaptado de *Watanabe*, 1999).

O modelo "pom-pom", ao considerar que as propriedades viscoelásticas dos polímeros dependem da estrutura topológica das cadeias poliméricas, tem a capacidade de representar de maneira diferente as propriedades de fluxo das cadeias lineares. Segundo *Watanabe* (1999), a capacidade de predição "pom-pom" pode ser claramente entendida se o processo de relaxação for considerado em etapas conforme representado na Figura 2.12, onde se observa que em escalas de tempo longas, as ramificações não estão estiradas e pode-se considerar que a espinha dorsal da cadeia é representada por uma razão de estiramento  $\Lambda$ . Se a espinha dorsal é inicialmente esticada acima de  $\Lambda$ , ela se encolhe para retirar parte das ramificações do tubo. Considerando a estrutura "pom-pom", os principais mecanismos de relaxação envolvidos estão relacionados com tempos de relaxação de orientação da espinha dorsal e tempos de relaxação para o estiramento da cadeia. As expressões para função núcleo desenvolvidas para o modelo "pom-pom" podem ser encontradas em *McLeish e Larson* (1998) e *van Ruymbeke et al* (2006).

## 2.4 Problemas inversos de determinação dos espectros de relaxação e DMM de polímeros

A determinação do espectro de relaxação e também a determinação da DMM são problemas inversos. Uma definição para problema inverso é descrita no trabalho de *Campos Velho* (2001): "a solução de um problema inverso consiste em determinar causas baseado na observação dos seus efeitos". Segundo *Campos Velho* (2001), a distinção entre o problema direto ou inverso para um dado fenômeno, está ligada a interpretação de causa e efeito. Ou

seja, os parâmetros que descrevem matematicamente um sistema físico não podem ser determinados a partir de observações diretas, mas somente a que eles se relacionam.

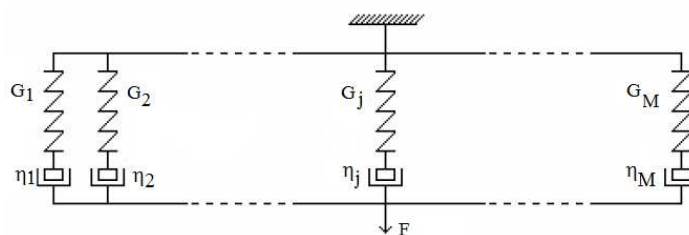
Considerando novamente a expressão para os módulos dinâmicos  $G'$  e  $G''$  escritos em termos do espectro de relaxação, as Equações 2.21 e 2.22 podem ser visualizadas conforme a equação:

$$m(z) = \int_{s_1}^{s_2} \varphi(z, s) f(s) ds \quad (2.68)$$

onde a função  $m(z)$  é medida experimentalmente com o objetivo de calcular a função  $f(s)$ . A Equação 2.68 é denominada de equação "Fredholm" de primeira ordem (Weese, 1992), sendo a função  $\varphi(z, s)$  chamada de função núcleo ("Kernel"). Segundo Weese (1992), existem muitas dificuldades de inverter esta equação e obter uma solução devido à grande sensibilidade a flutuações experimentais, mesmo que estas sejam pequenas. Além disso, na maioria dos casos é necessário ter um conhecimento prévio dos resultados de forma a dar um direcionamento físico à solução buscada, uma vez que há casos em que o problema não tem solução única, denominados de problemas mal postos ("ill-posed problems"), que necessitam ser reformulados através de um tratamento numérico para serem resolvidos. Tanto a determinação do espectro de relaxação quanto a determinação da massa molar de polímeros por reometria são problemas inversos e mal postos. Na Equação 2.61,  $F(t, M)$  é expressa como uma função núcleo, que contém a informação do mecanismo de relaxação do polímero.

### 2.4.1 Espectros de relaxação discreto e contínuo

A representação dos parâmetros reológicos por meio de modelos viscoelásticos como o modelo de *Maxwell* é de grande utilidade para fazer transformações entre dados obtidos em ensaios oscilatórios (módulos dinâmicos) em dados de ensaios transientes como os de testes de relaxação (módulo de relaxação). Na prática, para representar múltiplos tempos de relaxação apresentados por polímeros polidispersos costuma-se utilizar o *Modelo de Maxwell Generalizado*, que consiste em uma combinação de vários elementos ou modos ( $M$ ) de *Maxwell*, tendo-se assim a formulação multimodo, conforme representação na Figura 2.13.



**Figura 2.13:** Esquema do *Modelo de Maxwell Generalizado* (Adaptado de Léonardi, 1999).

Considerando que na prática as medidas experimentais de  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  ( $1 \leq i \leq N_{exp}$ ) estão sujeitas a erros  $\sigma_{0i}$  (desvio padrão), e que os módulos dinâmicos podem ser escritos através do sistema de equações representado a seguir.

$$G'(\omega_i) = \sum_{j=1}^M K'_{ij} g_j = \sum_{j=1}^M \frac{\omega_i^2 \lambda_j^2}{(1 + \omega_i^2 \lambda_j^2)} g_j \quad (2.69)$$

$$G''(\omega_i) = \sum_{j=1}^M K''_{ij} g_j = \sum_{j=1}^M \frac{\omega_i \lambda_j}{(1 + \omega_i^2 \lambda_j^2)} g_j \quad (2.70)$$

o método de regressão utilizado para estimar os parâmetros  $g_j$  e  $\lambda_j$  pode ser escrito conforme a seguinte função objetivo:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_{exp}} \frac{1}{\sigma_{0i}^2} \left[ G_i^\sigma - \sum_{j=1}^M K_{ij} g_j \right]^2 \quad (2.71)$$

Nas Equações 2.69-70 tem-se  $2M$  parâmetros ( $g_j$  e  $\lambda_j : 1 \leq j \leq M$ ), onde  $M$  é número de modos de *Maxwell* que representam o polímero,  $\omega_i$  é a frequência de oscilação no experimento  $i$ ,  $g_j$  e  $\lambda_j$  são respectivamente o módulo elástico discreto de relaxação e o tempo de relaxação correspondente ao  $j$ -ésimo modo de *Maxwell*. O espectro de relaxação, conforme descrito pelas Equações 2.69-2.70 é assim definido por *Orbey e Dealy* (1991), *Winter* (1997) e *Mustapha e Phillips* (2000) e denominado de espectro discreto. Formulações equivalentes a estas são encontradas também em (*Bird, Armstrong e Hassager*, 1987) e *Macosko* (1994). Na maioria dos trabalhos encontrados na literatura são sugeridas técnicas de regressão não linear para a estimação dos parâmetros  $\lambda_j$  e  $g_j$ , em que são empregados algoritmos determinísticos baseados no método de Newton. Na determinação do espectro de relaxação uma questão importante é como definir o número de modos  $M$  necessários para representar a resposta viscoelástica do polímero. Entre os trabalhos citados, destaca-se o de *Mustapha e Phillips* (2000), em que foi usado como critério de parada os coeficientes da diagonal da matriz de covariância do sistema para avaliar o número de modos ( $M$ ) do modelo de *Maxwell*.

Como é difícil obter experimentalmente um espectro de relaxação verdadeiramente contínuo, tem-se convencionado na literatura utilizar o termo espectro contínuo para diferenciar o espectro com um número de modos de *Maxwell* elevado em relação ao espectro discreto. A maioria dos trabalhos apresentados na literatura se limita à aplicação direta de uma das técnicas, espectro discreto ou contínuo, sem apresentar uma análise detalhada de como determinar o número de modos de *Maxwell*.

Para a determinação do espectro contínuo é sugerido a aplicação da técnica de regularização de *Tikhonov* (*Honerkamp e Weese*, 1989; *Orbey e Dealy*, 1991; *Weese*, 1992;

Roths *et al.* 2000; Roth *et al.*, 2001), que é um método que tem sido usado com bastante sucesso para lidar com a dificuldade matemática relacionada com o fato de que a descrição do espectro contínuo gera um número muito grande de incógnitas com relação à quantidade de dados experimentais geralmente disponíveis, sendo a regularização de *Tikhonov* empregada em alguns trabalhos no problema inverso de determinação da DMM conforme será discutido na próxima seção. Para tratar de problemas de minimização como o da Equação 2.71, o primeiro passo é a decomposição em valores singulares da matriz  $K = U \cdot W \cdot V^T$ , onde  $U$  é uma matriz  $N_{exp} \times N_{exp}$ ,  $W$  é a matriz diagonal dos valores singulares e  $V$  uma matriz  $N_{exp} \times N_{exp}$ , sendo a solução descrita como:

$$g = \sum_{\gamma=1}^M \frac{1}{w_{\gamma}} v_{\gamma} (u_{\gamma} c^{\sigma}) \quad (2.72)$$

onde  $w_{\gamma}$  são os valores singulares,  $v_{\gamma}$  e  $u_{\gamma}$  os vetores singulares da matriz  $K_{ij}$  e  $c^{\sigma}$  são os valores experimentais. Assumindo que os tempos de relaxação  $\lambda_{j's}$  são conhecidos, a matriz  $K_{ij}$  é escrita de forma ponderada pelo inverso do desvio padrão no ponto de interesse:

$$\hat{K}_{ij} = \frac{1}{\sigma_i} \frac{\omega_i^2 \lambda_j^2}{(1 + \omega_i^2 \lambda_j^2)} \quad (2.73)$$

Desta forma, segundo *Honerkamp* e *Weese* (1989), pode-se resolver o problema através de uma técnica de regularização como a técnica de *Tikhonov*, que baseia-se na incorporação de um parâmetro  $\mu$ , tornando a solução suavizada. *Honerkamp* e *Weese* (1989) introduziram a versão regularizada  $g^{\mu}$ :

$$g^{\mu} = \sum_{\gamma=1}^M \frac{w_{\gamma}}{w_{\gamma}^2 + \mu} (v_{\gamma})(u_{\gamma} c^{\sigma}) \quad (2.74)$$

que converge para  $g$  se o parâmetro de regularização  $\mu$  for próximo de zero. Para determinar um parâmetro de regularização apropriado existem na literatura métodos como o *Mallows* (1973), que é baseado em uma estimação onde existe um parâmetro  $\mu$  tal que minimiza a expressão:

$$t(\mu) = \sum_{i=1}^{N_{exp}} \left( \frac{G_i}{\sigma_i} - \sum_{j=1}^M \hat{K}_{ij} g_j^{\mu} \right)^2 \quad (2.75)$$

Considerando  $t(\mu)$  como uma variável estocástica e a matriz  $K_{ij}$  dividida em duas contribuições ( $K_{ij}'$  e  $K_{ij}''$ ), pode-se aplicar os critérios sugeridos por *Honerkamp* e *Weese* (1989) e chegar-se a expressão de um estimador "unbiased"  $\hat{T}(\mu)$ , que é expresso em termos da variável independente  $\mu$  (parâmetro de regularização). Caso haja interesse do leitor, as informações completas sobre a determinação de  $\hat{T}(\mu)$  através dos dados experimentais e determinação do parâmetro de regularização  $\mu$  estimado através da minimização deste estimador podem ser verificadas nos trabalhos de *Hoerl* e *Kennard* (1970), *Mallows* (1973) e *Honerkamp* e *Weese* (1989).

Conforme discutido na Seção 2.1, o espectro de relaxação é uma função matematicamente empregada para representar o  $G(t)$  e os módulos  $G'$  e  $G''$  (Equações 2.20-22), sendo estas funções relacionadas entre si através do espectro de relaxação. Desta forma, ao obter-se o espectro a partir dos dados experimentais de  $G'$  e  $G''$  pelas técnicas descritas anteriormente é possível calcular-se o  $G(t)$ . Na literatura (*Schwarzl, 1971*) é proposto um método que relaciona as referidas funções através de aproximações paramétricas que partem da definição matemática do espectro de relaxação (Equação 2.20) e permitem chegar às seguintes expressões para o cálculo de  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  em termos de  $G(t)$ :

$$\begin{aligned}
 G'_{teor}(\omega) &\sim G(t) + a_1 [G(4t) - G(8t)] + a_2 [G(2t) - G(4t)] + \\
 &a_3 [G(t) - G(2t)] + a_4 [G(t/2) - G(t)] + a_5 [G(t/4) - G(t/2)] + \\
 &a_6 [G(t/8) - G(t/4)] + a_7 [G(t/16) - G(t/8)] + \\
 &a_8 [G(t/64) - G(t/32)] + \dots
 \end{aligned} \tag{2.76}$$

$$\begin{aligned}
 G''_{teor}(\omega) &\sim -b_1 [G(2t) - G(4t)] + b_2 [G(t) - G(2t)] + \\
 &b_3 [G(t/2) - G(t)] + b_4 [G(t/4) - G(t/2)] + b_5 [G(t/8) - G(t/4)] + \\
 &b_6 [G(t/16) - G(t/8)] + b_7 [G(t/64) - G(t/32)] + \\
 &b_8 [G(t/256) - G(t/128)] + \dots
 \end{aligned} \tag{2.77}$$

onde os coeficientes  $a_{i's}$  e  $b_{i's}$  são as constantes que definem a aproximação paramétrica e o valor de  $t$  usado no cálculo é igual ao inverso da frequência no ponto considerado.

### 2.4.2 Determinação da DMM por reometria

Uma das primeiras técnicas que surgiram na literatura para determinação da DMM a partir de dados reológicos foi a apresentada por *Tuminello (1986)*. Nesta técnica a conversão de dados dinâmicos do módulo elástico  $G'(\omega)$  em curva de distribuição de massa molar cumulativa era feita através de uma expressão analítica simples, obtida a partir de considerações sobre os mecanismos de relaxação de polímeros fundidos com a massa molar.

No entanto, as curvas obtidas através deste método caracterizavam-se por apresentar uma multimodalidade artificial, ou seja, não verificada nas análises por GPC. Em um trabalho posterior, *Tuminello e Mc Grory* (1990) aplicaram metodologia semelhante no módulo  $G(t)$ . Foram avaliadas amostras monodispersas, polidispersas e bimodais de poliestireno, sendo encontrado também o problema de bimodalidade artificial para alguns casos.

Recentemente foram apresentados métodos baseados nas teorias da reptação e reptação dupla. *Wasserman* (1995) usou a regularização de *Tikhonov* e modelos baseados na teoria da reptação dupla para obter previsões de DMM, sendo neste trabalho utilizada uma versão anterior a regra de mistura apresentada na Equação 2.61, onde não foi considerada a integral sobre a distribuição de massa molar, mas sim uma expressão baseada nos primeiros trabalhos de *des Cloizeaux*, onde a razão entre  $G(t)$  e  $G_N^0$  foi dada pelo somatório de  $w_i \times F^{1/2}(t, M)$  elevado ao quadrado ( $w_i$  é a fração em massa do  $i$ -ésimo componente e  $F(t, M)$  é o modelo molecular de relaxação). Para aplicar a regra de mistura em questão, *Wasserman* (1995) especificou limites para a massa molar, sendo apresentadas relações baseadas na frequência experimental e em uma constante  $K_\eta$  determinada experimentalmente através da dependência entre  $\eta_0$  e  $\bar{M}_w$  para determinar a massa molar mínima e a massa molar máxima. Outra observação importante sobre o trabalho de *Wasserman* (1995) é que não foram usados métodos matemáticos para determinar o parâmetro de regularização, mas sim foram aplicados parâmetros de regularização e testados em relação à adequação das previsões da DMM em relação ao GPC.

*Nobile, Cocchini e Lawler* (1996) propuseram um método para relacionar as propriedades em fluxo estacionário com a distribuição de massa molar, sendo empregada uma função que relaciona a  $\eta(\dot{\gamma})$  com a distribuição de massa molar. O procedimento de inversão foi aplicado para dados experimentais de copolímero acetal, sendo imposta a distribuição GEX como função para representar a função  $P(M)$ . Foram obtidas curvas próximas as fornecidas por GPC, sendo observadas algumas discrepâncias somente para amostras de baixa massa molar. As discrepâncias observadas foram relacionadas com limitações experimentais e falhas no modelo.

*Maier et al.* (1998) compararam as previsões de funções  $F(t, M)$  aplicadas nos dados experimentais de massa molar e também investigaram diferentes valores para o expoente  $\beta$  da regra de mistura da dupla reptação (Equação 2.61). Para avaliar o problema foram aplicadas as funções *Tuminello*, *Exponencial*, *Doi-Edwards*, *BSW* e o modelo de *des Cloizeaux*. Foi sugerido empregar a otimização do expoente  $\beta$ , e segundo os autores, verificado que  $\beta = 3,84$  seria mais adequado para representar o comportamento de misturas de poliestirenos de baixas polidispersões.

*Léonardi, Allal e Marin* (1998) avaliaram um método de determinar a DMM usando dados experimentais de  $\eta^*(\omega)$ , sendo desenvolvido uma regra de mistura empírica baseada na relação entre  $\eta_0$  e  $\bar{M}_w$ . Uma vez que para massas molares superiores a  $M_e$ ,  $\eta_0$  depende fortemente da massa molar, os autores chegaram a uma expressão para  $\eta^*(\omega)$  relacionada com a distribuição  $P(M)$ . Foi aplicada a regularização de *Tikhonov* para resolver o problema inverso e imposta a função Gaussiana para representar  $P(M)$ . Para aplicar o modelo foi

requerido serem escolhidos os valores das massas molares máxima e mínima que são necessários na função  $P(M)$ , sendo usado um critério semelhante ao de *Wasserman* (1995), sendo necessário o conhecimento do  $G_N^0$ . O problema inverso foi aplicado para polímeros comerciais (polipropileno, polietileno e poliestireno) caracterizados por polidispersões entre 2,3 e 6,2 e os resultados obtidos comparados com as curvas do GPC. Para algumas amostras foi possível chegar-se a representações próximas às do GPC, mas para os polímeros amorfos, segundo os autores a combinação dos dados experimentais na zona terminal e também na zona de transição causaram erros da predição da massa molar. Ainda segundo os autores, o problema poderia ser resolvido desprezando os dados experimentais a altas frequências.

*Léonardi* (1999) apresentou um estudo sobre a determinação da DMM de homopolímeros lineares a partir de dados de reologia, sendo os principais resultados deste trabalho também apresentados em outros trabalhos (*Léonardi, Allal e Marin*, 1998; *Léonardi; Léonardi et al.*, 2000; *Léonardi, Allal e Marin*, 2002). Nos estudos de *Léonardi* e colaboradores foi avaliada a capacidade de predição de modelos baseados na dinâmica molecular que incorporam o conceito da dupla reptação e representam o módulo de relaxação como uma integral sobre a distribuição de massa molar, entre eles o modelo *Molecularie* (Equação 2.64). Foram testadas amostras de polímeros amorfos e semi-cristalinos (PS, PMMA, PEAD e PP) de diferentes polidispersões, sendo que as amostras de polietileno avaliadas caracterizam-se por valores de  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  que variam de 4,6 a 14,2. Os parâmetros físicos dos modelos moleculares foram determinados pelas relações de *Ferry* (1980), exceto para o polietileno de alta densidade que foi usada a dependência entre  $\eta_0$  e  $\bar{M}_w$  para determinar  $\lambda_0$ . Na metodologia empregada foi possível converter o módulo de relaxação  $G(t)$  calculado pelos modelos moleculares de relaxação nos módulos dinâmicos  $G'$  e  $G''$  usando a regularização de *Tikhonov*. Para representar a função  $P(M)$  das amostras polidispersas foi empregada a função GEX e para representar a função  $P(M)$  das amostras bimodais foi empregada a função Gaussiana. Os resultados apresentados, demonstram que o modelo que considera a renovação do tubo "*tube-renewal*" é capaz de descrever corretamente o comportamento das diferentes espécies de polímeros, uma vez que consegue descrever altos valores para o índice de polidispersão.

*van Ruymbeke, Keunings e Bailly* (2002); *van Ruymbeke et al.* (2002) aplicaram um método que se baseia nas aproximações de *Schwarzl* (1971), em que as funções de relaxação aplicadas na regra de mistura são convertidas nos módulos  $G'$  e  $G''$ . Na metodologia proposta foi empregada a função GEX para descrever a função  $P(M)$  tanto de amostras polidispersas quanto bimodais, sendo necessário empregar uma distribuição discreta igualmente espaçada de valores de massa molar ( $M$ ) definidas entre uma massa molar mínima e máxima. Desta forma, para cada amostra avaliada, os parâmetros da função GEX foram estimados através da minimização da diferença entre os módulos dinâmicos experimentais e os preditos pelas aproximações paramétricas, sem ser necessário efetuar o cálculo explícito do espectro de relaxação e nem empregar a regularização de *Tikhonov*. No referido trabalho, foram avaliados os modelos de *des Cloizeaux* e TDD-DR (Equações 2.66 e 2.54) para amostras de poliestireno, policarbonato e polietileno de baixa polidispersão, sendo que os resultados obtidos apresentaram boa concordância com resultados de GPC, correta predição de mono e bimodalidade e polidispersão.

*Cocchini e Nobile* (2003) aplicaram a função GEX em uma função  $w(M)$  que relaciona massa molar com o espectro de relaxação através de funções  $P(M)$  como as descritas na Seção 2.2.2. Posteriormente avaliaram a expressão obtida na regra de mistura da reptação dupla com a função *Tuminello* para resolver o problema inverso de determinação da DMM. Foram estimados valores para a função GEX e avaliados os ajustes dos módulos dinâmicos  $G'$  e  $G''$  para polipropileno, poliacetal e misturas de poliestirenos de variadas polidispersões. No trabalho de *Cocchini e Nobile* (2003) também foram apresentadas sugestões de expressões analíticas que relacionam os parâmetros da função GEX com  $G_N^0$  e  $J_e^0$ .

*Peirotti e Deiber* (2003) compararam dois procedimentos para a resolução do problema inverso representado pela Equação 2.61. No primeiro, desenvolveram um procedimento para estimar a DMM a partir do  $G(t)$ , em que as funções densidade de probabilidade normal e gama aplicadas na regra de mistura da reptação dupla foram expandidas através dos polinômios de Hermite e Laguerre, respectivamente. O segundo procedimento aplica o teorema do valor médio para funções contínuas e reescreve a integral em uma forma diferencial. Foi empregada uma função  $F(t, M)$  baseada na exponencial com modificações para melhor representar a dinâmica molecular das cadeias. Foram avaliados os dados dos módulos dinâmicos de amostras de polipropileno, poliestireno e polidimetilsiloxane com valores de polidispersão de até 10,6. As melhores previsões em relação ao GPC foram obtidas nos testes em que foi aplicado o primeiro método e a função normal expandida através do polinômio de Hermite.

Nas Seções 2.3 e 2.4 foram descritos alguns modelos e metodologias para a resolução do problema inverso de DMM aplicados para polímeros lineares, que correspondem a uma grande parte da produção de polímeros comerciais (como por exemplo, polietileno de alta densidade, poliestireno, policarbonato, polipropileno, polibutadieno). Já para a descrição de polímeros ramificados são necessários modelos que considerem escalas de tempo diferentes do modelo do tubo, entre eles têm-se como candidatos promissores para representar o comportamento viscoelástico dos polímeros ramificados os modelos "pearl necklace" e "atomistic". *Shangbag* (2004) analisou a inadequação do modelo do tubo para o entendimento do movimento das ramificações considerando apenas o comportamento de relaxação da estrutura ramificada "asymetric star", que pode ser considerada a estrutura mais simples onde os pontos de ramificações influenciam na resposta viscoelástica do polímero. Para descrever estruturas mais complexas é necessária maior quantidade de parâmetros em relação às cadeias lineares, sendo esses parâmetros relacionados aos momentos de distribuição de massa molar. Outro ponto a ser considerado é que os polímeros ramificados são caracterizados por um espectro de relaxação com uma distribuição larga (*Ball e Mcleish*, 1989). Nos polímeros lineares a relaxação predominante é por reptação. Já nos polímeros com estrutura mais complexa, a rede de ramificações e entrelaçamentos impede o movimento da cadeia através do tubo, sendo que a relaxação decresce exponencialmente com o comprimento das ramificações. Esse fenômeno caracteriza uma separação dos tempos de relaxação chamada de "diluição dinâmica" onde as partes do polímero que "flutuam" rapidamente atuam como um solvente. Devido à natureza física desses sistemas não é possível obter uma solução para o módulo de relaxação, mas sim utilizar um algoritmo diferenciado para efetuar a previsão do módulo de relaxação na escala de tempo considerada (*van Ruymbeke, Keunings e Bailly*, 2005).



## Capítulo 3

# Metodologia e Formulação dos Problemas de Otimização

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados e os métodos e formulações dos problemas de otimização empregados para a determinação dos espectros de relaxação discreto e contínuo e também para a resolução do problema de determinação dos parâmetros de distribuição de massa molar.

### 3.1 Materiais utilizados

Neste estudo foram utilizadas amostras da literatura e também de polietilenos comerciais com curvas de GPC conhecidas, sendo as características destas amostras apresentadas na Tabela 3.1. As amostras *PE1L* (*Mustapha e Phillips, 2000*) e *PB1L* (*Macosko, 1994*), foram utilizadas para o estudo de validação das funções implementadas para a determinação do espectro discreto (Seção 4.1). Já para a validação das funções implementadas para a determinação do espectro contínuo (Seção 4.2) via regularização foi investigado o comportamento da amostra *PB2L* estudada por *Honerkamp e Weese (1989)*. Para a comparação de desempenho dos espectros discreto e contínuo (Seção 4.3), utilizou-se como base de estudos as amostras *PE2L*, *PE3L*, *PS1L* e *PS2LB*, cujos dados experimentais foram cordialmente obtidos via contato por e-mail com os autores *Evelyne van Ruymbeke* (16 de janeiro de 2009) e *Frédéric Léonardi* (15 de janeiro de 2009), uma vez que em seus trabalhos na literatura (*van Ruymbeke et al., 2002; van Ruymbeke, Keunings e Bailly, 2002; Léonardi, 1999 e Léonardi, Allal e Marin, 2002*) foram apresentados somente em gráficos, o que dificultou a aquisição precisa dos dados. Para uma mais completa avaliação do desempenho das metodologias implementadas (Seção 4.4), testou-se a sua utilização para um conjunto adicional de 5 amostras comerciais: *PE1C*, *PE2C*, *PE3C*, *PE4CB* e *PE5CB*.

Para o estudo da determinação da distribuição de massa molar foram utilizadas as amostras *PE2L*, *PE3L*, *PS1L*, *PS2LB*, *PE1C*, *PE2C* e *PE3C*. Os dados experimentais dos módulos  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  e as curvas de GPC das amostras da literatura estão disponíveis no Anexo deste trabalho, já os dados das amostras comerciais serão apresentados somente na forma de gráficos nos Capítulos 4, 5 e 6 deste trabalho.

Tabela 3.1: Informações disponíveis das amostras estudadas

Amostra *	Informações Disponíveis	□ EMBED	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Temperatura de teste
<i>PE1L</i>	Polietileno de alta densidade (PEAD)	---	---	---	T = 190°C
<i>PB1L</i>	Polibutadieno, DMM estreita	---	---	---	T = 25°C
<i>PB2L</i>	Polibutadieno	---	5,780x10 <sup>4</sup>	1,05	T = 23°C
<i>PE2L</i>	PEAD com DMM estreita obtida através do fracionamento de uma amostra com DMM larga	6,260x10 <sup>4</sup>	1,212x10 <sup>5</sup>	1,94	T <sub>0</sub> = 190°C
<i>PE3L</i>	PEAD	1,348x10 <sup>4</sup>	6,200x10 <sup>4</sup>	4,60	T <sub>0</sub> = 140°C
<i>PS1L</i>	Poliestireno de polimerização aniônica	3,462x10 <sup>5</sup>	3,555x10 <sup>5</sup>	1,03	T <sub>0</sub> = 170°C
<i>PS2LB</i>	Poliestireno	2,502x10 <sup>5</sup>	3,611x10 <sup>5</sup>	1,44	T <sub>0</sub> = 170°C
<i>PE1C</i>	PEAD, homopolímero, injeção	2,136x10 <sup>4</sup>	6,971x10 <sup>4</sup>	3,26	T = 140°C, 190°C, 160°C e 210°C
<i>PE2C</i>	PEAD, copolímero, injeção	1,405x10 <sup>4</sup>	8,017x10 <sup>4</sup>	5,71	
<i>PE3C</i>	PEAD, homopolímero, extrusão filmes	1,308x10 <sup>4</sup>	2,064x10 <sup>5</sup>	15,78	T = 190°C
<i>PE4CB</i> <sup>+</sup>	Blenda com 50% em massa da amostra <i>PE2C</i> e 50% da amostra <i>PE3C</i>	1,355x10 <sup>4</sup>	1,433x10 <sup>5</sup>	10,57	T = 190°C
<i>PE5CB</i>	PEAD, homopolímero, blenda de reator, extrusão filmes	7,109x10 <sup>3</sup>	2,237x10 <sup>5</sup>	31,47	T = 190°C

\*A letra *L* no nome da amostra indica que é uma amostra da literatura, a letra *C* indica que é um polímero comercial aplicado neste trabalho e a letra *B* no final do nome indica que é uma blenda. <sup>+</sup>A amostra *PE4CB* é uma blenda com 50% em massa da amostra *PE2C* e 50% da amostra *PE3C*.

Na Tabela 3.1, a amostra comercial *PE4CB* é uma mistura de dois produtos (50% em massa da amostra *PE2C* e 50% da amostra *PE3C*). Já a amostra *PE5CB* é oriunda do processo de polimerização em suspensão, que quando operado em série, os reagentes são introduzidos primeiro em um dos reatores, onde é formada uma fração de menor massa molar. Essa corrente é transferida para o segundo reator, no qual também são alimentados os reagentes e ocorre a formação da fração de elevada massa molar. O produto final é uma mistura dos produtos individuais de cada reator e por isso chama-se neste trabalho de blenda de reator.

## 3.2 Caracterização dos polímeros

A seguir tem-se informações sobre os ensaios dinâmicos realizados em reômetros rotacionais para a determinação dos módulos dinâmicos  $G'$  e  $G''$ , bem como do método de cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizado para a determinação experimental da massa molar e polidispersão das amostras estudadas. Quanto às amostras da literatura, são apresentadas algumas informações disponíveis na literatura de referência.

### 3.2.1 Ensaios dinâmicos oscilatórios em cisalhamento

Os módulos dinâmicos  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  das amostras *PE2L*, *PS1L* e *PS2LB* foram determinados em reometro rotacional *ARES* (*Advanced Rheometric Expansion System*) de deformação controlada da *Rheometrics Scientific* através de ensaios dinâmicos com a geometria de pratos paralelos. As temperaturas usadas para os testes foram de 140°C a 220°C para o *PE2L* e 140°C a 200°C para as amostras *PS1L* e *PS2LB*. A varredura de frequência foi conduzida num intervalo de  $10^{-2}$  a  $10^2$  rad/s com um deformação de 5% para ambas as amostras de polietileno e poliestireno (*van Ruymbeke et al.*, 2002). Os dados disponíveis nos trabalhos de *van Ruymbeke et al.* (2002) e *van Ruymbeke, Keunings e Bailly* (2002) referem-se as curvas mestras da sobreposição tempo-temperatura a temperatura de referência ( $T_0$ ) de 190°C para a amostra *PE2L* e de 170°C para as amostras *PS1L* e *PS2L*. O princípio da sobreposição tempo-temperatura (TTS), no qual todos os dados experimentais dos módulos lineares ( $G'(\omega_i, T)$  e  $G''(\omega_i, T)$ ) medidos a uma determinada temperatura podem ser levados a uma temperatura de referência multiplicando a frequência de oscilação por um mesmo fator  $a_T$  ( $G'(a_T \cdot \omega_i, T_{ref})$  e  $G''(a_T \cdot \omega_i, T_{ref})$ ) de maneira a avaliar o comportamento linear em uma faixa de frequência mais ampla, encontra-se implementado nos softwares dos reômetros comerciais.

A caracterização reológica da amostra *PE3L* foi feita em um reometro rotacional *DSR* (*Rheometrics Scientific*) de tensão controlada num intervalo de  $10^{-4}$  a  $10^2$  rad/s. Segundo *Léonardi et al.* (2000), o transdutor do torque deste equipamento permite caracterizar com acurácia os módulos dinâmicos a baixas frequências, que é sensível às frações de alta massa molar. Os dados disponíveis da amostra *PE3L* referem-se à curva mestra da sobreposição tempo-temperatura a  $T_0 = 140^\circ\text{C}$ .

As análises das amostras comerciais foram realizadas pelos analistas do *Laboratório de Reologia* da *Braskem* e também no *LATEP* (*Laboratório de Tecnologia e Processamento de Polímeros*, *DEQUI - UFRGS*). No primeiro caso, os dados experimentais foram fornecidos nas temperaturas de 140°C, 160°C, 190°C e 210°C sem repetições para a realização deste trabalho. Os ensaios dinâmicos foram realizados em um reometro rotacional *Rheoplus* da *Anton Paar*, sendo usada a geometria de pratos paralelos. Neste reometro, para garantir que as medidas sejam feitas na região de viscoelasticidade linear, é necessário realizar ensaios de

varredura de tensão e a partir destes ensaios escolhe-se a tensão com qual se fará os ensaios da varredura de frequência. Os ensaios de varredura de frequência foram realizados nas faixas de frequências de 0,1-500 rad/s. Já os ensaios realizados no LATEP foram conduzidos em um reômetro rotacional *ARES*, sendo necessário realizar ensaios de varredura de deformação para garantir as medidas na região de viscoelasticidade linear. Devido às amostras *PE2C* e *PE3C* apresentarem um limite de detecção mais amplo, optou-se por utilizar os dados experimentais dos analistas da *Braskem*. Também existem diferenças na atmosfera dos ensaios, sendo que na *Braskem* é utilizada uma atmosfera de nitrogênio e no *LATEP* uma atmosfera com ar, que poderia alterar os resultados, uma vez que o ar pode contribuir para a degradação térmica do material.

### 3.2.2 Massa molar média e polidispersão

A massa molar média e a polidispersão das amostras *PE2L*, *PS1L* e *PS2LB* foram determinadas em cromatografia de permeação em gel (GPC) de alta temperatura usando um cromatógrafo líquido Waters Alliance modelo GPC/V2000 equipado com detector de índice de refração (RI). Para o poliestireno foram usadas com quatro colunas Styragel HR 6, 5, 4, 3, enquanto para o polietileno duas colunas Styragel HT6E e uma coluna Styragel HT2. Para o polietileno, as corridas foram realizadas a 135°C com 1,2,4 triclorobenzeno (TCB) aditivado com 0,2 g/L de BHT, sendo a concentração do polímero 2 g.L<sup>-1</sup>. Já para o poliestireno as corridas foram realizadas a 40°C com THF, sendo a concentração do polímero 1 g.L<sup>-1</sup>. Caso haja interesse do leitor, maiores detalhes podem ser verificados no trabalho de *van Ruymbeke et al.* (2002).

Quanto à amostra *PE3L*, encontra-se na literatura (*Léonardi*, 1999; *Léonardi, Allal e Marin*, 2002) a informação de que esta amostra foi disponibilizada por uma companhia francesa juntamente com os dados do GPC. Entre as informações disponíveis nos referidos trabalhos tem-se que o solvente utilizado na análise de algumas das poliolefinas estudadas foi o 1,2,4,-tricolorobenzeno.

A massa molar média e a polidispersão das amostras comerciais *PE1C*, *PE2C* e *PE3C* foram determinadas pelo Centro de Tecnologia da *Braskem* e cordialmente fornecidas para a realização deste trabalho. Foi usado um cromatógrafo líquido Waters modelo GPC/V2000 equipado com detector de índice de refração (RI), um detector viscosimétrico (DV), quatro colunas (Toso-Hass HT<sup>3</sup>, HT<sup>4</sup>, HT<sup>5</sup> e HT<sup>6</sup>) e uma pré-coluna de 500Å. As corridas foram realizadas com aproximadamente 0,1 g de amostra a 140°C com fluxo de 1 mL.min<sup>-1</sup> de 1,2,4 triclorobenzeno (TCB) aditivado com 0,1 g/L de BHT. As colunas foram calibradas com uma série de padrões monodispersos de poliestireno e posteriormente para checagem da curva de calibração foi utilizado um padrão polidisperso de polietileno.

### 3.3 Determinação do espectro de relaxação

Para a determinação do espectro de relaxação foram implementadas as duas metodologias mais usuais na literatura, sendo que ambas se baseiam na utilização do modelo de *Maxwell* Generalizado. A principal diferença entre as duas metodologias está no número de modos considerado no modelo de *Maxwell*. Como é difícil obter experimentalmente um espectro de relaxação verdadeiramente contínuo, tem-se convencionado na literatura utilizar os termos espectro discreto e espectro contínuo para diferenciar os espectros com relação ao número de modos de *Maxwell* considerados. Desta forma, o termo espectro discreto é geralmente utilizado quando se utiliza um número relativamente pequeno de modos (geralmente menor que 10), sendo que neste caso são estimados tanto os pares  $(\lambda_j, g_j)$  como o número de modos que melhor representa os dados experimentais. Já o termo espectro contínuo é utilizado quando se tem um número maior de módulos e dependendo da metodologia empregada se distribui, em escala logarítmica, um número fixo de tempos de relaxação por década de frequência, estimando-se os módulos correspondentes a cada um dos tempos de relaxação impostos.

#### 3.3.1 Espectro de relaxação discreto

O espectro de relaxação não é avaliado diretamente a partir de dados experimentais, sendo determinado de maneira indireta e representado através dos módulos dinâmicos  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$ . Para a determinação do espectro de relaxação discreto foi implementada uma técnica de regressão não linear através da estimação dos módulos de relaxação  $g_j$  e dos tempos discretos de relaxação  $\lambda_j$ , sendo avaliada a adequação do modelo de *Maxwell* com o aumento de modos ( $M$ ) necessários para representar o polímero. Para isto utilizou-se a técnica dos *Mínimos Quadrados* com a função objetivo definida como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left[ G'_{\text{exp}} - \sum_{j=1}^M \frac{\omega_i^2 \lambda_j^2}{(1 + \omega_i^2 \lambda_j^2)} g_j \right]^2 + \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left[ G''_{\text{exp}} - \sum_{j=1}^M \frac{\omega_i \lambda_j}{(1 + \omega_i^2 \lambda_j^2)} g_j \right]^2 \quad (3.1)$$

onde  $G'_{\text{exp}}$  e  $G''_{\text{exp}}$  são os valores obtidos experimentalmente,  $j = 1, 2, 3 \dots M$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots N_{\text{exp}}$ ,  $M$  é o número de modos de *Maxwell* e  $N_{\text{exp}}$  é o número de experimentos.

Para a determinação do espectro discreto também aplicou-se a técnica da *Máxima Verossimilhança* (Equação 3.2), na qual cada termo das somatórias na Equação 3.1 foi ponderada pelo inverso da variância no ponto de interesse. A expressão final para o método de regressão foi implementada da seguinte forma:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left[ \frac{1}{(\sigma'_{0i})^2} \left( 1 - \frac{G'(\omega_i)}{G'_{\text{exp}i}} \right)^2 + \frac{1}{(\sigma''_{0i})^2} \left( 1 - \frac{G''(\omega_i)}{G''_{\text{exp}i}} \right)^2 \right] \quad (3.2)$$

sendo  $\sigma_{0i}$  o erro experimental em cada ponto experimental  $i$  ( $\sigma_i' = \sigma_{0i} G'$  e  $\sigma_i'' = \sigma_{0i} G''$ ) e as incógnitas do problema de otimização são o número de modos de Maxwell ( $M$ ) e os  $2M$  parâmetros do modelo ( $g_{j's}$ ,  $\lambda_{j's}$ ).

### 3.3.2 Espectro de relaxação contínuo

Para a determinação do espectro contínuo foi utilizada a regularização de *Tikhonov* (*Honerkamp e Weese, 1989; Weese, 1992 e Roths et al., 2000*) que é um método que tem sido usado com bastante sucesso para lidar com a dificuldade matemática relacionada com o fato de que a descrição do espectro gera um número muito grande de incógnitas com relação à quantidade de dados experimentais geralmente disponíveis.

Para determinar o parâmetro de regularização  $\mu$  apropriado foi utilizado o Método de *Mallows* (*Mallows, 1973*), conforme descrito na Seção 2.4.1. Para isto foi implementada uma rotina com a minimização do estimador  $\hat{T}(\mu)$  escrito da seguinte forma:

$$\hat{T}(\mu) = \sum_{\gamma=1}^M \frac{\mu^2}{(w_\gamma^2 + \mu)^2} (u_\gamma c^\sigma)^2 + 2 \sum_{\gamma=1}^M \frac{w_\gamma^2}{w_\gamma^2 + \mu} \quad (3.3)$$

Onde  $w_\gamma$  são os valores singulares e  $v_\gamma$  e  $u_\gamma$  os vetores singulares da matriz  $K_{ij}$ . Na técnica de regularização de *Tikhonov* proposta por *Honerkamp e Weese (1989)*, a função objetivo é definida como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left[ \frac{1}{(\sigma'_{0i})^2} \left( 1 - \frac{G'(\omega_i)}{G'_{\text{exp}i}} \right)^2 + \frac{1}{(\sigma''_{0i})^2} \left( 1 - \frac{G''(\omega_i)}{G''_{\text{exp}i}} \right)^2 \right] + \mu \sum_{j=1}^M g_j \quad (3.4)$$

Nesta metodologia é imposta uma distribuição de  $\lambda_{j's}$  baseada no intervalo de frequência das medidas experimentais, sendo estimado os  $g_{j's}$  correspondentes a cada  $\lambda_j$  imposto. Implementou-se também as modificações do método de regularização propostas por *Weese (Weese, 1992)*, nas quais a função objetivo fica expressa como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left[ \frac{1}{(\sigma'_{0i})^2} \left( 1 - \frac{G'(\omega_i)}{G'_{\text{exp}i}} \right)^2 + \frac{1}{(\sigma''_{0i})^2} \left( 1 - \frac{G''(\omega_i)}{G''_{\text{exp}i}} \right)^2 \right] + h_s \mu \sum_{j=1}^M g_j \quad (3.5)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left[ \frac{1}{(\sigma'_0)^2} \left( 1 - \frac{G'(\omega_i)}{G'_{\text{expi}}} \right)^2 + \frac{1}{(\sigma''_0)^2} \left( 1 - \frac{G''(\omega_i)}{G''_{\text{expi}}} \right)^2 \right] + L_{kj} h_s \mu \sum_{j=1}^M g_j \quad (3.6)$$

Na Equação 3.5 o termo da regularização (termo mais a direita da equação) é multiplicado por um fator normalizador  $h_s$ , sendo  $h_s = (\lambda_{\text{máximo}} - \lambda_{\text{mínimo}}) / (M - 1)$ . Na Equação 3.6,  $L_{kj}$  é um operador diferencial que pode ser definido como:

$$L_{kj} = \frac{1}{h_s^2} (\delta_{kj} + \delta_{(k+2)j} - 2\delta_{(k+1)j}) \quad (3.7)$$

$$L_{kj} = \frac{1}{h_s^2} (\delta_{kj} + \delta_{k(j+2)} - 2\delta_{(k+1)j}) \quad (3.8)$$

Na Equação 3.7, os intervalos dos índices  $j$  e  $k$  são  $j = 1 \dots M$  e  $k = 1 \dots n_s$ , onde  $n_s = M - 2$ . Já na Equação 3.8,  $j$  e  $k$  continuam tendo o mesmo intervalo, no entanto,  $n_s = M + 2$ .  $\delta_{kj}$  é a função delta de Kronecker, tal que  $\delta_{k=j} = 1$  e  $\delta_{k \neq j} = 0$ . Analogamente tem-se que  $\delta_{k+2=j} = 1$ ,  $\delta_{k+2 \neq j} = 0$ ,  $\delta_{k+1=j} = 1$  e  $\delta_{k+1 \neq j} = 0$ ,  $\delta_{k=j+2} = 1$  e  $\delta_{k \neq j+2} = 0$ .

Neste trabalho o espectro obtido via Equação 3.4 será referenciado como *Mallows*, o espectro obtido via equação 3.5 será referenciado como *ACGH* e os espectros obtidos via Equação 3.6 referenciados de *2DiffA* e *2DiffB* respectivamente conforme a aplicação das Equações 3.7 e 3.8 para o operador diferencial.

Também foi implementada a modificação do espectro de relaxação sugerida por *Roths et al.* (2000):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left[ \frac{1}{(\sigma'_0)^2} \left( 1 - \frac{G'(\omega_i)}{G'_{\text{expi}}} \right)^2 + \frac{1}{(\sigma''_0)^2} \left( 1 - \frac{G''(\omega_i)}{G''_{\text{expi}}} \right)^2 \right] + \mu \sum_{j=1}^M \frac{g_j^2}{\sqrt{1 + (\varepsilon g_j)^2}} \quad (3.9)$$

Na Equação 3.9 é adicionado um parâmetro  $\varepsilon$  na função objetivo proposta por *Honerkamp e Weese* (1989), com o objetivo de eliminar oscilações no espectro estimado e representar somente os picos que possuem maior importância na representação do espectro. No trabalho de *Roths et al.* (2000) foi empregado o valor de  $\varepsilon = 2$ , que segundo os autores apresenta boa capacidade de representar os módulos de relaxamento e prevenir picos estimados a partir de erros experimentais.

Após estimados os tempos de relaxação  $\lambda_j$  e os módulos de relaxação  $g_j$ , a expressão do módulo de relaxação que pode ser obtida pelo modelo de *Maxwell* é a representada a seguir:

$$G(t) = \sum_{j=1}^M g_j \exp(-t / \lambda_j) \quad (3.10)$$

### 3.3.3 Estimação dos parâmetros do espectro de relaxação

Para as implementações do espectro de relaxação, os parâmetros foram estimados usando o Método de *Newton Raphson* com a modificação de *Levenberg-Marquadt* na matriz Hessiana implementado na função *lsqnonlin* do software Matlab (*The MathWorks, Inc.*), que é adequado para resolver o problema de mínimos quadrados uma vez que assegura a positividade da matriz Hessiana através da adição de um fator ajustável na diagonal dessa matriz ou da sua inversa, garantindo a obtenção de um mínimo da função objetivo. Na utilização da função *lsqnonlin* a função objetivo é escrita de tal forma que o algoritmo trabalha com as diferenças entre as predições do modelo e os dados experimentais. Já para a resolução do problema de minimização da função  $\hat{T}(\mu)$  também foi usado o Método de *Newton Raphson* com a modificação de *Levenberg-Marquadt*, porém implementado na função *fminunc* do software Matlab (*The MathWorks, Inc.*). O número de avaliações da função objetivo e o valor da função objetivo na solução obtida foram usados como indicadores de desempenho do algoritmo. Além disso, como a ordem de grandeza dos parâmetros é significativamente diferente, foi necessário realizar algumas mudanças de variáveis para deixar o sistema melhor escalonado.

Para estimar os parâmetros do espectro discreto iniciou-se com um único modo de Maxwell ( $M$ ) e posteriormente foram sendo adicionado mais modos. Em testes preliminares investigou-se o comportamento da função objetivo reportada na Equação 3.1 já que na literatura de referência (*Mustapha e Phillips, 2000*) encontrava-se disponível dados de uma amostra com variância experimental uniforme. Para isso, foram testadas duas implementações, sendo que na primeira a matriz Jacobiana dos resíduos utilizada no método *Levenberg-Marquadt* foi calculada pelo método das diferenças finitas, existente no Matlab (*The MathWorks, Inc.*) para a função em questão (*Coleman, Branch e Grace, 1999*), e na segunda, foi fornecida a solução analítica das derivadas em relação aos resíduos. Em seguida partiu-se para a validação da implementação da função objetivo representada pela Equação 3.2, na qual cada termo dos somatórios é ponderado pelo inverso da variância no ponto de interesse. Para todas as implementações testadas partiu-se de estimativas iniciais para os parâmetros de  $\lambda_j = 0,001$  e  $g_j = 1000$ , sendo observada a convergência para cada modo e alteradas em uma década para cima ou para baixo sucessivamente quando necessário.

Com relação ao espectro contínuo, a metodologia original proposta por (*Honerkamp e Weese, 1989*) é testada para amostra *PB2L* impondo-se 50 valores de  $\lambda_j$ , ou seja  $M = 50$ , para um intervalo de  $\lambda_{j_s}$  entre  $1 \times 10^{-4}$  e  $1 \times 10^0$  s, baseado em uma frequência experimental de  $1 \times 10^0$  a  $1 \times 10^3$  rad/s. Neste trabalho foram investigadas as influências da amplitude do intervalo de tempos de relaxação a ser considerado no espectro e do número de modos impostos por década de tempo para avaliar se um número muito elevado de  $\lambda_{j_s}$  impostos pode levar a uma excessiva variabilidade nos parâmetros  $g_{j_s}$  estimados e, conseqüentemente, perda de qualidade nas predições do modelo. Na análise da amplitude do intervalo de tempos de relaxação tomou-se o inverso dos limites de frequência experimental como referência e estudou-se a influência de variações nestes limites sobre a qualidade do espectro obtido. Para cada amplitude do intervalo de tempos de relaxação foram testados diferentes números de



modos por década no espectro ( $M_D$ ), dispostos com base em divisões em escala logarítmica. Foram testados valores de  $M_D = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$  e  $10$ , sendo o número total de pontos do espectro determinado pelo valor de  $M_D$  e pelos limites do intervalo considerado (por exemplo, o  $M_D = 10$  para o intervalo entre  $1 \times 10^{-4}$  e  $1 \times 10^0$  s equivale a  $M = 41$ ). Para todas as implementações do espectro contínuo partiu-se de estimativas iniciais de  $g_j = 1000$ , sendo observado a convergência para cada  $M_D$  imposto. Estas estimativas iniciais foram alteradas em uma década para cima ou para baixo sucessivamente quando necessário.

As rotinas de otimização mencionadas nesta seção e também as que serão discutidas nas próximas seções foram desenvolvidas no LASIM (Laboratório de Simulação, DEQUI-UFRGS).

### 3.3.4 Cálculo da matriz de covariância dos parâmetros e análise dos resultados

Detendo-se a etapa de estimação dos parâmetros, pode-se definir que os desvios do modelo em relação aos dados experimentais podem ser dados por:

$$e = y - \tilde{y} \quad (3.11)$$

onde  $y$  representa os valores medidos experimentalmente e  $\tilde{y}$  os valores preditos pelo modelo, sendo  $e, y$  e  $\tilde{y}$  vetores de dimensão  $N_{exp}$  (número de pontos experimentais). Para simplificar a notação, a função  $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$  será utilizada para representar os valores preditos pelo modelo ( $f = \tilde{y} = G'_{MAXWELL}$  e  $G''_{MAXWELL}$ ) e a variável  $y$  será utilizada para representar os dados experimentais ( $y = y_{experimental} = G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$ ).

A matriz de covariância de um determinado conjunto de parâmetros  $\zeta = [\zeta_1, \zeta_2 \dots \zeta_{NP}]^T$  pode ser definida como:

$$V_\zeta = \begin{bmatrix} \sigma_{\zeta_1}^2 & \sigma_{\zeta_1 \zeta_2}^2 & \dots & \sigma_{\zeta_1 \zeta_{NP}}^2 \\ \sigma_{\zeta_2 \zeta_1}^2 & \sigma_{\zeta_2}^2 & \dots & \sigma_{\zeta_2 \zeta_{NP}}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{\zeta_{NP} \zeta_1}^2 & \sigma_{\zeta_{NP} \zeta_2}^2 & \dots & \sigma_{\zeta_{NP} \zeta_{NP}}^2 \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

onde  $NP$  é o número de parâmetros. A matriz de covariância pode ser obtida linearizando a equação do modelo em torno dos valores esperados dos parâmetros, e desta forma dada por:

$$V_\zeta = H_\zeta^{-1} \mathbf{G} V_y \mathbf{G}^T (H_\zeta^{-1})^T \quad (3.13)$$

onde:

$$V_y = \begin{bmatrix} \sigma_{y_1}^2 & \sigma_{y_{1,2}}^2 & \cdots & \sigma_{y_{1,N_{\text{exp}}}}^2 \\ \sigma_{y_{1,2}}^2 & \sigma_{y_2}^2 & \cdots & \sigma_{y_{2,N_{\text{exp}}}}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{y_{1,N_{\text{exp}}}}^2 & \sigma_{y_{2,N_{\text{exp}}}}^2 & \cdots & \sigma_{y_{N_{\text{exp}}}}^2 \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

$$\mathbf{G} = \frac{\partial}{\partial y} \nabla_{\zeta} S(\hat{\zeta}; x, y) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial \zeta_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \zeta_1 \partial y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \zeta_1 \partial y_{N_{\text{exp}}}} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \zeta_2 \partial y_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \zeta_2 \partial y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \zeta_2 \partial y_{N_{\text{exp}}}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 S}{\partial \zeta_{NP} \partial y_1} & \frac{\partial^2 S}{\partial \zeta_{NP} \partial y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 S}{\partial \zeta_{NP} \partial y_{N_{\text{exp}}}} \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

$$H = \frac{\partial^2 S(\hat{\zeta}; x, y)}{\partial \hat{\zeta}^2} \quad (3.16)$$

sendo  $V_y$ ,  $\mathbf{G}$  e  $H$ , respectivamente matrizes de dimensões  $2N_{\text{exp}} \times 2N_{\text{exp}}$ ,  $NP \times 2N_{\text{exp}}$  e  $NP \times NP$  para este caso. A matriz  $V_y$  é a matriz da variância experimental de  $y$ , a qual é uma matriz diagonal se os experimentos não estiverem correlacionados. A matriz  $V_y$  pode ser determinada considerando o erro experimental em cada ponto experimental  $i$  ( $\sigma_{y_i}^2 = \sigma_{0i}^2 y^2$ ). Observa-se pela Equação 3.13, que a incerteza experimental ( $V_y$ ) se transforma em incerteza nos parâmetros ( $V_{\zeta}$ ) após ser filtrada pela função objetivo ( $S$ ) e modelo ( $f$ ) utilizados, através das matrizes  $H_{\zeta}$  e  $\mathbf{G}$ .

Para o caso do espectro discreto com a solução por *Mínimos Quadrados* (Equação 3.1) o erro pode ser escrito da seguinte forma:

$$e = y - f \quad (3.17)$$

ou, para este caso específico, devido ao fato dos valores experimentais variarem em uma ampla faixa, na forma das diferenças dos logaritmos:

$$e = \ln(y) - \ln(f) \quad (3.18)$$

Desta forma, ao escrever-se a função objetivo ( $S$ ), tem-se:

$$S = e^T e \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \zeta} = \nabla_{\zeta} [e^T e] = 2(\nabla_{\zeta}^T e) e = -2(\nabla_{\zeta}^T \ln(f)) e = -2 \left( \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right)^T e \quad (3.20)$$

$$\mathbf{G} = \frac{\partial}{\partial \ln(y)} \frac{\partial S}{\partial \zeta} = \frac{\partial}{\partial \ln(y)} \left[ -2 \left( \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right)^T e \right] = -2 \left( \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right)^T \quad (3.21)$$

Para a solução por *Máxima Verossimilhança*, os desvios do modelo em relação aos dados experimentais foram definidos conforme a equação a seguir:

$$e = \frac{1}{\sigma_0} \left( 1 - \frac{f}{y} \right) \quad (3.22)$$

Neste caso, tem-se:

$$\frac{\partial S}{\partial \zeta} = \nabla_{\zeta} [e^T e] = 2[\nabla_{\zeta}^T e] e = -2 \left( \frac{1}{\sigma_0 y} \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right)^T e \quad (3.23)$$

$$\mathbf{G}^T = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial S}{\partial \zeta} \right) = \left[ -2 \left( \frac{1}{\sigma_0 y} \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right)^T e \right] = -2 \left[ \nabla_y^T \left( \frac{1}{\sigma_0 y} \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right) e + (\nabla_y^T e) \frac{1}{\sigma_0 y} \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right] \quad (3.24)$$

$$\mathbf{G}^T = \frac{-2}{\sigma_0^2 y^2} \frac{\partial f}{\partial \zeta} \left[ -1 + \frac{2f}{y} \right] \quad (3.25)$$

A solução do espectro contínuo também foi calculada pela *Máxima Verossimilhança*, porém neste caso tem-se que estimar somente os parâmetros  $g_{j's}$ , sendo que se pode considerar os desvios do modelo em relação aos dados experimentais como:

$$e = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sigma_0} \left( 1 - \frac{f}{y} \right) \\ \mu \zeta \end{bmatrix} \quad (3.26)$$

Ao considerar-se a Equação 3.26, a matriz  $\mathbf{G}$  pode ser definida como:

$$\frac{\partial S}{\partial \zeta} = \nabla_{\zeta} [e^T e] = 2[\nabla_{\zeta}^T e] e = 2 \begin{bmatrix} \frac{1}{\sigma_0 y} \left( -\frac{\partial f}{\partial \zeta} \right) \\ 0 \end{bmatrix}^T e \quad (3.27)$$

$$\mathbf{G}^T = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial S}{\partial \zeta} \right) = 2 \begin{bmatrix} \frac{1}{\sigma_0 y^2} \left( \frac{\partial f}{\partial \zeta} \right) \\ 0 \end{bmatrix}^T e + 2 \begin{bmatrix} \frac{1}{\sigma_0 y} \left( -\frac{\partial f}{\partial \zeta} \right) \\ 0 \end{bmatrix}^T \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma_0} \frac{f}{y^2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

Nas Equações 3.27 e 3.28, a derivada do termo referente à regularização foi considerada zero para o cálculo da matriz de covariância.

Para estimar os parâmetros foi necessário escrevê-los na forma de logaritmos para escalonar o sistema, sendo os parâmetros (que são os  $g_{j's}$  e  $\lambda_{j's}$  para o espectro discreto e os  $g_{j's}$  para o espectro contínuo) reescritos na forma:

$$\zeta_k^* = \ln(\zeta_k) \quad (3.29)$$

A matriz de covariância pode ser calculada através da Equação 3.13, onde para o cálculo das derivadas das matrizes deve-se considerar a mudança de variável descrita na Equação 3.29. Para o caso da função objetivo da solução por mínimos quadrados, no cálculo da matriz de covariância o termo referente a Equação 3.12 pode ser trocado por  $\sigma_{\ln(y)}^2$ , já que a variância de  $y$  é uniforme.

Após estimados os parâmetros e calculada a matriz de covariância, para calcular o desvio padrão dos parâmetros é necessário considerar o escalonamento dos parâmetros e reescrever o desvio padrão de cada parâmetro. Para isto foi considerado a forma de logaritmos representada nas equações seguir:

$$y + \sigma_y = \exp(\ln y + \sigma_y^*) \quad (3.30)$$

$$\sigma_y = \exp(\ln y + \sigma_y^*) - y \quad (3.31)$$

$$\sigma_\zeta = \exp(\ln \zeta + \sigma_\zeta^*) - \zeta \quad (3.32)$$

Ao considerar-se as Equações 3.30 e 3.31, o desvio padrão de cada parâmetro determinado conforme a Equação 3.32. Ainda para o caso da estimação do espectro de relaxação, definindo-se a matriz sensibilidade  $B$  como

$$B = \frac{\partial f}{\partial \zeta} \quad (3.33)$$

é possível estimar os erros da predição da seguinte forma:

$$V_{\tilde{y}} = BV_{\zeta}B^T + V_y \quad (3.34)$$

Para efetuar a estimação dos parâmetros e também para o cálculo da matriz de covariância, é necessário definir o vetor  $y$  de dimensão  $2N_{exp}$  composto pelos dados experimentais dos módulos dinâmicos  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$ , sendo que a diagonal da matriz dos erros da predição apresenta a dimensão  $2N_{exp}$ . Para reescrevê-la em termos dos dados experimentais é necessário partir-se da definição do módulo complexo (Equação 2.9) e calcular-se a matriz  $V_{\tilde{G}, \tilde{G}''}$  :

$$V_{\tilde{G}, \tilde{G}''} = \begin{bmatrix} \frac{\partial G^*(\omega_i)}{\partial G'(\omega_i)} & \frac{\partial G^*(\omega_i)}{\partial G''(\omega_i)} \\ \frac{\partial G''(\omega_i)}{\partial G'(\omega_i)} & \frac{\partial G''(\omega_i)}{\partial G''(\omega_i)} \end{bmatrix} \quad (3.35)$$

Desta forma tem-se o erro de predição:

$$V_{\tilde{y}^*} = V_{\tilde{G}, \tilde{G}''} V_y V_{\tilde{G}, \tilde{G}''}^T \quad (3.36)$$

Neste trabalho, com exceção da amostra *PEIL*, não tinha-se informações sobre a variância experimental, bem como repetições de todos os experimentos. No entanto, para a aplicação nas funções objetivo dos espectros discreto e contínuo foi considerado um erro experimental de 4% que foi observado no equipamento de medida do LATEP (DEQUI/UFRGS), sendo portanto considerando o valor  $\sigma_0 = 0,04$ . Além da matriz de covariância e desvio padrão dos parâmetros, para avaliar a estimação dos parâmetros foram calculados o coeficiente de *Pearson*  $R^2$  e o erro médio ( $\bar{\varepsilon}$ ), sendo ambos calculados considerando a contribuição simultânea de cada módulo  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$ :

$$R^2 = \sum_{i=1}^{N_{exp}} \frac{|y_i - \bar{y}_i|^2 - |y_i - f_i|^2}{|y_i - \bar{y}_i|^2} = \sum_{i=1}^{N_{exp}} 1 - \frac{|y_i - f_i|^2}{|y_i - \bar{y}_i|^2} \quad (3.37)$$

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{i=1}^{N_{exp}} \frac{|y_i - f_i|}{y_i} \quad (3.38)$$

## 3.4 Determinação dos parâmetros de distribuição de massa molar

### 3.4.1 Avaliação do problema direto

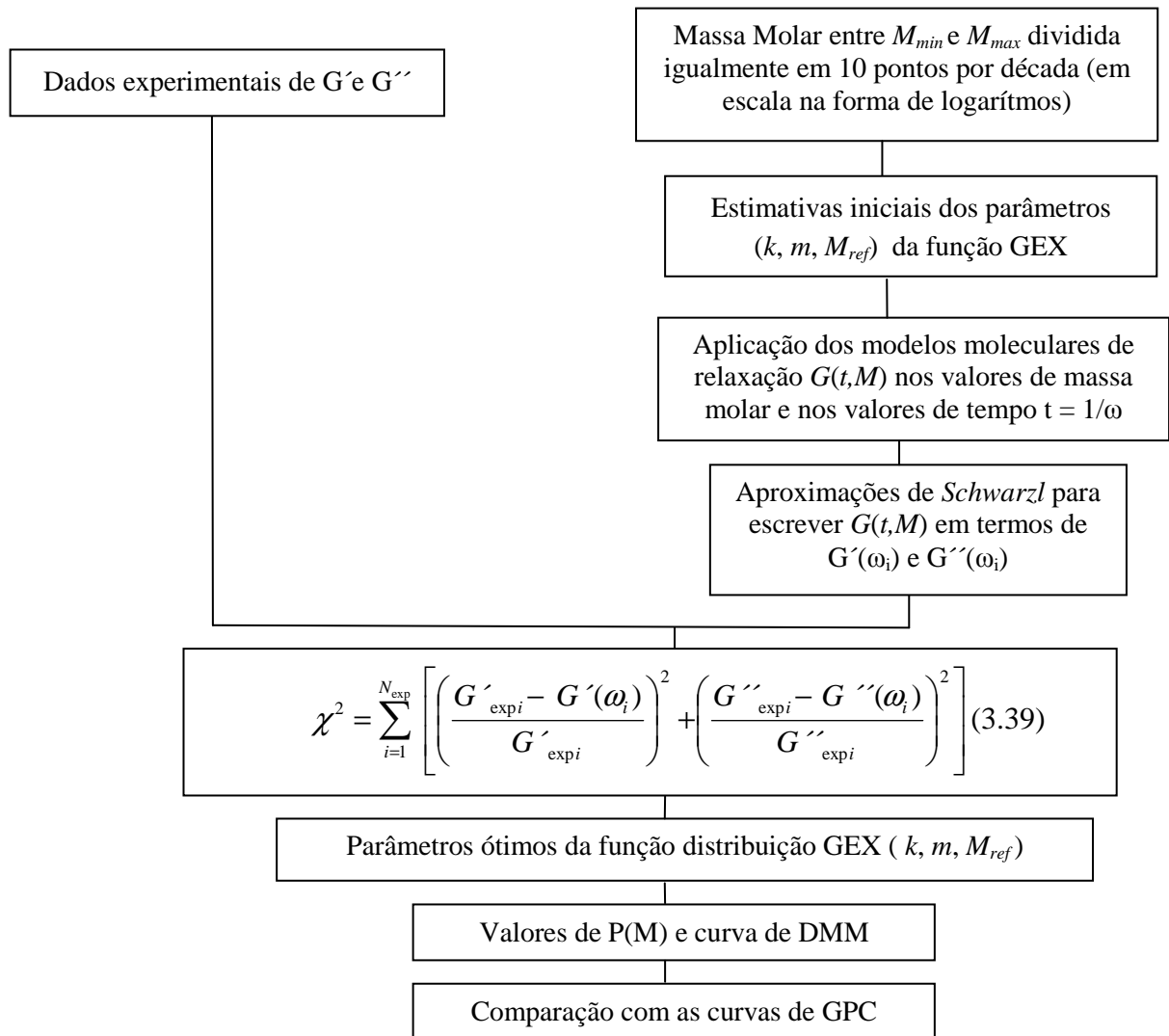
Como discutido na Seção 2.3, para a associação do espectro de relaxação com as curvas de distribuição de massa molar, faz-se necessária a utilização de funções que descrevam a relaxação. Nesta etapa do desenvolvimento do trabalho foram desenvolvidas

funções no Matlab (*The MathWorks, Inc.*), onde são fornecidas como argumento de entrada as curvas do GPC, e obtidas como resposta os módulos de relaxação  $G(t)$  e os módulos dinâmicos  $G'$  e  $G''$  sem ser necessário resolver um problema de otimização.

Para avaliar os modelos de *Doi-Edwards (DE)*, *Doi-Edwards com flutuações (DE com flutuações)*, *des Cloizeaux (TDD-DR)*, *des Cloizeaux com correção de Rouse (TDD-DR)*, *Função Exponencial* e *Moleculaire* foram usadas as amostras da literatura *PE2L*, *PS1L*, *PS2LB* e *PE3L* (Tabela 3.1). Com relação a implementação das funções foi necessário avaliar-se os dados de GPC da literatura (normalmente fornecidos em formas de logaritmos e transformá-los para uma escala normalizada onde a área sobre a curva de distribuição de massa molar é igual a 1. Posteriormente, transformar para a escala das funções matemáticas empregadas para descrever a DMM e aplicar nos modelos moleculares. Como nesta etapa do estudo (resolução do problema direto) o objetivo foi somente uma verificação das implementações realizadas, para avaliar as respostas foi feita uma comparação do  $G(t)$  predito pelos modelos moleculares com o  $G(t)$  determinado pelos espectros de relaxação, e também uma comparação entre os módulos  $G'$  e  $G''$  calculados pelas aproximações de *Schwarzl* (Equações 2.76 e 2.77) e os dados experimentais de  $G'$  e  $G''$ . Desta forma, nesta etapa do desenvolvimento do trabalho resolveu-se o problema denominado de *Problema Direto*, através do qual é possível obter-se o módulo de relaxação  $G(t)$  a partir dos dados de GPC e converte-lo para  $G'$  e  $G''$ .

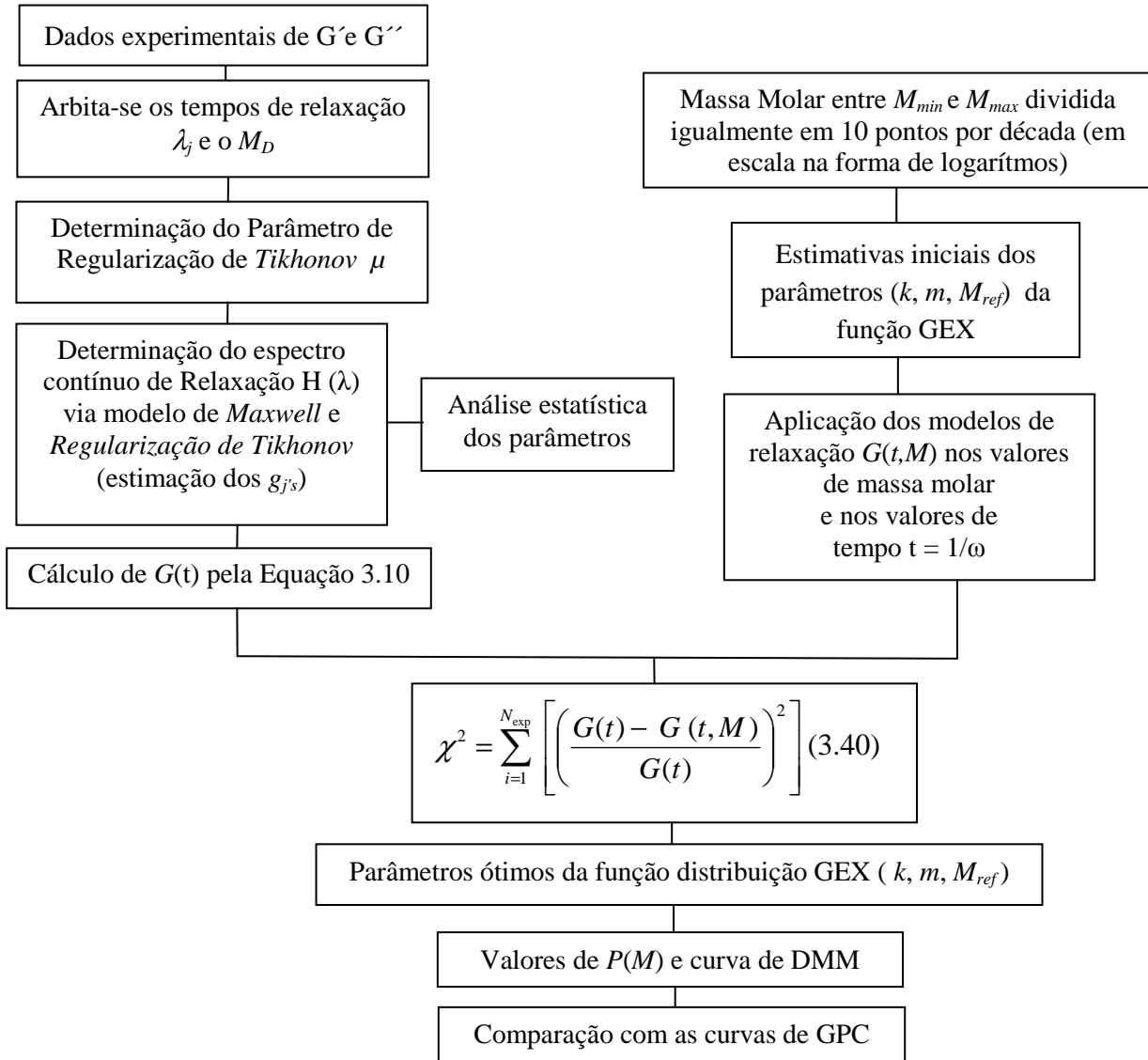
### 3.4.2 Avaliação do problema inverso

Para a resolução do problema inverso foram avaliados dois métodos. O primeiro método é baseado nas aproximações de *Schwarzl* (*Schwarzl, 1971*), em que os modelos de relaxação são convertidos nos módulos de armazenamento e perda ( $G'$  e  $G''$ ), sendo os parâmetros estimados através de uma técnica de regressão não linear em que é minimizada a diferença entre os dados experimentais e os preditos pelas aproximações paramétricas. O método das aproximações paramétricas é representado esquematicamente através do fluxograma da Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Esquema do método das aproximações paramétricas para a estimação da DMM.

No segundo método é feito o cálculo explícito do espectro de relaxação, sendo implementadas duas versões deste método: uma utilizando o espectro discreto e outra utilizando o espectro contínuo a partir da aplicação da regularização de *Tikhonov*. Para o caso do espectro contínuo, o segundo método é representado esquematicamente através do fluxograma da Figura 3.2. Nos esquemas representados nas Figuras 3.1 e 3.2, na etapa de aplicação dos modelos de relaxação foi utilizada a regra dos trapézios para o cálculo da integral sobre a distribuição de massa molar.



**Figura 3.2:** Esquema do método do cálculo explícito do espectro de relaxação para a estimação da DMM.

Na implementação das funções objetivo representadas pelas Equações 3.39 e 3.40, foi empregada a função GEX (Equação 2.37) e também a função denominada de DGEX "Double GEX" :

$$\begin{aligned}
 P(k_1, m_1, M_{ref1}, k_2, m_2, M_{ref2}, p) = & p \frac{m_1}{M_{ref1} \Gamma\left(\frac{k_1+1}{m_1}\right)} \left(\frac{M}{M_{ref1}}\right)^{k_1} \exp\left[-\left(\frac{M}{M_{ref1}}\right)^{m_1}\right] + \\
 & (1-p) \frac{m_2}{M_{ref2} \Gamma\left(\frac{k_2+1}{m_2}\right)} \left(\frac{M}{M_{ref2}}\right)^{k_2} \exp\left[-\left(\frac{M}{M_{ref2}}\right)^{m_2}\right]
 \end{aligned} \quad (3.41)$$



A função DGEX (Equação 3.41) tem 7 parâmetros de ajuste :  $k_1$ ,  $m_1$ ,  $M_{ref1}$ ,  $k_2$ ,  $m_2$ ,  $M_{ref2}$  e  $p$ , onde  $p$ , que varia entre 0 e 1, é a constante de proporção entre as duas funções GEX. A função DGEX pode ser considerada para os sistemas bimodais e também para representar polímeros polidispersos monomodais, conforme será apresentado nas Seções 5.2.3 e 5.3. Para cálculo das médias  $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$  das amostras representadas pela função DGEX usaram-se as Equações 2.39-40 e as relações apresentadas nas expressões a seguir:

$$\bar{M}_w = p\bar{M}_{w1} + (1-p)\bar{M}_{w2} \quad (3.42)$$

$$x_i = \frac{w_i}{M_i} / \sum \left( \frac{w_i}{M_i} \right) \quad (3.43)$$

$$x_1 = \frac{p}{\bar{M}_{w1}} / \left( \frac{p}{\bar{M}_{w1}} + \frac{1-p}{\bar{M}_{w2}} \right) \quad (3.44)$$

$$x_2 = \frac{1-p}{\bar{M}_{w2}} / \left( \frac{p}{\bar{M}_{w1}} + \frac{1-p}{\bar{M}_{w2}} \right) \quad (3.45)$$

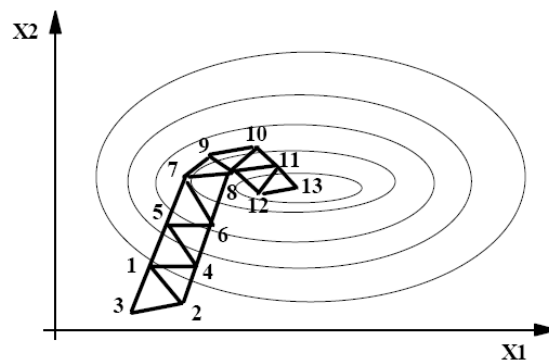
$$\bar{M}_n = x_1\bar{M}_{n1} + x_2\bar{M}_{n2} \quad (3.46)$$

### 3.4.3 Estimação dos parâmetros das funções GEX e DGEX

Na estimação dos parâmetros  $k$ ,  $m$ ,  $M_{ref}$  da distribuição GEX tem-se uma dificuldade associada ao grande intervalo de valores que podem ser associados com esta distribuição, conforme discutido na Seção 2.2.2. Neste trabalho, além dos algoritmos *Levenberg-Marquardt* e *Nelder-Mead* referenciados na literatura para a resolução do problema inverso da determinação da DMM (*Léonardi, Allal e Marin, 2002* e *Van Ruymbeke, Keunings e Bailly, 2002*), foi testado o algoritmo de busca DIRECT introduzido por *Jones, Perttunen e Stuckman (1993)*. Após a aplicação dos algoritmos *Nelder-Mead* e DIRECT foi utilizado o algoritmo *Levenberg-Marquardt* implementado na função *fminunc* para refinar a solução. Na aplicação da função *fminunc* (*The MathWorks, Inc.*), a função objetivo é escrita na forma de somatórios dos resíduos, onde o algoritmo trabalha com o somatório da diferença entre as predições do modelo e os dados experimentais.

O algoritmo de *Nelder-Mead* encontra-se implementado na função *fminsearch* do software *Matlab* (*The MathWorks, Inc.*). É um método de busca multivariável, onde o pior vértice (que tem maior valor da função objetivo) de um poliedro com  $n + 1$  vértices, onde  $n$  é o número de variáveis, é substituído por um novo vértice colinear com o vértice antigo e o centróide (*Secchi, 2005*), sendo uma limitação do método o fato de só fornecer mínimos locais. O algoritmo envolve quatro operações de busca para a minimização da função

objetivo: reflexão, expansão, contração e redução. A Figura 3.3 mostra um gráfico com as curvas de nível de uma função desconhecida e a aplicação do método para uma função bi-dimensional, onde o ponto **3** é o pior ponto entre os três pontos iniciais (**1**, **2** e **3**). No segundo passo aparece um novo ponto **4** e permanece os pontos **1** e **2**. Já no terceiro passo, o pior ponto será o **2** e assim por diante. O critério de parada usado no algoritmo de *Nelder-Mead* considera que a norma da diferença entre os pontos dos vértices e o centróide deve ser menor que a tolerância definida para o algoritmo. Os principais parâmetros deste método são *maxiter* (máximo número de iterações), *maxfunevals* (máximo número de avaliações) e *TolX* (tolerância).

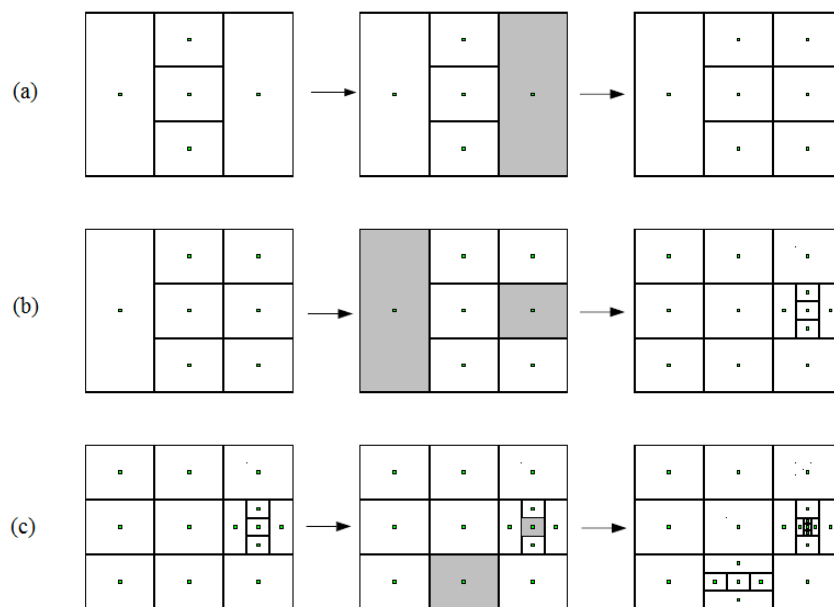


**Figura 3.3:** Representação gráfica do método dos poliedros flexíveis (Adaptado de *Secchi*, 2005).

O método DIRECT (DIViding RECTangles) foi utilizado por *Saber e Shaw* (2008) para resolver problemas numéricos da análise de estabilidade de misturas. Assim como o método de *Nelder-Mead*, o DIRECT é um método que não necessita do conhecimento do gradiente da função objetivo e consiste em um algoritmo designado para localizar o mínimo global de uma função com restrições no domínio. As principais características do método são: (i) estratégia de divisão do domínio de busca, (ii) identificação de potenciais hiper-retângulos contendo possíveis pontos ótimos, locais ou globais e (iii) as avaliações da função objetivo são realizadas nos pontos centrais do intervalo. A versão em *Matlab* (*The MathWorks*, Inc.) deste algoritmo disponibilizada por *Finkel* (2003) apresenta como principais parâmetros "bounds" (os limites de cada variável - intervalo de busca), *maxit* (máximo número de iterações), *maxevals* (máximo número de avaliações), *maxdeep* (máximo número de divisões nos lados do retângulo) e *ep* (precisão das variáveis).

O algoritmo DIRECT inicia a otimização criando um espaço computacional normalizado, transformando o domínio da função em um hiper-cubo com domínio unitário (*Finkel*, 2003). A função objetivo é, então, avaliada no centro do hiper-cubo ( $C$ ) e nos pontos  $C \pm ae_i$  onde  $a$  é um terço do comprimento do hiper-cubo, e  $e_i$  é um vetor unitário que liga o ponto central ao ponto sob avaliação. O espaço normalizado é subdividido em retângulos menores com seus pontos centrais definidos como representativos do retângulo. Os retângulos são subdivididos na região de maior dimensão e os cubos são divididos em todas as direções, sendo a função objetivo avaliada várias vezes durante cada iteração. Uma vez que os

possíveis retângulos com potencial para terem pontos ótimos são escolhidos, o método efetua novamente mais divisões, sendo que um retângulo potencial não é o que tem menor mínimo, mas sim aquele com uma área grande, buscando-se assim o compromisso entre o valor da função e área do triângulo. O processo continua até um número específico de iterações ou avaliações da função objetivo sejam alcançados ou a convergência tenha atingido um nível de tolerância especificado, sendo este considerado o ponto ótimo do processo. Neste trabalho foi utilizada uma versão modificada do algoritmo DIRECT em que foi usado como critério de parada o tamanho do mínimo do retângulo, sendo adicionado um parâmetro denominado *Minsize* (tamanho mínimo do retângulo). Na Figura 3.4 tem-se exemplos de iterações do algoritmo DIRECT. Entre as desvantagens deste método pode-se citar o fato de que o método requer um número elevado de avaliações da função objetivo e de ser necessário o fornecimento do intervalo no qual a busca deve ser efetuada, sendo o método somente capaz de localizar os mínimos dentro deste intervalo.



**Figura 3.4:** Exemplos de iterações do método DIRECT  
(Adaptado de *Finkel*, 2003).



## Capítulo 4

# Estudo Comparativo da Aplicação dos Espectros de Relaxação Discreto e Contínuo

Este capítulo apresenta os resultados obtidos com as duas metodologias implementadas para determinação do espectro de relaxação: espectros discreto e contínuo. Conforme descrito no Capítulo 3, estas duas metodologias se baseiam no uso do modelo de *Maxwell* para representação do espectro de relaxação e, na implementação feita neste trabalho, na utilização do Método de *Newton Raphson* com a modificação de *Levenberg-Marquardt* para a estimação dos parâmetros do espectro, uma vez especificado o número de modos de *Maxwell* a ser considerado. A análise feita neste capítulo apresenta uma comparação detalhada de desempenho das duas metodologias e busca estabelecer critérios para a especificação do número ótimo de modos de *Maxwell* a serem utilizados na sua aplicação. Na etapa de validação das implementações feitas foram utilizados dados de amostras já analisadas pelas respectivas técnicas em outros trabalhos. Para a validação das funções implementadas para a determinação do espectro discreto foram avaliadas uma amostra de polietileno e uma de polibutadieno (*PE1L* e *PB1L*, respectivamente - *Mustapha e Phillips*, 2000 e *Macosko*, 1994). Já para a validação das funções implementadas para a determinação do espectro contínuo via regularização foi investigado o comportamento de uma amostra de polibutadieno (*PB2L* - *Honerkamp e Weese*, 1989). Na etapa de aplicação e comparação de desempenho das metodologias implementadas foi também investigado o comportamento de outras nove amostras: sendo quatro amostras da literatura: os poliestirenos *PS1L* e *PS2LB* (*van Ruymbeke et al.*, 2002; *van Ruymbeke, Keunings e Bailly*, 2002) e os polietilenos *PE2L* (*van Ruymbeke et al.*, 2002, *van Ruymbeke, Keunings e Bailly*, 2002) e *PE3L* (*Léonardi, Allal e Marin*, 2002) e cinco amostras comerciais de polietilenos de alta densidade polidispersos fornecidas para a realização deste trabalho (*PE1C*, *PE2C*, *PE3C*, *PE4CB*, *PE5CB*). Cabe ainda mencionar que todos os resultados de estimação apresentados neste capítulo foram obtidos utilizando a função baseada na técnica de *Máxima Verossimilhança*, ainda que nos casos onde a variância experimental foi uniforme este procedimento recaia na técnica de *Mínimos Quadrados*. A informação com relação à uniformidade ou não da variância das amostras utilizadas foi detalhada na Seção 3.3.4.

## 4.1 Validação da implementação das funções para determinação do espectro discreto

### 4.1.1 Amostra PE1L

A Tabela 4.1 apresenta os resultados das otimizações do espectro discreto em função do número de modos de *Maxwell* ( $M$ ), sendo apresentados tanto os parâmetros requeridos para a realização da estimação dos parâmetros quanto os resultados da otimização propriamente ditos. Os parâmetros requeridos para a realização das estimativas são as estimativas iniciais  $\lambda_{j0}$  e  $g_{j0}$  para cada um dos modos de relaxação. Já os resultados da otimização estão expressos em termos das seguintes variáveis:

-  $N_{IT}$ : número de iterações no passo de estimação do tempo de relaxação  $\lambda_j$  e módulo de relaxação  $g_j$

-  $N_{AV}$ : número de avaliações da função objetivo (Equação 3.2) no passo de estimação do tempo de relaxação  $\lambda_j$  e módulo de relaxação  $g_j$

-  $\chi^2$ : variação dos valores da função objetivo  $\chi^2$  (Equação 3.2)

-  $rcond_H$ : inverso do número de condicionamento estimado pela função *rcond* do software Matlab (*The MathWorks, Inc*)

-  $N_\sigma$ : número de parâmetros estimados com desvio padrão percentual superior a 10%

-  $\sigma_{maxP}$ : valor máximo de desvio padrão percentual (%) observado para o conjunto de parâmetros estimados

-  $R^2_{G'G''}$ : coeficiente de correlação calculado conforme a Equação 3.37

-  $\bar{\epsilon}_{G'G''}$ : erro médio calculado conforme Equação 3.38

sendo que os índices  $N_\sigma$  e  $\sigma_{maxP}$  serão usados para avaliar o aumento da variabilidade dos parâmetros com o aumento de  $M$  e o  $rcond_H$  é usado para avaliar o condicionamento do sistema. Como para um sistema mal condicionado a inversa da matriz nem sempre é verdadeira, quando o  $rcond_H$  estiver abaixo da precisão da máquina ( $rcond_H < 10^{-15}$ ), a análise estatística (cálculo  $\sigma_{maxP}$ ) fica comprometida.

Observa-se que a partir de 5 modos não se tem mais uma diminuição significativa de  $\chi^2$  e que, além disso, valores de desvio padrão percentual superiores a 10% só são detectados quando se tenta representar esta amostra com um número de modos de *Maxwell* maior que 5.

Paralelamente a esta análise percebe-se na Tabela 4.1 que ao considerar  $M = 5$  o coeficiente  $R^2_{G'G''}$  atinge o valor máximo e que o erro médio  $\bar{\varepsilon}_{G'G''}$  cai para 0. Estas observações indicam que  $M = 5$  corresponde à melhor opção para representação da amostra *PEIL* com um espectro de relaxação discreto e apontam  $N_\sigma$ ,  $\sigma_{maxP}$  e o nível de variação em  $\chi^2$ ,  $R^2_{G'G''}$  e  $\bar{\varepsilon}_{G'G''}$  como potenciais parâmetros de seleção do número adequado de modos a ser utilizado. Percebe-se ainda que o condicionamento do sistema vai piorando com o aumento de  $M$ , uma vez que o valor do  $rcond_H$  vai diminuindo.

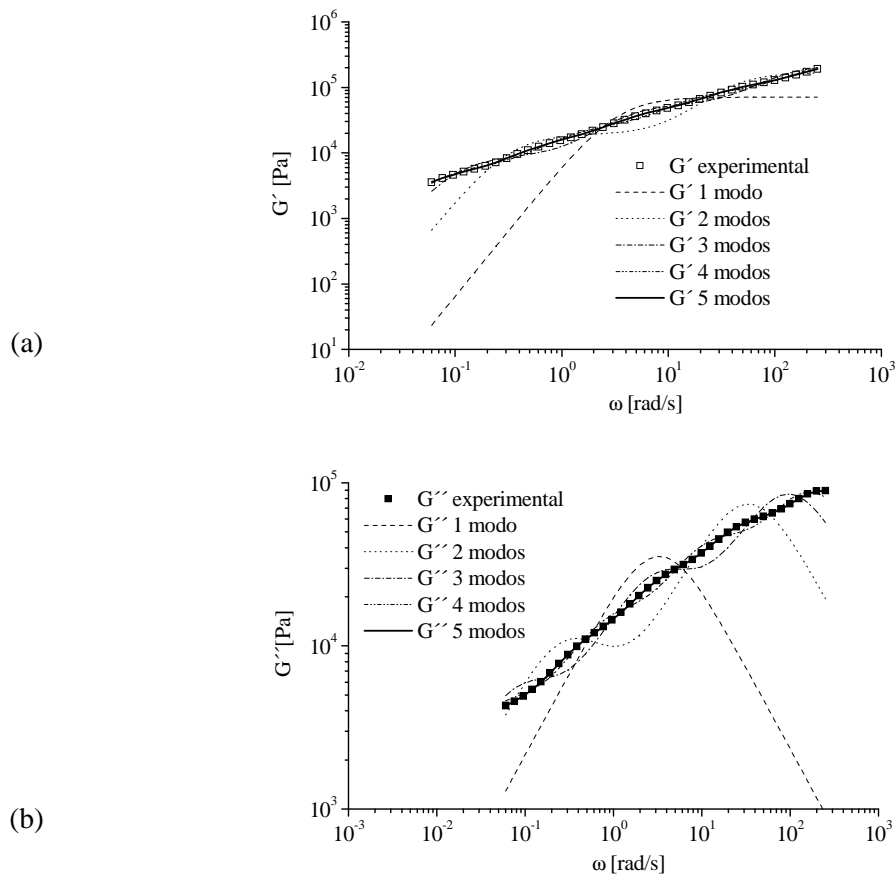
Tabela 4.1: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  para a amostra *PEIL*

$M$	1	2	3	4	5	6
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	34	38	30	36	18	37
$N_{AV}$	231	342	328	464	262	624
$\chi^2$	$1,79 \times 10^4$	$4,88 \times 10^3$	$9,27 \times 10^2$	$1,61 \times 10^2$	$3,46 \times 10^{-15}$	$2,69 \times 10^{-13}$
$rcond_H$	0,0659	0,0291	0,0147	0,0140	0,0019	$2,88 \times 10^{-11}$
$N_\sigma$	0	0	0	0	0	4
$\sigma_{maxP}$	0,865	1,241	3,485	3,485	9,498	118,984
$R^2_{G'G''}$	-21,659	-3,579	-0,099	0,817	1,000	1,000
$\bar{\varepsilon}_{G'G''}$	39,873	19,596	9,129	3,810	0,000	0,000

O espectro discreto de relaxação ( $\lambda_{j's}$  e  $g_{j's}$ ) usando  $M = 5$  para o *PEIL* é apresentado na Tabela 4.2, juntamente com os valores de desvio padrão de cada parâmetro ( $\sigma_{\lambda_j}$  é o desvio padrão do parâmetro  $\lambda_j$  e  $\sigma_{g_j}$  é o desvio padrão do parâmetro  $g_j$ ) e de desvio padrão percentual (%) observado para o conjunto de parâmetros estimados ( $\sigma_{\lambda_{Pj}}$  e  $\sigma_{g_{Pj}}$ ), enquanto na Figura 4.1 é apresentada a comparação entre os valores experimentais e preditos de  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  para diferentes valores de  $M$ , mostrando o bom ajuste dos dados de módulo obtido com  $M = 5$ .

Tabela 4.2: Resultados da estimação de parâmetros do espectro discreto para a amostra *PEIL* usando  $M = 5$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda_{Pj}}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g_{Pj}}$
1	0,00389	0,00035	8,894	162305,537	5406,753	3,331
2	0,0345	0,0032	9,173	68185,279	3769,074	5,528
3	0,270	0,0257	9,498	29159,302	1833,045	6,286
4	2,124	0,193	9,088	10760,172	751,037	6,980
5	24,616	1,987	8,072	4970,486	219,793	4,423



**Figura 4.1:** Valores experimentais e preditos de  $G'$  e  $G''$  da amostra *PEIL*.

Os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 4.2 mostram excelente concordância com os reportados por *Mustapha e Phillips* (2000) para a mesma amostra com  $M = 5$ . Os referidos autores também usaram o nível de variação do valor da função objetivo como critério de decisão com relação ao número de modos, porém apresentam valores estimados das variâncias dos parâmetros que parecem pouco realistas, sendo em torno de 4 ordens de magnitude inferiores ou superiores aos apresentados na Tabela 4.2. Observa-se ainda na Tabela 4.1 que ao considerar-se  $M = 5$  para o grade *PEIL* foram necessárias 18 iterações e 262 avaliações da função objetivo (Equação 3.2) para atingir-se um resíduo  $\chi^2 = 3,46 \times 10^{-15}$ .



### 4.1.2 Amostra PB1L

A Tabela 4.3 mostra os resultados das otimizações do espectro discreto para a amostra *PB1L* em função do número de modos de *Maxwell* ( $M$ ). Para este caso observa-se que a partir de 4 modos não se tem mais uma diminuição significativa de  $\chi^2$ , porém o decréscimo da função objetivo é mais suave em relação ao verificado para a amostra *PE1L* (na Tabela 4.1 observa-se que de  $M = 4$  para  $M = 5$  ocorre uma redução acentuada na ordem de grandeza da função objetivo, o que não é observado na Tabela 4.3). Por outro lado, em termos do índice  $N_\sigma$  acima de  $M = 3$  já teríamos parâmetros maiores que 10% (considerando-se que o valor 10,34% pode ser avaliado como igual a 10%).

Tabela 4.3: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  para a amostra *PB1L*

$M$	1	2	3	4	5	6
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	14	41	29	30	41	40
$N_{AV}$	95	337	301	379	588	652
$\chi^2$	1770,419	459,435	47,682	14,141	11,403	11,403
$rcond_H$	0,097	0,0257	$1,378 \times 10^{-3}$	$7,378 \times 10^{-4}$	$6,303 \times 10^{-5}$	$3,826 \times 10^{-16}$
$N_\sigma$	0	0	0	3	7	9
$\sigma_{maxP}$	0,936	1,400	10,347	20,782	36,109	51,423
$R^2_{G'G''}$	0,202	0,880	0,975	0,996	0,999	0,999
$\bar{\epsilon}_{G'G''}$	6,794	3,460	1,194	0,597	0,467	0,467

Ainda avaliando-se a Tabela 4.3 observa-se que o  $R^2_{G'G''}$  passa de 0,976 para 0,996 quando se varia de  $M = 3$  para  $M = 4$  e que os valores de  $\bar{\epsilon}_{G'G''}$  praticamente reduzem-se pela metade. Portanto, com base exclusivamente no índice  $N_\sigma$  o melhor valor de  $M$  seria 3, enquanto em termos do nível de redução no valor da função objetivo, das variações de  $R^2_{G'G''}$  e do  $\bar{\epsilon}_{G'G''}$  a opção mais adequada parece ser  $M = 4$ . Para poder fazer a escolha entre estas duas alternativas faz-se importante analisar a origem e o significado do desvio padrão dos parâmetros. Levando em conta que o erro experimental nas medidas dos parâmetros reológicos foi considerada em torno de 4%, o fato do desvio padrão dos parâmetros estimados estar acima deste limite pode ser atribuído a limitações do modelo em representar os dados experimentais e/ou à incerteza gerada na estimação dos parâmetros devido ao fato da informação experimental disponível ser limitada. Por outro lado, em termos de significado e aplicação, o desvio padrão dos parâmetros é um indicativo do grau de confiança que se pode ter na aplicação do modelo, afetando diretamente a variância das predições do modelo. Analisando os dados da Tabela 4.3 sob este ponto de vista, pode-se notar que, apesar do aumento contínuo de  $\sigma_{maxP}$  com o aumento de  $M$  (consequência da diminuição do número de graus de liberdade no processo de estimação de parâmetros), este aumento é relativamente lento, sendo que os parâmetros não chegam a perder significado físico (o que acontece quando a variância de um parâmetro passa a ser da mesma ou superior ordem que tal parâmetro). Assim, como para  $M =$

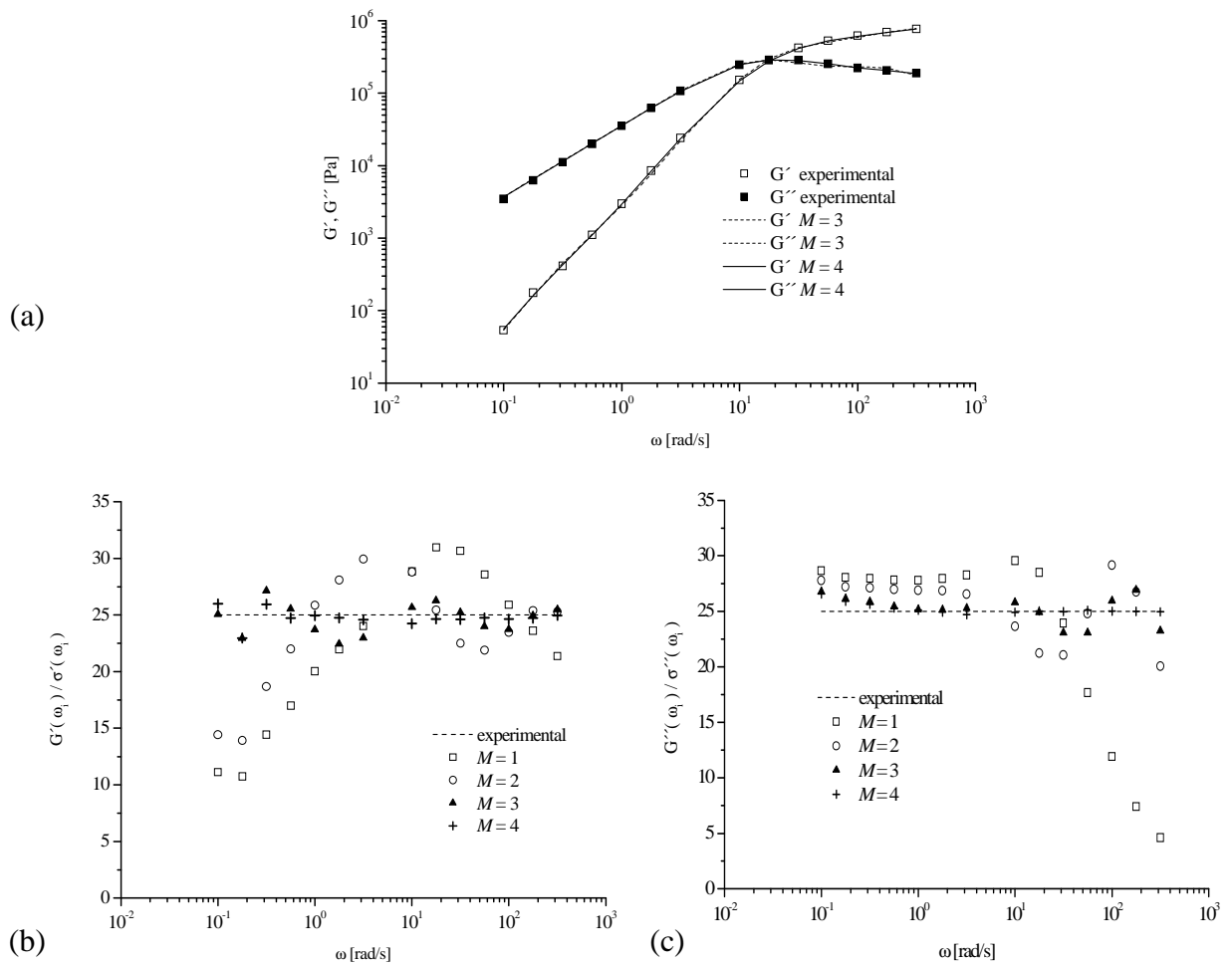
4 tem-se ainda uma melhoria significativa na adequação do modelo - indicada pelo nível de redução no valor da função objetivo e do erro médio de ajuste, bem como pelo aumento de  $R^2_{G'G''}$ , sem um aumento excessivo em  $\sigma_{maxP}$ , este foi o valor de número de modos considerado adequado para representar a amostra *PBIL*. Assim, pode-se afirmar que também neste caso  $\sigma_{maxP}$  e o nível de variação em  $\chi^2$ ,  $R^2_{G'G''}$  e  $\bar{\epsilon}_{G'G''}$  aparecem como potenciais parâmetros de seleção do número adequado de modos a ser utilizado. Pode-se ainda observar que o índice  $N_\sigma$  atua como um indicativo do aumento da variabilidade dos parâmetros estimados, no entanto a variação é melhor quantificada ao considerar-se o índice  $\sigma_{maxP}$ .

Com relação aos requerimentos computacionais para a estimação de parâmetros para a amostra *PBIL* com  $M = 4$  tem-se na Tabela 4.3 que foram necessárias 30 iterações e 379 avaliações da função objetivo para atingir-se o valor de  $\chi^2 = 14,141$ .

O espectro discreto de relaxação usando  $M = 4$  para o *PBIL* é apresentado na Tabela 4.4, juntamente com os valores de desvio padrão de cada parâmetro e desvio padrão percentual (%) observado para o conjunto de parâmetros estimados, enquanto na Figura 4.2 (a) é apresentada a comparação entre os valores experimentais e preditos de  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  para diferentes valores de  $M$ , mostrando o bom ajuste dos dados de módulo obtido com  $M = 4$ . Nas Figuras 4.2 (b) e (c) tem-se as curvas  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$  versus frequência (somente a frequência em escala logaritmada), sendo  $\sigma'(\omega_i) = \sigma_0 G'_{exp}(\omega_i)$  e  $\sigma''(\omega_i) = \sigma_0 G''_{exp}(\omega_i)$ , em que observa-se a remoção do efeito do achatamento das informações causado pela escala logaritmada, sendo possível observar mais claramente o bom ajuste obtido nas curvas de  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  quando utiliza-se  $M = 4$ .

Tabela 4.4: Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PBIL* usando  $M = 4$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	0,0039	0,0005	11,524	297734,791	13442,447	4,515
2	0,0369	0,0014	3,757	393240,373	25086,578	6,379
3	0,0999	0,00324	3,224	201715,606	14389,588	7,134
4	2,8221	0,331	11,717	405,270	84,225	20,782



**Figura 4.2:** (a) Ajuste dos módulos  $G'$  e  $G''$  da amostra *PBIL* (b,c) Ajuste dos módulos  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$  da amostra *PBIL*.

Na literatura de referência (*Macosko, 1994*) pode-se verificar que também foram utilizados 4 modos de *Maxwell* para representar o polímero, porém os valores dos parâmetros são diferentes, sendo o valor do coeficiente  $R^2_{G-G''} = 0,985$  para os parâmetros da literatura. Cabe ainda mencionar que *Macosko (1994)* não expõe os critérios utilizados para a escolha do número de modos que representam o polímero, sendo apenas apresentados os valores dos parâmetros e as curvas de ajuste.

## 4.2 Validação da implementação das funções para determinação do espectro contínuo

Para a determinação do espectro contínuo foi investigada a influência do número de modos impostos por década ( $M_D$ ) no intervalo de tempos de relaxação, sendo utilizadas dados da amostra *PB2L* já previamente analisada na literatura por *Honerkamp e Weese* (1989) para fins de comparação e testes das metodologias implementadas. A Tabela 4.5 mostra a variação dos valores da função objetivo  $\chi^2$  (Equações 3.4-6, 3.-9) quando se varia o número de modos de *Maxwell* por década, o qual será designado por  $M_D$ . Observa-se que após 3 modos por década o valor do mínimo da função objetivo praticamente não se altera para todos os espectros testados (*Mallows*, *ACGH*, *2DiffA*, *2DiffB* e *Edge*), o que parece indicar que ao impor-se uma distribuição de  $\lambda_{j,s}$  com mais de 3 pontos por década está utilizando-se um elevado número de modos.

Tabela 4.5: Variação da função objetivo ( $\chi^2$ ) em função do número de modos impostos por década ( $M_D$ ) para a amostra *PB2L*

Espectro	$M_D$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$^*N_D$	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<i>Mallows</i>		812,80	46,44	39,08	38,47	36,74	36,24	36,03	36,26	36,06	36,09
<i>ACGH</i>		812,80	17,47	6,46	4,82	4,25	3,73	3,61	3,39	3,28	3,13
	$^*N_D$	4	7	7	7	7	7	7	7	7	7
<i>2DiffA</i>		812,80	13,16	4,02	2,75	3,36	3,10	2,99	3,13	7,60	2,93
	$^*N_D$	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
<i>2DiffB</i>		873,15	13,18	4,13	3,65	5,24	6,18	7,72	9,33	10,60	11,80
<i>Edge</i>		812,79	12,86	3,00	2,25	2,07	2,13	2,07	2,14	2,14	2,18

$^*N_D$  : Número de décadas

Para uma análise mais detalhada da influência do número de modos por década impostos ( $M_D$ ) primeiramente será considerado o espectro *Mallows*, que é o espectro originalmente proposto por *Honerkamp e Weese* (1989). As Tabelas 4.6-7 apresentam os resultados das otimizações com o espectro *Mallows* em função de  $M_D$ , sendo que nelas são apresentados tanto os parâmetros requeridos para a realização da estimação como os resultados da otimização propriamente ditos. Os parâmetros requeridos para a realização das estimações são os extremos inferior ( $\lambda_{\text{mínimo}}$ ) e superior ( $\lambda_{\text{máximo}}$ ) do intervalo de tempos de relaxação a serem considerados e as estimativas iniciais ( $g_{j0}$ ) para cada um dos modos de relaxação impostos. Os resultados da otimização, por sua vez, estão expressos em termos das seguintes variáveis:

-  $N_{\Pi\mu}$ : número de iterações no passo de estimação do parâmetro de regularização;

-  $N_{AV\mu}$ : número de avaliações da função objetivo (Equação 3.3) no passo de estimação do parâmetro de regularização;

- $T_\mu$ : valor da função objetivo (Equação 3.3) no final do processo de estimação;
- $N_{IT}$ : número de iterações no passo de estimação dos módulos de relaxação  $g_j$ ;
- $N_{AV}$ : número de avaliações da função objetivo (Equações 3.4-3.6,3.9) no passo de estimação dos módulos de relaxação  $g_j$ ;

com as variáveis  $\chi^2$ ,  $rcond_H$ ,  $N_\sigma$ ,  $\sigma_{maxP}$ ,  $R^2_{G'G''}$ , e  $\bar{\epsilon}_{G'G''}$  tendo os mesmos significados especificados na Seção anterior. No caso específico do espectro *Mallows* a função objetivo é dada pela Equação 3.4. Adicionalmente, o número total de modos de *Maxwell* ( $M$ ) corresponde ao produto do número de modos por década ( $M_D$ ) pelo número de décadas entre  $\lambda_{mínimo}$  e  $\lambda_{máximo}$  mais 1.

Tabela 4.6: Resultados da otimização em função do número de modos impostos por década ( $M_D = 1$  a  $M_D = 5$ ) para a amostra *PB2L* usando o espectro *Mallows*

$M_D$	1	2	3	4	5
$\lambda_{mínimo}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$
$\lambda_{máximo}$	1	1	1	1	1
$M$	5	9	13	17	21
$g_{j0}$	10000	10000	1000	1000	10000
$N_{IT\mu}$	26	6	3	2	6
$N_{AV\mu}$	71	26	18	37	26
$\mu$	$-8,51 \times 10^{-18}$	$8,48 \times 10^{-11}$	$1,25 \times 10^{-10}$	$1,85 \times 10^{-10}$	$2,10 \times 10^{-10}$
$T_\mu$	20,01	27,34	29,65	29,84	29,82
$N_{IT}$	67	69	156	193	77
$N_{AV}$	650	931	2756	4181	1971
$\chi^2$	812,80	46,44	39,08	38,47	36,74
$rcond_H$	$1,395 \times 10^{-31}$	$6,124 \times 10^{-25}$	$3,118 \times 10^{-43}$	$1,865 \times 10^{-24}$	$9,609 \times 10^{-26}$
$N_\sigma$	-	-	-	-	-
$\sigma_{maxP}$	-	-	-	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,315	0,988	0,997	0,998	0,997
$\bar{\epsilon}_{G'G''}$	5,475	0,693	0,372	0,321	0,336

Tabela 4.7: Resultados da otimização em função do número de modos impostos por década ( $M_D = 6$  a  $M_D = 10$ ) para a amostra *PB2L* usando o espectro *Mallows*

$M_D$	6	7	8	9	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	1	1	1	1	1
$M$	25	29	33	37	41
$g_{j0}$	10000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT\mu}$	8	6	6	6	7
$N_{AV\mu}$	36	26	26	26	31
$\mu$	$2,52 \times 10^{-10}$	$2,94 \times 10^{-10}$	$3,36 \times 10^{-10}$	$3,78 \times 10^{-10}$	$4,20 \times 10^{-10}$
$T_\mu$	29,80	29,79	29,78	29,77	29,76
$N_{IT}$	87	208	294	230	234
$N_{AV}$	2571	6969	11053	9576	10664
$\chi^2$	36,24	36,03	36,26	36,06	36,09
$rcond_H$	$7,348 \times 10^{-32}$	$5,885 \times 10^{-32}$	$1,472 \times 10^{-34}$	$9,937 \times 10^{-35}$	$7,348 \times 10^{-32}$
$N_\sigma$	-	-	-	-	-
$\sigma_{maxP}$	-	-	-	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,998	0,998	0,998	0,998	0,998
$\bar{\epsilon}_{G'G''}$	0,313	0,325	0,323	0,314	0,323

Ao considerar-se  $M_D = 1$  (1 modo por década) teve-se a estimação de um parâmetro de regularização negativo e de valor absoluto extremamente pequeno. A partir de  $M_D = 2$  o valor do parâmetro de regularização tornou-se positivo e de uma ordem de grandeza 7 vezes maior. Para este caso, observa-se valores de  $rcond_H$  inferiores a  $10^{-15}$  para todos os números  $M_D$  impostos, o que acarreta um comprometimento na análise estatística ( $N_\sigma$  e  $\sigma_{maxP}$ ). É importante destacar que para o caso específico da amostra *PB2L* o intervalo de  $\lambda_j$ 's impostos no espectro *Mallows* foi determinado conforme descrito na Seção 3.3.3, sendo que foram realizados testes para variar o intervalo de  $\lambda_j$ 's imposto e mesmo assim não obteve-se valores maiores para o  $rcond_H$ . Desta forma, será considerado como critério de escolha para o melhor espectro o valor do coeficiente  $R^2_{G'G''}$  (nas Tabelas 4.6-7 tem-se o símbolo " - " nas linhas correspondentes a  $N_\sigma$  e  $\sigma_{maxP}$ , uma vez que  $rcond_H$  é inferior a  $10^{-15}$ ). Ao passar-se de  $M_D = 1$  para  $M_D = 2$  ocorre uma melhoria acentuada no ajuste, caracterizada pelo aumento do  $R^2_{G'G''}$  e pela diminuição do erro médio  $\bar{\epsilon}_{G'G''}$  (Tabelas 4.6-7). Uma melhoria adicional no ajuste ainda pode ser notada ao passar-se  $M_D = 2$  para  $M_D = 3$ . Adicionalmente, o uso de um número maior de modos ( $M_D \geq 4$ ) não melhora o ajuste, visto que os valores correspondentes de  $R^2_{G'G''}$  e  $\bar{\epsilon}_{G'G''}$  praticamente não sofrem alterações com relação aos obtidos para  $M_D = 3$ . Sendo assim, o uso de  $M_D = 3$  foi considerado a escolha mais adequada para a representação do espectro *Mallows* da amostra *PB2L*.

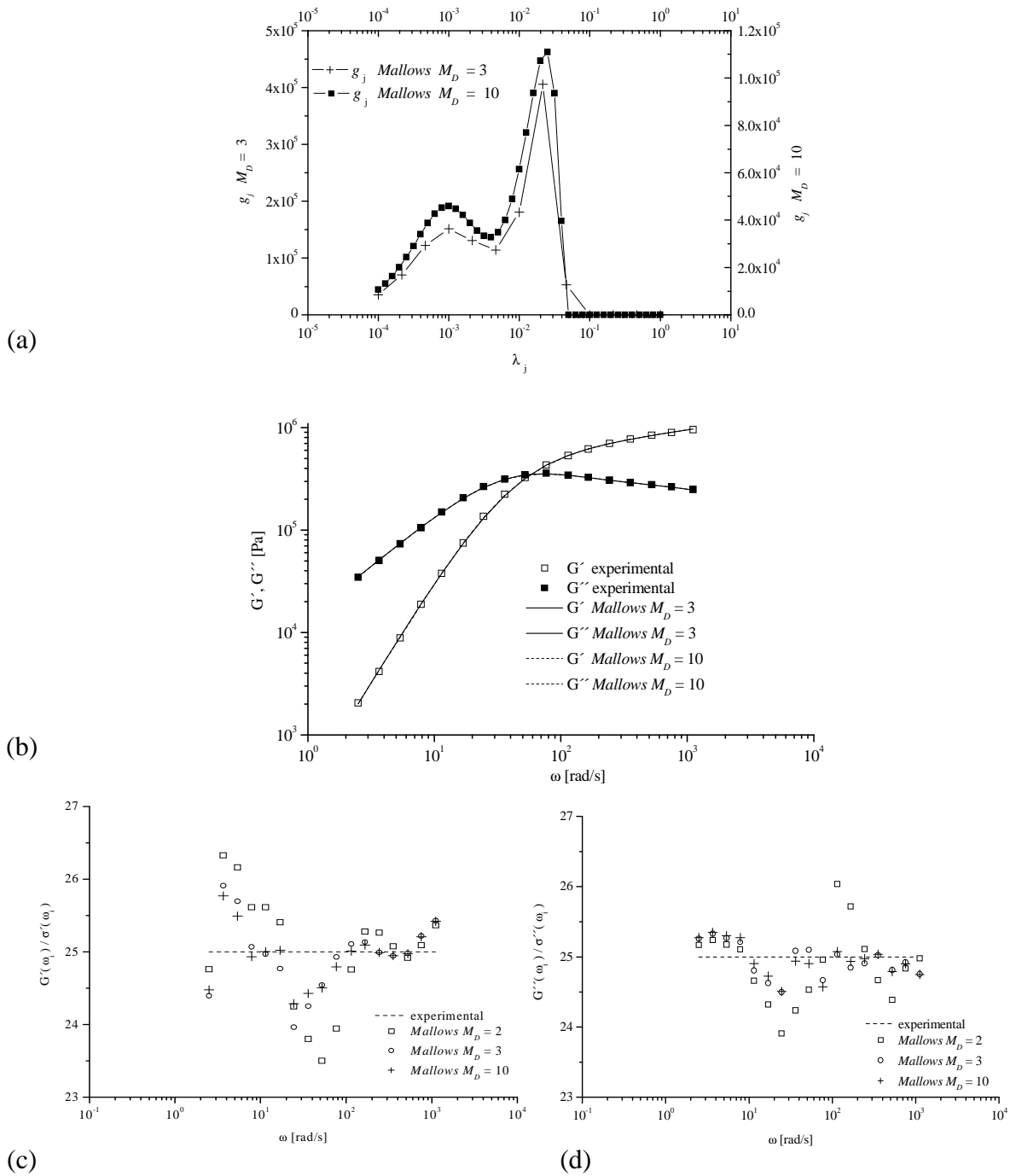
Na Tabela 4.8 são apresentados os resultados da estimação dos parâmetros do espectro *Mallows* com  $M_D = 3$  e  $M_D = 10$ , sendo apresentados somente os valores de  $\lambda_j$  e  $g_j$ , uma vez que a análise estatística ficou comprometida devido ao mal condicionamento do sistema ( $rcond_H$  inferior a  $10^{-15}$ ). Na Figura 4.3 são apresentados os espectros de relaxação, as curvas dos módulos dinâmicos preditas com os parâmetros obtidos para estes dois valores de  $M_D$  e as curvas  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$  versus frequência para  $M_D = 2, 3$  e 10. Os dados para  $M_D = 10$  ( $M = 41$ , Tabela 4.8) são apresentados para efeito de comparação com os resultados da

literatura já que correspondem ao valor de  $M$  mais próximo ao utilizado por *Honerkamp* e *Weese* (1989), que utilizaram 50 modos de *Maxwell* para a representação do espectro contínuo da amostra *PB2L*. Percebe-se na Figura 4.3 (a) que o formato dos espectros é o mesmo, sendo que para o espectro  $M_D = 3$  os valores de  $g_j$  estimados são maiores (uma vez que com um número menor de parâmetros  $\lambda_{j's}$  imposto os "pesos" devem ser maiores para conseguir-se representar o polímero da mesma maneira). Adicionalmente, os valores preditos de  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  com  $M_D = 3$  ajustam adequadamente os dados experimentais e não se observa diferença significativa em comparação com as predições correspondentes a  $M_D = 10$  (Figuras 4.3 b, c e d), comprovando que a escolha de  $M_D = 3$  é adequada. Percebe-se ainda, nas Figuras 4.3 (c) e (d), que para baixas frequências o ajuste de  $G''(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$  é melhor, enquanto que para altas frequências tem-se um melhor ajuste de  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$ , o que está de acordo com a precisão da medidas, pois proporção [resposta elástica]/[resposta viscosa] é pequena a baixas frequências e aumenta à medida que a frequência aumenta.

Tabela 4.8: Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PB2L* usando o espectro *Mallows* com  $M_D = 3$  e  $10$ 

$M_D = 3$		$M_D = 10$	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-4}$	$3,522 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-4}$	$1,071 \times 10^4$
$2,154 \times 10^{-4}$	$7,045 \times 10^4$	$1,259 \times 10^{-4}$	$1,329 \times 10^4$
$4,642 \times 10^{-4}$	$1,221 \times 10^5$	$1,585 \times 10^{-4}$	$1,640 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-3}$	$1,515 \times 10^5$	$1,995 \times 10^{-4}$	$2,010 \times 10^4$
$2,154 \times 10^{-3}$	$1,308 \times 10^5$	$2,512 \times 10^{-4}$	$2,437 \times 10^4$
$4,642 \times 10^{-3}$	$1,142 \times 10^5$	$3,162 \times 10^{-4}$	$2,910 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-2}$	$1,807 \times 10^5$	$3,981 \times 10^{-4}$	$3,406 \times 10^4$
$2,154 \times 10^{-2}$	$4,055 \times 10^5$	$5,012 \times 10^{-4}$	$3,880 \times 10^4$
$4,642 \times 10^{-2}$	$5,323 \times 10^4$	$6,310 \times 10^{-4}$	$4,274 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-1}$	$1,929 \times 10^{-5}$	$7,943 \times 10^{-4}$	$4,526 \times 10^4$
$2,154 \times 10^{-1}$	$5,955 \times 10^{-6}$	$1,000 \times 10^{-3}$	$4,596 \times 10^4$
$4,642 \times 10^{-1}$	$6,677 \times 10^{-5}$	$1,259 \times 10^{-3}$	$4,482 \times 10^4$
$1,000 \times 10^0$	$2,126 \times 10^{-5}$	$1,585 \times 10^{-3}$	$4,223 \times 10^4$
		$1,995 \times 10^{-3}$	$3,888 \times 10^4$
		$2,512 \times 10^{-3}$	$3,562 \times 10^4$
		$3,162 \times 10^{-3}$	$3,333 \times 10^4$
		$3,981 \times 10^{-3}$	$3,283 \times 10^4$
		$5,012 \times 10^{-3}$	$3,486 \times 10^4$
		$6,310 \times 10^{-3}$	$4,007 \times 10^4$
		$7,943 \times 10^{-3}$	$4,891 \times 10^4$
		$1,000 \times 10^{-2}$	$6,147 \times 10^4$
		$1,259 \times 10^{-2}$	$7,704 \times 10^4$
		$1,585 \times 10^{-2}$	$9,365 \times 10^4$
		$1,995 \times 10^{-2}$	$1,073 \times 10^5$
		$2,512 \times 10^{-2}$	$1,110 \times 10^5$
		$3,162 \times 10^{-2}$	$9,362 \times 10^4$
		$3,981 \times 10^{-2}$	$3,969 \times 10^4$
		$5,012 \times 10^{-2}$	$2,868 \times 10^{-3}$
		$6,310 \times 10^{-2}$	$1,996 \times 10^{-4}$
		$7,943 \times 10^{-2}$	$8,735 \times 10^{-5}$
		$1,000 \times 10^{-1}$	$3,875 \times 10^{-5}$
		$1,259 \times 10^{-1}$	$8,702 \times 10^{-5}$
		$1,585 \times 10^{-1}$	$3,694 \times 10^{-5}$
		$1,995 \times 10^{-1}$	$8,015 \times 10^{-6}$
		$2,512 \times 10^{-1}$	$2,468 \times 10^{-5}$
		$3,162 \times 10^{-1}$	$2,444 \times 10^{-5}$
		$3,981 \times 10^{-1}$	$2,651 \times 10^{-5}$
		$5,012 \times 10^{-1}$	$3,467 \times 10^{-7}$
		$6,310 \times 10^{-1}$	$5,177 \times 10^{-5}$
		$7,943 \times 10^{-1}$	$1,210 \times 10^{-4}$
		$1,000 \times 10^0$	$4,796 \times 10^{-1}$

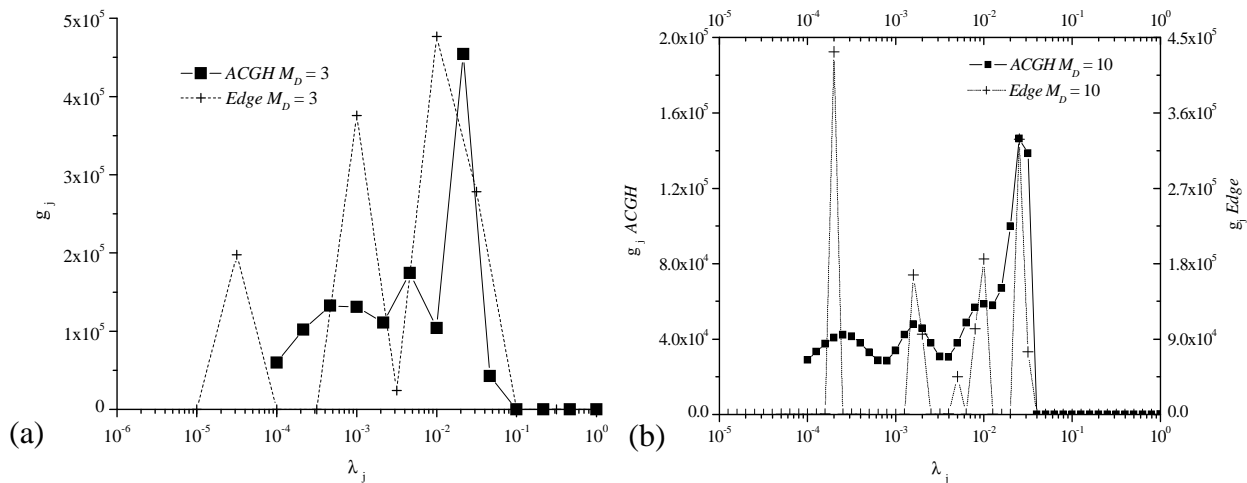




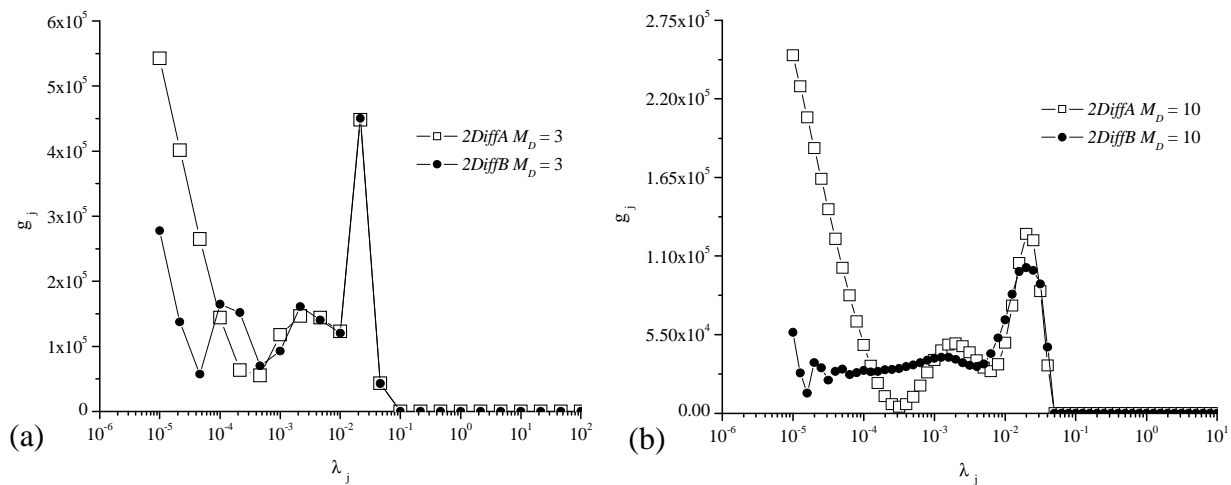
**Figura 4.3:** Espectro Contínuo *Mallows* da amostra *PB2L* (b) Ajuste dos módulos  $G'$  e  $G''$  da amostra *PB2L* usando o espectro *Mallows* com  $M_D = 3$  e  $M_D = 10$  (c,d) Ajuste dos módulos  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$  da amostra *PB2L* usando o espectro *Mallows* com  $M_D = 2, 3$  e  $10$ .

Para os espectros *ACGH*, *2DiffA*, *2DiffB* e *Edge* utilizou-se o mesmo procedimento descrito nos parágrafos anteriores para o espectro *Mallows*, avaliando-se a qualidade do ajuste em função do número de modos de *Maxwell* por década. Em todos os casos, o comportamento apresentado pelos parâmetros estatísticos do ajuste ( $R^2$ ,  $\bar{\varepsilon}_{G''}$ ,  $N_\sigma$  e  $\sigma_{maxP}$ ) em função de  $M_D$  foi qualitativamente idêntico ao verificado para o espectro *Mallows*, indicando que  $M_D = 3$

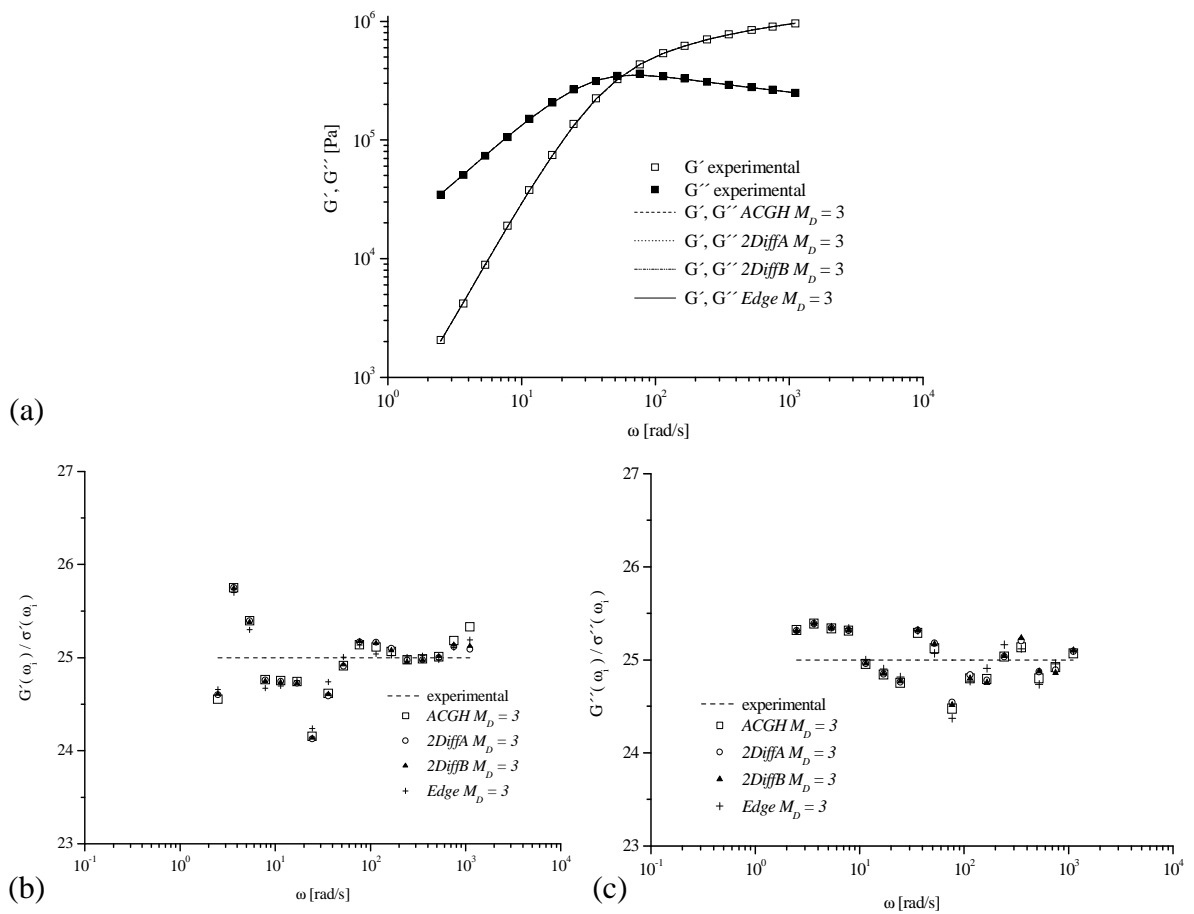
também constitui a melhor opção para a representação dos espectros de relaxação para a amostra *PB2L* com os espectros *ACGH*, *2DiffA*, *2DiffB* e *Edge*. Por questões de espaço e facilidade de leitura as tabelas com os resultados da otimização em função do número de modos impostos por década e os parâmetros estimados usando os espectros *ACGH*, *2DiffA*, *2DiffB* e *Edge* são apresentadas no Apêndice A (Tabelas A.1-10 - Páginas 157-163), sendo apresentadas aqui as curvas dos espectros obtidos (Figuras 4.4-5) e a comparação entre os valores de módulos de cisalhamento preditos pelos diferentes métodos (Figura 4.6). Na Figura 4.4 é apresentada a comparação entre os espectros *ACGH* e *Edge* com 3 modos por década (Figura 4.4a) e com 10 modos por década (Figura 4.4b). Na Figura 4.5 é apresentada a comparação entre os espectros *2DiffA* e *2DiffB* com 3 modos por década (a) e 10 modos por década (b), enquanto que na Figura 4.6 tem-se o ajuste dos módulos  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  da amostra *PB2L* usando os espectros *ACGH*, *Diff2A* e *Edge* definidos neste trabalho para representar a amostra *PB2L*.



**Figura 4.4:** (a) Espectros de relaxação contínuo *ACGH* e *Edge* da amostra *PB2L* com  $M_D = 3$   
(b) Espectros de relaxação contínuo *ACGH* e *Edge* da amostra *PB2L* com  $M_D = 10$ .



**Figura 4.5:** (a) Espectros de relaxação contínuo *2DiffA* e *2DiffB* da amostra *PB2L* com  $M_D = 3$   
(b) Espectros de relaxação contínuo *2DiffA* e *2DiffB* da amostra *PB2L* com  $M_D = 10$ .



**Figura 4.6:** Ajuste dos módulos  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  da amostra *PB2L* usando os espectros *ACGH*, *2DiffA*, *2DiffB* e *Edge* com  $M_D = 3$  (b,c) Ajuste dos módulos  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$  da amostra *PB2L* usando os espectros *ACGH*, *2DiffA* e *Edge* com  $M_D = 3$ .

Os resultados apresentados na Figuras 4.4-4.6 mostram que com  $M_D = 3$  já se consegue uma boa representação dos módulos de  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  para a amostra *PB2L* não sendo necessário impor um número elevado de  $\lambda_{j's}$ . Foi também verificado que para a amostra testada, as cinco metodologias de regularização implementadas (*Mallows*, *ACGH*, *2DiffA*, *2DiffB* e *Edge*) apresentaram desempenhos similares.

### 4.3 Comparação da aplicação dos espectros para polímeros polidispersos da literatura

Como para as amostras *PE1L* e *PB1L* as referências *Mustapha e Phillips* (2000) e *Macosko* (1994) não apresentaram dados de polidispersão e a amostra *PB2L* é uma amostra de baixa polidispersão (conforme pode ser verificado na Tabela 3.1), estas amostras foram usadas somente para os estudos de validação das metodologias implementadas, cujos resultados foram discutidos na seção anterior. Assim, para a comparação de desempenho dos espectros discreto e contínuo, utilizou-se como base de estudos as amostras *PE2L*, *PE3L*, *PS1L* e *PS2LB* e polietilenos comerciais de diferentes polidispersões. Serão apresentados os resultados das implementações do espectro discreto e dos espectros contínuo que melhor representam o comportamento de cada material testado. Nesta seção serão discutidos os resultados para as amostras *PE2L*, *PE3L*, *PS1L* e *PS2LB*, cujos dados foram obtidos da literatura (*van Ruymbeke et al.*, 2002; *van Ruymbeke, Keunings e Bailly*, 2002 ; e *Léonardi, Allal e Marin*, 2002), enquanto os resultados para as amostras comerciais serão discutidos separadamente na Seção 4.4. Para a escolha destas amostras considerou-se o fato delas terem sido utilizadas na literatura na resolução do problema inverso de determinação da distribuição da massa molar via dados de reometria e de serem utilizadas nos Capítulos 5 e 6 deste trabalho para testar as metodologias propostas para a resolução do referido problema. Cabe salientar que na literatura não são apresentados resultados do espectro de relaxação para estas amostras, uma vez que nos trabalhos de *Léonardi* (*Léonardi, Allal e Marin* (1998), *Léonardi* (1999), *Léonardi et al.* (2000) e *Léonardi, Allal e Marin* (1998)) a etapa de regularização é feita internamente no algoritmo utilizado e que os trabalhos de *van Ruymbeke* (*van Ruymbeke, Keunings e Bailly*, 2002; *van Ruymbeke et al.*, 2002) baseiam-se nas aproximações de *Schwarzl* (*Schwarzl*, 1978), em que os modelos moleculares de relaxação são convertidos diretamente nos módulos de armazenamento e perda ( $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$ ).

#### 4.3.1 Amostra PE2L

As Tabelas 4.9-10 apresentam os resultados da otimização para obtenção do espectro discreto em função do número de modos de *Maxwell* utilizados ( $M$ ) para a amostra *PE2L*. Ao avaliar-se os critérios  $N_\sigma$  e  $\sigma_{maxP}$  utilizados nas Seções 4.1-2 e considerando-se  $\sigma_{maxP}$  como o parâmetro limitante, conclui-se que um limite máximo aceitável deste parâmetro é verificado com  $M = 5$ . Os índices  $N_\sigma = 9$  e  $\sigma_{maxP} = 43,965\%$  correspondentes a  $M = 5$  (Tabela 4.9) indicam que foram estimados 9 parâmetros com desvio padrão percentual superior a 10%, sendo o valor máximo  $\sigma_{maxP} = 43,965\%$ . O desvio de 43,965% indica que o parâmetro estimado apresenta um valor em magnitude um pouco inferior ao desvio padrão, podendo ainda ser considerado um parâmetro confiável. No entanto, observa-se que somente a partir de  $M = 6$  deixa-se de ter variação significativa do valor da função objetivo, do coeficiente  $R^2_{G'G''}$  e do valor do erro médio ( $\bar{\epsilon}_{G'G''}$ ). Este comportamento diferencia-se do observado na Seção 4.1, onde valores de  $R^2_{G'G''} > 0,990$  foram obtidos para valores de  $M$  nos quais o valor de  $\sigma_{maxP}$  ainda encontrava-se

dentro de limites aceitáveis (inferior a 50%). Nas Tabelas A.11-12 do Apêndice A (Página 164) tem-se o resultado da estimação de parâmetros usando  $M = 5$  e  $M = 6$ .

Tabela 4.9: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  ( $M = 1$  a  $M = 5$ ) para a amostra *PE2L*

$M$	1	2	3	4	5
$\lambda_{j0}$	1000	1000	1000	1000	100
$g_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$N_{IT}$	17	57	45	41	58
$N_{AV}$	119	482	482	513	854
$\chi^2$	28824,350	6811,625	1776,826	536,044	257,487
$rcond_H$	0,0522	0,01421	0,00392	$7,746 \times 10^{-4}$	$1,132 \times 10^{-4}$
$N_\sigma$	0	0	0	0	9
$\sigma_{maxP}$	0,878	1,921	1,241	3,485	43,965
$R^2_{G'G''}$	-8,472	-1,983	0,213	0,855	0,960
$\bar{E}_{G'G''}$	67,815	30,703	14,875	7,693	5,126

Tabela 4.10: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  ( $M = 6$  a  $M = 9$ ) para a amostra *PE2L*

$M$	6	7	8	9
$\lambda_{j0}$	1000	100	100	100
$g_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001
$N_{IT}$	56	62	126	998
$N_{AV}$	936	1134	2549	22070
$\chi^2$	195,662	176,510	172,887	172,229
$rcond_H$	$1,293 \times 10^{-5}$	$2,8280 \times 10^{-5}$	$1,613 \times 10^{-7}$	$2,021 \times 10^{-10}$
$N_\sigma$	4	12	8	18
$\sigma_{maxP}$	118,984	131,323	$1,467 \times 10^{28}$	$9,163 \times 10^6$
$R^2_{G'G''}$	0,991	0,995	0,997	0,997
$\bar{E}_{G'G''}$	4,069	3,759	3,630	3,592

Para o espectro contínuo foram realizados alguns testes variando o número  $M_D$  e o intervalo de  $\lambda_{j's}$  imposto, sendo observadas diferenças na predição dos espectros e também no condicionamento do sistema. Os melhores resultados em termos de condicionamento foram observados com o intervalo imposto entre  $1 \times 10^{-3}$  e 10 s (que é aproximadamente equivalente ao intervalo estimado pelo espectro discreto), sendo apresentados para este intervalo os resultados dos espectros *Mallows*, *ACGH*, *2DiffA* e *Edge* com  $M_D = 1, 2$  e  $10$  (Tabelas 4.11 e 4.12). Para estes quatro espectros observa-se valores de  $rcond_H$  superiores a  $10^{-15}$  para  $M_D = 1$  e  $M_D = 2$  (com exceção do espectro *Mallows* com  $M_D = 2$ ). Os espectros *ACGH*, *2DiffA* e *Edge* com  $M_D = 2$  apresentaram valores aceitáveis para o coeficiente  $\sigma_{maxP}$  e também valores do coeficiente  $R^2_{G'G''}$  superiores a 0,990. Nas Tabelas A.13-14 do Apêndice A (Páginas 164-165) tem-se o resultado da estimação de parâmetros dos espectros *Mallows*, *ACGH*, *2DiffA* e *Edge* com  $M_D = 2$ .

Tabela 4.11: Resultados da otimização em função do número de pontos impostos por década para a amostra *PE2L* usando os Espectros *Mallows* e *ACGH*

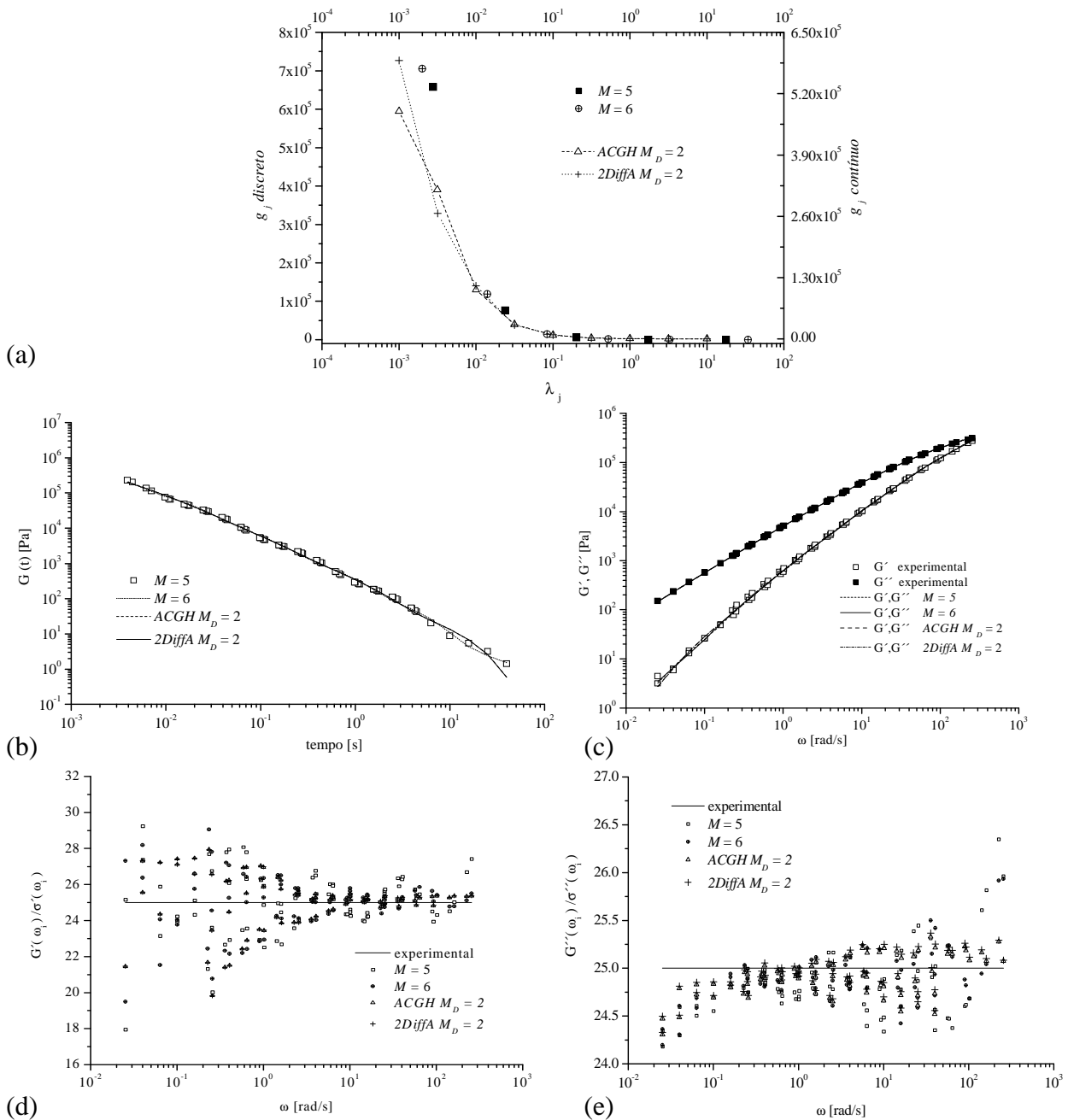
<i>Espectro</i>	<i>Mallows</i>			<i>ACGH</i>			
	$M_D$	1	2	10	1	2	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$		$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$\lambda_{\text{máximo}}$		10	100	100	10	10	10
$M$		5	11	51	5	9	41
$g_{j0}$		1000	10000	10000	1000	10000	100
$N_{IT\mu}$		35	9	4	35	16	2
$N_{AV\mu}$		80	37	17	80	34	35
$\mu$		$3,58 \times 10^{-12}$	$2,29 \times 10^{-11}$	$3,29 \times 10^{-18}$	$3,581 \times 10^{-12}$	$-4,295 \times 10^{-11}$	$2,39 \times 10^{-10}$
$T_\mu$		20,180	40,970	223,289	20,180	33,699	12,550
$N_{IT}$		43	83	390	36	74	1226
$N_{AV}$		418	1294	21577	348	1004	55657
$\chi^2$		346,297	275,374	301,236	351,592	286,815	262,699
$rcond_H$		$2,52 \times 10^{-2}$	$1,35 \times 10^{-67}$	$1,12 \times 10^{-90}$	$2,49 \times 10^{-2}$	$4,79 \times 10^{-4}$	$2,22 \times 10^{-31}$
$N_\sigma$		0	2	-	0	10	-
$\sigma_{maxP}$		6,948	-	-	6,948	48,271	-
$R^2_{GG''}$		0,952	0,995	0,997	0,951	0,993	0,995
$\bar{E}_{GG''}$		5,888	4,153	4,210	5,892	4,243	44,106

Tabela 4.12: Resultados da otimização em função do número de pontos impostos por década para a amostra *PE2L* usando os Espectros *2DiffA* e *Edge*

<i>Espectro</i>	<i>2DiffA</i>			<i>Edge</i>			
	$M_D$	1	2	10	1	2	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$		$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$\lambda_{\text{máximo}}$		10	10	10	10	10	10
$M$		5	9	41	5	9	41
$g_{j0}$		1000	10000	10000	1000	1000	1000
$N_{IT\mu}$		35	16	2	35	16	2
$N_{AV\mu}$		80	34	35	89	34	35
$\mu$		$3,58 \times 10^{-12}$	$-4,295 \times 10^{-11}$	$2,391 \times 10^{-10}$	$3,58 \times 10^{-12}$	$-4,295 \times 10^{-11}$	$2,391 \times 10^{-10}$
$T_\mu$		20,180	33,699	125,504	20,180	33,699	125,504
$N_{IT}$		34	87	281	35	120	374
$N_{AV}$		334	1172	12810	338	1622	16962
$\chi^2$		342,829	266,434	475,992	342,749	265,120	616,786
$rcond_H$		$2,526 \times 10^{-2}$	$4,20 \times 10^{-4}$	$1,098 \times 10^{-31}$	$2,527 \times 10^{-2}$	$3,29 \times 10^{-4}$	$8,862 \times 10^{-32}$
$N_\sigma$		0	2	-	0	10	-
$\sigma_{maxP}$		6,948	48,70	-	6,948	49,33	-
$R^2_{GG''}$		0,952	0,996	0,994	0,952	0,997	0,995
$\bar{E}_{GG''}$		5,886	4,125	4,920	5,886	4,073	5,382

Na Figura 4.7 (a) tem-se, para efeito de comparação, os espectros discreto com  $M = 5$  e  $M = 6$  e os espectros contínuos *ACGH* e *2DiffA* com  $M_D = 2$ , sendo apresentado na Figura 4.7

(b) o  $G(t)$  determinado através destes espectros (calculado conforme Equação 3.10). Percebe-se na Figura 4.7 que para esta amostra o intervalo de  $\lambda_{j_s}$  equivalente ao do espectro discreto, parece determinar um espectro contínuo sem o formato usual da distribuição de valores da Seção 4.2, mas sim com um formato semelhante a distribuição de valores do espectro discreto. Na Figura 4.7 (b) tem-se que as curvas de  $G(t)$  apresentam um comportamento diferente para altos tempos (baixas frequências dos ensaios dinâmicos), o que indica diferentes previsões para o módulo. Na Figura 4.7 (c) tem-se a comparação entre os valores experimentais e preditos dos módulos  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  e nas Figuras 4.7 (e) e (f) tem-se o ajuste dos módulos  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$  da amostra *PE2L* usando os espectros discreto e contínuo, onde é possível perceber que o ajuste com  $M = 6$  e com os espectros contínuos ( $M_D = 2$ ) é melhor do que o ajuste com  $M = 5$ . Verifica-se também que para altas frequências tem-se um melhor ajuste de  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$ .



**Figura 4.7:** (a) Espectros de relaxação discreto e contínuo da amostra PE2L (b)  $G(t)$  da amostra PE2L e (c) Valores experimentais e preditos dos módulos  $G'$  e  $G''$  da amostra PE2L (d,e) Ajuste dos módulos  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$  da amostra PE2L

As diferenças observadas entre o comportamento do coeficiente  $R^2_{G'G''}$  e do erro médio  $\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$  em relação a adequação dos índices  $N_\sigma$  e  $\sigma_{maxP}$  para a escolha dos números  $M$  e  $M_D$  representativos dos espectros discreto e contínuo poderia ser melhor investigada se fossem disponíveis mais informações sobre os dados experimentais da literatura. A amostra PE2L é um polietileno estudado *van Ruymbeke et al. (2002)* e *van Ruymbeke, Keunings e Bailly (2002)*, em que os dados reportados referem-se a sobreposição tempo-temperatura usando  $190^\circ\text{C}$  como temperatura de referência, não sendo reportados os valores experimentais correspondentes aos



testes realizados em cada temperatura analisada (140°C a 220°C). Dessa maneira não é possível avaliar-se a influência da utilização da sobreposição e deslocamento das curvas para uma temperatura de referência, que possa estar influenciando no ajuste das curvas. É importante mencionar também que as amostras testadas na Seção 4.1 e 4.2 foram analisadas em uma única temperatura sem a utilização da sobreposição tempo-temperatura.

### 4.3.2 Amostra PE3L

As Tabelas 4.13 e 4.14 apresentam os resultados da otimização para obtenção do espectro discreto em função do número de modos de *Maxwell* utilizados ( $M$ ) para a amostra *PE3L*. Ao avaliar-se os critérios  $N_\sigma$  e  $\sigma_{maxP}$  utilizados nas Seções 4.1 e 4.2, pode-se considerar que o limite máximo confiável de valores para estes índices é verificado com  $M = 4$ , a partir do qual não tem-se uma alteração significativa na ordem de grandeza da função objetivo  $\chi^2$ . Entretanto, com  $M = 4$  não se tem o melhor ajuste dos módulos  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  (Tabela 4.13). Paralelamente a esta avaliação observa-se que a partir de  $M = 7$  (Tabela 4.14) o valor do  $R^2_{G'G''}$  atinge valores maiores que 0,990 e o erro médio  $\bar{\epsilon}_{G'G''}$  permanece praticamente constante, porém os valores de  $N_\sigma$  e  $\sigma_{maxP}$  indicam uma alta variabilidade dos parâmetros, ocorrendo outra vez discrepância entre os critérios de qualidade de ajuste ( $R^2_{G'G''}$  e  $\bar{\epsilon}_{G'G''}$ ) e de variabilidade de parâmetros ( $N_\sigma$  e  $\sigma_{maxP}$ ) em termos do número ideal de modos a ser utilizado. Nas Tabelas A.15 e A.16 (Página 165) do Apêndice A tem-se os resultados da estimação de parâmetros do espectro discreto para a amostra *PE3L* para  $M = 4$  e  $M = 7$ .

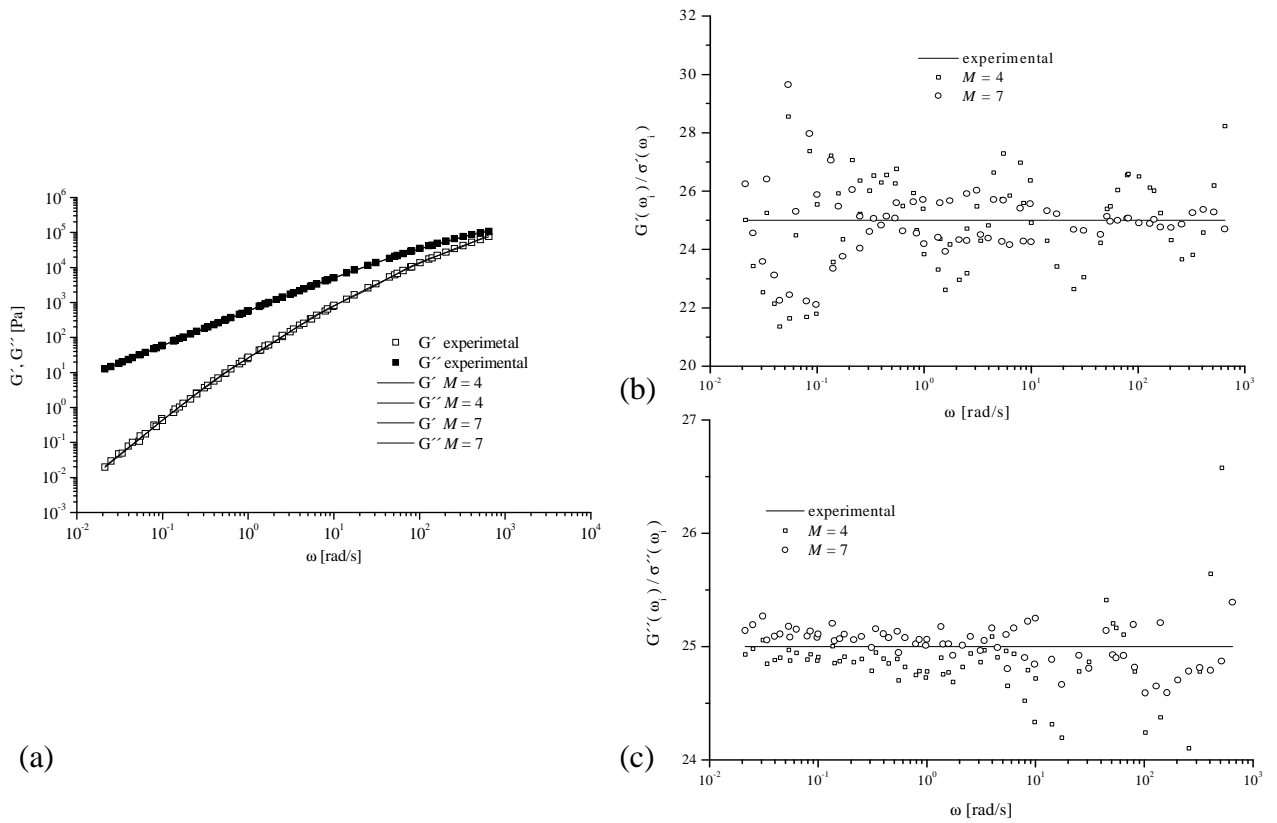
Na Figura 4.8 (a) tem-se a comparação entre os valores experimentais e preditos dos módulos  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$ , e em (b) e (c), a comparação entre os valores experimentais e preditos dos módulos  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$ , onde pode-se perceber que para esta amostra a baixas frequências o ajuste de  $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$  também é melhor, enquanto que para altas frequências tem-se um melhor ajuste de  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$ . Já para o espectro contínuo, para avaliar a capacidade de predição dos modelos são apresentados os resultados dos espectros *ACGH* e *2DiffA* para dois diferentes intervalos de  $\lambda_{j,s}$  impostos. O primeiro intervalo (Teste 1 - Tabela 4.15) é aproximadamente equivalente ao inverso da frequência experimental e o segundo intervalo é um pouco mais amplo (Teste 2 - Tabela 4.16).

Tabela 4.13: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  ( $M = 1$  a  $M = 5$ ) para a amostra *PE3L*

$M$	1	2	3	4	5
$\lambda_{j0}$	1000	1000	1000	1000	100
$g_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$N_{IT}$	10	27	29	36	45
$N_{AV}$	65	227	303	457	650
$\chi^2$	$2,410 \times 10^4$	4377,649	808,719	202,310	119,067
$rcond_H$	0,05796	0,00680	0,00155	$1,221 \times 10^{-4}$	$1,372 \times 10^{-5}$
$N_\sigma$	0	0	0	8	10
$\sigma_{maxP}$	1,064	3,320	8,143	49,423	473,283
$R^2_{G'G''}$	-15,807	-1,343	0,748	0,943	0,984
$\bar{E}_{G'G''}$	60,309	24,464	9,236	4,587	3,072

Tabela 4.14: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  ( $M = 6$  a  $M = 9$ ) para a amostra *PE3L*

$M$	6	7	8	9
$\lambda_{j0}$	1000	1000	1000	1000
$g_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001
$N_{IT}$	64	74	100	274
$N_{AV}$	1066	1378	2061	6094
$\chi^2$	100,342	100,342	96,341	95,032
$rcond_H$	$5,881 \times 10^{-6}$	$2,406 \times 10^{-6}$	$7,141 \times 10^{-8}$	$8,89 \times 10^{-12}$
$N_\sigma$	12	13	14	15
$\sigma_{maxP}$	549,853	1143,380	$3,115 \times 10^7$	560,996
$R^2_{G'G''}$	0,996	0,997	0,998	0,998
$\bar{E}_{G'G''}$	2,668	2,571	2,518	2,509



**Figura 4.8:** (a) Valores experimentais e preditos de  $G'$  e  $G''$  da amostra PE3L (b,c) Ajuste dos módulos  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$  da amostra PE3L usando o espectros discreto.

Tabela 4.15: Resultados da otimização em função do número de modos impostos por década  $M_D$  para a amostra PE3L usando os Espectros ACGH, e 2DiffA (Teste 1)

Espectro	ACGH			2DiffA		
	$l$	2	10	$l$	2	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-5}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	100	100	100	100	100	100
$M$	7	13	0	0	13	61
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	100	100
$N_{II\mu}$	28	4	2	28	4	2
$N_{AV\mu}$	72	16	39	72	16	39
$\mu$	$9,97 \times 10^{-15}$	$1,48 \times 10^{-10}$	$2,91 \times 10^{-9}$	$9,97 \times 10^{-15}$	$1,48 \times 10^{-10}$	$2,91 \times 10^{-9}$
$T_\mu$	27,857	44,087	124,178	27,857	44,087	124,178
$N_{IT}$	44	135	710	46	326	1104
$N_{AV}$	521	2384	46383	543	5734	72240
$\chi^2$	154,943	166,450	169,387	154,918	96,056	95,513
$rcond_H$	$7,84 \times 10^{-61}$	0,00	0,00	$7,84 \times 10^{-61}$	$4,51 \times 10^{-21}$	$2,84 \times 10^{-67}$
$N_\sigma$	-	-	-	-	-	-
$\sigma_{maxP}$	-	-	-	-	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,960	0,981	0,984	0,960	0,997	0,997
$\bar{E}_{G'G''}$	3,757	2,966	3,094	3,757	2,522	2,507

Tabela 4.16: Resultados da otimização em função de  $M_D$  para a amostra *PE3L* usando os espectros *ACGH*, e *2DiffA* (Teste 2)

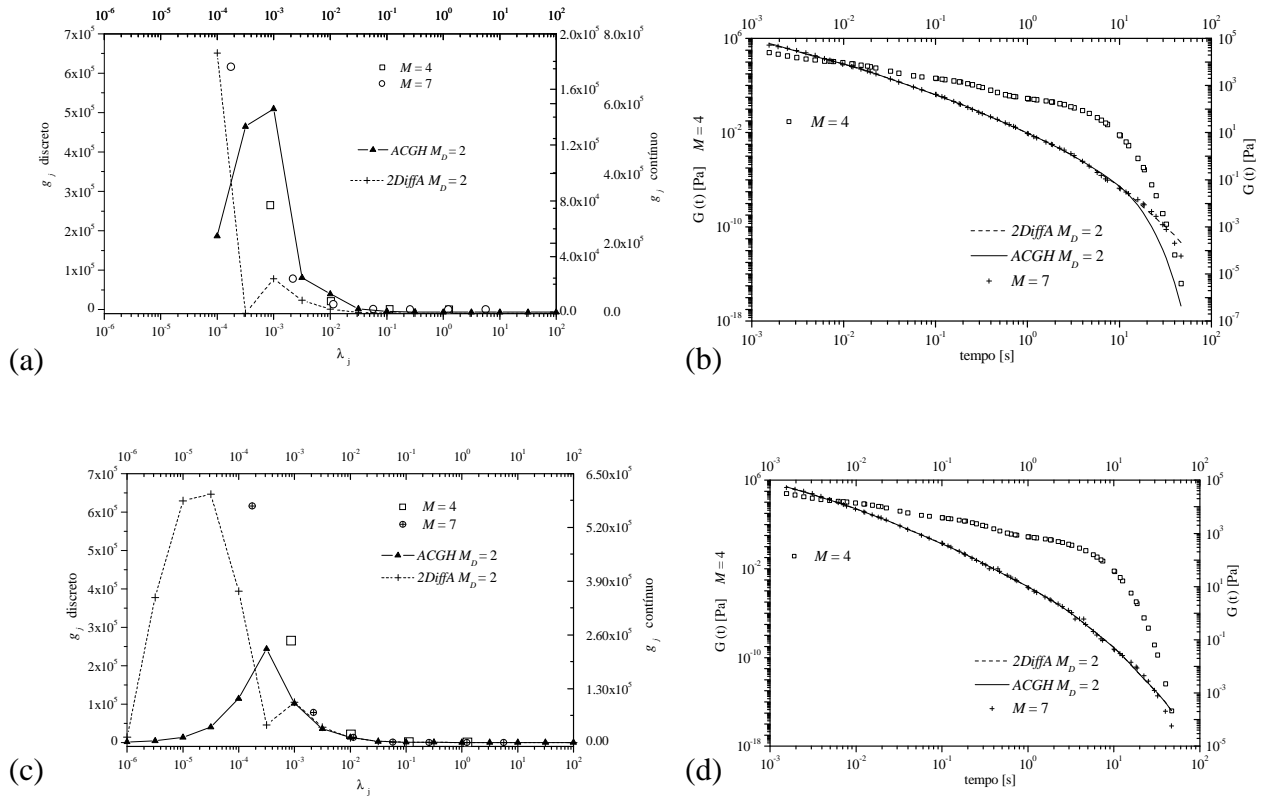
<i>Espectro</i>	<i>ACGH</i>			<i>2DiffA</i>			
	$M_D$	1	2	10	1	2	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$		$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$
$\lambda_{\text{máximo}}$		100	100	10	10	10	10
$M$		9	17	71	9	17	81
$g_{j0}$		1000	100000	1000	1000	1000	100
$N_{IT\mu}$		3	2	2	3	2	2
$N_{AV\mu}$		21	40	58	21	40	46
$\mu$		$7,15 \times 10^{-15}$	$1,42 \times 10^{-10}$	$3,09 \times 10^{-9}$	$7,15 \times 10^{-15}$	$1,42 \times 10^{-10}$	$3,05 \times 10^{-9}$
$T_\mu$		30,96	44,17	166,44	30,96	44,17	168,66
$N_{IT}$		89	69	891	65	261	984
$N_{AV}$		1218	1509	67065	887	5637	84081
$\chi^2$		154,53	149,96	119,31	154,92	96,02	95,84
$rcond_H$		$7,849 \times 10^{-61}$	$3,043 \times 10^{-27}$	$8,692 \times 10^{-268}$	$7,85 \times 10^{-61}$	$3,048 \times 10^{-27}$	$8,69 \times 10^{-268}$
$N_\sigma$		-	-	-	-	-	-
$\sigma_{maxP}$		-	-	-	-	-	-
$R^2_{G'G''}$		0,962	0,984	0,994	0,960	0,997	0,997
$\bar{E}_{G'G''}$		3,742	2,862	2,826	3,757	2,522	2,507

Para os dois intervalos tem-se valores inferiores a  $10^{-15}$  para o  $rcond_H$ , sendo desta forma considerado o coeficiente  $R^2_{G'G''}$  como critério de escolha do melhor espectro, o espectro *2DiffA* é o que apresenta maior valor para o coeficiente  $R^2_{G'G''}$  para ambos os Testes 1 e 2.

Na Figura 4.9 tem-se a comparação espectros de relaxação discreto e contínuo (com  $M_D = 2$ ) da amostra *PE3L* e também as curvas dos módulos de relaxação  $G(t)$  para os dois intervalos de tempos de relaxação testados em cada espectro. Observa-se que as predições obtidas a partir do espectro discreto com  $M = 7$  e dos espectros contínuos com  $M_D = 2$  estão mais de acordo com o formato usual de curvas de  $G(t)$ . Percebe-se ainda que ao considerarem-se os dois intervalos (Teste 1 e Teste 2) para o espectro contínuo, tem-se uma alteração significativa no formato e distribuição de valores de  $G(t)$ , sendo estas diferenças mais percebidas a altos tempos (baixas frequências dos ensaios dinâmicos). Ao comparar-se os resultados dos espectros, verifica-se que a distribuição de valores do módulo  $G(t)$  estimado pelos espectros *ACGH* e *2DiffA* com o maior intervalo de  $\lambda_{j,s}$  imposto (Teste 2) está mais próxima a verificada com o espectro discreto ( $M = 7$ ).

Ainda com relação a avaliação dos espectros *Mallows* e *2DiffA* para a amostra *PE3L*, testaram-se também outros intervalos de  $\lambda_{j,s}$  impostos, no entanto, o sistema também apresentou-se mal condicionado para os casos onde o coeficiente  $R^2_{G'G''}$  apresentou valores superiores a 0,990. Nas Tabelas A.17-18 (Página 166) são apresentados os resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PE3L* usando os espectros *ACGH* e *2DiffA* com  $M_D = 2$ , enquanto na Tabela A.19 (Página 167) é apresentado o resultado da estimação de parâmetros para a amostra *PE3L* usando o espectro *ACGH* com  $M_D = 10$ , devido a ser avaliado

este espectro no trabalho de *Léonardi* (1999) para a resolução do problema inverso de determinação da DMM.



**Figura 4.9:** (a,c) Espectros de relaxação discreto e contínuo e (b,d)  $G(t)$  da amostra *PE3L* para os *Testes 1 e 2*

Com relação a estes resultados os seguintes aspectos devem, então, ser destacados:

i) Assim como no caso da amostra *PE2L* para os casos onde foi aplicada a análise estatística baseada na matriz de covariância, não foi possível obter a partir os dados experimentais disponíveis parâmetros que simultaneamente tivessem variabilidade aceitável e um  $R^2_{G'G''}$  desejado. Neste sentido, também neste caso tinha-se disponibilidade somente dos dados correspondentes à sobreposição tempo-temperatura, sem os dados experimentais obtidos a cada temperatura, o que impossibilita uma análise mais detalhada e conclusiva sobre estes efeitos.

ii) Em conjunto com a discussão apresentada na Seção 4.3.1, estes resultados indicam que a adoção de um valor mínimo de  $R^2_{G'G''}$  aparece como um critério fundamental para a escolha do número de modos de *Maxwell* a utilizar, sendo que para valores muito baixos destes parâmetros a predição das curvas de  $G(t)$  é deficiente.

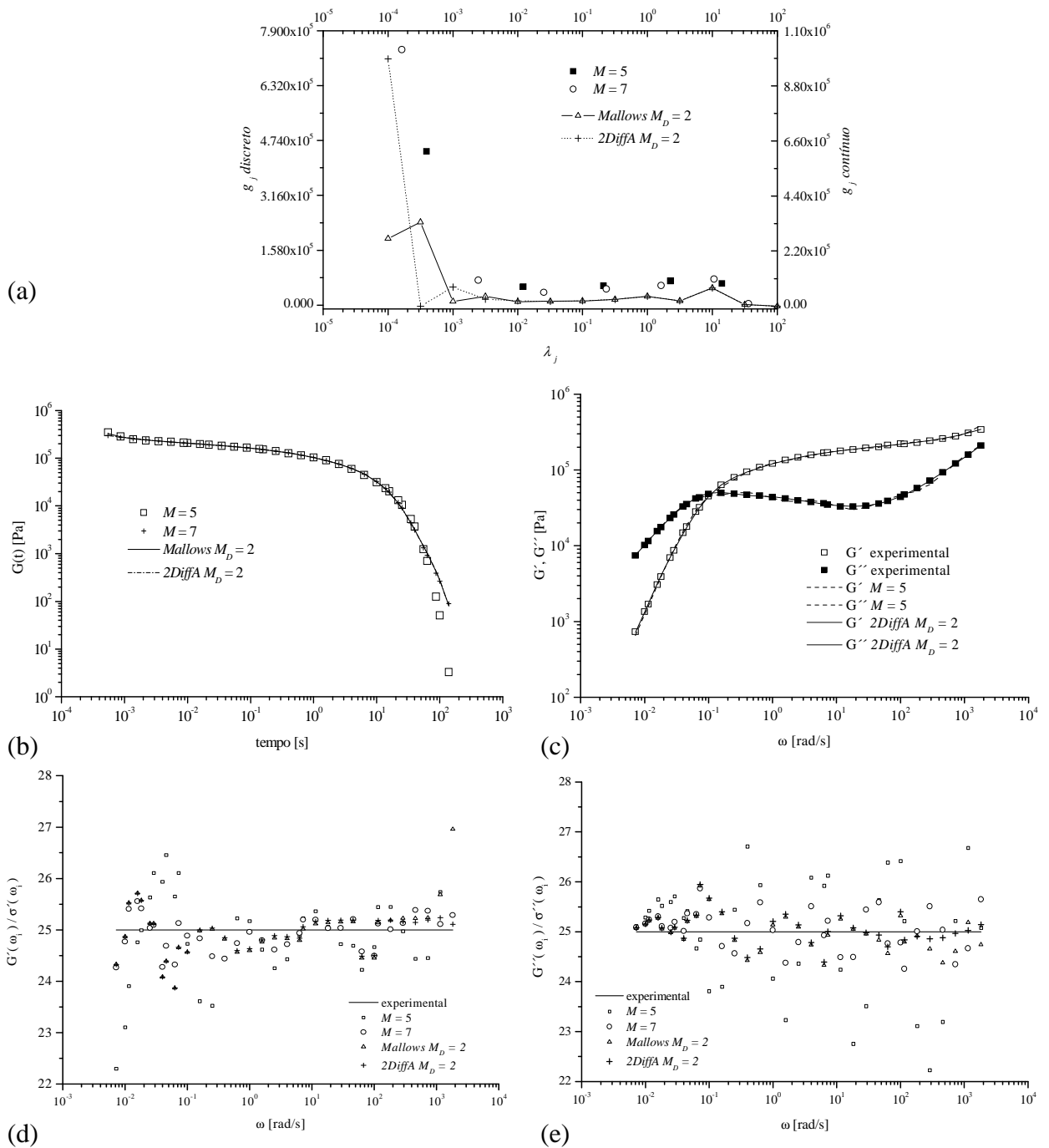
iii) Os novos resultados obtidos para o espectro contínuo mostram que a escolha do intervalo de  $\lambda_{j,s}$  tem bastante influência no formato e distribuições de valores do espectro estimado e previsões de  $G(t)$ . Devido ao comportamento do condicionamento do sistema, pode-se inferir que é necessário uma melhor escolha da localização dos pontos para o espectro contínuo, sendo que neste sentido o espectro discreto aparece como melhor opção para a representação dos dados experimentais

### 4.3.3 Amostras PS1L e PS2LB

Os resultados encontrados para as amostras *PS1L* e *PS2LB* foram qualitativamente semelhantes aos reportados para as amostras *PE2L* (Seção 4.3.1) e *PE3L* (Seção 4.3.2) no tocante ao comportamento dos índices de ajuste e de variabilidade dos parâmetros na seleção do número de modos a ser utilizados na representação dos espectros discreto e contínuo. Também para estas amostras os dados experimentais (*van Ruymbeke et al.*, 2002 ; *van Ruymbeke, Keunings e Bailly*, 2002) referem-se a sobreposições tempo-temperatura ( $T_0 = 170^\circ\text{C}$ ), impedindo uma análise mais detalhada deste procedimento. Optou-se também em apresentar neste capítulo os principais dados relativos aos espectros de relaxação para estas amostras devido a serem também empregadas nos Capítulos 5 e 6 na resolução do problema de determinação de distribuição de massa molar.

Para a amostra *PS1L*, na representação pelo espectro discreto a escolha baseada no desvio padrão dos parâmetros estimados seria  $M = 5$ , enquanto  $M = 7$  seria a opção baseada na qualidade de ajuste (Tabelas A.20 e A.21 - Página 168). Nas Tabelas A.22 e A.23 (Páginas 168-169) do Apêndice A tem-se o resultado da estimação de parâmetros do espectro discreto usando  $M = 5$  e  $M = 7$ .

Para representação pelo espectro contínuo (Tabela A.24 do Apêndice A - Página 169), ao considerar-se os espectros *Mallows* e *2DiffA* com  $M_D = 2$  atinge-se os maiores valores de  $R^2_{G'G''}$  para cada espectro ( $R^2_{G'G''} = 0,983$  para o espectro *Mallows* e  $R^2_{G'G''} = 0,994$  para o espectro *2DiffA*), não sendo possível fazer a análise estatística ( $\sigma_{maxP}$ ) devido ao mal condicionamento do sistema. Além dos espectros apresentados (*Mallows* e *2DiffA*), foram realizados testes com os espectros *ACGH*, *2DiffB* e *Edge* não sendo observado valores de  $rcond_H$  superiores a  $10^{-15}$  para nenhum caso com  $R^2_{G'G''}$  superior a 0,990. Os valores dos parâmetros correspondentes a estas escolhas estão apresentados na Tabela A.25 - Página 170) do Apêndice A, enquanto os espectros de relaxação obtidos, as previsões de  $G(t)$  e dos módulos dinâmicos são apresentadas na Figura 4.10. Para a amostra *PS1L* pode-se avaliar claramente nas Figuras 4.10 (d) e (e) que o ajuste com  $M = 5$  é pior do que o com os outros espectros, ficando evidente para este caso uma maior dispersão dos dados de  $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$ .



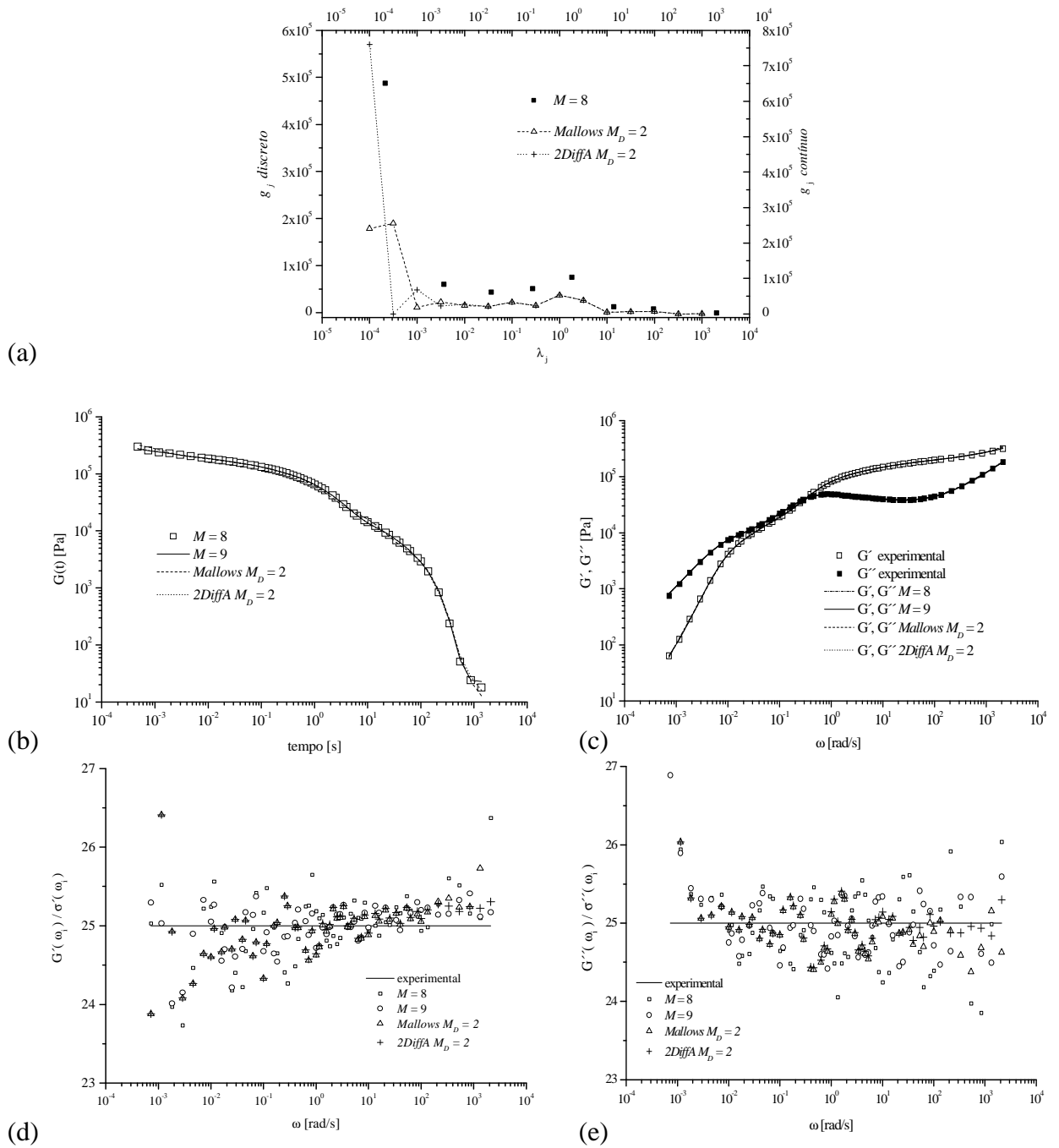
**Figura 4.10:** (a) Espectros de relaxação discreto e contínuo da amostra *PSIL* (b)  $G(t)$  da amostra *PSIL* (c) Valores experimentais e preditos de  $G'$  e  $G''$  da amostra *PSIL* (d, e) Ajuste dos módulos  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$  da amostra *PSIL* usando os espectros discreto e contínuo.

Para a amostra *PS2LB*, na representação pelo espectro discreto a escolha baseada no desvio padrão dos parâmetros estimados seria  $M = 8$ , enquanto  $M = 9$  seria a opção baseada na qualidade de ajuste. Nas Tabelas A.26-27 (Página 170) do Apêndice A tem-se os resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos  $M$  e nas Tabelas A.28-29 (Página 171) tem-se o resultado da estimação de parâmetros do espectro discreto usando  $M = 8$

e  $M = 9$ . Para a representação pelo espectro contínuo, novamente foi verificado que ao considerar-se os espectros *Mallows* e *2DiffA* com  $M_D = 2$  atinge-se os maiores valores de  $R^2_{G'G''}$  para cada espectro (Tabela A.30 - Página 171), porém os valores de  $rcond_H$  são inferiores a  $10^{-15}$ . Na Tabela A.31 (Página 172) tem-se o resultado da estimação de parâmetros para a amostra *PS2LB* usando os espectros *Mallows* e *2DiffA* com  $M_D = 2$ .

Para esta amostra, ao considerar  $M = 9$  teve-se a estimação de um tempo de relaxação extremamente elevado e que parece fisicamente incorreto, sendo assim, pode-se considerar que o espectro que melhor representa o polímero é o espectro contínuo (em termos de ajuste), porém é importante ressaltar que o espectro discreto que pode ser considerado apresenta  $M = 8$ , enquanto que ao considerar-se o espectro contínuo com  $M_D = 2$  tem-se 15 modos de *Maxwell* ( $M = 15$ ). Na Figura 4.11 tem-se os espectros de relaxação obtidos, as predições de  $G(t)$  e dos módulos dinâmicos.





**Figura 4.11:** (a) Espectros de relaxação discreto e contínuo da amostra *PS2LB* (b)  $G(t)$  da amostra *PS2LB* (c) Valores experimentais e preditos de  $G'$  e  $G''$  da amostra *PS2LB* (d, e) Ajuste dos módulos  $G'(\omega_1)/\sigma'(\omega_1)$  e  $G''(\omega_1)/\sigma''(\omega_1)$  da amostra *PS2LB* usando os espectros discreto e contínuo.

## 4.4 Comparação da aplicação dos espectros para polímeros polidispersos comerciais

Para uma avaliação mais completa do desempenho das metodologias implementadas, testou-se a sua utilização para um conjunto adicional de 5 amostras comerciais: *PE1C*, *PE2C*, *PE3C*, *PE4CB* e *PE5CB*. Os polietilenos *PE1C* e *PE2C* foram escolhidos por apresentarem polidispersões parecidas com as das amostras *PE2L* (Seção 4.3.1) e *PE3L* (Seção 4.3.2), conforme pode ser verificado na Tabela 3.1, sendo que para elas foram realizadas testes a diferentes temperaturas e a análise do espectro foi feita tanto com os dados provenientes da sobreposição como com os dados das temperaturas individuais, a fim de poder analisar a possibilidade de influência do procedimento de sobreposição na obtenção do espectro de relaxação. As amostras *PE3C*, *PE4CB* e *PE5CB*, por sua vez, foram escolhidas para testar o desempenho das metodologias implementadas de sistemas com polidispersão mais elevadas e para diferentes tipos de distribuição. A amostra *PE3C* possui distribuição monomodal com polidispersão 15,78. A amostra *PE4CB* é uma blenda pós-reator obtida a partir de uma mistura 50/50 em massa das amostras. Por fim a amostra *PE5CB* é uma blenda de reator com polidispersão 31,47. Nesta Seção serão apresentados os resultados dos espectros discreto e contínuos *Mallows* e *2DiffA*.

### 4.4.1 Amostra *PE1C*

Para esta amostra foram obtidos dados dos módulos dinâmicos de  $G'$  e  $G''$  nas temperaturas de 140°C, 160°C, 190°C e 210°C. Para a análise do espectro de relaxação para amostra *PE1C* utilizou-se primeiramente os dados da sobreposição tempo-temperatura usando 190°C como temperatura de referência, que foi a temperatura de referência usada por *van Ruymbeke et al.* (2002) e *van Ruymbeke, Keunings e Bailly* (2002) na sobreposição dos dados da amostra *PE2L* (Seção 4.3.1). Para facilitar a discussão, na Tabela 4.16 são apresentados os resultados para a amostra *PE1C* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  somente em função dos índices  $rcond_H$ ,  $\sigma_{maxP}$  e  $R^2_{G''}$ . Fez-se esta opção por estes índices terem se mostrado como melhores critérios de parada na escolha dos espectros discreto e contínuo em função do número de modos de *Maxwell M* e  $M_D$  nas Seções 4.1, 4.2 e 4.3. Assim mesmo, caso haja interesse do leitor, as informações completas dos resultados da otimização dos espectros discreto e contínuos (*Mallows* e *2DiffA*) para a amostra *PE1C* a partir dos dados da sobreposição a 190 °C são apresentadas nas Tabelas A.32 a B.36 (Páginas 172 -174) do Apêndice A.

Tabela 4.17: Resultados da otimização dos espectros discreto, *Mallows* e *2DiffA* em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  e  $M_D$  para a amostra *PEIC* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ )

Tipo de Espectro		Índices							
Discreto	$M$	1	2	3	4	5	6	7	8
	$rcond_H$	0,121	0,029	0,0065	0,001	2,34	$4,76 \times 10^{-5}$	$2,87 \times 10^{-6}$	$3,96 \times 10^{-12}$
	$\sigma_{maxP}$	0,573	1,159	2,901	6,633	14,369	40,023	8662,355	408,408
	$R^2_{GG''}$	-21,892	-3,938	0,136	0,783	0,905	0,916	0,915	0,914
Contínuos		<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>				
	$M_D$	1	2	10		1	2	10	
	$rcond_H$	$3,80 \times 10^{-75}$	$2,24 \times 10^{-109}$	$1,36 \times 10^{-67}$		$6,77 \times 10^{-22}$	$2,22 \times 10^{-109}$	$2,95 \times 10^{-67}$	
	$\sigma_{maxP}$	-	-	-		-	-	-	
	$R^2_{GG''}$	0,818	0,908	0,909		0,818	0,904	0,905	

Os dados da Tabela 4.17 mostram que para a amostra *PEIC* o espectro discreto com seis modos de *Maxwell* ( $M = 6$ ) permite atingir simultaneamente o melhor valor de  $R^2_{GG''}$  para esta amostra (0,916) e uma variabilidade aceitável nos parâmetros do espectro ( $\sigma_{maxP} = 40,023$ ). Para os espectros *Mallows* e *2DiffA* são apresentados os resultados referentes ao intervalo de  $\lambda_{j,s}$  de  $1 \times 10^{-4}$  a 10 que é aproximadamente equivalente ao inverso da frequência experimental e ao intervalo estimado pelo espectro discreto com  $M = 6$  (Tabela A.34 - Página 173). Ambos os espectros apresentaram valores de  $rcond_H$  inferiores a  $10^{-15}$  e ao considerar-se os espectros *Mallows* e *2DiffA* com  $M_D = 2$  atinge-se aproximadamente os maiores valores de  $R^2_{GG''}$  para cada espectro.

Também foram determinados os espectros de relaxação discreto e contínuo para a amostra *PEIC* utilizando-se os dados da sobreposição tempo-temperatura na temperatura de referência de  $140^\circ\text{C}$ , condição usada por *Léonardi, Allal e Marin* (2002) na sobreposição dos dados da amostra *PE3L* (Seção 4.3.2). A análise de  $rcond_H$ ,  $\sigma_{maxP}$  e  $R^2_{GG''}$  em função do número de modos de *Maxwell* utilizados é apresentada na Tabela 4.18, enquanto os dados completos da otimização dos espectros discreto e contínuos (*Mallows* e *2DiffA*) para a amostra *PEIC* a partir dos dados da sobreposição a  $140^\circ\text{C}$  são apresentadas nas Tabelas A.37 a A.40 (Páginas 174 - 175) do Apêndice A.

Tabela 4.18: Resultados da otimização dos espectros discreto, *Mallows* e *2DiffA* em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  e  $M_D$  para a amostra *PEIC* a  $T_0 = 140^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ )

Tipo de Espectro		Índices							
	$M$	1	2	3	4	5	6	7	8
Discreto	$rcond_H$	0,124	0,0289	0,0065	$1,42 \times 10^{-3}$	$2,87 \times 10^{-4}$	$3,17 \times 10^{-5}$	$5,97 \times 10^{-13}$	$3,47 \times 10^{-17}$
	$\sigma_{maxP}$	0,565	1,164	2,894	6,486	16,936	108,522	57,748	194,859
	$R^2_{GG'}$	-22,177	-3,832	0,136	0,758	0,884	0,893	0,898	0,893
		<i>Mallows</i>				<i>2DiffA</i>			
	$M_D$	1	2	10			1	2	10
Contínuos	$rcond_H$	$6,99 \times 10^{-23}$	$1,14 \times 10^{-22}$	$1,41 \times 10^{-30}$			$2,18 \times 10^{-23}$	$2,80 \times 10^{-20}$	$9,31 \times 10^{-30}$
	$\sigma_{maxP}$	-	-	-			-	-	-
	$R^2_{GG'}$	0,787	0,893	0,896			0,787	0,894	0,896

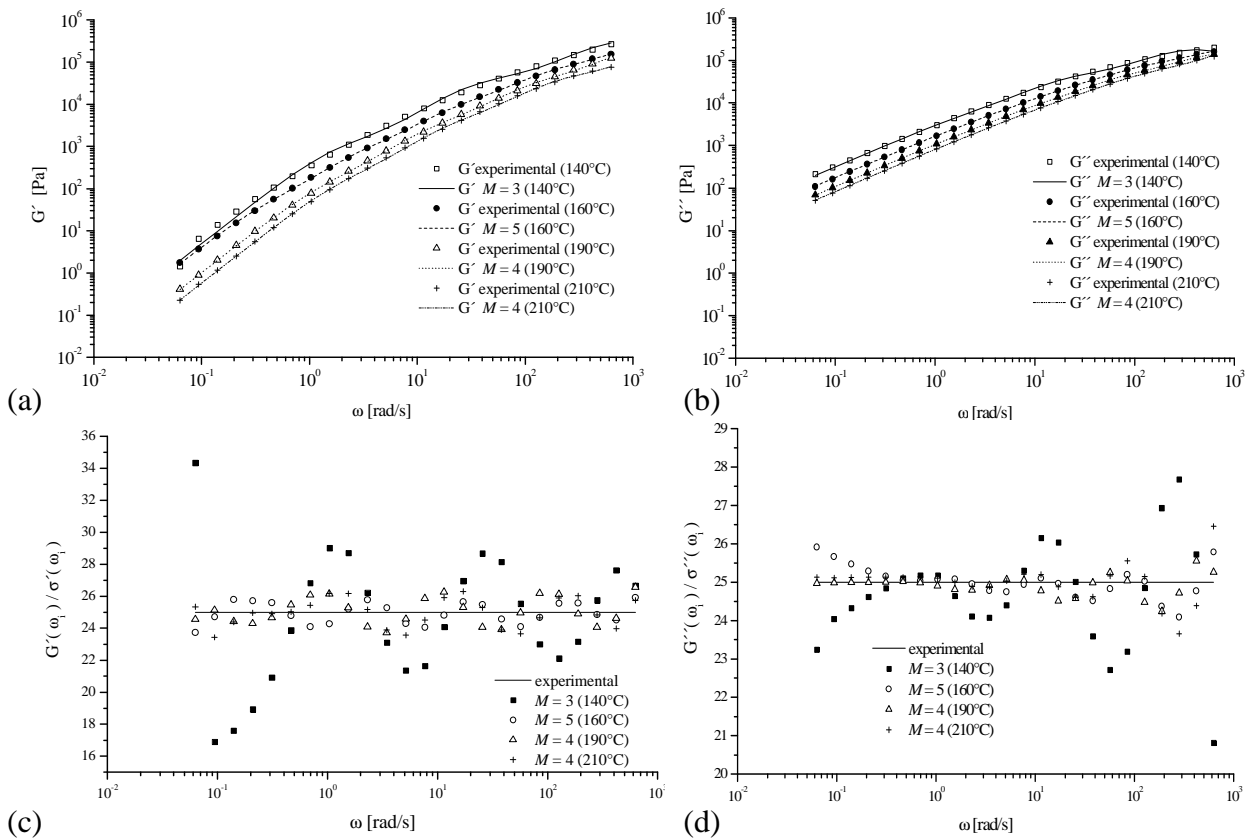
Pela Tabela 4.1 observa-se que ao avaliar-se o espectro discreto,  $M = 5$  é valor máximo de  $M$  no qual ainda se tem variabilidade aceitável dos parâmetros ( $\sigma_{maxP} = 16,936$ ), porém qualidade de ajuste é muito baixa ( $R^2_{GG'} = 0,884$ ). Também pode-se observar que mesmo aumentando  $M$  os valores de  $R^2_{GG'}$  obtidos são baixos ( $R^2_{GG'} < 0,900$ ). Estes resultados estão qualitativamente de acordo com as observações feitas nas Seções 4.3.1 e 4.3.2, onde verificou-se que a qualidade de ajuste obtida para a amostra *PE3L*, analisada a partir de dados de sobreposição a  $140^\circ\text{C}$ , foi inferior à obtida para a amostra *PE2L*, analisada a partir de dados de sobreposição a  $190^\circ\text{C}$  (considerando a análise simultânea do coeficiente  $R^2_{GG'}$  com o índice  $\sigma_{maxP}$ ). Na análise dos espectros contínuos da amostra *PEIC* observa-se um efeito semelhante com os valores de  $R^2_{GG'}$  reportados para os espectros *Mallows* e *2DiffA* sendo menores que aqueles da Tabela 4.17. Assim, pode-se inferir que a temperatura de referência utilizada no procedimento de sobreposição pode ter influência na determinação do espectro de relaxação de uma amostra. Desta forma, para avaliar-se a influência da temperatura na determinação dos espectros, a análise para a amostra *PEIC* foi refeita para cada temperatura de teste ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ ) separadamente, sendo que na Tabela 4.19 tem-se os resultados das otimizações do para a amostra *PEIC* em função do número de modos de *Maxwell* ( $M$  e  $M_D$ ) para estas temperaturas. Como para os demais casos, os resultados completos destas otimizações para a amostra *PEIC* a  $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$  são apresentados no Apêndice A (Tabelas A.41 a A.56 - Páginas 176-182).

Tabela 4.19: Resultados da otimização dos espectros discreto, *Mallows* e *2DiffA* em função do número de modos de *Maxwell M* e *M<sub>D</sub>* para a amostra *PEIC* a T = 140°C, 160°C, 190°C e 210°C

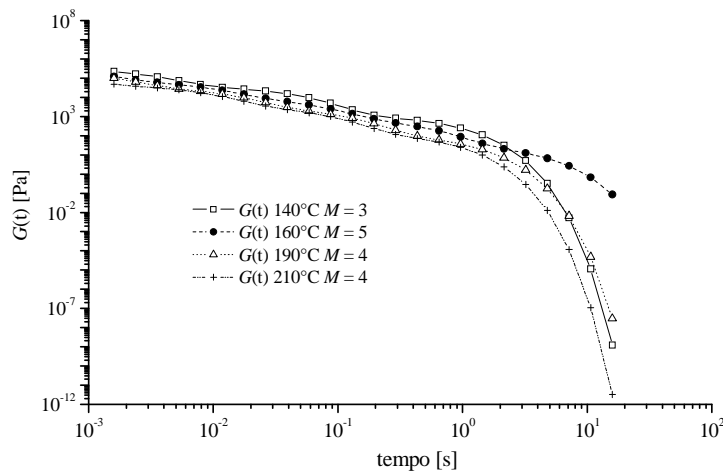
Tipo de Espectro		Índices							
Discreto	<i>M</i>	1	2	3	4	5	6	7	
	140°C	$rcond_H$	0,1529	0,03827	$6,09 \times 10^{-3}$	$2,27 \times 10^{-4}$	$6,77 \times 10^{-5}$	$2,90 \times 10^{-17}$	$9,15 \times 10^{-17}$
		$\sigma_{maxP}$	1,06	1,89	6,06	62,63	136,79	-	-
		$R^2_{GG''}$	-5,897	-0,119	0,876	0,991	0,996	0,996	0,996
	160°C	$rcond_H$	0,135	0,0364	0,0082	0,00175	$5,32 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-4}$	$2,72 \times 10^{-5}$
		$\sigma_{maxP}$	1,09	2,15	5,28	12,37	24,14	45,41	163,88
		$R^2_{GG''}$	-4,366	-0,663	0,748	0,963	0,992	0,998	0,999
	190°C	$rcond_H$	0,1046	0,0176	0,00296	$3,72 \times 10^{-4}$	$8,52 \times 10^{-6}$	$2,81 \times 10^{-5}$	$2,54 \times 10^{-6}$
		$\sigma_{maxP}$	1,18	3,12	8,90	31,29	12267,31	149,56	9110,64
		$R^2_{GG''}$	-4,532	-0,106	0,891	0,990	0,999	1,000	1,000
	210°C	$rcond_H$	0,09383	0,01791	0,00166	$2,85 \times 10^{-4}$	$5,77 \times 10^{-5}$	$1,53 \times 10^{-5}$	$7,57 \times 10^{-14}$
		$\sigma_{maxP}$	1,24	2,85	13,44	31,00	83,53	240,84	240,87
		$R^2_{GG''}$	-4,921	-0,760	0,865	0,982	0,998	0,999	0,999
	Contínuos	<i>M<sub>D</sub></i>	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>			
			<i>I</i>	<i>2</i>	<i>10</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>10</i>	
140°C		$rcond_H$	$9,65 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-3}$	$8,20 \times 10^{-27}$	$9,52 \times 10^{-2}$	$1,59 \times 10^{-3}$	$5,79 \times 10^{-36}$	
		$\sigma_{maxP}$	$4,912 \times 10^1$	$3,273 \times 10^2$	-	$4,910 \times 10^1$	$3,272 \times 10^2$	-	
		$R^2_{GG''}$	0,943	0,994	0,996	0,943	0,989	0,995	
160°C		$rcond_H$	$1,05 \times 10^{-4}$	$6,45 \times 10^{-24}$	$2,85 \times 10^{-32}$	$5,36 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-21}$	$3,05 \times 10^{-39}$	
		$\sigma_{maxP}$	5,17	-	-	5,045	-	-	
		$R^2_{GG''}$	0,977	0,997	0,995	0,976	0,991	0,992	
190°C		$rcond_H$	$8,14 \times 10^{-2}$	$6,14 \times 10^{-4}$	$5,24 \times 10^{-30}$	$7,59 \times 10^{-4}$	$5,74 \times 10^{-7}$	$1,32 \times 10^{-26}$	
		$\sigma_{maxP}$	$9,27 \times 10^1$	$6,21 \times 10^2$	-	92,065	$3,61 \times 10^4$	-	
		$R^2_{GG''}$	0,987	0,994	0,986	0,969	0,993	0,989	
210°C		$rcond_H$	$4,43 \times 10^{-3}$	$4,57 \times 10^{-7}$	$2,04 \times 10^{-32}$	$1,77 \times 10^{-3}$	$6,96 \times 10^{-7}$	$2,72 \times 10^{-31}$	
		$\sigma_{maxP}$	361,52	$7,754 \times 10^{16}$	-	365,94	$2,99 \times 10^6$	-	
		$R^2_{GG''}$	0,965	0,984	0,975	0,962	0,869	0,869	

A análise dos dados da Tabela 4.19 correspondentes ao espectro discreto mostra que nas temperaturas intermediárias (160°C e 190°C) consegue-se valores de *M* (*M* = 5 e *M* = 4, respectivamente) para os quais se obtém simultaneamente bom ajuste ( $R^2_{GG''} \geq 0,990$ ) e variabilidade considerada aceitável dos parâmetros ( $\sigma_{maxP} \leq 50\%$ ). Já nas temperaturas extremas (140°C e 210°C) isto não acontece, sendo atingido um bom ajuste somente para valores de *M* nos quais já se tem uma variabilidade muito elevada dos parâmetros.

Para uma avaliação do comportamento da amostra frente à variação da temperatura, tem-se na Figura 4.12 a comparação entre os valores experimentais e preditos pelo espectro discreto dos módulos  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  a 140°C, 160°C, 190°C e 210°C e na Figura 4.13 tem-se o  $G(t)$  da amostra *PEIC* predito para estas diferentes temperaturas. Observa-se na Figura 4.13 que para altos tempos (baixas frequências experimentais) ocorrem alterações significativas nas predições do  $G(t)$  e é possível verificar que para as predições os espectros com *M* = 3 e *M* = 4, tem-se uma queda acentuada na função  $G(t)$ . Este comportamento pode estar relacionado com o fato de serem disponíveis poucos dados experimentais nesta faixa de tempo (equivalente a  $10^{-2}$  a  $10^{-1}$  rad/s na Figura 4.12), o que pode comprometer a qualidade de informações disponíveis a respeito do comportamento viscoelástico da amostra *PEIC* nesta faixa de trabalho.



**Figura 4.12:** (a,b) Valores experimentais e preditos pelo espectros discreto de  $G'$  e  $G''$  da amostra PEIC a 140°C, 160°C, 190°C e 210°C (c, d) Valores experimentais e preditos pelo espectros discreto de  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$  da amostra PEIC a 140°C, 160°C, 190°C e 210°C



**Figura 4.13:** Módulo de Relaxação  $G(t)$  da amostra PEIC a 140°C, 160°C, 190°C e 210°C.

Para o espectro contínuo são apresentados na Tabela 4.19 os resultados referentes aos parâmetros estimados entre  $1 \times 10^{-3}$  s e 1 s para os espectros a  $140^\circ\text{C}$  e a  $190^\circ\text{C}$  e entre  $1 \times 10^{-4}$  s e 1 s (uma década a menos do que os espectros oriundos da sobreposição a  $140^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$  – Tabelas 4.17 e 4.18) para as temperaturas de  $160^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ . Na Tabela 4.19 não se observa diferença significativa entre os resultados nas diferentes temperaturas no que diz respeito à variabilidade dos parâmetros, encontrando-se esta acima dos níveis aceitáveis (para os casos onde pode ser realizada análise estatística através do índice  $\sigma_{maxP}$ ) para os valores de  $M_D$  nos quais se obteve bom ajuste. Para a temperatura de  $210^\circ\text{C}$ , não obteve-se valores superiores a 0,990 para o coeficiente  $R^2_{G'G''}$  com  $M_D = 2$ . No entanto, foram realizados testes adicionais em que considerou-se uma década a mais no intervalo de  $\lambda_j$  imposto e desta forma atingiu-se valores superiores a 0,999 para o coeficiente  $R^2_{G'G''}$ , porém os valores de  $rcond_H$  obtidos foram inferiores a  $10^{-15}$ . Para todas as temperaturas, foram testados outros intervalos e também os demais espectros (*ACGH*, *2DiffB* e *Edge*) e todos os resultados foram semelhantes no sentido de que mesmo para os casos em que tinha-se  $rcond_H$  superior a  $10^{-15}$ , os parâmetros estimados apresentavam alta variabilidade. Estes resultados e os apresentados na Seção 3 indicam que a escala imposta de tempos de relaxação pode gerar insensibilidade para alguns valores de  $g_j$  da função objetivo, o que pode também indicar que o intervalo de  $\lambda_{j_s}$  a ser imposto poderia ser determinado de uma maneira mais apropriada. No caso dos espectros *Mallows* e *2DiffA* da Tabela 4.19, apesar da escala de  $\lambda_{j_s}$  estar de acordo com o intervalo estimado pelo espectro discreto, os valores observados para  $rcond_H$  podem indicar, como na Seção 4.3.2, que é necessária uma melhor escolha da localização dos pontos para o espectro contínuo. Ainda com relação ao espectro contínuo, deve ser ressaltado que a qualidade de ajuste alcançado nas temperaturas individuais foi sempre melhor do que o que se conseguiu a partir de dados de sobreposição (Tabelas 4.17 e 4.18), o que indica que o procedimento de sobreposição pode gerar perda de precisão nos dados, afetando negativamente a qualidade de ajuste.

Os resultados discutidos nos parágrafos anteriores evidenciam que a natureza intrínseca dos dados a cada temperatura tem efeito na qualidade obtida na representação dos dados reológicos por meio dos espectros de relaxação. Assim, a fim de avaliar se as dificuldades reportadas nesta seção e na anterior com relação à obtenção dos espectros de relaxação a partir de dados de sobreposição têm sua origem na qualidade dos dados das temperaturas individuais e/ou na sobreposição propriamente dita, resolveu-se realizar dois testes adicionais para a amostra *PEIC*. Estes testes consistiram na avaliação do espectro de relaxação a partir de dados da sobreposição tempo-temperatura usando a temperatura de referência  $T_0 = 190^\circ\text{C}$ . A diferença entre os testes esteve no conjunto de dados utilizados. No primeiro testes utilizaram-se dados das temperaturas de  $160^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$ , que são as duas temperaturas onde se conseguiu simultaneamente boa qualidade de ajuste e baixa variabilidade dos parâmetros; no segundo, utilizaram-se dados das temperaturas de  $140^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$ , sendo que a temperatura de  $140^\circ\text{C}$  corresponde a uma das condições nas quais não se obteve variabilidade adequada dos parâmetros na análise dos dados isotérmicos. A escolha da temperatura de referência de  $190^\circ\text{C}$  deu-se em função de serem conhecidos parâmetros dos modelos moleculares de relaxação para o polietileno a  $190^\circ\text{C}$  que serão empregados nos Capítulos 5 e 6. Os resultados deste procedimento são apresentados nas Tabelas 4.20 e 4.21, enquanto nas Tabelas A.57 a A.64

(Páginas 182-185) do Apêndice A tem-se os resultados completos da otimização do espectro discreto e dos espectros *Mallows* e *2DiffA* para estas condições.

Tabela 4.20: Resultados da otimização dos espectros discreto, *Mallows* e *2DiffA* em função do número de modos de Maxwell  $M$  e  $M_D$  para a amostra *PEIC* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $160^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$ )

Tipo de Espectro		Índices							
	$M$	1	2	3	4	5	6	7	8
Discreto	$rcond_H$	0,121	0,0275	$6,35 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-3}$	$4,97 \times 10^{-4}$	$2,59 \times 10^{-4}$	$3,42 \times 10^{-16}$	$6,19 \times 10^{-16}$
	$\sigma_{maxP}$	0,79	1,72	4,16	9,45	16,84	23,99	-	-
	$R^2_{GG''}$	-9,639	-1,843	0,508	0,920	0,964	0,969	0,969	0,969
		<i>Mallows</i>				<i>2DiffA</i>			
	$M_D$	1	2	10			1	2	10
Contínuos	$rcond_H$	$3,36 \times 10^{-3}$	$6,49 \times 10^{-6}$	$1,20 \times 10^{-27}$			$3,35 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-24}$	$1,47 \times 10^{-53}$
	$\sigma_{maxP}$	$4,97 \times 10^1$	$3,21 \times 10^2$	-			$4,97 \times 10^1$	-	-
	$R^2_{GG''}$	0,912	0,966	0,959			0,912	0,964	0,965

Tabela 4.21: Resultados da otimização dos espectros discreto, *Mallows* e *2DiffA* em função do número de modos de Maxwell  $M$  e  $M_D$  para a amostra *PEIC* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$ )

Tipo de Espectro		Índices							
	$M$	1	2	3	4	5	6	7	8
Discreto	$rcond_H$	0,137	0,033	$6,82 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-3}$	$9,96 \times 10^{-5}$	$7,68 \times 10^{-5}$	$6,51 \times 10^{-6}$	$1,25 \times 10^{-12}$
	$\sigma_{maxP}$	0,77	1,50	4,04	10,12	56,21	69,99	4719,57	208,63
	$R^2_{GG''}$	-10,674	-1,491	0,639	0,919	0,975	0,977	0,977	0,977
		<i>Mallows</i>				<i>2DiffA</i>			
	$M_D$	1	2	10			1	2	10
Contínuos	$rcond_H$	$1,65 \times 10^{-3}$	$4,49 \times 10^{-17}$	$4,79 \times 10^{-26}$			$2,93 \times 10^{-3}$	$2,82 \times 10^{-5}$	$3,43 \times 10^{-30}$
	$\sigma_{maxP}$	$5,23 \times 10^1$	-	-			$5,22 \times 10^1$	$2,99 \times 10^2$	-
	$R^2_{GG''}$	0,931	0,973	0,971			0,928	0,967	0,968

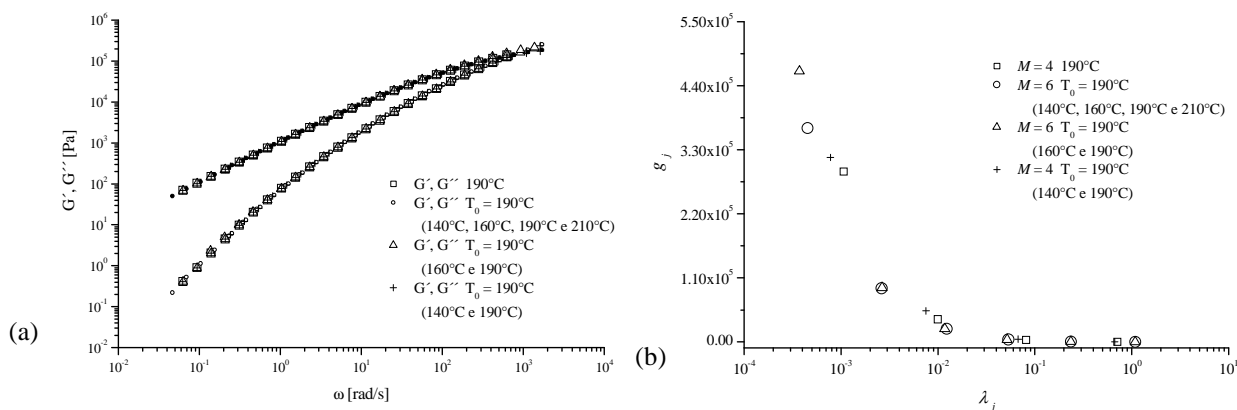
O primeiro aspecto a discutir com relação aos dados apresentados nas Tabela 4.20 e 4.21 é o fato de que os valores máximos atingidos para  $R^2_{GG''}$  (0,969 e 0,977, respectivamente) foram menores do que os valores máximos alcançados utilizando dados das temperaturas individuais (Tabela 4.19). Isto evidencia que o procedimento de sobreposição, independentemente dos conjuntos de temperaturas de testes utilizadas, pode afetar a qualidade dos dados, sendo que neste caso o valor máximo de  $R^2_{GG''}$  obtido na representação dos dados experimentais pelo espectro poderia ser um indicativo da qualidade da sobreposição.

O segundo ponto a ser analisado com relação as Tabelas 4.20 e 4.21 diz respeito ao fato que para a sobreposição a partir dos dados  $160^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$  foi possível manter uma variabilidade adequada dos parâmetros no valor de  $M$  no qual o valor máximo de  $R^2_{GG''}$  é alcançado, enquanto para a sobreposição usando dados das temperaturas de  $140^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$  isto não ocorreu, manifestando-se as mesmas dificuldades encontradas na análise dos dados individuais das temperaturas de  $140^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ . Isto mostra que os problemas de variabilidade

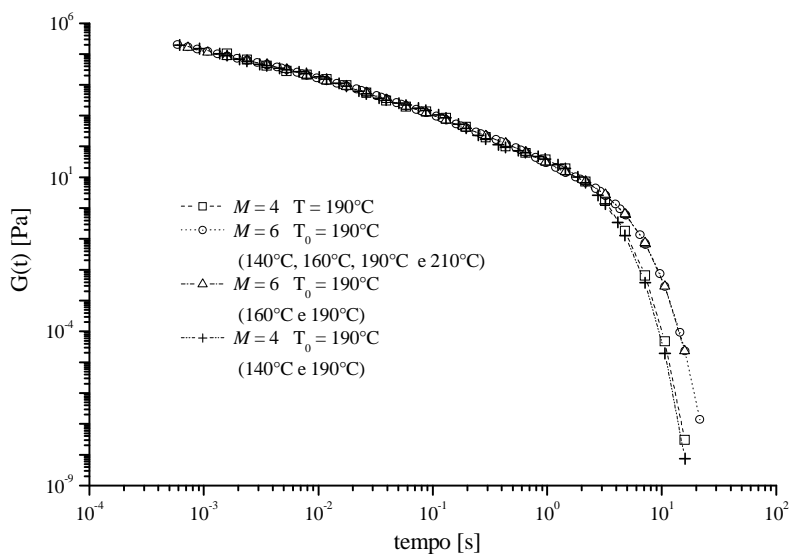


excessiva dos parâmetros devem estar mais relacionados com a qualidade dos dados nas temperaturas individuais do que com o procedimento de sobreposição.

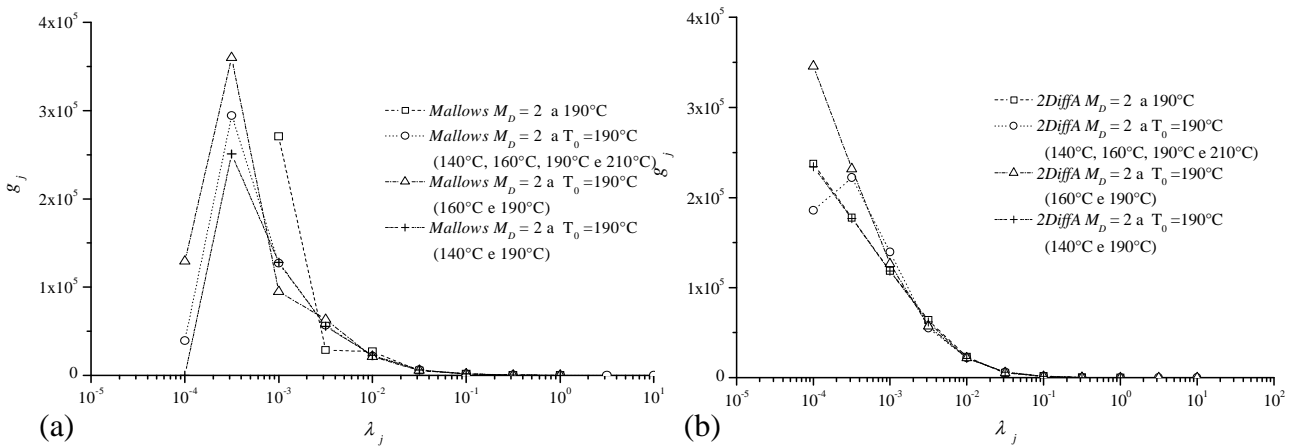
Para a estimação dos espectros *Mallows* e *2DiffA* foi imposto um intervalo de  $\lambda_j$  entre  $1 \times 10^{-4}$  e 1. Novamente para os casos onde foi possível considerar a análise estatística ( $\sigma_{maxP}$ ), os espectros apresentaram variabilidades altas para os parâmetros estimados ( $\sigma_{maxP}$  elevado) e o valor máximo do coeficiente  $R^2_{G'G''}$  atingido é similar ao obtido com os espectros discretos. Na Figura 4.14 (a) tem-se os dados experimentais a 190°C e também as curvas mestras da sobreposição a 190°C, onde as curvas de  $G''$  são as que possuem os maiores valores de módulo a baixas frequências; e em (b) tem-se os espectros de relaxação discreto da amostra *PEIC* a 190°C. Na Figura 4.15 tem-se o módulo de relaxação  $G(t)$  predito pelos espectros de relaxação discreto da amostra *PEIC* a 190°C e na Figura 4.16 tem-se os espectros *Mallows* ( $M_D = 2$ ) e *2DiffA* ( $M_D = 2$ ) para visualização dos espectros obtidos, onde observa-se que os espectros *2DiffA* apresentam um formato e distribuição de valores semelhantes ao espectro discreto.



**Figura 4.14:** (a) Dados experimentais dos módulos  $G'$  e  $G''$  da amostra *PEIC* na temperatura de 190°C e curvas mestras a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  (b) Espectro de relaxação discreto da amostra *PEIC* a 190°C.



**Figura 4.15:** Módulo de relaxação  $G(t)$  da amostra *PEIC* a 190°C.



**Figura 4.16:** (a) Espectro *Mallovs* ( $M_D = 2$ ) da amostra *PE1C* a 190°C, (b) Espectro *2DiffA* ( $M_D = 2$ ) da amostra *PE1C* a 190°C.

### 4.4.2 Amostra PE2C

Para a amostra *PE2C* também foram obtidos os dados dos módulos dinâmicos de  $G'$  e  $G''$  nas temperaturas de 140°C, 160°C, 190°C e 210°C, sendo utilizados para a análise do espectro de relaxação os dados da sobreposição a 190°C e 140°C. As análises de  $rcond_H$ ,  $\sigma_{maxP}$  e  $R^2_{GG''}$  em função do número de modos de *Maxwell* utilizados no espectro discreto são apresentadas na Tabelas 4.22 e 4.23 enquanto os dados completos da otimização dos a partir dos dados da sobreposição a 190°C e 140 °C são apresentadas nas Tabelas A.65 a A.68 (Páginas 185-186) do Apêndice A. Já para aplicar a metodologia do espectro contínuo, analisaram-se somente os dados correspondentes a uma temperatura, tendo escolhido para isto  $T = 190^\circ\text{C}$ .

Tabela 4.22: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  para a amostra *PE2C* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  (140°C, 160°C, 190°C e 210°C)

Tipo de Espectro	M	Índices							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Discreto	$rcond_H$	0,153	$6,02 \times 10^{-2}$	$2,02 \times 10^{-2}$	$5,35 \times 10^{-3}$	$3,15 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-4}$	$3,98 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-7}$
	$\sigma_{maxP}$	0,566	0,864	1,500	3,060	18,657	29,499	115,702	-
	$R^2_{GG''}$	-23,627	-5,975	-0,293	0,726	0,933	0,967	0,967	0,971

Tabela 4.23: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  para a amostra *PE2C* a  $T_0 = 140^\circ\text{C}$  (140°C, 160°C, 190°C e 210°C)

Tipo de Espectro	M	Índices							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Discreto	$rcond_H$	$1,59 \times 10^{-1}$	$6,26 \times 10^{-2}$	$1,94 \times 10^{-2}$	$5,19 \times 10^{-3}$	$3,48 \times 10^{-4}$	$4,06 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-6}$	$1,97 \times 10^{-15}$
	$\sigma_{maxP}$	0,555	0,849	1,550	3,143	21,567	52,521	-	$1,45 \times 10^{13}$
	$R^2_{GG''}$	-24,017	-6,756	-0,281	0,698	0,906	0,952	0,952	0,952

Ao avaliar-se a o espectro discreto na Tabela 4.22 ( $T_0 = 190^\circ\text{C}$ ) tem-se com  $M = 6$  uma variabilidade máxima aceitável nos parâmetros ( $\sigma_{maxP} = 29,499$ ), porém não atinge-se o melhor valor de  $R^2_{GG''}$  para esta amostra (0,971). Com relação aos dados a  $T_0 = 140^\circ\text{C}$  (Tabela 4.23) também não atinge-se o melhor valor de  $R^2_{GG''}$  (0,952) com  $M = 5$  que corresponde a variabilidade máxima aceitável nos parâmetros ( $\sigma_{maxP} = 21,567$ ). Avaliando-se ainda os dados das Tabelas 4.22 e 4.23 verifica-se que ao considera-se os dados a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  e o limite aceitável de  $\sigma_{maxP}$  atinge-se um maior valor de  $R^2_{GG''}$  ( $0,967 > 0,906$ ), o que novamente indica que a temperatura de referência utilizada no procedimento de sobreposição pode ter influência na determinação do espectro de relaxação, influenciando na adequação do modelo de *Maxwell*. Os resultados obtidos também concordam qualitativamente com as observações feitas nas Seções 4.3.1 e 4.3.2, onde verificou-se que a qualidade de ajuste obtida para a amostra *PE3L*, analisada a partir de dados de sobreposição a  $140^\circ\text{C}$ , foi inferior à obtida para a amostra *PE2L*, analisada a partir de dados de sobreposição a  $190^\circ\text{C}$ . Para avaliar-se a influência da temperatura na determinação dos espectros de relaxação, a análise para a amostra *PE2C* também foi refeita para cada temperatura de teste ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ ) separadamente. Na Tabela 4.24 têm-se os resultados das otimizações para a amostra *PE2C* em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  (e  $M_D$  somente para a temperatura de  $190^\circ\text{C}$ ). Como para os demais casos, os resultados completos destas otimizações para a amostra *PE2C* a  $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$  são apresentados no Apêndice A (Tabelas A.69 a A.77 - Páginas 187-189).

Tabela 4.24: Resultados da otimização dos espectros discreto, *Mallows* e *2DiffA* em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  para a amostra *PE2C* a  $T = 140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$

Tipo de Espectro		Índices							
Discreto	$140^\circ\text{C}$	$M$	1	2	3	4	5	6	7
		$rcond_H$	$1,76 \times 10^{-1}$	$8,28 \times 10^{-2}$	$3,19 \times 10^{-2}$	$3,69 \times 10^{-3}$	$2,82 \times 10^{-4}$	$5,99 \times 10^{-5}$	$1,19 \times 10^{-5}$
		$\sigma_{maxP}$	1,077	1,604	2,434	10,207	55,010	134,183	532,303
		$R^2_{GG''}$	-5,551	0,500	0,500	0,922	0,984	0,998	0,999
	$160^\circ\text{C}$	$rcond_H$	$1,65 \times 10^{-1}$	$6,59 \times 10^{-2}$	$1,78 \times 10^{-2}$	$3,47 \times 10^{-3}$	$6,09 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-4}$	$3,15 \times 10^{-5}$
		$\sigma_{maxP}$	1,105	1,710	3,429	7,656	21,562	64,348	223,149
		$R^2_{GG''}$	-5,133	-0,876	0,710	0,965	0,996	1,000	1,000
	$190^\circ\text{C}$	$rcond_H$	0,149	$4,65 \times 10^{-2}$	$9,21 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^{-5}$	$6,90 \times 10^{-18}$
		$\sigma_{maxP}$	1,139	1,967	4,791	11,395	38,443	239,813	179,604
		$R^2_{GG''}$	-4,731	-0,377	0,830	0,983	0,996	0,997	0,997
	$210^\circ\text{C}$	$rcond_H$	$1,34 \times 10^{-1}$	$4,09 \times 10^{-2}$	$3,12 \times 10^{-3}$	$5,12 \times 10^{-4}$	$9,05 \times 10^{-5}$	$2,10 \times 10^{-5}$	$1,86 \times 10^{-11}$
		$\sigma_{maxP}$	1,153	1,930	10,959	23,553	62,492	175,361	232,022
$R^2_{GG''}$		-4,969	-1,295	0,804	0,967	0,996	0,999	0,999	
Contínuo	$190^\circ\text{C}$	$M_D$	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>			
			1	2	10	1	2	10	
		$rcond_H$	$8,85 \times 10^{-2}$	$3,92 \times 10^{-6}$	$8,44 \times 10^{-32}$	$2,74 \times 10^{-17}$	$1,15 \times 10^{-32}$	$1,23 \times 10^{-31}$	
		$\sigma_{maxP}$	7,39	$4,43 \times 10^7$	-	-	-	-	
		$R^2_{GG''}$	0,970	0,995	0,995	0,970	0,996	0,991	

Do ponto de vista qualitativo, pode-se observar uma concordância entre os resultados reportados na Tabela 4.24 e aqueles apresentados para a amostra *PE1C* na Tabela 4.19, nos seguintes aspectos: i) para o espectro discreto os critérios de valor máximo de  $R^2_{GG''}$  e de variabilidade aceitável dos parâmetros só são satisfeitos simultaneamente para as duas

temperaturas intermediárias; ii) para o espectro contínuo a 190°C, não foi possível satisfazer simultaneamente os dois critérios ( $\sigma_{maxP}$  e  $R^2_{GG''}$ ), indicando que também para a amostra *PE2C*, o espectro contínuo pode ser considerado um sistema mal condicionado.

Para a amostra *PE2C* também realizou-se os dois testes adicionais de avaliação do espectro de relaxação a partir de dados da sobreposição tempo-temperatura usando a temperatura de referência  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  utilizando-se dados das temperaturas de 160 °C e 190 °C e dados das temperaturas de 140°C e 190 °C. Os resultados deste procedimento são apresentados nas Tabelas 4.25 e 4.26, enquanto nas Tabelas A.78 a A.81 (Páginas 189-190) do Apêndice A tem-se os resultados completos da otimização do espectro discreto para estas condições.

Tabela 4.25: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de Maxwell  $M$  para a amostra *PE2C* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  (160°C e 190°C)

Tipo de Espectro	Índices								
$M$	1	2	3	4	5	6	7	8	
Discreto	$rcond_H$	$1,57 \times 10^{-1}$	$5,71 \times 10^{-2}$	$1,49 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-3}$	$9,69 \times 10^{-4}$	$5,54 \times 10^{-4}$	$2,97 \times 10^{-4}$	$4,51 \times 10^{-14}$
	$\sigma_{maxP}$	0,79	1,26	2,59	5,39	10,04	15,27	19,60	191,75
	$R^2_{GG''}$	-10,593	-2,325	0,487	0,906	0,975	0,984	0,985	0,985

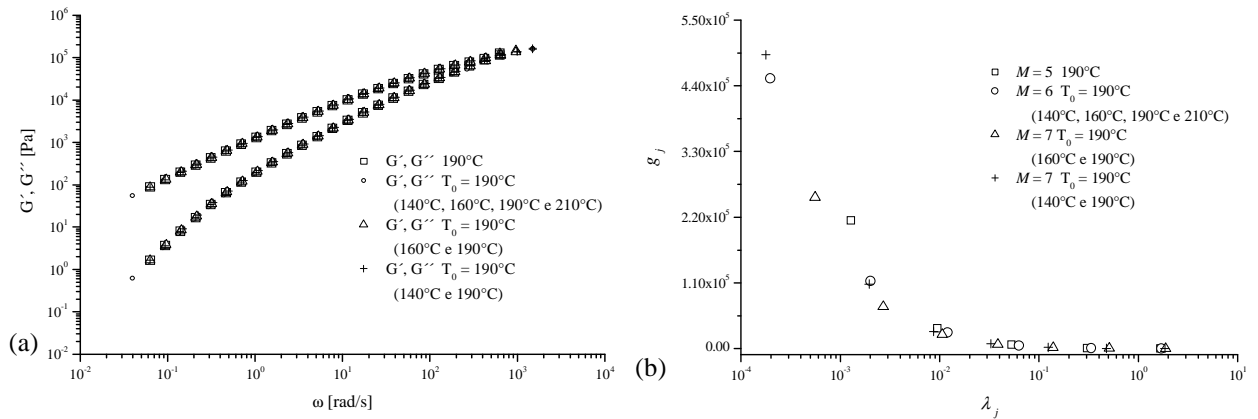
Tabela 4.26: Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de Maxwell  $M$  para a amostra *PE2C* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  (140°C e 190°C)

Tipo de Espectro	Índices								
$M$	1	2	3	4	5	6	7	8	
Discreto	$rcond_H$	$1,65 \times 10^{-1}$	$6,91 \times 10^{-2}$	$2,59 \times 10^{-2}$	$4,38 \times 10^{-3}$	$5,03 \times 10^{-4}$	$2,56 \times 10^{-4}$	$2,18 \times 10^{-4}$	$5,70 \times 10^{-15}$
	$\sigma_{maxP}$	0,78	1,18	1,85	5,77	20,50	28,94	33,60	$7,69 \times 10^{52}$
	$R^2_{GG''}$	-11,143	-2,848	0,195	0,826	0,957	0,977	0,981	0,981

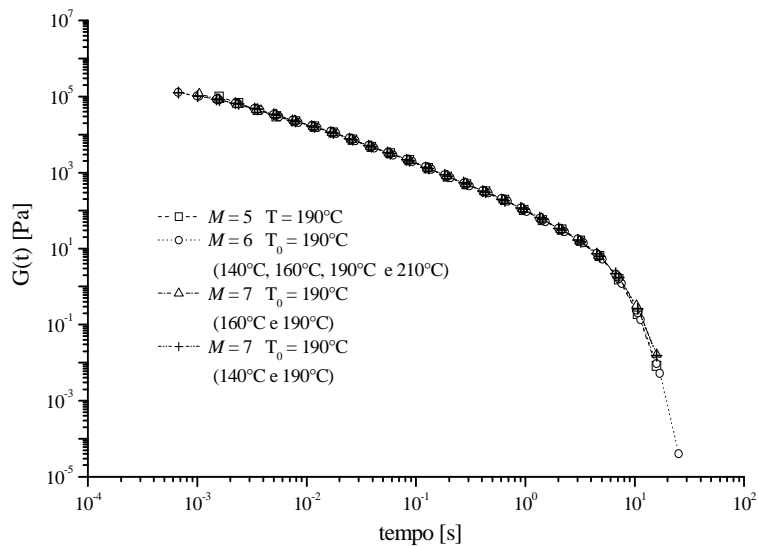
Ao avaliar-se os dados correspondentes ao espectro discreto nas Tabela 4.25 e 4.26, observa-se que com  $M = 7$ , nos dois casos, obtiveram-se os melhores valores de  $R^2_{GG''}$  ainda com valores de variabilidade máxima aceitável nos parâmetros. No entanto, também para este caso os resultados obtidos usando os dados da sobreposição a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  das medidas nas temperaturas de de 140°C e 190 °C apresentam qualidade inferior, como indicam o menor valor de  $R^2_{GG''}$  atingido e a maior variabilidade máxima dos parâmetros obtidos para  $M = 7$  quando se comparam as Tabelas 4.25 e 4.26..

Na Figura 4.17 (a) tem-se os dados experimentais a 190°C e também as curvas mestras da sobreposição a 190°C, sendo as curvas de  $G''$  as que possuem os maiores valores de módulo a baixas frequências. Na Figura 4.17 (b) tem-se os espectros de relaxação discreto da amostra *PE2C* a 190°C e na Figura 4.18 tem-se o módulo de relaxação  $G(t)$  predito pelos espectros de relaxação discreto da amostra *PE2C* a 190°C. Já na Figura 4.19 tem-se os espectros de relaxação *Mallows* e *2DiffA* da amostra *PE2C* a 190°C, onde é possível perceber claramente a influência de se impor uma década a mais no intervalo de  $\lambda_{j's}$ , pois o espectro *2DiffA* apresenta modos equivalentes a  $g_{j's}$  que não tem contribuição significativa nas somatórias do modelo de

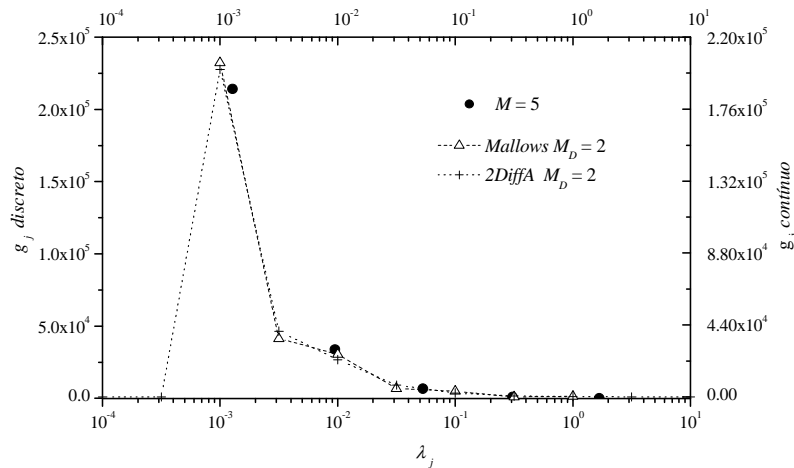
*Maxwell* e que podem estar relacionados aos valores menores de  $rcond_H$  apresentados pelos espectro *2DiffA* em relação ao espectro *Mallows* (Tabela 4.24).



**Figura 4.17:** (a) Dados experimentais dos módulos  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  da amostra *PE2C* na temperatura de  $190^\circ\text{C}$  e curvas mestras a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  (b) Espectro de relaxação discreto da amostra *PE2C* a  $190^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.18:** Módulo de relaxação  $G(t)$  da amostra *PE2C* a  $190^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.19:** Espectros de relaxação da amostra *PE2C* a 190°C.

Os resultados discutidos nesta seção e na seção anterior evidenciam a existência de uma dependência entre a qualidade do ajuste do espectro de relaxação e a temperatura de medida utilizada, indicando que a qualidade do ajuste obtido na análise do espectro discreto nas temperaturas individuais poderia até mesmo ser utilizado como um indicativo da qualidade dos dados das medidas individuais. No caso dos testes realizados com as amostras *PE1C* e *PE2C*, observou-se que nos extremos do intervalo de temperaturas utilizadas (140°C e 210 °C) ocorreram problemas para satisfazer simultaneamente os critérios de qualidade de ajuste e valor aceitável de variabilidade máxima dos parâmetros, sendo que este problemas foram de maior intensidade para a amostra *PE1C*. Para compreender estes resultados faz-se necessário levar em conta a natureza das duas amostra analisadas, um polietileno homopolímero de alta densidade (*PE1C*) e um polietileno linear copolímero (*PE2C*). Com relação ao limite inferior de temperatura utilizado (140 °C), deve-se considerar que esta temperatura está muito próxima à temperatura de fusão de equilíbrio do polietileno de alta densidade, que é  $T_{m0} = 145,85^\circ\text{C}$  (Mark, 1999). Assim a existência uma pequena proporção de cristais na amostra aparentemente completamente fundida poderia ser apontada como uma possível causa dos problemas observados nesta temperatura. Esta hipótese poderia ainda ser suportada pelo fato de as maiores dificuldades terem encontradas para a amostra *PE1C* que, pelo fato de de ser homopolímero, apresenta maior temperatura de fusão e cristais mais perfeitos que a amostra *PE2C*. Já no caso da temperatura de 210 °C os problemas encontrados podem estar associados com o surgimento de efeitos de degradação térmica durante as medidas reológicas. Para avaliar esta possibilidade, foram realizados testes dinâmicos adicionais de varredura dinâmica de tempo a 140°C e a 200 °C, cujos resultados são apresentados em forma de gráficos no Apêndice nas Figuras A.1 e A.2 (Página 191). Enquanto a 140°C não foi verificada variação considerável da medida dos módulos dinâmicos, a 200°C observou-se uma variação dos módulos com a variação do tempo, sendo esta um pouco maior para a amostra *PE1C*, o que também estaria de acordo com o fato de as maiores dificuldades na determinação do espectro nesta temperatura ter sido encontrado para esta amostra. Nas duas hipóteses analisadas como possibilidades de explicação para os resultados encontrados, ter-se-ia processos adicionais aos de relaxação (fenômenos interfaciais cristal-fundido, a 140°C, e degradação térmica, 200°C) afetando a resposta mecânica da

amostra, fazendo que a representação por meio de um modelo de *Maxwell* multimodal já não seja suficiente para representá-la adequadamente.

#### **4.4.3 Amostras PE3C, PE4CB e PE5CB**

Conforme mencionado anteriormente, as amostras *PE3C*, *PE4CB* e *PE5CB* foram escolhidas para testar o desempenho das metodologias implementadas de sistemas com polidispersão mais elevadas. A amostra *PE3C* possui distribuição monomodal com polidispersão 15,78. A amostra *PE4C* é uma blenda pós-reator obtida a partir de uma mistura 50/50 em massa das amostras. Por fim a amostra *PE5CB* é uma blenda de reator com polidispersão 31,47.

Em função da análise feita na seção anterior e para evitar a influência de uma sobreposição, analisaram-se somente os dados correspondentes a uma temperatura, tendo escolhido para isto  $T = 190^{\circ}\text{C}$ . Na Tabela 4.27 são apresentados os resultados para as amostras *PE3C*, *PE4CB* e *PE5CB* em função dos índices,  $rcond_H$ ,  $\sigma_{maxP}$  e  $R^2_{G'G}$ .

Tabela 4.27: Resultados da otimização dos espectros discreto, *Mallows* e *2DiffA* em função do número de modos de Maxwell  $M$  e  $M_D$  para as amostras *PE3C*, *PE4CB* e *PE5CB* a  $T = 190^\circ\text{C}$ 

Tipo de Espectro	$M$	Índices							
		1	2	3	4	5	6	7	
Discreto	<i>PE3C</i>	$rcond_H$	$2,38 \times 10^{-1}$	$4,93 \times 10^{-2}$	$3,86 \times 10^{-2}$	$6,59 \times 10^{-3}$	$7,04 \times 10^{-4}$	$8,03 \times 10^{-5}$	$8,28 \times 10^{-6}$
		$\sigma_{maxP}$	0,244	0,38	0,727	1,785	7,788	34,83	233,641
		$R^2_{GG'}$	-25,327	-5,579	-0,356	0,676	0,945	0,986	0,995
	<i>PE4CB</i>	$rcond_H$	$1,29 \times 10^{-1}$	$6,52 \times 10^{-2}$	$3,72 \times 10^{-2}$	$2,12 \times 10^{-2}$	$5,43 \times 10^{-3}$	$1,39 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-9}$
		$\sigma_{maxP}$	1,14	1,3	1,57	3,62	7,18	14,74	87,25
		$R^2_{GG'}$	-10,205	-1,843	0,36	0,874	0,978	0,996	0,998
	<i>PE5CB</i>	$rcond_H$	0,0352	0,0155	0,0179	0,0153	$8,514 \times 10^{-3}$	$4,79 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-3}$
		$\sigma_{maxP}$	1,101	1,214	1,56	2,868	6,177	82,895	24,249
		$R^2_{GG'}$	-11,551	-1,803	0,354	0,884	0,977	0,992	0,994
Contínuos	<i>PE3C Teste1</i>	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>				
		$M_D$	1	2	10	1	2	10	
		$rcond_H$	$6,09 \times 10^{-4}$	$7,88 \times 10^{-19}$	$1,68 \times 10^{-28}$	$6,09 \times 10^{-4}$	$3,29 \times 10^{-18}$	$4,39 \times 10^{-31}$	
		$\sigma_{maxP}$	$1,79 \times 10^{-2}$	-	-	$6,434 \times 10^{-2}$	-	-	
		$R^2_{GG'}$	0,944	0,989	0,981	0,944	0,991	0,990	
		<i>PE3C Teste2</i>	$rcond_H$	$3,26 \times 10^{-5}$	$2,99 \times 10^{-18}$	$5,02 \times 10^{-33}$	$3,44 \times 10^{-5}$	$2,35 \times 10^{-20}$	$7,97 \times 10^{-30}$
			$\sigma_{maxP}$	0,064	-	-	0,06	-	-
			$R^2_{GG'}$	0,947	0,991	0,987	0,946	0,996	0,996
		<i>PE4CB Teste1</i>	$rcond_H$	$1,02 \times 10^{-3}$	$2,04 \times 10^{-21}$	$1,68 \times 10^{-33}$	$1,02 \times 10^{-3}$	$4,98 \times 10^{-20}$	$3,76 \times 10^{-35}$
			$\sigma_{maxP}$	1,87	-	-	1,87	-	-
			$R^2_{GG'}$	0,969	0,999	0,994	0,969	0,998	0,999
		<i>PE4CB Teste2</i>	$rcond_H$	$4,18 \times 10^{-20}$	$9,23 \times 10^{-10}$	$7,15 \times 10^{-33}$	$1,70 \times 10^{-18}$	$1,29 \times 10^{-10}$	$1,82 \times 10^{-27}$
	$\sigma_{maxP}$		-	37,6	-	-	142,33	-	
	$R^2_{GG'}$		0,968	0,998	0,997	0,968	0,997	0,997	
	<i>PE5CB Teste 1</i>	$rcond_H$	$3,57 \times 10^{-3}$	$2,17 \times 10^{-5}$	$6,024 \times 10^{-24}$	$3,57 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-5}$	$2,29 \times 10^{-25}$	
		$\sigma_{maxP}$	0,128	$5,88 \times 10^5$	-	0,128	1,435	-	
		$R^2_{GG'}$	0,955	0,995	0,995	0,954	0,994	0,995	
	<i>PE5CB Teste 2</i>	$rcond_H$	$1,61 \times 10^{-19}$	$1,00 \times 10^{-9}$	$1,83 \times 10^{-28}$	$1,16 \times 10^{-20}$	$3,63 \times 10^{-23}$	$6,63 \times 10^{-36}$	
		$\sigma_{maxP}$	-	$1,28 \times 10^9$	-	-	-	-	
		$R^2_{GG'}$	0,954	0,994	0,994	0,954	0,994	0,994	

Na Tabela 4.27, ao avaliarem-se os resultados para da amostra *PE3C* verifica-se que o valor do coeficiente  $R^2_{GG'}$  passa a ser superior a 0,990 somente com  $M = 7$ , porém não tem-se valores aceitáveis de  $\sigma_{maxP}$ . Nos testes anteriormente realizados a  $190^\circ\text{C}$  (*PE1C* e *PE2C*) considerou-se a análise de amostras com menor polidispersão, conforme pode ser verificado na Tabela 3.1, e foi possível atingir um valor superior a 0,990 para o coeficiente  $R^2_{GG}$  na determinação do espectro discreto sendo observado simultaneamente valores aceitáveis de  $\sigma_{maxP}$ .



Com relação a amostra *PE4CB* (Tabela 4.27), verifica-se que com  $M = 6$  o índice  $\sigma_{maxP}$  apresenta valores menores de desvio padrão e o valor do coeficiente  $R^2_{G'G''}$  passa a ser superior a 0,990. A amostra *PE4CB* é uma blenda obtida a partir de uma mistura 50/50 em massa das amostras *PE2C* e *PE3C* e apresentou uma boa adequação do Modelo de *Maxwell*. Ao contrário do observado para esta amostra a 190°C, ao considerar-se o espectro discreto, a amostra *PE2C* (Seção 4.4.2), apresentou melhor adequação do modelo de *Maxwell* do que a amostra *PE3C*, no sentido de que foi obtido um valor maior do que 0,990 para o coeficiente  $R^2_{G'G''}$ .

Para a amostra *PE5CB* pode-se avaliar que com  $M = 7$  tem-se  $\sigma_{maxP} = 24,249$  e o valor do coeficiente  $R^2_{G'G''}$  é superior a 0,990. Ao avaliar-se a amostra *PE5CB* pode-se verificar que mesmo para amostras com alta polidispersão tem-se uma adequação do método do espectro discreto, uma vez que para a amostra *PE5CB* foi possível reconstruir as curvas experimentais dos módulos  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  através destes espectros.

Apesar de nas Seções 4.4.1 e 4.4.2 ter sido constatado que a metodologia do espectro discreto é suficiente para a representação dos dados experimentais de  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$ , é dada continuidade na avaliação do espectro contínuo para investigar-se se ao considerar amostras com maior polidispersão, que possuem maiores diferenças entre os tamanhos das cadeias e consequentemente tem uma maior distribuição de tempos de relaxação, poderia-se ter uma melhor adequação da metodologia do espectro contínuo, uma vez que por apresentar um maior número de modos de *Maxwell* poderia representar melhor os diferentes mecanismos de relaxação envolvidos. Para isso, são apresentados na Tabela 4.27 os principais resultados referentes a dois testes, sendo o primeiro (*Teste 1*) equivalente a um intervalo de  $\lambda_{j's}$  delimitado em seu limite inferior pelo tempo de relaxação de menor valor estimado pelo espectro discreto, e o segundo teste (*Teste 2*) com uma década a mais (para a esquerda) de tempos de relaxação. Ao avaliar-se a Tabela 4.27 percebe-se que não houve diferença significativa em relação aos resultados anteriores, sendo somente aplicado o critério estatístico ( $\sigma_{maxP}$ ) e do valor do coeficiente  $R^2_{G'G''}$  simultaneamente para a amostra *PE4CB* que é a que apresenta polidispersão intermediária em relação as amostras *PE3C* e *PE5CB*. Observou-se que ao considerar um intervalo reduzido para os  $\lambda_{j's}$  (*Teste 1*), os espectros apresentaram uma forma semelhante ao espectro discreto e ao aumentar-se o intervalo de  $\lambda_{j's}$ , o formato dos espectros alterou-se, apresentado um forma mais próxima ao que se esperaria de um espectro contínuo.

Nas Figuras 4.20-25 tem-se os espectros de relaxação determinados pelos *Testes 1* e *2* para representar as amostras *PE3C*, *PE4CB* e *PE5CB*. Também são apresentados para o *Teste 1* as previsões de  $G(t)$ , o ajuste dos módulos dinâmicos e valores experimentais e preditos de  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$ . Caso haja interesse do leitor, as informações completas dos resultados da otimização dos espectros discreto e contínuos (*Mallows* e *2DiffA*) para estas amostras são apresentadas nas Tabelas A.82 a 102 (Páginas 192 - 200) do Apêndice A.

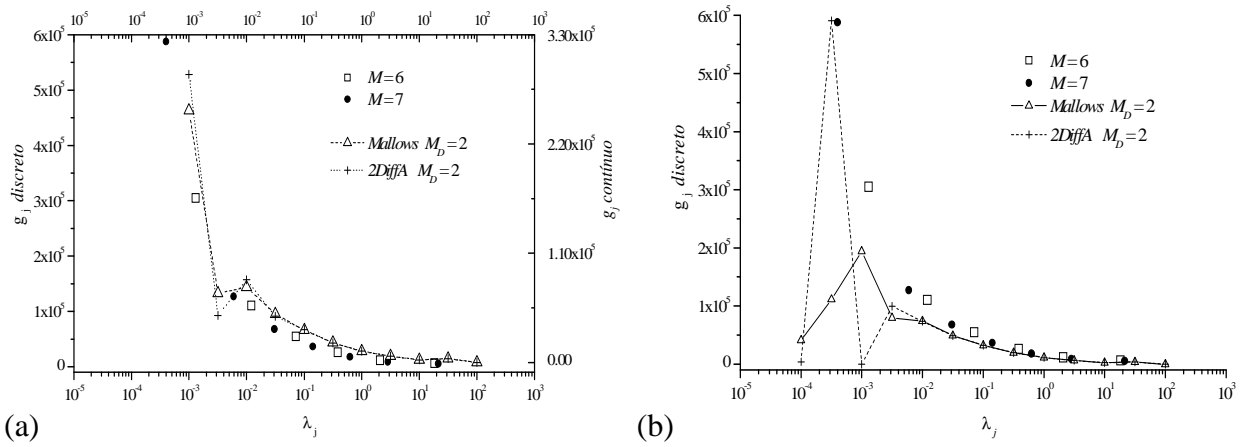


Figura 4.20: (a,b) Espectros de relaxação discreto e contínuo (Testes 1 e 2) da amostra PE3C.

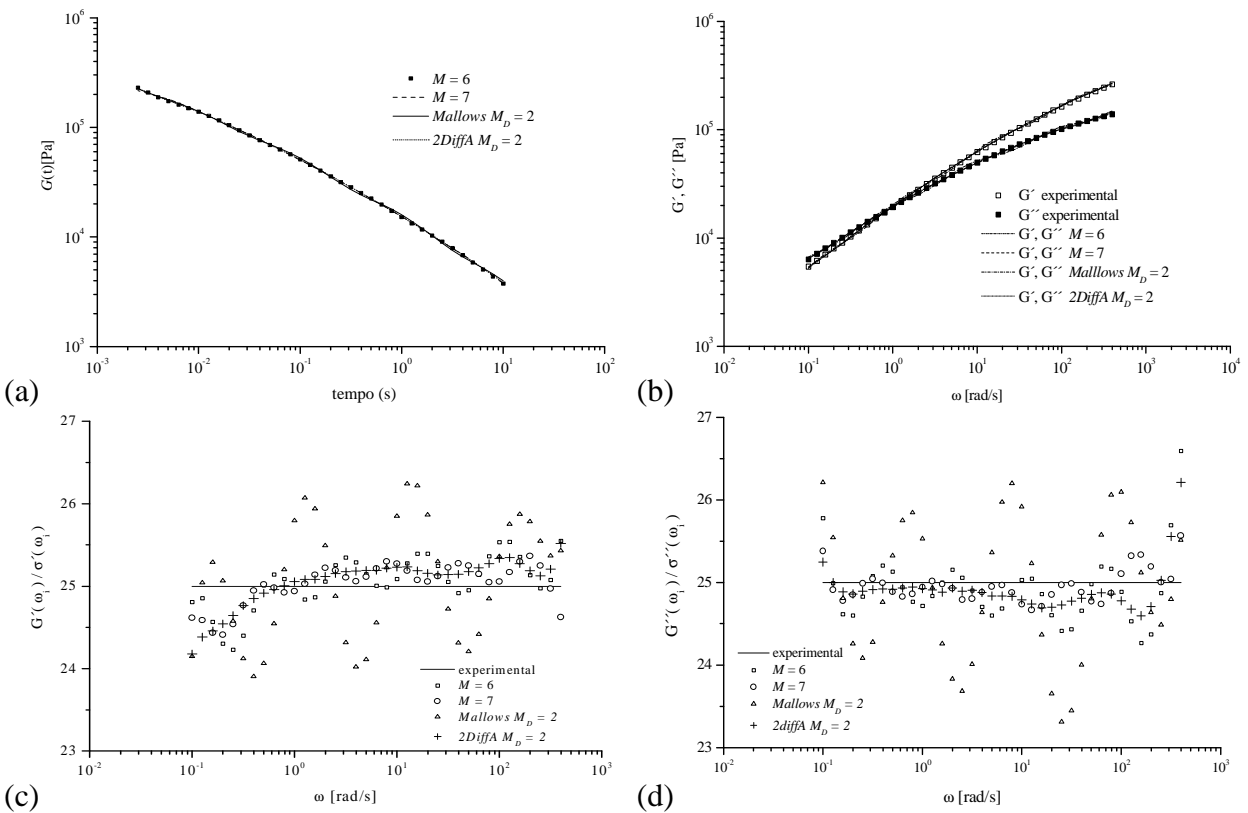


Figura 4.21 (a)  $G(t)$  da amostra PE3C (b) Valores experimentais e preditos de  $G'$  e  $G''$  (c, d) Valores experimentais e preditos de  $G'(\omega)/\sigma'(\omega)$  e  $G''(\omega)/\sigma''(\omega)$  da amostra PE3C.

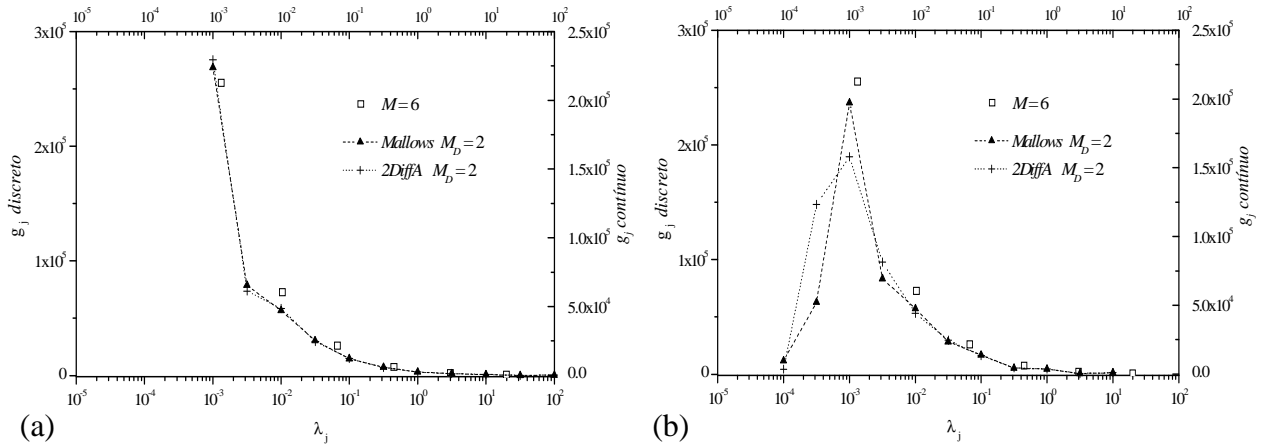


Figura 4.22: (a,b) Espectros de relaxação discreto e contínuo da amostra *PE4CB*.

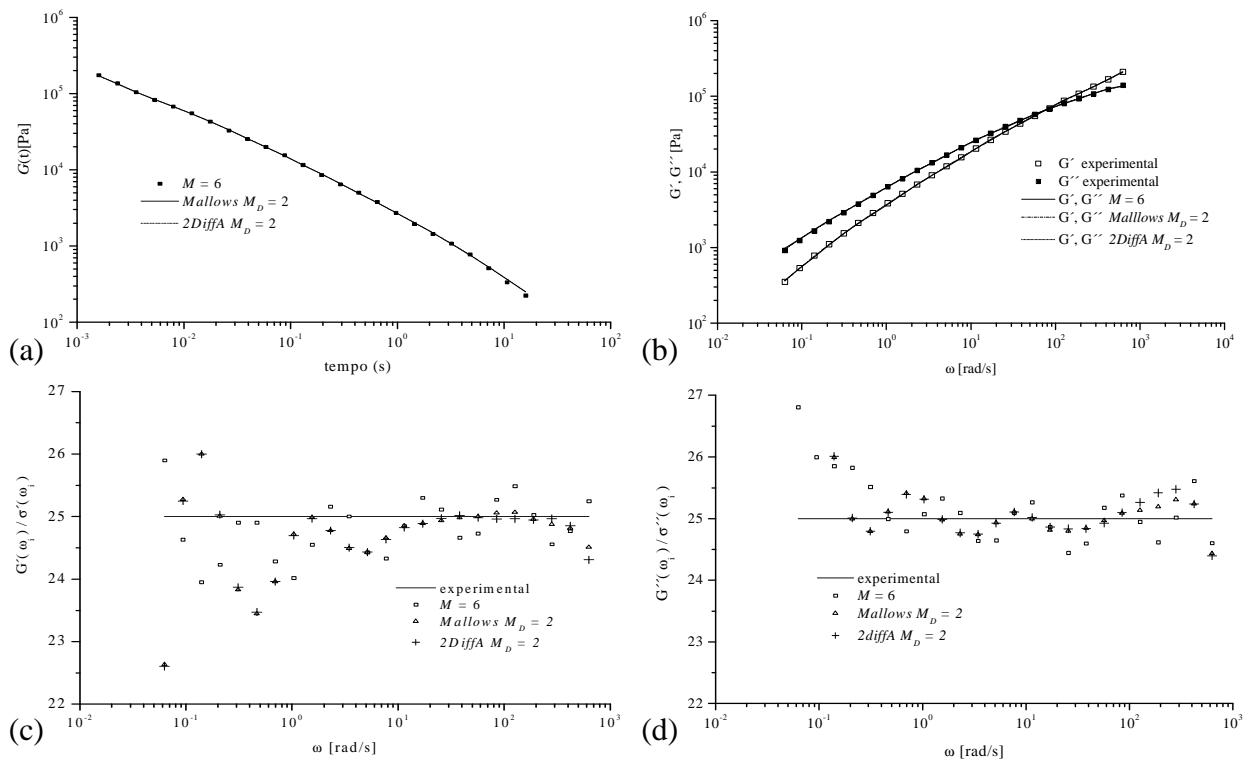


Figura 4.23: (a)  $G(t)$  da amostra *PE4CB* (b) Valores experimentais e preditos de  $G'$  e  $G''$  (c, d) Valores experimentais e preditos  $G'(\omega)/\sigma'(\omega)$  e  $G''(\omega)/\sigma''(\omega)$  da amostra *PE4CB*.

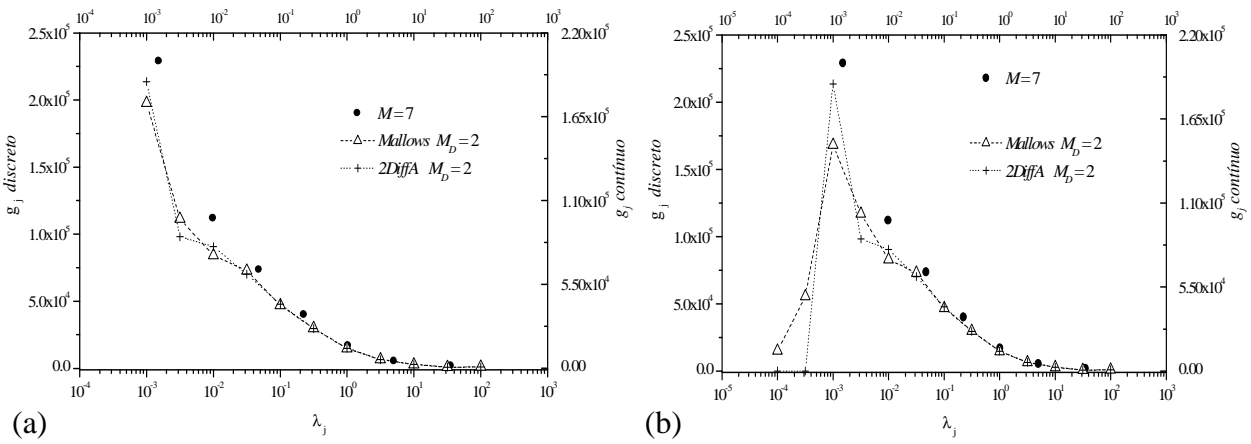


Figura 4.24: (a,b) Espectros de relaxação discreto e contínuo da amostra PE5CB.

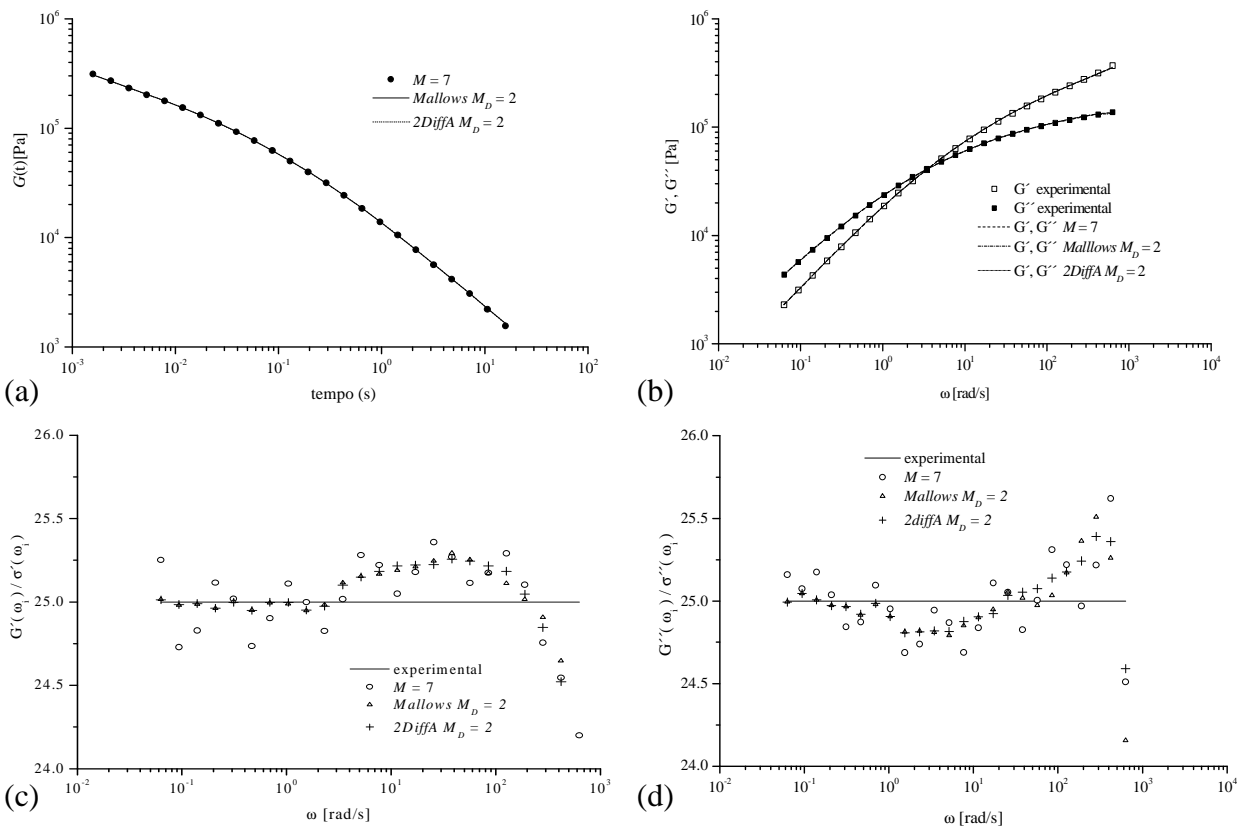


Figura 4.25: (a)  $G(t)$  da amostra PE5CB (b) Valores experimentais e preditos de  $G'$  e  $G''$  (c,d) Valores experimentais e preditos de  $G'(\omega_i)/\sigma'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)/\sigma''(\omega_i)$  da amostra PE5CB.

## 4.5 Considerações finais

Neste capítulo foram apresentados os resultados dos métodos de maior potencial para a predição dos espectros discreto e contínuo através da estimação baseada na modificação de *Levenberg-Marquardt*. Foram avaliadas propostas para determinar o número adequado de modos de *Maxwell* ( $M$ ) para os espectros discreto e contínuo e estimados parâmetros que permitiram o ajuste das curvas de  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$ , sendo as diferentes técnicas aplicadas para dados de amostras já estudadas na literatura e para amostras comerciais fornecidas para este trabalho. Após a comparação da aplicação dos espectros de relaxação discreto e contínuo pode-se definir que:

- Os resultados obtidos indicam que os espectros discreto e contínuo possuem uma capacidade similar de ajuste das curvas de  $G'$  e  $G''$ , sendo que esses espectros podem ser considerados somente maneiras diferentes de representar o polímero.

- Os índices  $R^2_{G'G''}$ ,  $\sigma_{maxP}$  e  $rcond_H$  apresentaram-se como os melhores critérios de parada para a determinação do número de modos ( $M$  e  $M_D$ ) dos espectros de relaxação.

- A técnica do espectro discreto é favorável no sentido de não requerer a imposição tempos de relaxação, mas sim os valores de tempos de relaxação e de módulos de relaxação são estimados simultaneamente. Com o espectro discreto foi possível obter maior confiabilidade sobre a variância dos parâmetros estimados. Já para o espectro contínuo, observou-se que o sistema era mal condicionado e a matriz de covariância não confiável. No entanto, acredita-se válido fazer-se uma análise simultânea dos espectros discreto e contínuo para ter-se um melhor conhecimento da adequação do Modelo de *Maxwell* na representação das amostras, sendo ainda necessário estabelecer critérios estatísticos mais adequados para avaliar corretamente a real confiabilidade dos parâmetros estimados do espectro contínuo.

- Tanto para as amostras da literatura quanto para as comerciais, ainda é necessária uma avaliação da medida da dispersão dos dados experimentais através da informação de repetições dos experimentos para que se possa garantir se o valor do erro experimental está de acordo com os valores típicos encontrados para a técnica de reometria rotacional. Para os casos mal condicionados (espectro contínuo) não é possível usar-se a informação do  $\sigma_{maxP}$ , ficando somente o coeficiente  $R^2_{G'G''}$  como critério de escolha do melhor espectro, uma vez que com o mal condicionamento do sistema não consegue-se ter a matriz de covariância para avaliar a qualidade dos parâmetros.

- Foi verificada a existência de uma dependência entre a qualidade do ajuste do espectro de relaxação e a temperatura de medida utilizada e que o procedimento de sobreposição, independentemente dos conjuntos de temperaturas de testes utilizadas, pode afetar a qualidade dos dados.



## Capítulo 5

# Determinação da Distribuição de Massa Molar de Polímeros Por Reometria

Este capítulo apresenta a avaliação do problema direto e inverso de determinação da DMM. Inicialmente são apresentados os resultados do problema direto (descrito mais detalhadamente na Seção 3.4.1), onde são aplicados os dados experimentais do GPC (Tabelas 1.5, 1.7, 1.8, 1.10 e 1.12 do Anexo) nos modelos baseados na regra de mistura da reptação dupla para o cálculo das propriedades viscoelásticas do material. Este problema foi analisado com o objetivo de testar a implementação dos modelos moleculares utilizados no trabalho, previamente ao seu uso no problema inverso. Posteriormente, são avaliadas as metodologias empregadas, sendo feita a resolução do problema inverso através da comparação com dados da literatura. Na etapa final é apresentada a resolução do problema inverso aplicada a amostras comerciais *PE1C*, *PE2C* e *PE3C*.

### 5.1 Resultados do problema direto avaliado com curvas de GPC

Nesta etapa foram analisados os dados relativos a 2 amostras de polietileno e 2 amostras de poliestireno apresentadas na Tabela 3.1 (*PE2L*, *PE3L*, *PS1L* e *PS2LB*). Os critérios para a seleção destas amostras e das combinações modelos/amostras testadas foram a disponibilidade, em outros trabalhos da literatura (Seção 2.4.2), dos seguintes dados: curvas de GPC, valores experimentais de  $G'$  e  $G''$  e parâmetros dos modelos moleculares. Com base neste fato, nos resultados apresentados, as amostras estão separadas em função do conjunto de modelos para os quais se dispunha de parâmetros para análise.

### 5.1.1 Amostra PE2L

Com relação à amostra *PE2L*, para o modelo de *des Cloizeaux* foram utilizados os parâmetros apresentados por *van Ruymbeke et al.* (2002), enquanto para o modelo *Função Exponencial* empregou-se os parâmetros disponíveis no banco de dados do software do reômetro rotacional *Rheoplus* da *Anton Paar* para o modelo. Estes parâmetros são apresentados Na Tabela 5.1, juntamente com os valores de módulo de platô ( $G_N^0$ ) e massa molar entre entrelaçamentos ( $M_e$ ) requeridos para a utilização das funções de relaxação na regra de mistura da dupla reptação (Equação 2.61). Os valores de  $G_N^0$  e  $M_e$  reportados na Tabela 5.1 foram retirados do trabalho de *Léonardi et al* (2000).

Tabela 5.1: Parâmetros dos modelos moleculares para a amostra *PE2L*

Modelo		Parâmetros			
<i>Função Exponencial</i>	$\beta$	$\alpha$	$K$ [s(mol/g) $^\alpha$ ]		
	2,8	3,43	$6,91 \times 10^{-20}$		
<i>des Cloizeaux</i>	$\beta$	$\alpha$	$K$ [s(mol/g) $^\alpha$ ]	$M^*$ [g/mol]	
	2,25	3	$1,40 \times 10^{-17}$	$7,00 \times 10^4$	
	$M_e$ [g/mol]	$1,500 \times 10^3$	$G_N^0$ [Pa]	$2,6 \times 10^6$	

As predições de  $G(t)$  e de  $G'$  e  $G''$  obtidas para esta amostra com os parâmetros reportados na Tabela 5.1 são apresentados na Figuras 5.1. Percebe-se que tanto para o módulo de relaxação  $G(t)$  quanto para os módulos dinâmicos  $G'$  e  $G''$ , obteve-se resultados qualitativamente melhores para o modelo de *des Cloizeaux*, uma vez que as curvas obtidas assemelham-se bastante com as obtidas anteriormente pelo espectro de relaxação (Capítulo 4) e também com os dados experimentais disponíveis ( $G'$  e  $G''$  experimentais), sendo os resultados obtidos pelo modelo *Função Exponencial* deslocados em relação aos dados experimentais. A melhor representação do comportamento reológico do modelo de *des Cloizeaux* em relação ao modelo *Função Exponencial* já era esperado, já que o primeiro além de levar em conta a dupla reptação, considera que o módulo de relaxação  $G(t)$  não é função apenas do tempo de relaxação  $\lambda(M)$ , mas sim de uma parâmetro relacionado a  $M_e$ , que contribui para uma melhor representação da dinâmica das cadeias lineares. Nesta etapa da avaliação dos resultados é importante destacar que neste capítulo sempre que forem mostradas as predições do espectro de relaxação em figuras como a Figura 5.1, as predições do  $G(t)$  referem-se aos resultados do Capítulo 4, sendo estes resultados usados para comparação com o  $G(t)$  predito pela regra de mistura da reptação dupla. A letra  $M$  quando apresentada na legenda dos gráficos de  $G(t)$  versus tempo refere-se ao número de modelos de *Maxwell*.



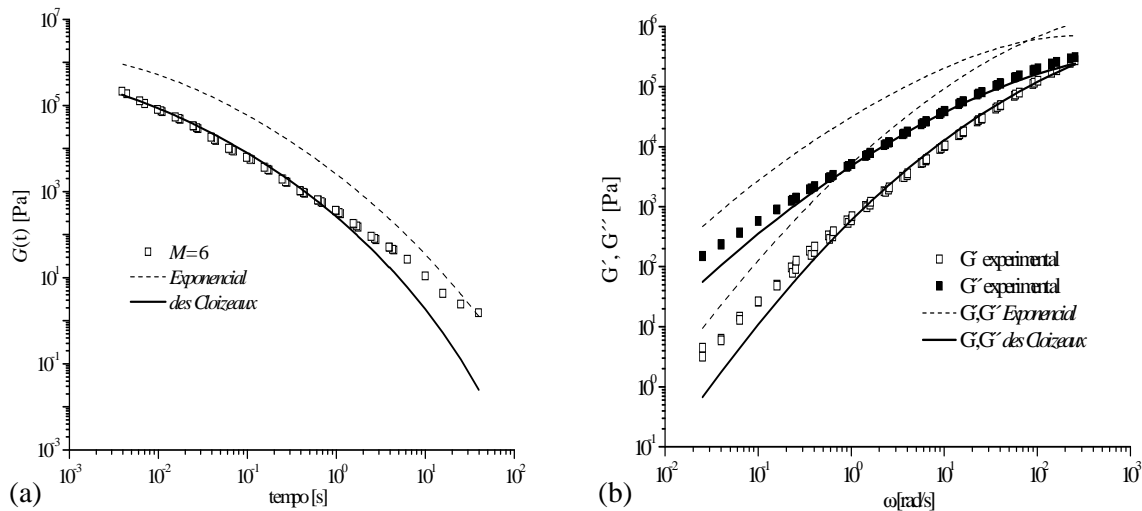


Figura 5.1: (a)  $G(t)$  determinado pelo espectro de relaxação discreto e calculado pela *Função Exponencial* e pelo modelo *des Cloizeaux* (b)  $G'$  e  $G''$  ajustado pelos modelos *Função Exponencial* e *des Cloizeaux* para a amostra PE2L.

Percebe-se ainda que mesmo na aplicação do modelo *des Cloizeaux*, não se tem um ajuste perfeito das curvas de  $G'$  e  $G''$  pelas aproximações paramétricas de *Schwarzl*, sendo verificado uma discrepância entre os valores experimentais especialmente a baixas frequências (altos tempos). Neste sentido é relevante a comparação com os resultados apresentados por *van Ruymbeke et al.* (2002) na avaliação do modelo de *des Cloizeaux* para a amostra PE2L, em que também nos gráficos apresentados no referido trabalho observam-se desvios entre dados experimentais e preditos que são de intensidade menor, mas muito similares qualitativamente aos apresentados na Figura 5.1, sendo que os autores não discutem a origem de tais desvios.

Ainda na análise da discrepância entre os valores experimentais de  $G'$  e  $G''$  e preditos pelos modelos moleculares de relaxação, *Wasserman e Graessley* (1996) estudaram a resposta viscoelástica de polipropileno isotático e polietileno de alta densidade (PEAD) a partir de dados de GPC e da aplicação do modelo BSW (*Baumgaertel, Schausberger e Winter*, 1990). Para o polipropileno foi verificada uma boa representação dos dados experimentais, enquanto para o polietileno foram observadas diferenças que segundo os autores estariam também relacionadas com a estreita faixa de frequência dos dados experimentais e com possíveis ramificações nas cadeias do polietileno.

### 5.1.2 Amostras PS1L e PS2LB

Para as amostras *PS1L* e *PS2LB* foram utilizados os valores dos parâmetros dos modelos moleculares de *Doi-Edwards*, *DE com flutuações* e *TDD-DR* apresentados por *van Ruymbeke et al.* (2002) e *van Ruymbeke, Keunings e Bailly* (2002), que são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Parâmetros dos modelos moleculares para as amostras *PS1L* e *PS2LB*

Modelo		Parâmetros			
<i>Doi-Edwards</i>	$\beta$	$\alpha$	$K$ [s(mol/g) $^\alpha$ ]		
	2,25	3,4	$2,50 \times 10^{-18}$		
<i>DE com flutuações</i>	$\beta$	$\alpha$	$K$ [s(mol/g) $^\alpha$ ]	$\nu$	
	2,25	3	$2,50 \times 10^{-15}$	0,75	
<i>TDD-DR</i>	$\beta$	$\alpha$	$K$ [s(mol/g) $^\alpha$ ]	$M^*$ [g/mol]	$K_{ROUSE}$ [s(mol/g) $^2$ ]
	2,25	3	$1,050 \times 10^{-15}$	$1,600 \times 10^5$	$2,00 \times 10^{-12}$
$M_e$ [g/mol]		$1,850 \times 10^4$	$G_N^0$ [Pa]	$2,0 \times 10^5$	

Nas avaliações dos modelos *Doi-Edwards*, *DE com flutuações* e *TDD-DR* é possível verificar pelo ajuste das curvas experimentais que para as implementações deste trabalho, os modelos de *Doi-Edwards* e o modelo *TDD-DR* são os que melhor representam o comportamento da amostra *PS1L* (Figura 5.2), sendo o modelo *TDD-DR*, o que melhor acompanha o formato das curvas experimentais de  $G'$  e  $G''$ . Comportamento similar é observado para a amostra *PS2L* (Figura 5.3). Estes resultados estão de acordo com o da literatura de referência em relação ao modelo *TDD-DR*, no entanto, seria esperado, conforme verificado no trabalho de *van Ruymbeke et al.* (2002), que a inclusão das flutuações no modelo de *Doi-Edwards* auxiliaria nas predições em relação ao modelo de *Doi-Edwards*. Além disso, percebe-se um deslocamento das predições do modelo *TDD-DR* em relação aos dados experimentais, que será avaliado mais detalhadamente na Seção 5.1.2.

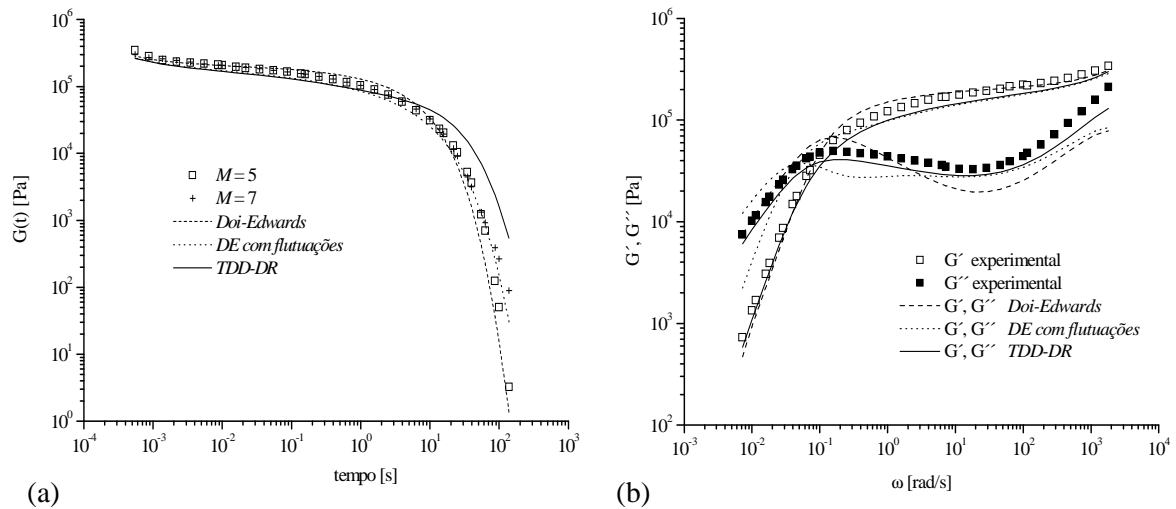


Figura 5.2: (a)  $G(t)$  determinado pelo espectro de relaxação discreto e calculado pelos modelos de *Doi-Edwards*, *DE com flutuações* e *TDD-DR* (b)  $G'$  e  $G''$  ajustado pelos modelos de *Doi-Edwards*, *DE com flutuações* e *TDD-DR* para a amostra *PSIL*.

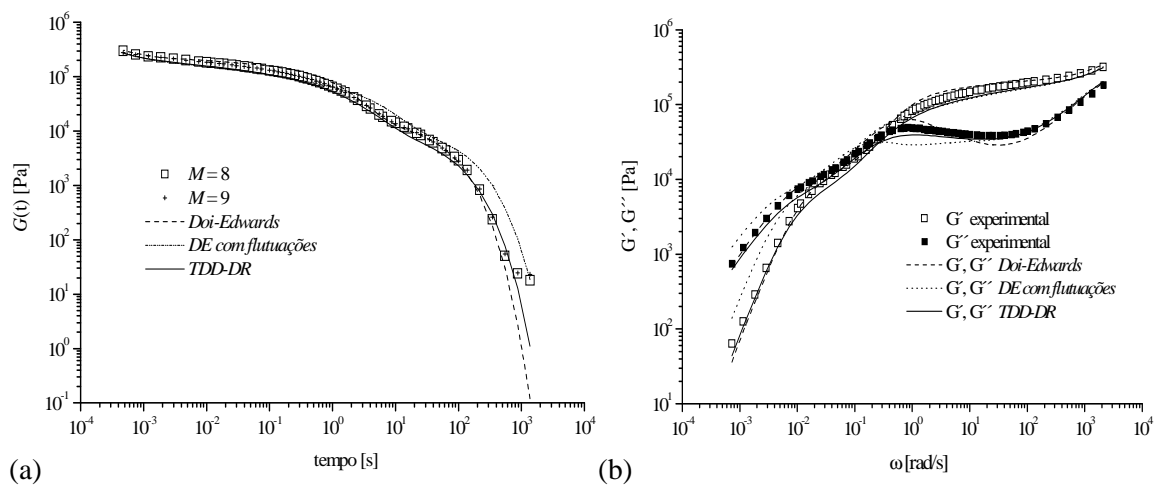


Figura 5.3: (a)  $G(t)$  determinado pelo espectro de relaxação discreto e calculado pelos modelos de *Doi-Edwards*, *DE com flutuações* e *TDD-DR* (b)  $G'$  e  $G''$  ajustado pelos modelos de *Doi-Edwards*, *DE com flutuações* e *TDD-DR* para a amostra *PS2LB*.

### 5.1.3 Amostra PE3L

Para a avaliação dos modelos *Moleculaire* e *Função Exponencial*, também levando em conta a disponibilidade de dados, usou-se a curva de GPC da amostra *PE3L*. Foram aplicados os parâmetros dos modelos a 140°C fornecidos por *Léonardi, Allal e Marin* (2002) e apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Parâmetros dos modelos moleculares para a amostra PE3L

Modelo	Parâmetros			
Função Exponencial	$\beta$	$\alpha$	$K$ [s(mol/g) $^\alpha$ ]	
	2	3,5	$9,50 \times 10^{-20}$	
Moleculaire	$M_0$ (g/mol)	$\lambda_0$ [s]	$c_{OBS}$	$G_\infty$ [Pa]
	28	$8,6 \times 10^{-12}$	4 ou 15	0
	$M_e$ [g/mol]	$1,500 \times 10^3$	$G_N^0$ [Pa]	$2,6 \times 10^6$

Os resultados da amostra PE3L são apresentados na Figura 5.4, na qual se verifica que o modelo *Moleculaire* apresentou uma melhor adequação na predição do espectro de relaxação e também ao ajuste dos módulos dinâmicos. Este comportamento está de acordo com o esperado para este caso, uma vez que o modelo *Moleculaire* leva em conta a renovação do tubo e possui melhor capacidade de descrever o comportamento dos polímeros polidispersos em relação ao modelo *Função Exponencial*, que considera somente a reptação dupla (Seção 2.4.2), conforme verificado nos trabalhos de Léonardi (Léonardi, 1999; Léonardi et al., 2000; Léonardi, Allal e Marin, 2002). Por outro lado deve-se mencionar que, apesar de os resultados obtidos com a implementação do modelo *Moleculaire* feita no presente trabalho serem melhores que os obtidos com a *Função Exponencial*, o nível de concordância com os dados experimentais obtidos aqui foram inferiores aos reportados por Léonardi para o modelo *Moleculaire*.

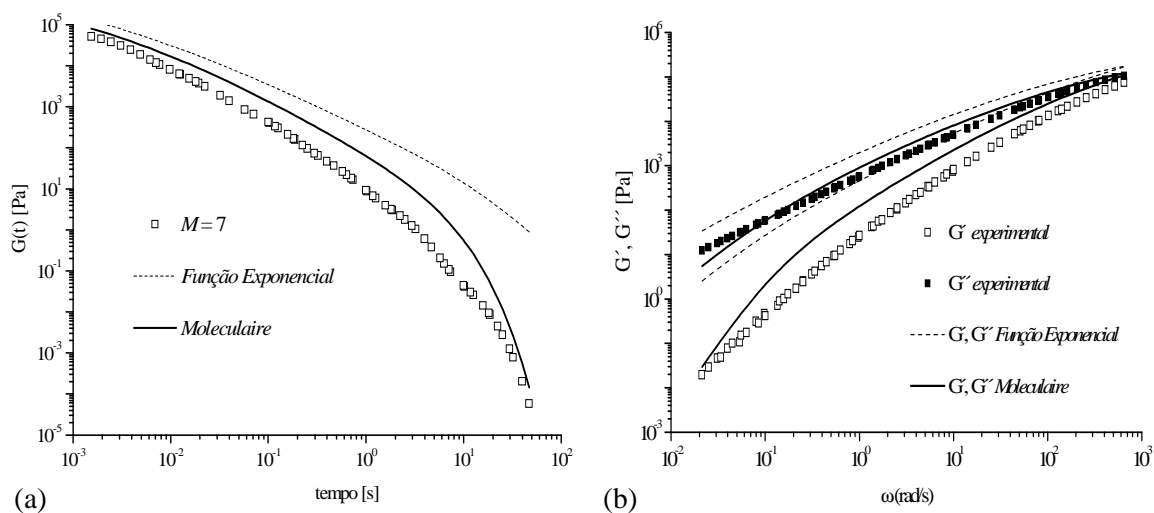


Figura 5.4: (a)  $G(t)$  determinado pelos espectros de relaxação e calculado pelos modelos *Função Exponencial* e *Moleculaire* (b)  $G'$  e  $G''$  ajustado pelos modelos *Função Exponencial* e *Moleculaire* para a amostra PE3L.

Avaliações semelhantes ao problema direto resolvido neste trabalho podem ser encontradas no trabalho de Léonardi (1999), no qual se tem aplicações do modelo *Moleculaire* para amostras de polietilenos, onde para algumas amostras não se observa um bom ajuste dos módulos dinâmicos  $G'$  e  $G''$ , sendo as curvas obtidas inclusive deslocadas em alguns casos como o da amostra PE3L.

### 5.1.4 Considerações gerais

De um modo geral pode-se dizer que os comportamentos qualitativos obtidos com as funções implementadas no presente trabalho são muito similares com os reportados nos trabalhos citados da literatura para as quatro amostras consideradas na análise, apesar de em alguns casos (modelo *TDD-DR* para as amostras *PS1L* e *PS2LB*; modelo *Moleculaire* para amostra *PE3L*) ter-se obtido um desvio um pouco maior com relação aos dados experimentais do que aqueles apresentados nos trabalhos citados.

As diferenças encontradas entre valores experimentais e preditos indicam, tomando como suporte de análise os resultados da literatura, que o uso direto das distribuições de massa molar obtidas por GPC nos modelos moleculares nem sempre permitem reproduzir com precisão os dados reológicos determinados experimentalmente. Isto pode, a princípio, ser atribuído a três causas principais: i) limitações intrínsecas dos diferentes modelos moleculares; ii) características estruturais das amostras, as quais determinam a natureza e o número de mecanismos de relaxação apresentados pelo polímero e, desta forma, o potencial de adequação dos diferentes modelos; iii) possíveis imprecisões da técnica de GPC na determinação da distribuição de massa molar, associadas a diferentes fatores (como retenção de frações de massa molar na coluna, escolha adequada de colunas, presença de géis nas amostras, etc.).

No que diz respeito especificamente à análise da implementação dos modelos feita neste trabalho, os resultados apresentados nesta seção, mostrando concordância qualitativa com resultados da literatura e algumas diferenças quantitativas significativas (modelos *TDD-DR* e *Moleculaire*), indicam que o formato geral dos modelos foi implementado de maneira correta, mas que ainda há termos cuja implementação precisa ser melhor investigada. Desta forma procurou-se uma maneira alternativa de verificação das funções implementadas, que consistiu em fazer uma análise semelhante a que foi feita nesta seção, em que utilizou-se dados de uma distribuição GEX apresentada na literatura, obtida pela resolução de problema inverso. Estes resultados são apresentados na seção seguinte.

## 5.2 Resultados do problema direto avaliado com parâmetros conhecidos $k$ , $m$ e $M_{ref}$ da função GEX

Na literatura não é comum encontrarem-se valores para os parâmetros da função GEX nos trabalhos de determinação da DMM por reometria, sendo comumente apresentadas somente as médias e as curvas de distribuição estimadas. No entanto, para a amostra *PSIL* se dispunha dos parâmetros da função GEX (*van Ruymbeke, Keunings e Bailly*, 2002) e, portanto para esta amostra é possível avaliar o problema direto com parâmetros  $k$ ,  $m$  e  $M_{ref}$  conhecidos. Na Tabela 5.4 tem-se as estimativas iniciais dos parâmetros, os parâmetros ótimos da função GEX e as predições das médias de massa molar utilizados no problema de estimação para a amostra no problema de estimação disponível na literatura.

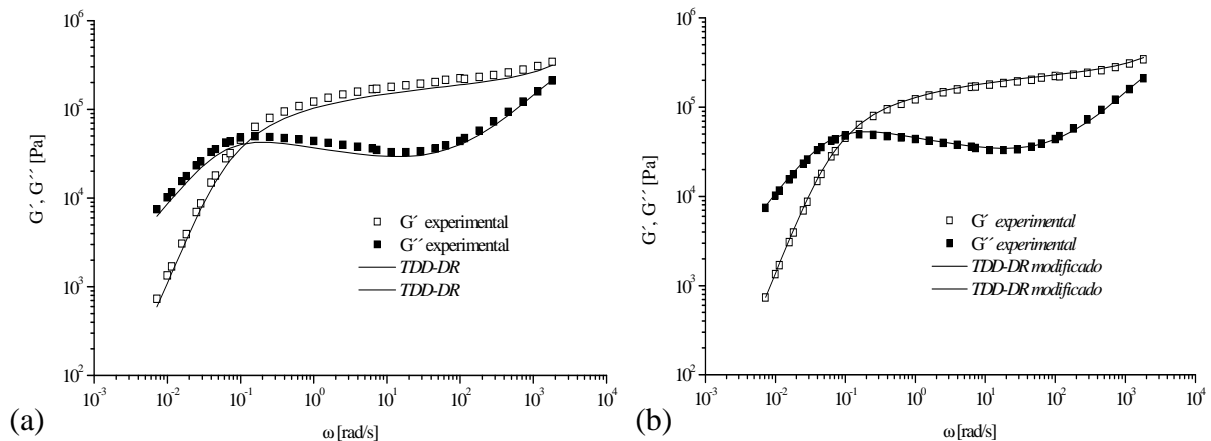
Tabela 5.4: Estimativas iniciais dos parâmetros, parâmetros ótimos da função GEX e predições das médias de massa molar utilizados no problema de estimação para a amostra *\*PSIL*

Estimativas Iniciais	$k$	$m$	$M_{ref}$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
$k = 2, m = 2, M_{ref} = 10^5$	11,245	3,922	$2,729 \times 10^5$	$3,451 \times 10^5$	$3,537 \times 10^5$	1,02
$k = 1, m = 1, M_{ref} = 10^6$	10,727	4,037	$2,806 \times 10^5$	$3,449 \times 10^5$	$3,537 \times 10^5$	1,00
$k = 10, m = 10, M_{ref} = 10^5$	11,199	3,799	$2,683 \times 10^5$	$3,448 \times 10^5$	$3,537 \times 10^5$	1,00
			<i>GPC</i>	$3,462 \times 10^5$	$3,555 \times 10^5$	1,03

*\*van Ruymbeke, Keunings e Bailly (2002)*

Foram realizados testes para os três conjuntos de parâmetros da Tabela 5.4 e observou-se que as curvas obtidas para os módulos dinâmicos apresentaram erro sistemático, caracterizado por um deslocamento negativo em relação aos dados experimentais, o que pode ser verificado na Figura 5.5 (a), resultado este que não é observado nos trabalhos de *van Ruymbeke et al.* (2002) e *van Ruymbeke, Keunings e Bailly* (2002). Após uma completa revisão da implementação do modelo na rotina utilizada e de diferentes testes verificou-se que ao se considerar um fator multiplicativo no valor de 5/4 na contribuição referente ao modelo de *des Cloizeaux* no modelo *TDD-DR* (Equação 5.1), foi possível atingir uma melhor representação dos dados experimentais, conforme pode ser verificado na Figura 5.2 (b).

$$\frac{G(t)}{G_N^0} = \frac{5}{4} \left[ \int_{M_e}^{+\infty} F^{\frac{1}{\beta}}(t, M) P(M) dM \right]^{\beta} + \left[ \int_{M_e}^{+\infty} F_{ROUSE}(t, M) P(M) dM \right] \quad (5.1)$$



**Figura 5.5:** Valores experimentais de  $G'$  e  $G''$  e preditos pelo problema direto usando a função GEX com parâmetros  $k$ ,  $m$  e  $M_{ref}$  conhecidos e os modelos *TDD-DR* (a) e *TDD-DR* com a introdução de um fator multiplicativo de  $5/4$  (b) para a amostra *PSIL*.

Com os resultados obtidos através das funções de cálculo do problema direto foi possível verificar qualitativamente o comportamento dos modelos frente à alteração da natureza da amostra, ou seja, alteração na DMM, e inferir sobre as mudanças de escala que foram necessárias considerar para adequar-se os dados experimentais disponíveis com os modelos. Os resultados apresentados nesta seção também foram fundamentais no sentido de determinar se as diferenças encontradas na Seção 5.1.1 entre os dados reológicos experimentais e os preditos pelos modelos moleculares estavam associados com problemas de implementação dos modelos ou com limitações inerentes a estes. Após a avaliação do problema direto, partiu-se para a resolução do problema inverso que será apresentado nas próximas seções, nas quais serão avaliados os modelos de *des Cloizeaux*, *TDD-DR*, *Moleculaire* e *Função Exponencial*.

### 5.3 Resolução do problema inverso: comparação com dados da literatura

Para a resolução do problema inverso partiu-se inicialmente para a avaliação das amostras *PSIL* e *PE3L*, sendo usados os modelos *TDD-DR* e *TDD-DR* com fator multiplicativo para o poliestireno e a *Função Exponencial* e o modelo *Moleculaire* para o polietileno. A amostra *PSIL* foi escolhida devido à referência na literatura (*van Ruymbeke, Keunings e Bailly, 2002*) apresentar os valores dos parâmetros estimados da função GEX ( $k$ ,  $m$  e  $M_{ref}$ ). Já a amostra *PE3L* foi escolhida por ser um polietileno de alta densidade e apresentar característica de polidispersão semelhante às amostras *PE1C* e *PE2C*.

Para a aplicação dos modelos moleculares de relaxação foi imposta uma distribuição de valores de massa molar entre  $2M_e$  e  $10^7$  g/mol com 10 pontos por década

igualmente espaçados em escala na forma de logaritmos. Neste trabalho optou-se por fazer uma análise semelhante a que é encontrada na literatura para a maioria dos trabalhos na área (citados Seção 2.4.3), em que é feita uma comparação entre as massas molares médias estimadas com os resultados da caracterização por GPC, e também a predição dos módulos dinâmicos  $G'$  e  $G''$  ao aplicar-se os modelos moleculares de relaxação na regra de mistura da dupla reptação. Para este propósito, os resultados das otimizações estão expressos termos das seguintes variáveis:

- $\chi^2$ : variação dos valores da função objetivo  $\chi^2$  (Equações 3.39 e 3.40)
- $N_{IT}$ : número de iterações no passo de estimação dos parâmetros da função GEX
- $N_{AV}$ : número de avaliações da função objetivo (Equações 3.39 e 3.40) no passo de estimação dos parâmetros da função GEX
- $R^2_{G'G''}$ : coeficiente de correlação calculado conforme a Equação 3.37
- $\bar{\epsilon}_{G'G''}$  ou  $\bar{\epsilon}_{G(t)}$ : erro médio dos módulos dinâmicos e do módulo de relaxação calculados conforme Equação 3.38.
- $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$  [g/mol]: médias calculadas de acordo com a expressão analítica da função GEX (Equações 2.39 e 2.40)
- $EM_{n\%}$  e  $EM_{w\%}$ : diferença relativa entre as médias estimadas e as obtidas por GPC (quociente entre o "erro absoluto" e o valor obtido via GPC)

### **5.3.1 Verificação do modelo de des Cloizeaux com a correção de Rouse (TDD-DR) para a amostra PS1L**

Para uma avaliação inicial do modelo *TDD-DR* usaram-se como estimativas iniciais os ótimos  $k$ ,  $m$  e  $M_{ref}$  da Tabela 5.4 e as aproximações paramétricas de *Schawrzl* para a resolução do problema inverso, sendo aplicado o algoritmo de *Levenberg-Marquardt* para a estimação dos parâmetros. Para uma melhor investigação do comportamento da função objetivo, esta foi escrita de duas formas distintas conforme descrito na Tabela 5.5. Para os Casos 1, 3 e 4, foi considerado o somatório das diferenças entre as predições do modelo e os dados experimentais e empregado o algoritmo de *Levenberg-Marquardt* implementado na função *fminunc* para a estimação dos parâmetros. Já para o Caso 2, foi considerada a função objetivo em termos das diferenças entre as predições do modelo e os dados experimentais, sendo empregado o algoritmo de *Levenberg-Marquardt* implementado na função *lsqnonlin* para a estimação dos parâmetros.



Tabela 5.5: Testes iniciais realizados para a amostra *PSIL* usando as aproximações paramétricas de *Schawrzl*

Caso	<sup>++</sup> Função Objetivo	Estimativa Inicial
1	$S = e^T e$	$k = 11,245, m = 3,922, M_{ref} = 2,729 \times 10^5$
<sup>+</sup> 2	$e_i = (G_{exp,i} - G_{est,i}) / (G_{exp,i} (dr)^{1/2})$	$k = 11,245, m = 3,922, M_{ref} = 2,729 \times 10^5$
3	$S = e^T e$	$k = 10,727, m = 4,037, M_{ref} = 2,806 \times 10^5$
4	$S = e^T e$	$k = 11,199, m = 3,799, M_{ref} = 2,683 \times 10^5$

<sup>++</sup>  $G_{exp}$  refere-se a contribuição dos módulos dinâmicos experimentais ( $G'$  e  $G''$ ) e  $G_{est}$  refere-se a contribuição de  $G'$  e  $G''$  definidos pelos modelos moleculares de relaxação. <sup>+</sup>  $dr = 2 \times$  número de experimentos.

Na Tabela 5.6 tem-se o resultado das otimizações para os principais testes iniciais realizados, enquanto na Tabelas 5.7 tem-se os valores estimados dos parâmetros do modelo e de massa molar média. Na Figura 5.6 (a) tem-se a curva DMM da amostra *PSIL* para os Casos 1 e 2 e na Figura 5.7 tem-se a comparação dos módulos de relaxação  $G(t)$  preditos pelos espectros de relaxação e pelo modelo *TDD-DR* (a), e o ajuste dos módulos  $G'$  e  $G''$  para a amostra *PSIL* (b). Na Figura 5.6 e nas demais figuras de DMM apresentadas neste capítulo, a letra  $M$  no título dos eixos dos gráficos refere-se à massa molar. Já na Figura 5.7 e também nas demais figuras semelhantes neste capítulo, a letra  $M$  na legenda dos gráficos equivale ao número de modos de *Maxwell* enquanto  $M_D$  equivale ao número de modos de *Maxwell* por década.

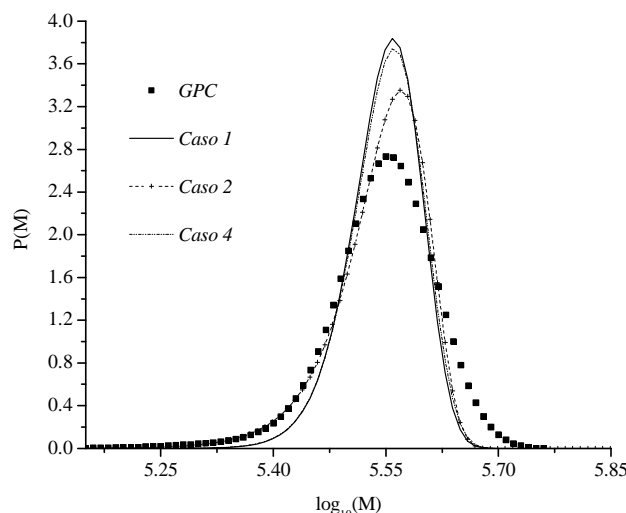
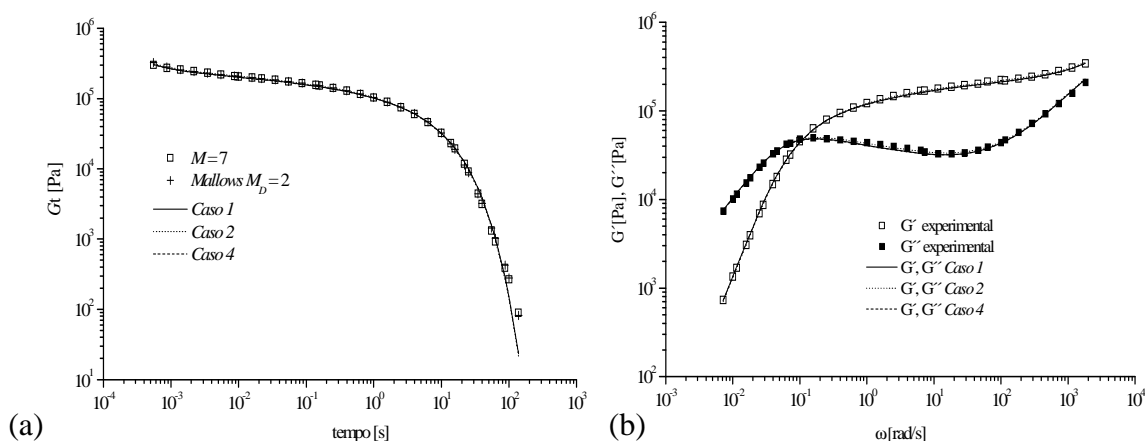
Tabela 5.6: Resultado da otimização dos testes iniciais da amostra *PSIL* usando as aproximações paramétricas de *Schawrzl*

Caso	$\chi^2$	$N_{IT}$	$N_{AV}$	$R^2_{G'G''}$	$\bar{\epsilon}_{G'G''}$
1	$5,892 \times 10^{-4}$	24	171	0,976	1,209
2	$5,800 \times 10^{-4}$	26	187	0,976	1,196
3	$5,900 \times 10^{-4}$	33	240	0,977	1,206
4	$5,873 \times 10^{-4}$	31	224	0,977	1,204

Ao aplicar-se as estimativas iniciais nos 4 casos testados foi possível estimar os parâmetros  $k$ ,  $m$  e  $M_{ref}$  que resultaram em médias ( $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$ ) que estão próxima às obtidas por GPC (e com baixos valores de  $EM_{n\%}$  e  $EM_{w\%}$ ). No entanto, o formato e distribuição de valores das curvas-se de DMM estão um pouco diferentes em relação ao GPC. Avaliando-se os resultados das Tabelas 5.5 a 5.7 percebe-se ainda que ao alterar-se a maneira de escrever a função objetivo (Casos 1 e 2) tem-se uma alteração no valor dos parâmetros estimados.

Tabela 5.7: Parâmetros ótimos da função *GEX* e massa molar média estimada da amostra *PSIL* usando as aproximações paramétricas de *Schwarzl* nos testes iniciais

Caso	$k$	$m$	$M_{ref}$	$\bar{M}_n$	$EM_{n\%}$	$\bar{M}_w$	$EM_{w\%}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
1	11,193	8,255	$3,448 \times 10^5$	$3,429 \times 10^5$	0,95	$3,477 \times 10^5$	2,17	1,01
2	7,977	9,322	$3,733 \times 10^5$	$3,448 \times 10^5$	0,40	$3,518 \times 10^5$	1,03	1,02
3	11,345	8,790	$3,468 \times 10^5$	$3,422 \times 10^5$	1,14	$3,468 \times 10^5$	2,44	1,01
4	10,899	7,986	$3,450 \times 10^5$	$3,435 \times 10^5$	0,77	$3,486 \times 10^5$	1,92	1,01
<i>GPC</i>	-	-	-	$3,462 \times 10^5$	-	$3,555 \times 10^5$	-	1,03

Figura 5.6: DMM da amostra *PSIL* estimada pelo método das aproximações paramétricas de *Schwarzl* usando a função *GEX* e o modelo *TDD-DR*.Figura 5.7: (a)  $G(t)$  da amostra *PSIL* predito pelo modelo de *Maxwell* (espectro de relaxação) e pelo método das aproximações paramétricas de *Schwarzl* usando a função *GEX* e o modelo *TDD-DR* (b) Valores experimentais de  $G'$  e  $G''$  e preditos pelo método das aproximações paramétricas de *Schwarzl* usando a função *GEX* e o modelo *TDD-DR*.

Após a verificação do comportamento do modelo *TDD-DR*, tem-se a seguir a análise do modelo *TDD-DR* com fator multiplicativo conforme a Equação 5.1, onde foram consideradas as aproximações paramétricas de *Schwarzl* e também o cálculo

explícito do espectro de relaxação para resolver o problema inverso. Para este caso, além dos parâmetros  $k$ ,  $m$ , e  $M_{ref}$  também foi estimado o fator multiplicativo  $f$ .

Na Tabela 5.8 tem-se a descrição dos testes realizados através da aplicação do método das aproximações paramétricas, nos quais os Casos 1 e 2 diferem na estimativa inicial do fator multiplicativo  $f$ , enquanto no Caso 3 tem as mesmas estimativas iniciais do Caso 1 porém com a função objetivo escrita termos das diferenças entre as predições do modelo e dos dados experimentais.

Tabela 5.8: Testes realizados para a amostra *PSIL* usando as aproximações paramétricas de *Schawrzl* e o modelo *TDD-DR* com fator multiplicativo

Caso	Função Objetivo	Estimativa Inicial	*Algoritmo
1	$S=e' * e$	$k = 11,245, m = 3,922, M_{ref} = 2,729 \times 10^5, f = 5/4$	L-M
2	$S=e' * e$	$k = 11,245, m_0 = 3,922, M_{ref} = 2,729 \times 10^5, f = 1$	L-M
3	$e_i = (G_{exp,i} - G_{est,i}) / (G_{exp,i} (dr)^{1/2})$	$k = 11,245, m = 3,922, M_{ref} = 2,729 \times 10^5, f = 5/4$	L-M
4	$S=e' * e$	$k = 10,727, m = 4,037, M_{ref} = 2,806 \times 10^5, f = 5/4$	L-M
5	$S=e' * e$	$k = 11,199, m = 3,799, M_{ref} = 2,683 \times 10^5, f = 5/4$	L-M

\* L-M indica *Levenberg-Marquardt*

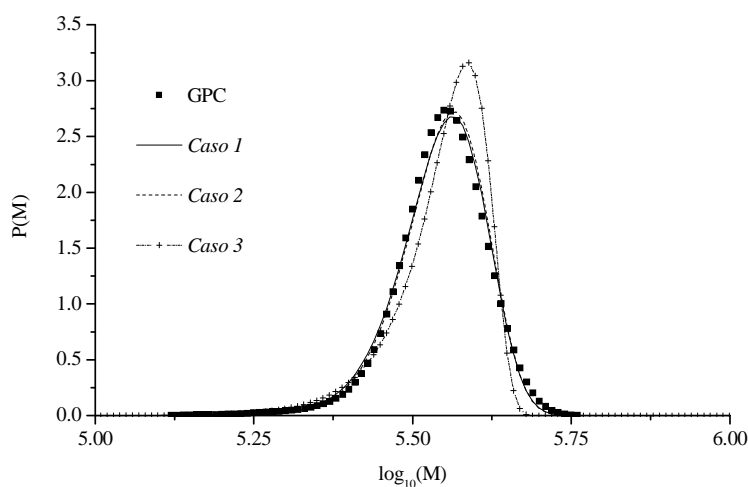
Avaliando os resultados das Tabelas 5.9 e 5.10, percebe-se os parâmetros estimados apresentaram valores de  $\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$  inferiores aos da Tabela 5.6 e valores de polidispersão mais próximos aos do GPC. Ao levar os parâmetros estimados para o domínio da massa molar percebe-se que as pequenas diferenças obtidas no passo de estimação geram diferenças significativas no formato da curva de DMM, sendo os resultados obtidos para os Casos 1, 2, 4 e 5 bastante satisfatórios, conforme se verifica na Figura 5.8 (a e b). Além disso, para os Casos 1, 4 e 5 também se verifica valores menores de  $\overline{EM}_{w\%}$  em relação aos valores de  $\overline{EM}_{n\%}$ . Na Figura 5.9 tem-se as predições para o módulo de relaxação e para os módulos dinâmicos  $G'$  e  $G''$  da amostra *PSIL*. Um ponto a destacar é que os valores preditos de módulo de relaxação  $G(t)$  apresentam diferenças observadas a altos tempos (baixas frequências) em relação aos espectros de relaxação tanto para o caso do modelo *TDD-DR* (Figura 5.7 a) quanto para o caso do modelo *TDD-DR* com fator multiplicativo (Figura 5.9 a).

Tabela 5.9: Resultado das otimizações para a amostra *PSIL* usando as aproximações paramétricas de *Schawrzl* e o modelo *TDD-DR* modificado

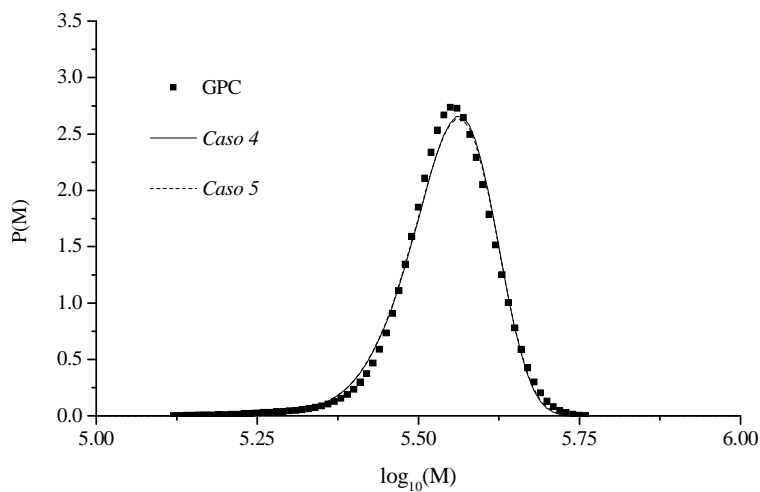
Caso	$\chi^2$	$N_{IT}$	$N_{AV}$	$R^2_{G'G''}$	$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$
1	$5,302 \times 10^{-4}$	3	22	0,985	1,197
2	$5,267 \times 10^{-4}$	4	40	0,985	1,194
3	$4,329 \times 10^{-4}$	45	373	0,983	1,127
4	$5,333 \times 10^{-4}$	2	22	0,985	1,196
5	$5,361 \times 10^{-4}$	3	22	0,985	1,196

Tabela 5.10: Parâmetros ótimos da função  $GEX$  e massa molar média estimada da amostra  $PSIL$  usando o modelo  $TDD-DR$  com fator multiplicativo

Caso	$k$	$m$	$M_{ref}$	$f$	$\bar{M}_n$	$EM_{n\%}$	$\bar{M}_w$	$EM_{w\%}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
1	11,209	3,903	$2,734 \times 10^5$	1,202	$3,463 \times 10^5$	0,03	$3,549 \times 10^5$	0,15	1,03
2	11,373	3,935	$2,736 \times 10^5$	1,199	$3,464 \times 10^5$	0,06	$3,549 \times 10^5$	0,17	1,02
3	5,740	12,421	$4,054 \times 10^5$	1,112	$3,463 \times 10^5$	0,04	$3,562 \times 10^5$	0,20	1,03
4	10,696	4,018	$2,812 \times 10^5$	1,204	$3,461 \times 10^5$	0,02	$3,550 \times 10^5$	0,14	1,03
5	11,172	3,784	$2,688 \times 10^5$	1,206	$3,460 \times 10^5$	0,05	$3,549 \times 10^5$	0,16	1,03
<i>GPC</i>	-	-	-	-	$3,462 \times 10^5$	-	$3,555 \times 10^5$	-	1,03

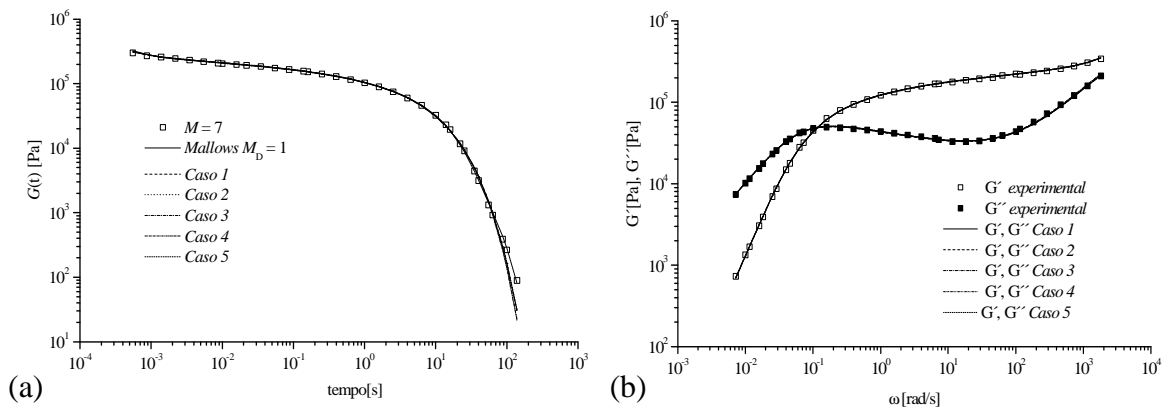


(a)



(b)

**Figura 5.8:** (a,b) DMM da amostra  $PSIL$  estimada pelo método das aproximações paramétricas de *Schawrzl* usando a função  $GEX$  e o modelo  $TDD-DR$  com fator multiplicativo.



**Figura 5.9:** (a)  $G(t)$  da amostra *PSIL* predito pelo modelo de *Maxwell* e pelo método das aproximações paramétricas de *Schawrzl* usando a função *GEX* e o modelo *TDD-DR* com fator multiplicativo (b) Valores experimentais de  $G'$  e  $G''$  da amostra *PSIL* e preditos usando a função *GEX* e o modelo *TDD-DR* com fator multiplicativo.

A descrição de dois testes realizados com o cálculo explícito do espectro de relaxação é feita na Tabelas 5.11, nos quais a função objetivo é escrita em termos do somatório das diferenças entre as predições do modelo e os dados experimentais. Foram avaliados como argumento de entrada no problema de otimização o espectro discreto com  $M = 7$  e o espectro contínuo *Mallows* com  $M_D = 2$ , conforme definido na Seção 4.3.3 para representar a amostra *PSIL*.

Tabela 5.11: Testes realizados para a amostra *PSIL* usando o cálculo explícito do espectro de relaxação e o modelo *TDD-DR* modificado

Caso	Estimativa Inicial	Algoritmo	Espectro
1	$k = 11, 245, m = 3, 922, M_{ref} = 2, 729 \times 10^5$	<i>Levenberg-Marquardt</i>	$M = 7$
2	$k = 11, 245, m = 3, 922, M_{ref} = 2, 729 \times 10^5$	<i>Levenberg-Marquardt</i>	<i>Mallows</i> $M_D = 2$

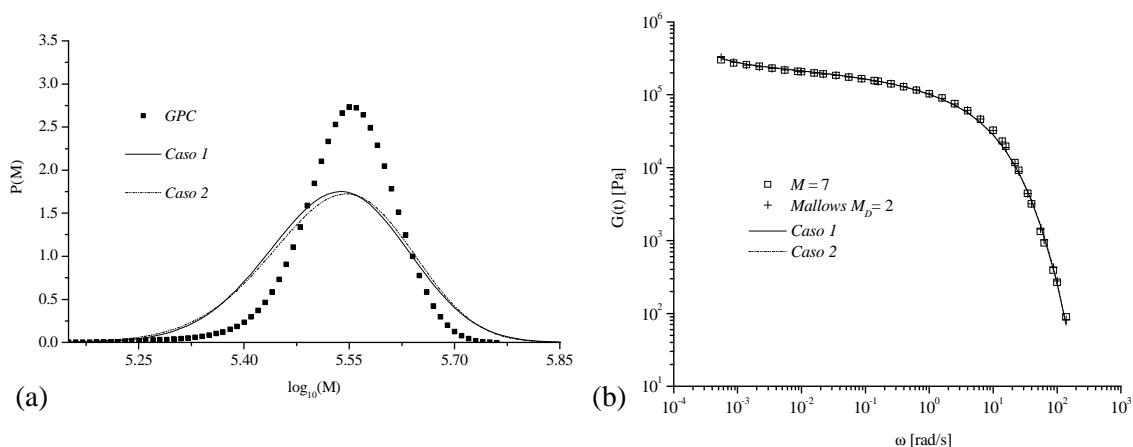
Os resultados das otimizações, os parâmetros ótimos e a massa molar média estimada nos dois testes são apresentados nas Tabelas 5.12 e 5.13. Observa-se que ao se considerar as mesmas estimativas iniciais (Caso 1 e 2 da Tabela 5.11), tem-se para o Caso 2, que aplica o espectro contínuo *Mallows* com  $M_D = 2$ , o menor valor de  $\chi^2$  e de  $\overline{\mathcal{E}}_{G(t)}$  aliado ao maior valor de  $R^2_{G(t)}$ . Também se verifica menores valores de  $EM_{n\%}$  em relação aos valores de  $EM_{w\%}$ , sendo estes valores maiores que os observados nas Tabelas 5.7 e 5.10. Na Figura 5.10 (a) tem-se a curva de DMM estimada através do cálculo explícito do espectro de relaxação e em (b) tem-se o módulo de relaxação  $G(t)$ . Para os dois casos testados, os parâmetros estimados (ajustados pelo módulo de relaxação) referem-se a distribuições com médias  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$  deslocadas para a esquerda em relação às médias do *GPC*, conforme pode ser verificado nos valores da Tabela 5.13 e os índices de polidispersão estimados estão um pouco superestimados em relação ao encontrado pelo *GPC*.

Tabela 5.12: Resultado das otimizações para a amostra *PSIL* usando o cálculo explícito do espectro de relaxação e o modelo *TDD-DR* modificado

Caso	$\chi^2$	$N_{IT}$	$N_{AV}$	$R^2_{G(t)}$	$\bar{\epsilon}_{G(t)}$
1	$1,295 \times 10^{-5}$	117	987	0,961	2,067
2	$4,616 \times 10^{-6}$	45	386	0,968	1,696

Tabela 5.13: Parâmetros ótimos da função *GEX* e massa molar média estimada da amostra *PSIL* usando o cálculo explícito do espectro de relaxação e modelo *TDD-DR* com fator multiplicativo

Caso	$k$	$m$	$M_{ref}$	$f$	$\bar{M}_n$	$EM_{n\%}$	$\bar{M}_w$	$EM_{w\%}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
1	27,92	0,67	1251,20	1,247	$3,303 \times 10^5$	4,57	$3,480 \times 10^5$	2,09	1,05
2	13,84	1,28	51662,10	1,249	$3,299 \times 10^5$	4,69	$3,486 \times 10^5$	1,93	1,06
<i>GPC</i>	-	-	-	-	$3,462 \times 10^5$	-	$3,555 \times 10^5$	-	1,03



**Figura 5.10:** (a) DMM da amostra *PSIL* estimada pelo cálculo explícito do espectro de relaxação usando a função *GEX* e o modelo *TDD-DR* modificado (b)  $G(t)$  predito pelo modelo de *Maxwell* e pelo modelo *TDD-DR* modificado.

Após a avaliação das duas metodologias empregadas, pode-se inferir que as implementações deste trabalho indicam uma melhor adequação do método das aproximações paramétricas para a resolução do problema inverso. Este comportamento pode estar relacionado ao fato deste método usar as estas aproximações e considerar as diferenças entre as previsões dos modelos moleculares (regra de mistura) e dados experimentais de  $G'$  e  $G''$ , ao contrário do método do cálculo explícito que neste trabalho aplica a diferença entre o  $G(t)$  calculado pelo espectro de relaxação e o  $G(t)$  calculado pela regra de mistura da reptação dupla. No entanto, estas diferenças ainda precisam ser melhor investigadas e em continuidade a este trabalho deverá ser avaliada uma nova formulação do método do cálculo explícito, em que a função objetivo considera as diferenças entre os valores experimentais de  $G'$  e  $G''$ , assim como no caso do método que emprega as aproximações paramétricas.

### 5.3.2 Verificação dos modelos *Função Exponencial* e *Moleculaire* para a amostra PE3L

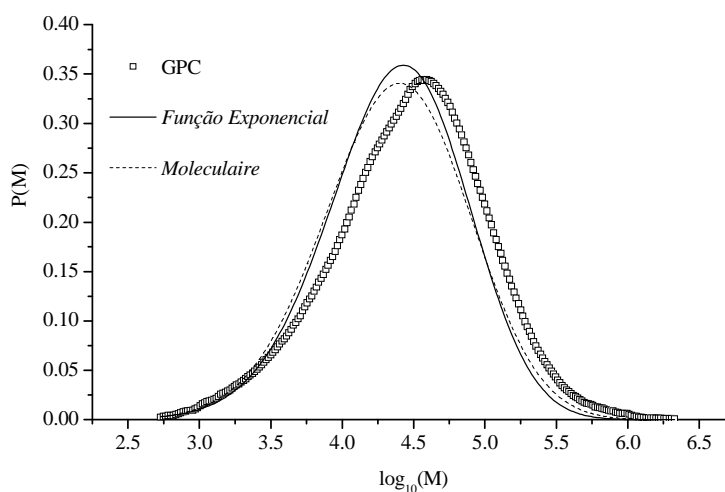
Para avaliar a implementação dos modelos *Função Exponencial* e *Moleculaire* foram realizados testes com as duas metodologias (aproximações paramétricas de *Schawrzl* e cálculo explícito do espectro de relaxação). Serão apresentados a seguir os principais resultados para o método das aproximações paramétricas de *Schawrzl*, pois para estes modelos a metodologia implementada neste trabalho também apresentou resultados mais satisfatórios no sentido do formato e distribuição de valores de massa molar.

Como não se tinha conhecimento dos parâmetros ótimos, uma dificuldade a mais para este caso é a estimativa inicial a ser empregada nos algoritmos convencionais referenciados na literatura (*Levenberg-Marquardt* e *Nelder-Mead*). Inicialmente foi testada a aplicação da função GEX, empregando estimativas iniciais aleatórias e o algoritmo de *Nelder-Mead*, sendo observado que para alguns casos foi possível chegar-se em mínimo que estimasse parâmetros capazes de satisfazer qualitativamente a curva GPC, sendo verificado nos diversos testes efetuados durante a realização deste trabalho, que uma característica do problema estudado é a existência de vários mínimos locais, sendo também verificada a existência de vários conjuntos de parâmetros ( $k$ ,  $m$  e  $M_{ref}$ ) capazes de ajustar-se aos dados experimentais ( $G'$  e  $G''$ ) e também representar o processo de relaxação das amostras  $G(t)$ . No entanto, quando levados para o domínio da massa molar não reproduzem adequadamente o formato da DMM. Estas características tornam bastante complicada a escolha das coordenadas de inicialização para os métodos de otimização, especialmente o método de *Levenberg-Marquardt*, que é um método de otimização local. Para lidar com esta dificuldade, foi avaliada a aplicação do método de busca global DIRECT, para o qual deve ser fornecido o intervalo no qual a busca deve ser efetuada, sendo o método somente capaz de localizar os mínimos dentro deste intervalo.

Na Tabela 5.14 tem-se a massa molar média da amostra PE3L estimada neste trabalho pelo método das aproximações paramétricas de *Schawrzl* usando a função GEX e os modelos *Função Exponencial* e *Moleculaire*, bem como os resultados obtidos na literatura e a caracterização por GPC da amostra PE3L. Na Figura 5.11 tem-se a curva de DMM da amostra PE3L estimada pelo método das aproximações paramétricas de *Schawrzl* usando a função GEX e os modelos *Função Exponencial* e *Moleculaire*. Ao comparar-se os resultados da Tabela 5.14 e a Figura 5.11 percebe-se que as implementações deste trabalho conduzem a distribuições um pouco deslocadas para a esquerda com relação às obtidas na literatura para a amostra PE3L, além de apresentarem polidispersões um pouco inferiores aos resultados obtidos por *Léonardi, Allal e Marin* (2002). Na Figura 5.11 ainda percebe-se que ao reconstruir a curva de DMM tem-se valores da massa molar inferiores a  $2M_e$  ( $2M_e = 3000$  g/mol) para o polietileno. Além destas observações, ao comparar-se os resultados da *Função Exponencial* e *Moleculaire*, obteve-se menores valores de  $\overline{EM}_{w\%}$  para o modelo *Moleculaire*, assim como na literatura de referência.

Tabela 5.14: Massa molar média da amostra *PE3L* estimada usando a função GEX e os modelos *Função Exponencial* e *Moleculaire*

Modelo	Distribuição	$\bar{M}_n$	$EM_n\%$	$\bar{M}_w$	$EM_w\%$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
<i>Função Exponencial</i>	GEX	$1,165 \times 10^4$	13,54	$4,173 \times 10^4$	32,69	3,58
<i>Moleculaire</i>	GEX	$1,12 \times 10^4$	16,88	$4,482 \times 10^4$	27,70	4,00
* <i>Exponencial</i>	GEX	$1,09 \times 10^4$	18,96	$4,500 \times 10^4$	27,42	4,12
* <i>Moleculaire</i>	GEX	$1,38 \times 10^4$	2,46	$5,800 \times 10^4$	6,45	4,20
GPC	-	$1,348 \times 10^4$		$6,200 \times 10^4$		4,60

\**Léonardi, Allal e Marin, 2002***Figura 5.11:** DMM da amostra *PE3L* estimada usando a função GEX e pelos modelos *Função Exponencial* e *Moleculaire*.

Em termos da verificação da implementação dos dois modelos analisados nesta seção dois aspectos diferentes devem ser ressaltados. O primeiro diz respeito ao fato que se conseguiu reproduzir o resultado de que o modelo *Moleculaire*, que leva em conta a renovação do tubo “*the tube renewal*”, possui melhor capacidade de descrever o comportamento dos polímeros do que o modelo *Função Exponencial*, que considera somente a reptação dupla, conforme era esperado do ponto de vista teórico (Seção 5.1.1.3) e verificado nos trabalhos de *Léonardi* (*Léonardi, 1999; Léonardi et al., 2000; Léonardi, Allal e Marin, 2002*). Isto, juntamente com a boa concordância qualitativa com relação aos resultados da literatura, indica que a estrutura básica dos modelos deve estar bem implementada. Por outro lado, o fato de não se ter encontrado valores para as médias iguais aos da literatura (*Léonardi, Allal e Marin, 2002*) e maior diferença com relação às médias obtidas por GPC do que aquelas obtidas nos trabalhos citados, indica que ainda seria necessário uma etapa adicional de verificação das duas funções analisadas nesta seção. Neste sentido deve-se ressaltar que a não disponibilização dos



parâmetros da distribuição GEX encontrada nos trabalhos da literatura, dificulta bastante a identificação da fonte das diferenças encontradas nas curvas de distribuição resultantes.

Em função das dificuldades mencionadas acima e no grau de incerteza ainda presente com relação à implementação dos modelos *Moleculaire* e *Função Exponencial*, optou-se por utilizar nos testes apresentados nas demais seções deste capítulo o modelo de *des-Cloizeaux* com fator multiplicativo, para o qual se conseguiu assegurar-se a adequação da implementação através da boa concordância com os dados da literatura.

### **5.3.3 Comparação entre o uso de uma única distribuição e da soma de duas distribuições para representação da DMM**

Na literatura é apontado que o uso de uma única distribuição GEX pode ser insuficiente para representar adequadamente a DMM de amostras polidispersas, sugerindo-se o uso da soma das contribuições de duas distribuições GEX como uma maneira de melhorar a representação da DMM (*van Ruymbeke, Keunings e Bailly, 2002*). Sendo assim, resolveu-se fazer a comparação destas duas metodologias para o caso da amostra *PE2L*, conforme descrito na Seção 3.4.2. Esta amostra foi escolhida para este estudo pelo fato de se contar com resultados da literatura para comparação. Também pelo mesmo motivo, foi utilizado o algoritmo de *Nelder-Mead* para a solução do problema.

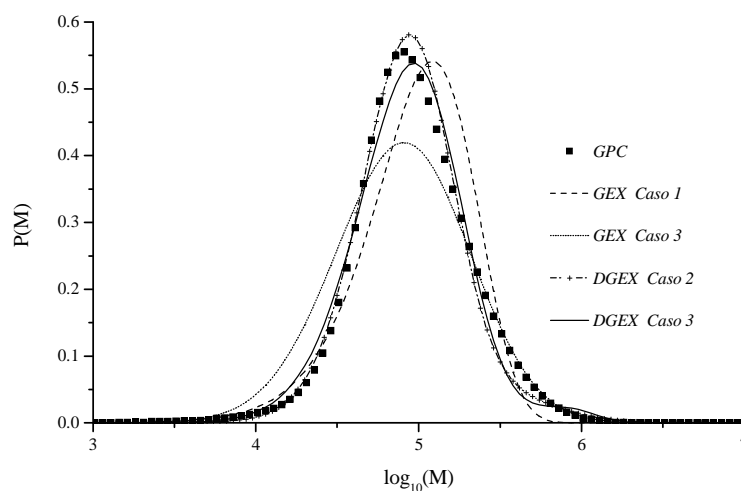
Foram feitos três testes com as funções GEX e DGEX (Casos 1, 2 e 3), nos quais se buscou analisar a influência das estimativas iniciais sobre o resultado. A descrição dos testes realizados, os parâmetros das distribuições GEX estimados e as médias de massa molar calculadas com as distribuições obtidas são apresentadas na Tabela 5.15. Na Figura 5.12 tem-se a curva de DMM da amostra *PE2L* estimada pela função GEX (Casos 1 e 3) e pela função DGEX (Casos 2 e 3). Já na Figura 5.13 tem-se a comparação dos módulos de relaxação  $G(t)$  preditos pelo modelo de *des Cloizeaux* e pelo espectro de relaxação (a) e o ajuste dos módulos  $G'$  e  $G''$  para a amostra *PE2L* (b).

Os parâmetros estimados para o Caso 1 da função GEX conduzem a um ajuste incorreto das curvas experimentais  $G'$  e  $G''$  ( $R^2_{G',G''}$  negativo e  $\bar{\epsilon}_{G',G''}$  elevado - Tabela 5.15). No entanto, estes parâmetros considerados no domínio da massa molar resultam em massas molares médias  $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$  próximas aos valores da caracterização por GPC. Estes resultados evidenciam novamente as dificuldades deste tipo de problema, onde em algumas condições como as discutidas na Seção 5.2.1 encontraram-se vários parâmetros capazes de estimar as curvas de  $G'$  e  $G''$ , mas quando considerados no domínio da massa molar resultaram em distribuições bastante diferenciadas. Já em outras situações como as desta seção, tiveram-se valores que não se ajustaram corretamente às curvas reológicas, mas, no entanto resultaram em boas predições da curva de GPC. Assim, torna-se necessário que se avalie cuidadosamente cada caso para não usar parâmetros que não sejam realísticos para representar as características de cada amostra. Outra questão importante são os valores estimados para o parâmetro  $M_{ref}$ , pois segundo *Gloor*,

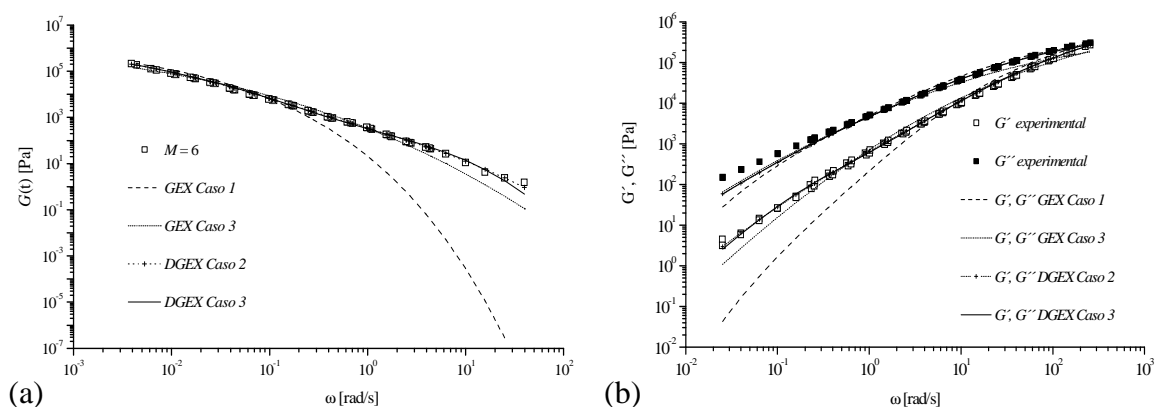
(1983) o parâmetro  $M_{ref}$  é relacionado a massa molar e sempre é um valor positivo, sendo portanto esperado que seja da ordem de grandeza da massa molar. No entanto, percebeu-se que este parâmetro atua mais como um fator de ajuste e devido à característica da função GEX, o parâmetro  $M_{ref}$  pode assumir valores com diferentes ordens de grandeza. Resultados similares são encontrados no trabalho de *Cocchini e Nobile* (2003) em que foi avaliado o problema inverso em que se estimaram valores entre  $5,28 \times 10^{-10}$  e  $1,97 \times 10^4$  para o parâmetro  $M_{ref}$  da função GEX aplicada a amostras de polipropileno, poliacetal e misturas de poliestirenos de diferentes massas molares.

Tabela 5.15: Resultados do problema inverso para a amostra PE2L

P (M)	Parâmetros		Função Objetivo $\chi^2$	Indicadores de desempenho $N_{IT}$ $N_{AV}$	Indicadores de adequação $R^2_{GG''}$ $\bar{\epsilon}_{G''}$	Dados de Massa Molar		
	Estimativa inicial	Valores estimados				$\bar{M}_n$ $EM_{n\%}$	$\bar{M}_w$ $EM_{w\%}$ $\bar{M}_w / \bar{M}_n$	
<b>GEX</b>								
Caso 1	$k = 1$	$k = 1,000,$	0,2019	67	-0,29	$6,091 \times 10^4$	$1,217 \times 10^5$	
	$m = 1$	$m = 1,001$						
	$M_{ref} = 10^6$	$M_{ref} = 6,094 \times 10^4$						
	$f = 1,01$	$f = 1,010$					2,00	
Caso 2	$k = 2$	$k = 10,362$	0,0539	2142	-1,02	$3,292 \times 10^4$	$9,7167 \times 10^4$	
	$m = 2$	$m = 0,078$						
	$M_{ref} = 10^5$	$M_{ref} = 1,78 \times 10^{-23}$						
	$f = 1,1$	$f = 2,032$		3528	31,256	47,42	19,83	
							2,95	
Caso 3	$k = 2$	$k = 11,596$	0,0714	2461	-2,74	$4,903 \times 10^4$	$1,213 \times 10^5$	
	$m = 2$	$m = 0,088$						
	$M_{ref} = 10^6$	$M_{ref} = 2,61 \times 10^{-20}$						
	$f = 1,01$	$f = 0,967$		4054	36,325	21,67	0,13	
							2,47	
<b>DGEX</b>								
Caso 1	$k_1 = 1$	$k_1 = 9,20 \times 10^{-1}$	0,0249	567	0,83	$5,479 \times 10^4$	$1,217 \times 10^5$	
	$m_1 = 1$	$m_1 = 1,015$						
	$M_{ref1} = 10^5$	$M_{ref1} = 2,622 \times 10^5$						
	$k_2 = 1$	$k_2 = 1,101$						
	$m_2 = 1$	$m_2 = 1,038$						
	$M_{ref2} = 10^5$	$M_{ref2} = 5,032 \times 10^4$		891	16,695	12,48	0,47	
	$p = 0,5$	$p = 0,06$					2,22	
	$f = 1,01$	$f = 1,210$						
Caso 2	$k_1 = 2$	$k_1 = 1,603$	0,0229	1463	0,93	$6,534 \times 10^4$	$1,232 \times 10^5$	
	$m_1 = 2$	$m_1 = 0,352$						
	$M_{ref1} = 10^5$	$M_{ref1} = 699,083$						
	$k_2 = 2$	$k_2 = 5,295$						
	$m_2 = 2$	$m_2 = 0,402$						
	$M_{ref2} = 10^5$	$M_{ref2} = 91,906$		2185	15,653	4,37	1,68	
	$p = 0,5$	$p = 0,142$					1,89	
	$f = 1,1$	$f = 1,231$						
Caso 3	$k_1 = 2$	$k_1 = 1,476$	0,0250	1791	0,809	$6,264 \times 10^4$	$1,229 \times 10^5$	
	$m_1 = 2$	$m_1 = 1,576$						
	$M_{ref1} = 10^5$	$M_{ref1} = 5,62 \times 10^5$						
	$k_2 = 2$	$k_2 = 2,903$						
	$m_2 = 2$	$m_2 = 0,506$						
	$M_{ref2} = 10^5$	$M_{ref2} = 1,64 \times 10^3$		2614	17,004	0,06	1,42	
	$p = 0,25$	$p = 0,030$					1,96	
	$f = 1,1$	$f = 1,184$						
<b>GPC</b>					$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$6,260 \times 10^4$	$1,212 \times 10^5$
					$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	1,94		



**Figura 5.12:** DMM da amostra *PE2L* estimada pela função GEX (Casos 1 e 3) e pela função DGEX (Casos 2 e 3).



**Figura 5.13:** (a)  $G(t)$  da amostra *PE2L* predito pelo espectro de relaxação e pelas funções GEX e DGEX (b) Valores experimentais e preditos de  $G'$  e  $G''$  da amostra *PE2L*.

Ao considerar-se a função DGEX e o Caso 2 (Tabela 5.15), os parâmetros estimados conferem um melhor ajuste aos dados experimentais e menor erro  $\bar{\epsilon}_{G'G''}$ , sendo os valores de  $\overline{EM}_{n\%}$  e  $\overline{EM}_{w\%}$  da ordem de grandeza dos valores ( $\overline{EM}_{n\%} = 12,46$  e  $\overline{EM}_{w\%} = 2,89$ ) encontrados no trabalho de *van Ruymbek, Keunings e Bailly* (2002) na resolução do problema inverso da amostra *PE2L* com a função DGEX. No entanto, para o Caso 3 deste trabalho verificou-se a existência de um ponto de mínimo melhor do que aquele encontrado no Caso 2 que, no domínio da massa molar, referem-se a médias mais próximas aos valores do GPC e que conseqüentemente também apresentam um índice de polidispersão mais próximo ao do GPC.

## 5.4 Resolução do problema inverso: aplicação a amostras comerciais

Para aplicar a metodologia de determinação de massa molar através das aproximações paramétricas de *Schawrzl* com o modelo de *des Cloizeaux* e as funções GEX e DGEX, utilizaram-se neste trabalho as amostras comerciais *PE1C*, *PE2C* e *PE3C*. Levando-se em consideração os aspectos relacionados à otimização discutidos na seção anterior (identificação de múltiplos mínimos e o fato de o menor mínimo da função objetivo, baseada nos dados de reologia, não levar sempre à melhor representação das curvas de GPC), optou-se por fazer uma análise mais detalhada do problema de otimização. Para isto, na análise das três amostras estudadas, obteve-se um primeiro conjunto de soluções e, posteriormente, gerou-se uma solução, que foi designada como solução refinada, a partir da aplicação do algoritmo *Levenberg-Marquardt* implementado na função *fminunc* do *MatLab* (*The MathWorks, Inc*) utilizando como aproximação inicial para este algoritmo as soluções do primeiro conjunto que apresentaram os melhores resultados em termos dos valores das variáveis  $\chi^2$ ,  $R^2_{G'G''}$ ,  $\bar{\epsilon}_{G'G''}$ ,  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $EM_{n\%}$  e  $EM_{w\%}$ . As soluções do primeiro conjunto foram obtidas a partir de diferentes aproximações iniciais e/ou intervalos de busca, utilizando o algoritmo *Nelder-Mead* e/ou o método *DIRECT*.

### 5.4.1 Amostra PE1C

Na Tabela 5.16 tem-se o primeiro conjunto de resultados do problema inverso aplicado aos dados experimentais de  $G'$  e  $G''$  da amostra *PE1C* a 190°C, gerado pela utilização do algoritmo *Nelder-Mead* com diferentes estimativas iniciais para as funções GEX e DGEX. Na Tabela 5.17 tem-se as soluções refinadas correspondentes aos melhores resultados.

Tabela 5.16: Resultados do problema inverso para a amostra PEIC

P (M)	Parâmetros		Função Objetivo $\chi^2$	Indicadores de desempenho $N_{IT}$ $N_{AV}$	Indicadore s de adequação $R^2_{G'G''}$ $\bar{\epsilon}_{G'G''}$	Dados de Massa Molar	
	Estimativa inicial	Valores estimados				$\bar{M}_n$ $EM_{n\%}$ $\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_w$ $EM_{w\%}$
<b>GEX</b>							
Caso 1	$k = 2$	$k = 4,974$	0,0273	3063 5020	0,966 4,975	$2,36 \times 10^4$ 10,38 2,99	$7,04 \times 10^4$ 1,02
	$m = 2$	$m = 0,156$					
	$M_{ref} = 10^4$ $f = 1,1$	$M_{ref} = 3,09 \times 10^{-6}$ $f = 1,270$					
Caso 2	$k = 2$	$k = 0,679$	0,0270	629 1034	0,989 4,723	$6,34 \times 10^3$ 70,32 8,06	$5,11 \times 10^4$ 26,74
	$m = 2$	$m = 0,345$					
	$M_{ref} = 10^5$ $f = 1,1$	$M_{ref} = 316,158$ $f = 3,048$					
<b>DGEX</b>							
Caso 1	$k_1 = 2$	$k_1 = 0,799$	0,0270	4621 6722	0,989 4,723	$1,2 \times 10^{-10}$ -	$7,32 \times 10^4$ -
	$m_1 = 2$	$m_1 = 0,333$					
	$M_{ref1} = 10^4$	$M_{ref1} = 201,137$					
	$k_2 = 2$	$k_2 = 4,700$					
Caso 2	$m_2 = 2$	$m_2 = 45,809$	0,0269	4971 7357	0,991 4,658	$2,70 \times 10^4$ 26,57 2,61	$7,04 \times 10^4$ 1,08
	$M_{ref2} = 10^4$	$M_{ref2} = 2,89 \times 10^{-10}$					
	$p = 0,5$	$p = 1,401$					
	$f = 1,1$	$f = 1,345$					
Caso 3	$k_1 = 2$	$k_1 = 2,419$	0,0285	5277 7728	0,946 5,260	$2,66 \times 10^4$ 24,32 2,41	$6,41 \times 10^4$ 8,06
	$m_1 = 2$	$m_1 = 0,353$					
	$M_{ref1} = 10^5$	$M_{ref1} = 171,887$					
	$k_2 = 2$	$k_2 = 6,045$					
Caso 4	$m_2 = 2$	$m_2 = 0,190$	0,0331	2715 3998	0,916 6,018	$5,17 \times 10^4$ 142,33 1,67	$8,63 \times 10^4$ 23,86
	$M_{ref2} = 10^5$	$M_{ref2} = 2,20 \times 10^{-4}$					
	$p = 0,5$	$p = 0,223$					
	$f = 1,1$	$f = 1,320$					
Caso 5	$k_1 = 2$	$k_1 = 2,395$	0,0331	2715 3998	0,916 6,018	$5,17 \times 10^4$ 142,33 1,67	$8,63 \times 10^4$ 23,86
	$m_1 = 2$	$m_1 = 0,341$					
	$M_{ref1} = 10^5$	$M_{ref1} = 99,501$					
	$k_2 = 2$	$k_2 = 9,074$					
Caso 6	$m_2 = 2$	$m_2 = 0,246$	0,0331	2715 3998	0,916 6,018	$5,17 \times 10^4$ 142,33 1,67	$8,63 \times 10^4$ 23,86
	$M_{ref2} = 10^5$	$M_{ref2} = 8,29 \times 10^{-3}$					
	$p = 0,25$	$p = 0,395$					
	$f = 1,1$	$f = 1,858$					
Caso 7	$k_1 = 2$	$k_1 = 9,136$	0,0331	2715 3998	0,916 6,018	$5,17 \times 10^4$ 142,33 1,67	$8,63 \times 10^4$ 23,86
	$m_1 = 2$	$m_1 = 0,427$					
	$M_{ref1} = 10^5$	$M_{ref1} = 32,481$					
	$k_2 = 2$	$k_2 = 9,986$					
Caso 8	$m_2 = 2$	$m_2 = 0,285$	0,0331	2715 3998	0,916 6,018	$5,17 \times 10^4$ 142,33 1,67	$8,63 \times 10^4$ 23,86
	$M_{ref2} = 10^5$	$M_{ref2} = 0,5441$					
	$p = 0,75$	$p = 0,825$					
	$f = 1,1$	$f = 0,792$					
<b>GPC</b>					$\bar{M}_n$ $\bar{M}_w$ $\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$2,14 \times 10^4$ $6,97 \times 10^4$ 3,26	

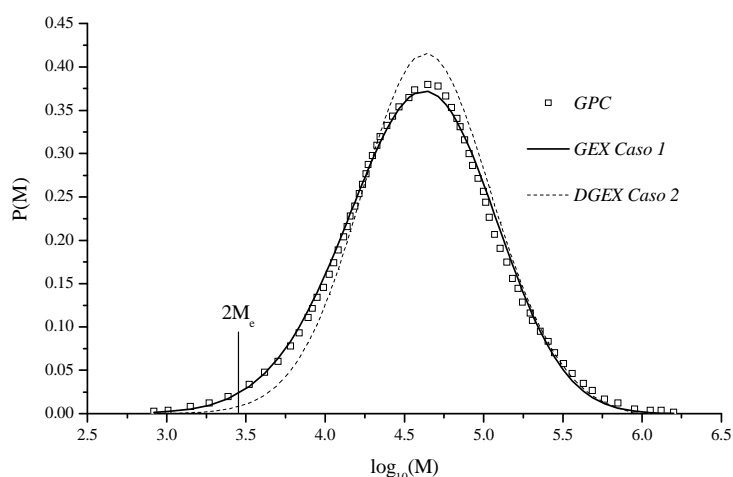
Tabela 5.17: Solução refinada do problema inverso para a amostra PEIC

P (M)	Parâmetros estimados	Função Objetivo $\chi^2$	Indicadores de desempenho		Indicadores de adequação		Dados de Massa Molar			
			$N_{IT}$ $N_{AV}$		$R^2_{G'G''}$ $\bar{\epsilon}_{G'G''}$		$\bar{M}_n$ $EM_{n\%}$	$\bar{M}_w$ $EM_{w\%}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	
<b>GEX</b>										
Caso 1	$k = 4,331$	0,0271	22 180		0,986 4,792	2,067x10 <sup>4</sup> 3,24	6,636x10 <sup>4</sup> 4,80	3,21		
	$m = 0,164$									
	$M_{ref} = 2,688 \times 10^{-5}$ $f = 1,522$									
Caso 2	$k = 0,677$	0,0270	5 38		0,989 4,730	6,383x10 <sup>3</sup> 70,12	5,124x10 <sup>4</sup> 26,49	8,03		
	$m = 0,346$									
	$M_{ref} = 327,368$ $f = 3,019$									
<b>DGEX</b>										
Caso 2	$k_1 = 2,419$	0,0269	4 49		0,991 4,656	2,704x10 <sup>4</sup> 26,57	7,048x10 <sup>4</sup> 1,11	2,61		
	$m_1 = 0,353$									
	$M_{ref1} = 171,9$									
	$k_2 = 6,039$									
	$m_2 = 0,190$									
$M_{ref2} = 2,201 \times 10^{-4}$ $p = 0,223$ $f = 1,319$										
<b>GPC</b>					$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	2,136x10 <sup>4</sup>	6,971x10 <sup>4</sup>	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	3,26

Analisando-se primeiramente os Casos 1 e 2 da função GEX (Tabela 5.16), percebe-se que ao alterar-se a estimativa inicial de  $M_{ref}$  de  $10^4$  para  $10^5$ , a função objetivo deslocou de maneira bastante significativa os valores estimados de  $M_{ref}$ . Ao avaliarem-se as médias resultantes percebe-se que os parâmetros estimados do Caso 1 são os que produzem médias mais próximas às obtidas por GPC. No entanto, a adequação na representação dos módulos dinâmicos é melhor com os parâmetros estimados no Caso 2, como indicam o valor mais elevado de  $R^2_{G'G''}$  e o menor valor de  $\bar{\epsilon}_{G'G''}$  em relação ao Caso 1. Como foi verificado na resolução do problema direto neste trabalho e também nos trabalhos da literatura (conforme apresentado na Seção 5.1) são encontrados casos em que os dados experimentais do GPC aplicados nos modelos moleculares não se ajustam perfeitamente às curvas de  $G'$  e  $G''$ , o que explicaria o fato do menor valor de  $\chi^2$  estimado (Tabela 5.16) não ser o que melhor representa a amostra em termos de GPC. Desta forma, neste trabalho optou-se por utilizar como critério de escolha os parâmetros que melhor se ajustaram à curva do GPC, sendo assim os parâmetros estimados no Caso 1 são os mais apropriados para representar a DMM da amostra PEIC a 190°C. Na Tabela 5.17 tem-se os resultados da solução refinada, em que foi aplicado o algoritmo de *Levenberg-Marquardt* na resolução do problema inverso. Nesta aplicação, para o Caso 1 foi possível estimar-se um conjunto de parâmetros que permitiram atingir valores menores de  $\chi^2$  e de  $\bar{\epsilon}_{G'G''}$  e,

consequentemente, maior valor de  $R^2_{G'G''}$  atrelados a médias  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$  próximas às estimadas pela técnica do GPC, o que contribuiu para melhorar o resultado obtido anteriormente.

Nas Tabelas 5.16 e 5.17 tem-se ainda a avaliação para a distribuição DGEX. O Caso 1 da Tabela 5.16 apresentou valores de parâmetros que quando considerados nas expressões analíticas de  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$  resultaram em valores bastante distantes do esperado para a amostra *PEIC*, e que mesmo assim foram capazes de representar o comportamento viscoelástico do polímero ( $R^2_{G'G''} = 0,989$ ), o que demonstra a grande sensibilidade da função DGEX. Seguindo a mesma linha de análise, ao considerar-se o Caso 2 estimaram-se parâmetros que foram capazes de ajustar-se mais adequadamente aos módulos dinâmicos do que a função GEX (maior  $R^2_{G'G''}$  e menor  $\overline{\mathcal{E}}_{G'G''}$  em relação aos casos em que aplicou-se a função GEX), mas quando considerados no domínio da massa molar resultaram em uma distribuição mais estreita e com o pico de máximo deslocado para a direita em relação a curva do GPC. Estes efeitos podem ser observados na Figura 5.14, onde é apresentada a comparação da DMM da amostra *PEIC* obtida por GPC com as curvas equivalentes geradas com as soluções refinadas para o Caso 1 da GEX e o Caso 2 da DGEX.



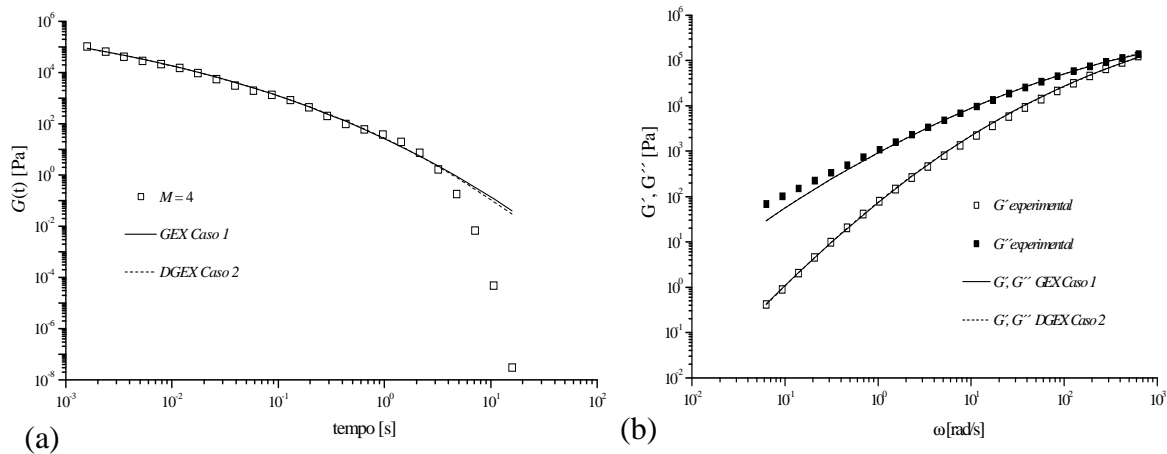
**Figura 5.14:** DMM da amostra *PEIC* estimada pelas funções GEX e DGEX.

É necessário ressaltar que nesta etapa de desenvolvimento do trabalho foi importante utilizar como critério de comparação as curvas do GPC para um melhor entendimento do problema resolvido. Porém, sabe-se que este não é o melhor critério para avaliar a qualidade dos resultados obtidos, uma vez que o desejável é chegar-se a uma metodologia de resolução que seja capaz de determinar de maneira confiável a DMM sem que seja necessário o conhecimento prévio das massas molares médias para comparação dos resultados. Acredita-se que para isso seja necessária uma melhor avaliação dos modelos moleculares e metodologias de resolução do problema inverso para ser realizado um estudo comparativo e detalhado entre tais métodos, a fim de que se possa avaliar a influência dos principais parâmetros envolvidos.



No entanto, acredita-se que a aplicação das funções e rotinas desenvolvidas neste trabalho no estágio atual de desenvolvimento, tanto do espectro de relaxação quanto da resolução do problema inverso da DMM, poderiam ser utilizadas em aplicações práticas em que fosse necessário inferir sobre alterações na estrutura molecular de amostras previamente conhecidas. Como exemplos de tais aplicações poderiam ser citados: controle de qualidade em produção, análise dos efeitos de reprocessamento e degradação, estudos de imperfeições visíveis em produtos finais tais como géis e fratura de fundido que podem ser indesejáveis devido a problemas de desempenho na produção, na própria aplicação final e aparência dos produtos.

Um outro aspecto relevante que emerge dos resultados apresentados nesta seção diz respeito ao potencial de aplicação das aproximações paramétricas na resolução do problema inverso de determinação da DMM, uma vez que é uma técnica pouco usada na literatura em comparação com determinação da DMM a partir da obtenção do espectro de relaxação por regularização de *Tikhonov* ou no caso deste trabalho também utilizando o espectro discreto. Neste sentido o ponto de que se deseja destacar relaciona-se à dependência do formato das curvas de  $G(t)$  e de  $G'$  e  $G''$  com os parâmetros estimados nos dois procedimentos. Enquanto para  $G'$  e  $G''$ , os dois procedimentos levam a um bom ajuste dos dados experimentais para praticamente qualquer conjunto de parâmetros que tenha sido obtido como solução do problema de otimização, para  $G(t)$  a situação é um pouco diferente. Quando se utilizou as aproximações paramétricas, o formato predito da curva de  $G(t)$  não se alterou significativamente em toda a faixa de frequência para os diferentes conjuntos de parâmetros estimados, enquanto no caso da obtenção do espectro discreto de relaxação, o formato do espectro na região de tempos elevados (baixas frequências) passa a ser muito dependente do número de modos utilizados no espectro, o que pode representar um problema na resolução do problema inverso, devido aos aspectos discutidos no Capítulo 4 com relação à incerteza na escolha do número adequado de modos de relaxação. Um exemplo das diferenças mencionadas é mostrada na Figura 5.15, onde se compara as curvas dos módulos obtidas com a GEX e a DGEX com as obtidas com o espectro discreto com  $M = 4$ . Estas diferenças podem estar relacionadas com o baixo número de modos de *Maxwell* definidos para representar esta amostra pelo espectro discreto, o que parece indicar que a metodologia das aproximações paramétricas aplicada na resolução do problema inverso é capaz de corrigir alguns desvios apresentados pela técnica do espectro de relaxação, o que pode contribuir para melhorar os resultados em relação a uma metodologia que aplicasse o cálculo explícito do espectro de relaxação. No entanto, é importante ressaltar novamente que estas diferenças deverão ser melhores investigadas em um trabalho futuro para efetivamente avaliar as predições e investigar sobre qual metodologia apresentar-se-ia mais robusta para a aplicação no problema inverso de determinação da DMM de polímeros. Outra questão importante são os dados experimentais envolvidos na resolução do problema, sendo que tanto os ensaios dinâmicos quanto as análises de GPC podem conter erros experimentais que influenciem na obtenção dos parâmetros estimados.



**Figura 5.15:** (a)  $G(t)$  e (b) Valores experimentais de  $G'$  e  $G''$  e preditos pelo espectro de relaxação discreto e pelas funções GEX e DGEX da amostra *PEIC*.

Levando em consideração os resultados obtidos anteriormente e também os da Seção 5.2.3 com relação à possibilidade de identificação de múltiplos mínimos locais para o problema de otimização, além do algoritmo *Nelder-Mead* utilizou-se o *DIRECT* para um estudo comparativo e melhor avaliação da região dos parâmetros estimados. Posteriormente também foi empregado o algoritmo de *Levenberg-Marquardt*, a fim de obter uma solução mais exata em torno dos ótimos obtidos com os dois métodos cotados anteriormente.

Na Tabela 5.18 tem-se os testes realizados com o algoritmo *DIRECT* para a amostra *PEIC* e na Tabela 5.19 tem-se as soluções refinadas correspondentes. Como para o algoritmo *DIRECT* é necessário definir o intervalo de busca, para cada uma das funções foi definido um intervalo em que buscou-se valores menores que 1 para o parâmetro  $M_{ref}$  e também valores de maior ordem de grandeza (próximos da ordem de grandeza da massa molar), tendo desta forma os intervalos:  $M_{ref}$ ,  $M_{ref1}$  e  $M_{ref2} = 10^{-6}$  a  $10^{-4}$  para os Casos 1 e  $M_{ref}$ ,  $M_{ref1}$  e  $M_{ref2} = 10^3$  a  $7 \times 10^4$  para os Casos 2.

Tabela 5.18: Resultados do problema inverso para a amostra PEIC usando o algoritmo DIRECT

P (M)	Parâmetros		Função Objetivo $\chi^2$	Indicadores de desempenho $N_{IT}$ $N_{AV}$	Indicadores de adequação $R^2_{G'G''}$ $\bar{E}_{G'G''}$	Dados de Massa Molar	
	Intervalo de busca	Valores Estimados				$\bar{M}_n$ $EM_{n\%}$ $\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_w$ $EM_{w\%}$
<b>GEX</b>							
Caso 1	$k = 1$ a $10$ $m = 0,01$ a $1$ $M_{ref} = 10^{-6}$ a $10^{-4}$ $f = 1,01$ a $1,9$	$k = 4,084$ $m = 0,167$ $M_{ref} =$ $5,01 \times 10^{-5}$ $f = 1,8561$	0,0282	59 2815	0,950 5,249	$1,876 \times 10^4$ 12,18 3,34	$6,272 \times 10^4$ 10,03
	Caso 2	$k = 1$ a $10$ $m = 0,01$ a $1$ $M_{ref} = 10^3$ a $7 \times 10^4$ $f = 1,01$ a $1,9$	$k = 0,5482$ $m = 0,4083$ $M_{ref} =$ $1,516 \times 10^3$ $f = 1,900$	0,0289	25704 $1,67 \times 10^6$	0,904 5,635	$7,902 \times 10^3$ 63,01 7,51
<b>DGEX</b>							
Caso 1	$k_1 = 1$ a $10$ $m_1 = 0,01$ a $1$ $M_{ref1} =$ $10^{-6}$ a $10^{-4}$ $k_2 = 1$ a $10$ $m_2 = 0,01$ a $1$ $M_{ref2} =$ $10^{-6}$ a $10^{-4}$ $p = 0,0001$ a $1$ $f = 1,01$ a $1,9$	$k_1 = 8,799$ $m_1 = 0,167$ $M_{ref1} =$ $3,18 \times 10^{-6}$ $k_2 = 8,812$ $m_2 = 0,167$ $M_{ref2} =$ $1,06 \times 10^{-6}$ $p = 0,204$ $f = 1,026$	0,0270	4183 $2,00 \times 10^6$	0,990 4,686	$3,418 \times 10^4$ 60,01 2,25	$7,699 \times 10^4$ 10,45
	Caso 2	$k_1 = 1$ a $10$ $m_1 = 0,01$ a $1$ $M_{ref1} =$ $10^3$ a $7 \times 10^4$ $k_2 = 1$ a $10$ $m_2 = 0,01$ a $1$ $M_{ref2} =$ $10^3$ a $7 \times 10^4$ $p = 0,0001$ a $1$ $f = 1,01$ a $1,9$	$k_1 = 5,359$ $m_1 = 0,774$ $M_{ref1} =$ 32719,203 $k_2 = 1,136$ $m_2 = 0,464$ $M_{ref2} =$ 2030,095 $p = 0,010$ $f = 1,093$	0,0274	432 $2,00 \times 10^5$	0,959 4,943	$2,179 \times 10^4$ 2,03 3,38
<b>GPC</b>						$\bar{M}_n$ $\bar{M}_w$ $\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$2,136 \times 10^4$ $6,971 \times 10^4$ 3,26

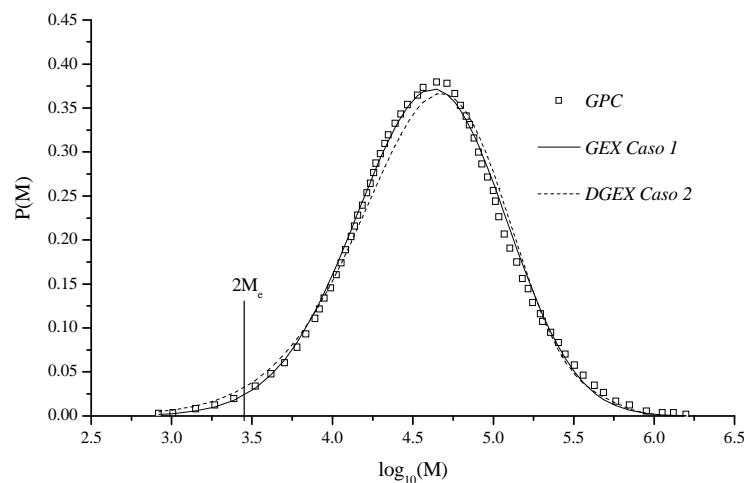
Tabela 5.19: Solução refinada do problema inverso para a amostra PEIC usando o algoritmo DIRECT

P (M)	Parâmetros estimados	Função Objetivo	Indicadores de desempenho	Indicadores de adequação	Dados de Massa Molar		
		$\chi^2$	$N_{IT}$ $N_{AV}$	$R^2_{G'G''}$ $\bar{\epsilon}_{G'G''}$	$\bar{M}_n$ $EM_{n\%}$ $\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_w$ $EM_{w\%}$	
<b>GEX</b>							
Caso 1	$k = 4,215$ $m = 0,167$ $M_{ref} = 5,106 \times 10^{-5}$ $f = 1,522$	0,02714	7 60	0,986 4,801	$2,057 \times 10^4$	$6,635 \times 10^4$	
					3,69	4,81	
					3,23		
Caso 2	$k = 0,420$ $m = 0,375$ $M_{ref} = 8,435 \times 10^2$ $f = 3,500$	0,02703	14 115	0,988 4,727	$4,131 \times 10^3$	$4,836 \times 10^4$	
					80,66	30,63	
					11,70		
<b>DGEX</b>							
Caso 1	$k_1 = 8,795$ $m_1 = 0,167$ $M_{ref1} = 3,176 \times 10^{-6}$ $k_2 = 8,824$ $m_2 = 0,167$ $M_{ref2} = 1,055 \times 10^{-6}$ $p = 0,204$ $f = 1,027$	0,0269	6 73	0,990 4,680	$3,419 \times 10^4$	$7,698 \times 10^4$	
					60,08	10,43	
					2,25		
Caso 2	$k_1 = 5,983$ $m_1 = 0,819$ $M_{ref1} = 3,278 \times 10^4$ $k_2 = 0,975$ $m_2 = 0,455$ $M_{ref2} = 1,885 \times 10^3$ $p = 0,012$ $f = 1,469$	0,0268	10 125	0,987 4,709	$1,705 \times 10^4$	$6,672 \times 10^4$	
					20,16	4,28	
					3,91		
<b>GPC</b>				$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$2,136 \times 10^4$	$6,971 \times 10^4$
				$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	3,26		

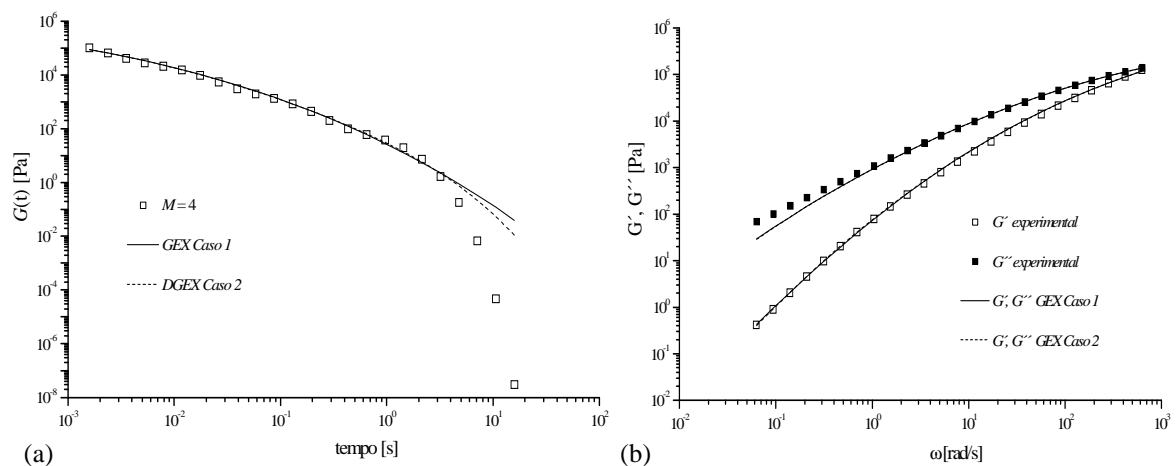
Ao avaliarem-se os resultados do algoritmo DIRECT, percebe-se que o intervalo de valores pequenos para o parâmetro  $M_{ref}$  (Caso 1) é uma região de mais fácil acesso para a função GEX aplicada ao modelo de *des Cloizeaux*, uma vez que para atingir-se um mínimo é necessário um número bastante elevado de iterações ( $N_{IT}$ ) e avaliações da função objetivo ( $N_{AV}$ ) para o Caso 2. Já com relação a função DGEX percebe-se que esta função atinge mais facilmente as regiões em que os parâmetros  $M_{ref1}$  e  $M_{ref2}$  são maiores, conforme pode ser verificado na Tabela 5.18, sendo os parâmetros estimados no Caso 2 bastante satisfatórios em relação à proximidade com as médias obtidas via GPC.

Os parâmetros depois de refinados (Tabela 5.19) e levados para o domínio da massa molar indicam que a função GEX avaliada no Caso 1 é a que apresenta resultados mais próximos ao GPC. Com relação à função DGEX verifica-se que após o

refinamento da solução foi possível atingir-se um menor valor de  $\chi^2$  que estimou médias com uma qualidade inferior aos resultados anteriores (Caso 2 – Tabela 5.18). No entanto, a função DGEX avaliada no Caso 2 apresenta resultado mais próximo ao GPC do que a função DGEX estimada anteriormente na aplicação do algoritmo *Nelder-Mead*. Estas observações podem ser verificadas na Figura 5.16, em que se tem a DMM da amostra *PEIC* estimada pelas funções GEX e DGEX. Para uma comparação com o comportamento verificado na Figura 5.16, tem-se na Figura 5.17 o módulo de relaxação  $G(t)$  e os valores experimentais de  $G'$  e  $G''$ , onde é possível também observar as discrepâncias em relação ao  $G(t)$  comentadas anteriormente.



**Figura 5.16:** DMM da amostra *PEIC* estimada pelas funções GEX e DGEX usando o algoritmo DIRECT.

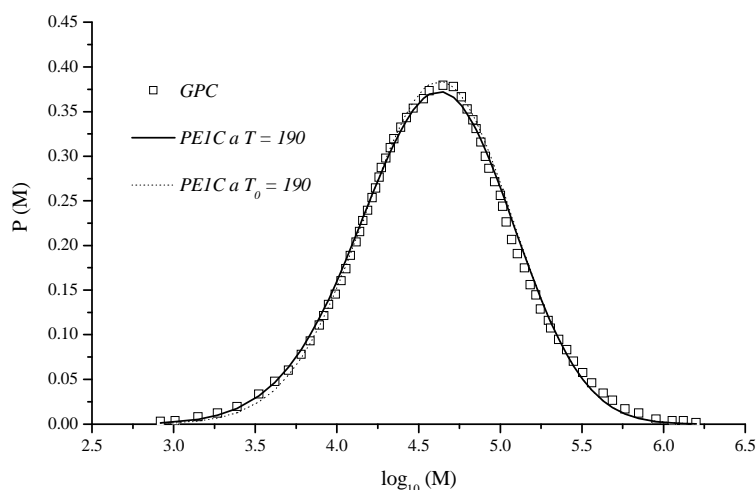


**Figura 5.17:** (a)  $G(t)$  da amostra *PEIC* e (b) Valores experimentais de  $G'(\omega_i)$  e  $G''(\omega_i)$  da amostra *PEIC* e preditos da pelo espectro de relaxação discreto e pelas funções GEX e DGEX usando o algoritmo DIRECT.

Através da avaliação do problema inverso para a amostra *PEIC*, verificou-se que os parâmetros estimados pela função GEX tanto no caso da aplicação do algoritmo

*Nelder-Mead* quanto na aplicação do algoritmo DIRECT, quando levados para o domínio da massa molar foram capazes de estimar médias que apresentam valores de  $\overline{EM}_{n\%}$  e  $\overline{EM}_{w\%}$  da mesma ordem de grandeza dos obtidos por *Léonardi, Allal e Marin* (2002) na resolução do problema inverso da amostra *PE3L* com o modelo *Moleculaire* (Tabela 5.14), a qual apresenta características de polidispersão e médias semelhantes às da amostra *PE1C*.

Levando em consideração que os dados experimentais estudados por *Léonardi, Allal e Marin* (2002) referem-se a uma curva mestra da amostra *PE3L* e com a finalidade de analisar se haveria ou não alguma diferença significativa nos resultados do procedimento de inversão, repetiu-se toda a análise anterior usando como base os dados experimentais da curva mestra a 190°C obtida a partir dos dados a 140, 160, 190 e 210°C. Nesta análise observou-se que os parâmetros estimados pela função GEX também representam o formato e distribuição de valores mais próximos aos obtidos via GPC (os principais resultados obtidos são apresentados, caso haja interesse do leitor, nas Tabelas B. 1 e B.2 - Páginas 202 a 203 do Apêndice B), conforme se pode observar na Figura 5.18. Para estes testes, obteve-se  $\overline{EM}_{n\%} = 6,32$  e  $\overline{EM}_{w\%} = 3,45$  para os dados experimentais de  $G'$  e  $G''$  referentes a curva mestra a 190°C, enquanto para o caso anterior tinha-se  $\overline{EM}_{n\%} = 3,24$  e  $\overline{EM}_{w\%} = 4,80$  (Tabela 5.17). Estes valores permitem concluir que não se tem uma alteração significativa entre as predições nas duas condições experimentais ( $T = 190^\circ\text{C}$  e  $T_0 = 190^\circ\text{C}$ ) da amostra *PE1C*.

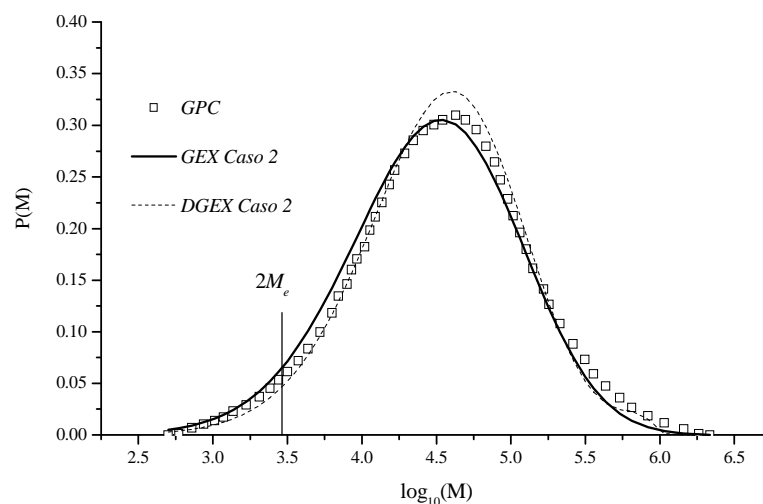


**Figura 5.18:** DMM da amostra *PE1C* estimada pela função GEX a partir dos dados experimentais de  $G'$  e  $G''$  a  $T = 190^\circ\text{C}$  e a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$ .

### 5.4.2 Amostras PE2C e PE3C

Para a avaliação do problema inverso aplicado nos dados experimentais de  $G'$  e  $G''$  a  $190^\circ\text{C}$  das amostras *PE2C* e *PE3C*, que conforme pode ser verificado na Tabela 3.1 apresentam índices de polidispersão superiores, foi realizada uma análise semelhante à realizada para a amostra *PE1C*. Para facilitar a discussão, optou-se por não apresentar aqui os dados completos desta análise, discutindo-se somente os resultados mais relevantes, enquanto as tabelas com os resultados detalhados (Tabelas B.3-6, Páginas 204 a 207) são apresentadas no Apêndice B.

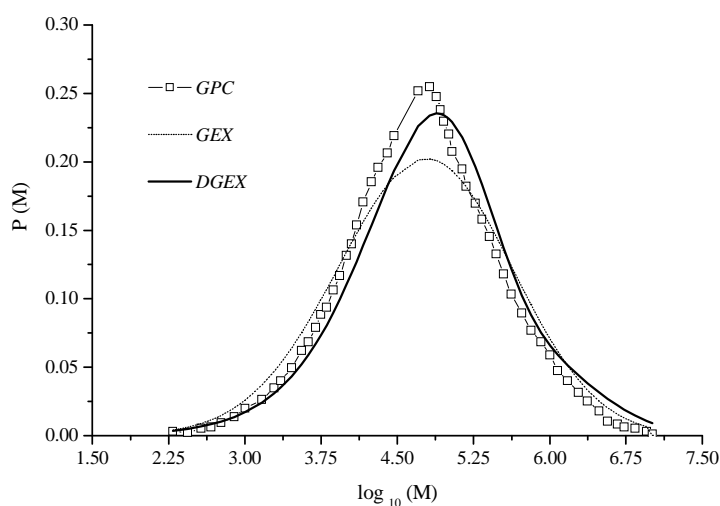
Para a amostra *PE2C* ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 5,71$ ), chegou-se em parâmetros para as funções GEX e DGEX que foram capazes de representar os dados experimentais de  $G'$  e  $G''$  e também reproduzir a DMM da amostra (Figura 5.19). Para a função GEX foram estimadas médias nos valores de  $\bar{M}_n = 10874$  e  $\bar{M}_w = 64069$ , que correspondem a  $EM_{n\%} = 22,58$  e  $EM_{w\%} = 20,08$ . Estes resultados podem ser comparados com uma amostra de polietileno de polidispersão 6,42 estudada por *Léonardi* (1999), em que o referido autor estimou médias com erros correspondentes a  $EM_{n\%} = 14,36$  e  $EM_{w\%} = 19,59$  ao empregar a função GEX e o modelo *Moleculaire*, sendo portanto, conforme verificado neste trabalho, que o aumento da polidispersão dificulta a representação da DMM e os parâmetros estimados tendem a representar a amostra com maiores valores de erro relativo entre as médias estimadas e as obtidas por GPC.



**Figura 5.19:** DMM da amostra *PE2C* estimada pelas funções GEX e DGEX.

Com relação à amostra *PE3C* ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 15,78$ ) foram encontradas maiores dificuldades na aplicação do modelo de *des Cloizeaux* e as funções GEX e DGEX, sendo observado que os parâmetros estimados quando aplicados nas expressões analíticas da função GEX não foram capazes de calcular as médias  $\bar{M}_n$  e

$\overline{M}_w$  corretamente. No entanto, os parâmetros estimados foram capazes de gerar uma representação da curva de DMM da amostra, conforme se observa na Figura 5.20. Também pode ser verificado que para esta amostra a função DGEX parece representar de maneira mais correta a estrutura molecular da amostra, o que parece indicar ser realmente válida a investigação da regra de mistura da dupla reptação com as duas funções (GEX e DGEX). Acredita-se que as dificuldades encontradas para a amostra *PE3C* em estimar as médias das funções GEX e DGEX podem ser eliminadas com o emprego de outra função para representar o mecanismo de relaxação da amostra, como, por exemplo, o modelo *Moleculaire*, uma vez que *Léonardi* (1999) usou este modelo para a predição de uma amostra de polietileno de polidispersão 14,2. No entanto, conforme discutido na Seção 5.2.2, a implementação deste modelo ainda precisa ser melhor avaliada.



**Figura 5.20:** DMM da amostra *PE3C* estimada pelas funções GEX e DGEX.



## Capítulo 6

# Resolução do problema inverso da DMM por quadratura de Gauss-Hermite

A aplicação de polinômios ortogonais na resolução de problemas inversos é bastante encontrada nas áreas da Física e da Matemática (*Einwoegerer*, 2006, *Marcellán, Branquinho e Petronilho*, 1993). Na área de engenharia de polímeros, são encontrados trabalhos em que taxas de formação de momentos são expressos em termos de modelos cinéticos de reação, sendo a distribuição de massa molar durante reações de polimerização representada como uma série de polinômios de Laguerre (*Saidel e Katz*, 1968), Lagrange (*Seferlis e Kiparissides*, 2002) ou usado um polinômio ortogonal cuja função peso é a distribuição de *Flory-Shulz* (*Coni Jr.*, 1992). Com relação ao problema inverso de determinação da DMM de polímeros, *Peirotti e Deiber* (2003) desenvolveram um procedimento para estimar da DMM a partir do cálculo do módulo de relaxação (semelhante ao método do cálculo explícito do espectro de relaxação deste trabalho) em que as funções densidade de probabilidade *normal* e *gama* aplicadas na regra de mistura da reptação dupla foram expandidas através dos polinômios de Hermite e Laguerre, respectivamente.

Neste capítulo será apresentada uma modificação da metodologia proposta por *van Ruymbeke, Keunings e Bailly* (2002), em que são usadas as aproximações paramétricas de *Schawrzl* (*Schwarzl*, 1971) para a resolução do problema inverso da DMM. Na proposta apresentada neste trabalho é aplicada a quadratura de Gauss-Hermite para a resolução da integral da regra de mistura da reptação dupla, sendo para este propósito considerada uma mudança de variável na função GEX e avaliada a modificação nas amostras *PE1C* e *PE2C*. Uma vantagem deste método é a de não ser requerido impor os valores da massa molar mínima e máxima na aplicação da regra de mistura que aplica os modelos moleculares de relaxação, sendo tanto os valores da massa molar quanto os da probabilidade de distribuição (DMM) estimados através dos parâmetros da função GEX ( $k$ ,  $m$  e  $M_{ref}$ ) e das raízes do polinômio de Hermite.

## 6.1 Função GEX escrita em termos do polinômio de Hermite

Baseado na ortogonalidade do polinômio de Hermite, no intervalo  $(-\infty, \infty)$  em relação a função peso  $\omega(x) = \exp(-x^2)$ , pode-se resolver a integração numérica com pontos não igualmente espaçados ( $x_i$ , raízes do polinômio de Hermite de grau  $n$ ) e usar-se a quadratura de Gauss para resolver a integral descrita a seguir:

$$\int_a^b \omega(x) f(x) dx = \sum_{i=1}^n w_i f(x_i) \quad (6.1)$$

onde  $w_i$  são os pesos da quadratura que é exata quando  $f(x)$  é um polinômio de grau  $2n - 1$  ou menor (Abramowitz e Stegun, 1972; Press et al. 1988, Einwoegerer, 2006). A quadratura de Gauss-Hermite é escrita como:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} f(x) dx = \sum_{i=1}^{N_{quad}} w_i f(x_i) \quad (6.2)$$

onde  $N_{quad}$  é o número de pontos da quadratura.

Para aplicar a quadratura de Gauss-Hermite na resolução do problema inverso, a primeira etapa necessária foi escrever a função GEX (Equação 2.37), em termos da função peso  $\omega(x) = \exp(-x^2)$  para posteriormente aplicar na integral da Equação 6.2. Desta forma, considerando a função GEX, pode-se definir os termos  $\Delta$ ,  $\phi$  e  $x$ , escritos em função dos parâmetros  $k$ ,  $m$ ,  $M_{ref}$  da função GEX:

$$\Delta = \left[ \frac{\Gamma\left(\frac{k+2}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{k}{m}\right)} \right]^{1/2} \quad (6.3)$$

$$\phi = 2 \left[ \ln \left( \frac{\Gamma\left(\frac{k+2}{m}\right) \Gamma\left(\frac{k}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)^2} \right) \right]^{1/2} \quad (6.4)$$

$$x = \frac{\ln\left(\frac{M}{\Delta M_{ref}}\right)}{\phi c} \quad (6.5)$$

Na Equação 6.5,  $c$  é uma constante de escala utilizada para regular a distribuição dos pontos de quadratura no domínio de interesse de valores de massa molar. Reescrevendo a massa molar  $M$  em função das expressões de  $\Delta$ ,  $\phi$  e  $x$ , tem-se que:

$$M = \Delta M_{ref} \exp(\phi c x) \quad (6.6)$$

Desta forma, pode-se escrever a função GEX conforme a equação a seguir:

$$P(x) = \frac{m}{M_{ref} \Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)} (\Delta \exp(\phi c x))^k \exp\left[-(\Delta \exp(\phi c x))^m\right] \quad (6.7)$$

Sabendo que  $[\exp(a)]^b = \exp(a b)$ , tem-se que:

$$P(x) = \frac{m}{M_{ref} \Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)} \Delta^k \exp\left[k \phi c x - \Delta^m \exp(m \phi c x)\right] \quad (6.8)$$

Reescrevendo a Equação 6.8 através da soma e subtração de  $x^2$ , tem-se:

$$P(x) = \frac{m}{M_{ref} \Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)} \Delta^k \exp\left[k \phi c x - \Delta^m \exp(m \phi c x) + x^2 - x^2\right] \quad (6.9)$$

Assim, chega-se na função GEX escrita em termos da função peso  $\omega(x)$ :

$$P(x) = \frac{m}{M_{ref} \Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)} \Delta^k \exp\left[k \phi c x - \Delta^m \exp(m \phi c x) + x^2\right] \exp(-x^2) \quad (6.10)$$

Ao considerar-se o termo que multiplica a função peso como sendo igual a  $f(x)$ ,

$$f(x) = \frac{m}{M_{ref} \Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)} \Delta^k \exp\left[k \phi c x - \Delta^m \exp(m \phi c x) + x^2\right] \quad (6.11)$$

tem-se uma nova equação para  $P(x)$ :

$$P(x) = f(x) \exp(-x^2) \quad (6.12)$$

que é equivalente ao integrando do termo esquerdo da Equação 6.2.

Para testar a mudança de variável proposta neste trabalho para a função GEX, foram avaliadas simultaneamente as funções GEX e  $P(x)$  (Equação 6.12) para três conjuntos de parâmetros descritos na Tabela 6.1. Na Tabela 6.1, o Caso 1 refere-se aos parâmetros para a função GEX encontrados no trabalho de *van Ruymbeke et al. (2002)* e os Casos 2 e 3 aos parâmetros encontrados no trabalho de *Cocchini e Nobile (2003)*.

Tabela 6.1: Parâmetros  $k$ ,  $m$  e  $M_{ref}$  da função GEX utilizados para testar a função  $P(x)$

Caso	$k$	$m$	$M_{ref}$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
1	11,245	3,922	$2,729 \times 10^5$	$3,537 \times 10^5$	$3,451 \times 10^5$	1,02
2	11,9	0,16	$1,850 \times 10^{-7}$	$1,260 \times 10^5$	$7,800 \times 10^4$	1,62
3	0,45	0,49	$3,350 \times 10^4$	$6,200 \times 10^4$	$4,170 \times 10^5$	6,73

Para a execução dos testes foram aplicados os valores dos parâmetros nas equações 6.3-6.5, sendo que para a aplicação da Equação 6.5 foi imposto um intervalo de massa molar apenas para testar a mudança de variável da função GEX. Para o Caso 1, foi imposto um intervalo de massa molar entre  $3,7 \times 10^4$  e  $1 \times 10^7$  g/mol com 50 pontos de massa molar por década, enquanto para os Casos 2 e 3 foi imposto um intervalo de massa molar entre  $1 \times 10^3$  e  $1 \times 10^7$  g/mol com 10 pontos de massa molar por década. Observa-se nas Figuras 6.1e 6.2 que as funções são equivalentes, sendo, portanto, possível escrever a função GEX em termos da variável  $x$ , que é equivalente às raízes do polinômio de Hermite.

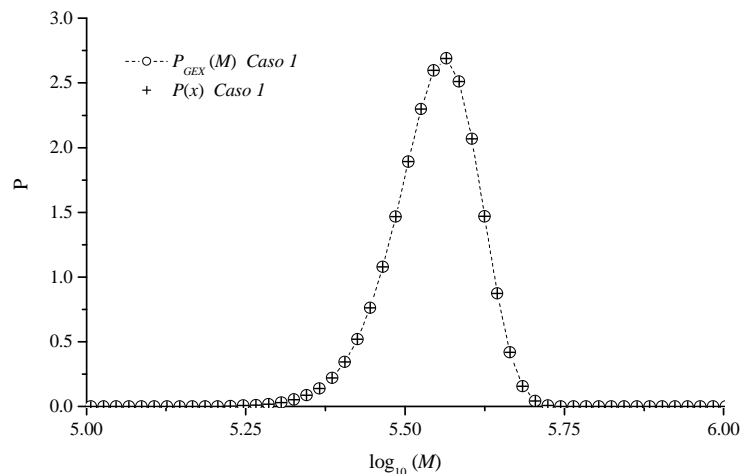
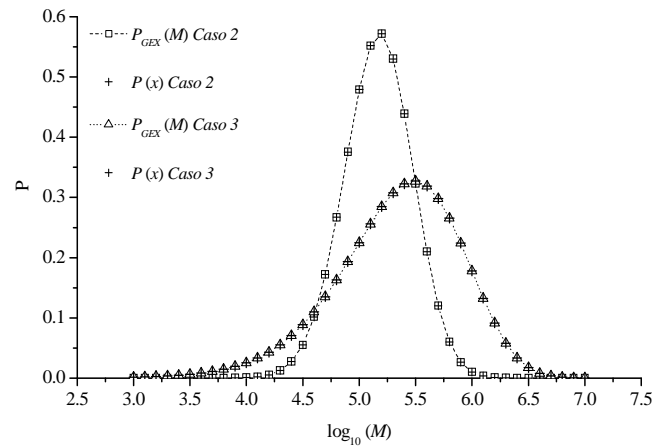


Figura 6.1: Comparação entre as funções GEX e  $P(x)$  para o Caso 1.



**Figura 6.2:** Comparação entre as funções GEX e  $P(x)$  para os Casos 2 e 3.

## 6.2 Problema inverso por quadratura de Gauss-Hermite

Para exemplificar a aplicação da mudança de variável proposta neste trabalho na resolução do problema inverso de DMM por reometria, será apresentado o cálculo do módulo de relaxação  $G(t)$  através do polinômio de Hermite para o modelo de *des Cloizeaux*. Primeiramente, considera-se a  $P(M) dM$  escrita como  $P(x) dx$  :

$$P(M) dM = P(x) \Delta M_{ref} \exp(\phi c x) \phi c dx \quad (6.13)$$

Desta forma, tem-se a seguir o modelo de *des Cloizeaux* aplicado na regra de mistura da reptação dupla, onde  $P(x)$  é definido pela Equação 6.12.

$$G(t) = G_N^0 \left[ \int_{M_e}^{+\infty} F^{\frac{1}{\beta}}(t, x) P(x) \Delta M_{ref} \exp(\phi c x) \phi c dx \right]^{\beta} \quad (6.14)$$

Considerando a parcela do integrando da Equação 6.14, é possível definir a variável  $f^*(x)$  :

$$f^*(x) = F^{\frac{1}{\beta}}(t, x) f(x) \Delta M_{ref} \exp(\phi c x) \phi c \quad (6.15)$$

e escrever  $G(t)$  conforme a equação a seguir:

$$G(t) = G_N^0 \left[ \int_{M_e}^{+\infty} f^*(x) \exp(-x^2) dx \right]^\beta \quad (6.16)$$

A regra de mistura da reptação dupla pode então ser calculada em termos da quadratura de Gauss-Hermite, através de uma expressão análoga a Equação 6.2:

$$\frac{G(t)}{G_N^0} = \left[ \int_{M_e}^{+\infty} f^*(x) \exp(-x^2) dx \right]^\beta = \left[ \sum_{i=1}^{N_{quad}} w_i f^*(x_i) \right]^\beta \quad (6.17)$$

### 6.3 Aplicação da quadratura de Gauss-Hermite na resolução do problema inverso das amostras comerciais PE1C e PE2C

Para a aplicação desta metodologia será avaliada a função GEX e o modelo de *des Cloizeaux* para as amostras comerciais *PE1C* e *PE2C*. Para a resolução do problema obteve-se primeiro um conjunto inicial de soluções e, posteriormente, gerou-se a solução refinada, a partir da aplicação do algoritmo *Levenberg-Marquardt*. As soluções do primeiro conjunto foram obtidas a partir de diferentes aproximações iniciais utilizando o algoritmo *Nelder-Mead*. Os resultados das otimizações estão expressos em termos do número de pontos de quadratura ( $N_{quad}$ ) e em termos das variáveis definidas na Seção 5.2 ( $\chi^2$ ,  $N_{IT}$ ,  $N_{AV}$ ,  $R^2_{GG'}$ ,  $\overline{\varepsilon}_{GG'}$ ,  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$ ,  $EM_{n\%}$  e  $EM_{w\%}$ ).

#### 6.3.1 Amostra PE1C

Para avaliar-se o comportamento do problema inverso foi feita uma análise do comportamento da função objetivo com diferentes estimativas iniciais e também feita uma avaliação dos resultados da otimização em função do número de pontos de quadratura impostos. Para a amostra *PE1C* são inicialmente apresentados na Tabela 6.2 os resultados referentes às estimativas iniciais  $k = 2$ ,  $m = 2$ ,  $M_{ref} = 10^4$  e  $f = 1,1$ , sendo aplicada para esta amostra o valor de  $1/2$  para a constante de escala  $c$  (Equação 6.3), enquanto na Tabela 6.3 tem-se a massa molar média da amostra *PE1C* estimada em função de  $N_{quad}$ .

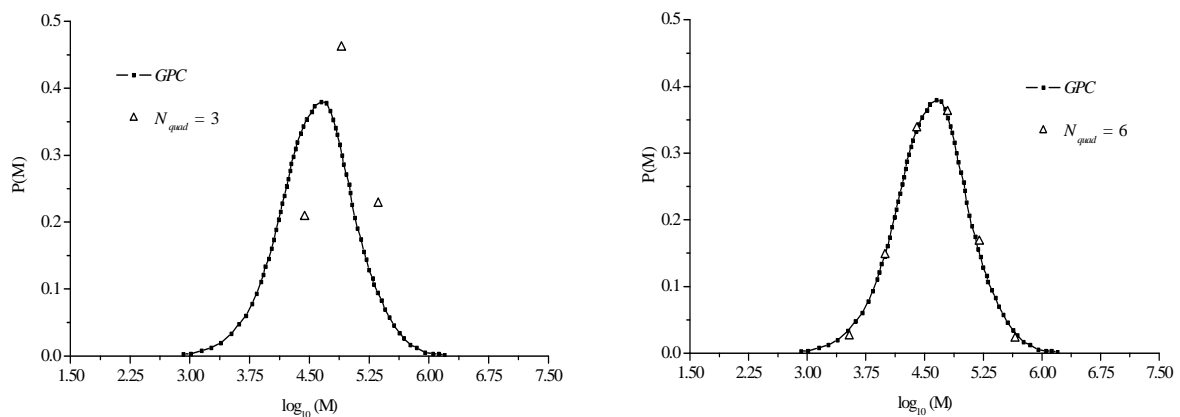
Tabela 6.2: Testes realizados para a amostra *PE1C* em função de  $N_{quad}$  usando a função GEX e o algoritmo *Nelder - Mead*

$N_{quad}$	$\chi^2$	$N_{IT}$	$N_{AV}$	$R^2_{GG''}$	$\bar{\epsilon}_{G''G''}$	Parâmetros Estimados			
						$k$	$m$	$M_{ref}$	$f$
2	0,4339	1965	3233	-1,533	27,587	2,031	0,799	$1,602 \times 10^4$	0,737
3	0,1428	1007	1677	0,206	14,251	10,534	0,117	$6,277 \times 10^{-13}$	0,324
4	0,1045	385	651	-0,121	12,899	0,192	1,307	$9,191 \times 10^4$	1,301
5	0,0417	1074	1771	0,559	7,506	1,735	0,403	$5,916 \times 10^2$	0,619
6	0,0304	2785	4596	0,961	5,695	6,849	0,119	$2,635 \times 10^{-11}$	1,485
7	0,0322	1245	2054	0,963	5,700	4,209	0,169	$6,012 \times 10^{-5}$	1,745
8	0,0287	2794	4614	0,983	5,278	9,036	0,101	$9,980 \times 10^{-16}$	1,195
9	0,0271	1787	2970	0,970	5,014	3,789	0,186	$1,099 \times 10^{-3}$	1,372
10	0,0281	2489	4074	0,984	4,764	5,501	0,139	$3,717 \times 10^{-8}$	1,568
11	0,0273	2686	4400	0,965	5,077	5,007	0,156	$3,376 \times 10^{-6}$	1,262
12	0,0276	2298	3769	0,978	4,948	4,161	0,170	$8,786 \times 10^{-5}$	1,506
13	0,0275	1038	1710	0,987	4,745	2,451	0,226	$2,265 \times 10^{-1}$	1,871
14	0,0279	2094	3429	0,937	5,214	3,543	0,199	$6,804 \times 10^{-3}$	1,243
15	0,0272	2731	4477	0,975	4,929	5,441	0,145	$1,937 \times 10^{-7}$	1,331
16	0,0273	2964	4899	0,973	4,939	4,924	0,155	$2,841 \times 10^{-6}$	1,358
17	0,0273	3671	6008	0,965	4,995	6,121	0,136	$9,551 \times 10^{-9}$	1,223
18	0,0273	3177	5197	0,965	4,982	4,995	0,155	$2,793 \times 10^{-6}$	1,294
19	0,0275	3312	5470	0,963	5,028	5,354	0,149	$5,686 \times 10^{-7}$	1,243
20	0,0272	2960	4882	0,966	4,985	5,285	0,149	$6,224 \times 10^{-7}$	1,279

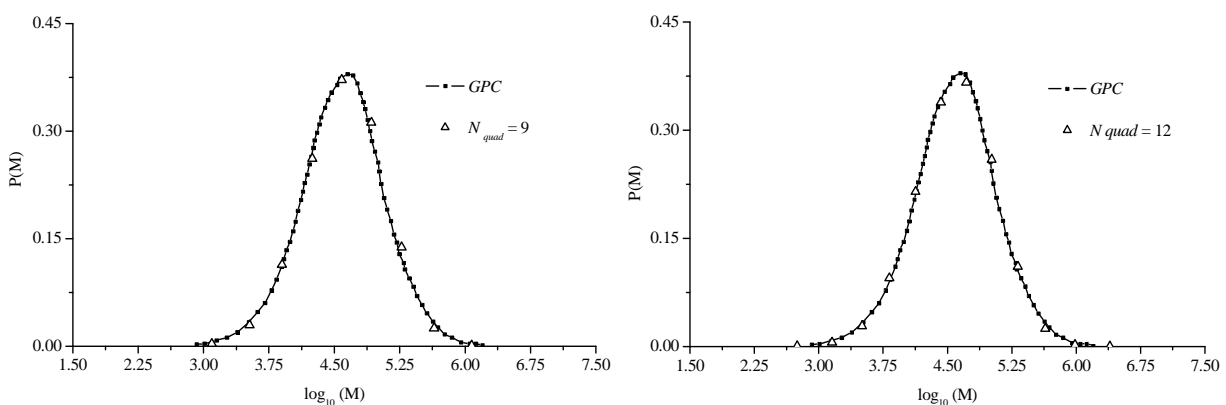
Tabela 6.3: Massa molar média da amostra *PE1C* estimada em função de  $N_{quad}$  usando a função GEX e o algoritmo *Nelder - Mead*

$N_{quad}$	$\bar{M}_n$	$EM_{n\%}$	$\bar{M}_w$	$EM_{w\%}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
2	$5,449 \times 10^4$	155,09	$8,838 \times 10^4$	26,80	1,62
3	$5,489 \times 10^4$	156,98	$1,161 \times 10^5$	66,52	2,11
4	$1,530 \times 10^4$	28,36	$7,847 \times 10^4$	12,58	5,13
5	$3,209 \times 10^4$	50,22	$8,758 \times 10^4$	25,64	2,73
6	$2,309 \times 10^4$	8,14	$6,785 \times 10^4$	2,66	2,94
7	$1,999 \times 10^4$	6,39	$6,407 \times 10^4$	8,09	3,20
8	$2,711 \times 10^4$	26,89	$7,289 \times 10^4$	4,56	2,69
9	$2,165 \times 10^4$	1,36	$6,881 \times 10^4$	1,28	3,18
10	$2,154 \times 10^4$	0,85	$6,642 \times 10^4$	4,72	3,08
11	$2,402 \times 10^4$	12,44	$7,102 \times 10^4$	1,88	2,96
12	$2,093 \times 10^4$	2,02	$6,698 \times 10^4$	3,91	3,20
13	$1,612 \times 10^4$	24,51	$6,193 \times 10^4$	11,15	3,84
14	$2,266 \times 10^4$	6,07	$7,097 \times 10^4$	1,81	3,13
15	$2,356 \times 10^4$	10,29	$6,991 \times 10^4$	0,29	2,97
16	$2,291 \times 10^4$	7,25	$6,937 \times 10^4$	0,48	3,03
17	$2,519 \times 10^4$	17,91	$7,193 \times 10^4$	3,18	2,86
18	$2,361 \times 10^4$	10,53	$7,045 \times 10^4$	1,07	2,98
19	$2,446 \times 10^4$	14,53	$7,142 \times 10^4$	2,46	2,92
20	$2,398 \times 10^4$	12,24	$7,076 \times 10^4$	1,51	2,95
GPC	$2,136 \times 10^4$		$6,971 \times 10^4$		3,26

Na Tabela 6.3 percebe-se que ao variar-se o número de pontos de quadratura de  $N_{quad} = 2$  para  $N_{quad} = 7$  tem-se uma variação significativa da função objetivo ( $\chi^2$ ) e dos valores dos parâmetros estimados, verificando-se especialmente uma variação acentuada na ordem de grandeza do parâmetro  $M_{ref}$ . A partir de  $N_{quad} = 8$  verifica-se variações muito menores no valor da  $\chi^2$  (Tabela 6.3) e a partir de  $N_{quad} = 9$  observa-se valores de  $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$  mais próximos aos valores obtidos pela técnica do GPC. Para visualizar mais facilmente o comportamento apresentado nas Tabelas 6.3 e 6.4 tem-se nas Figuras 6.3 a 6.5 a DMM da amostra *PEIC* estimada pela aplicação do algoritmo *Nelder-Mead* e das estimativas iniciais  $k = 2$ ,  $m = 2$ ,  $M_{ref} = 10^4$  e  $f = 1,1$  com  $N_{quad} = 3, 6, 9, 12, 16$  e  $20$ . Percebe-se que com  $N_{quad} = 3$  não se tem uma boa representação da DMM da amostra. Já com de  $N_{quad} = 6$  tem-se uma boa representação de praticamente toda a curva de distribuição e com  $N_{quad} = 9$  também verifica-se uma boa representação da distribuição, sendo também observado que os pontos de quadratura são distribuídos ao longo de toda a distribuição representada pela curva de GPC. Com  $N_{quad} = 12, 16$  e  $20$  também é possível representar a curva de distribuição, mas no entanto, pode-se verificar que os pontos de quadratura se distribuem além dos limites de massa molar detectados pelo GPC.

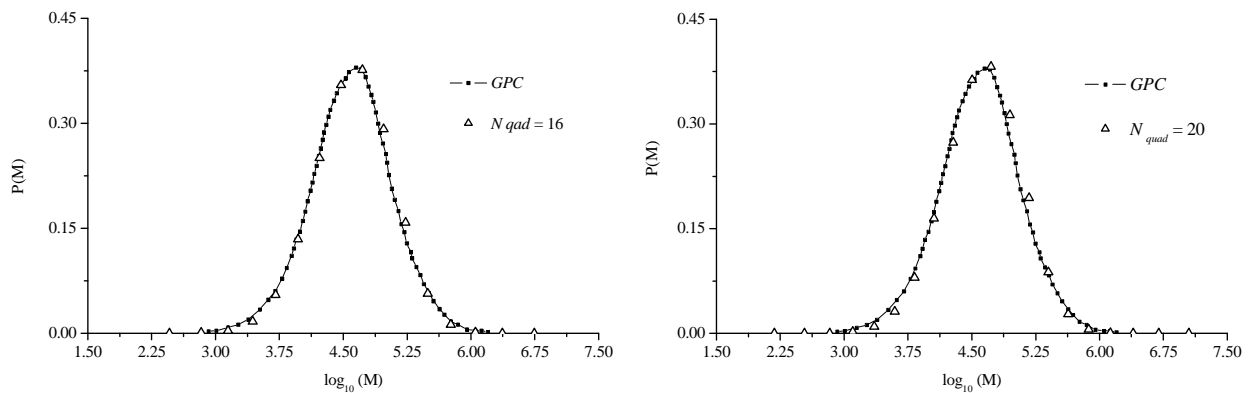


**Figura 6.3:** DMM da amostra *PEIC* estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 3$  e  $N_{quad} = 6$ ) e pelo algoritmo *Nelder-Mead*.



**Figura 6.4:** DMM da amostra *PEIC* estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 9$  e  $N_{quad} = 12$ ) e pelo algoritmo *Nelder-Mead*.





**Figura 6.5:** DMM da amostra *PE1C* estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 16$  e  $N_{quad} = 20$ ) e pelo algoritmo *Nelder-Mead*.

Outra questão importante observada foi que ao considerar-se esta nova maneira de resolver o problema observou-se uma diminuição no tempo de duração da otimização em relação aos testes da Seção 5.3.1, sendo observada uma variação dos tempos com os números de pontos de quadratura ( $N_{quad}$ ) impostos. Este comportamento está relacionado com o fato de nos testes do capítulo anterior ser aplicado a regra dos trapézios para resolver a integral sobre a massa molar, conforme descrito na Seção 3.4.2 e também de ser aplicado um maior número de pontos de massa molar para representar a distribuição.

Continuando a análise da amostra *PE1C*, nas Tabela 6.4-5 tem-se a solução refinada da amostra *PE1C* de  $N_{quad} = 9$  até  $N_{quad} = 20$ . Verifica-se uma boa representação dos módulos dinâmicos  $G'$  e  $G''$  ( $R^2_{G'G''}$  e  $\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$ ) e também das médias ( $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$ ). Ao considerar-se  $N_{quad} = 11, 12, 16, 18, 19$  e  $20$  tem-se valores de  $EM_{n\%}$  e  $EM_{w\%}$  semelhantes ao estimados para a amostra *PE1C* no Capítulo 5 (Tabela 5.17 -  $EM_{n\%} = 3,24$  e  $EM_{w\%} = 4,80$ ), sendo que para  $N_{quad} = 11$  tem-se ainda uma boa representação das médias e também uma distribuição de valores delimitados por massas molares (mínima e máxima) que são similares às fornecidas pelo GPC, conforme pode ser verificado na Figura 6.6.

Nas Figuras 6.7-9 tem-se a DMM da amostra *PE1C* estimada pela solução refinada para  $N_{quad} = 12, 16$  e  $18$ , onde é por possível perceber valores de massa molar fora do limite definido pela curva de GPC. É necessário mais uma vez ressaltar que, assim como no Capítulo 5, foi importante utilizar como critério de comparação as curvas do GPC para um melhor entendimento do problema resolvido. Porém, em etapas futuras deverão ser desenvolvidos critérios para avaliar a qualidade dos resultados obtidos sem que seja necessário o conhecimento prévio das massas molares médias para comparação dos resultados.

Tabela 6.4: Solução refinada dos testes realizados para a amostra PEIC em função de  $N_{quad}$

$N_{quad}$	$\chi^2$	$N_{IT}$	$N_{AV}$	$R^2_{GG''}$	$\bar{\epsilon}_{GG''}$	Parâmetros Estimados			
						$k$	$m$	$M_{ref}$	$f$
9	0,0269	8	62	0,990	4,844	3,622	0,184	$1,083 \times 10^{-3}$	1,59
10	0,0279	10	80	0,969	4,875	5,831	0,140	$3,697 \times 10^{-8}$	1,27
11	0,0272	6	52	0,985	4,934	4,827	0,156	$3,374 \times 10^{-6}$	1,43
12	0,0276	4	34	0,978	4,947	4,159	0,170	$8,796 \times 10^{-5}$	1,51
13	0,0275	7	46	0,987	4,739	2,449	0,226	$2,265 \times 10^{-1}$	1,86
14	0,0272	10	84	0,988	4,838	3,154	0,196	$6,709 \times 10^{-3}$	1,79
15	0,0272	3	25	0,975	4,931	5,439	0,145	$1,937 \times 10^{-7}$	1,33
16	0,0273	9	69	0,977	4,908	4,908	0,155	$2,838 \times 10^{-6}$	1,39
17	0,0273	7	55	0,968	4,974	6,087	0,135	$9,418 \times 10^{-9}$	1,25
18	0,0271	7	66	0,986	4,792	4,777	0,154	$2,777 \times 10^{-6}$	1,51
19	0,0273	7	65	0,985	4,862	5,133	0,148	$5,664 \times 10^{-7}$	1,45
20	0,0271	6	53	0,985	4,838	5,071	0,149	$6,219 \times 10^{-7}$	1,48

Tabela 6.5: Massa molar média da amostra PEIC estimada pela solução refinada em função de  $N_{quad}$

$N_{quad}$	$\bar{M}_n$	$EM_{n\%}$	$\bar{M}_w$	$EM_{w\%}$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
9	$1,961 \times 10^4$	8,19	$6,557 \times 10^4$	5,94	3,34
10	$2,452 \times 10^4$	14,81	$7,098 \times 10^4$	1,83	2,89
11	$2,216 \times 10^4$	3,76	$6,818 \times 10^4$	2,19	3,08
12	$2,091 \times 10^4$	2,14	$6,694 \times 10^4$	3,97	3,20
13	$1,612 \times 10^4$	24,55	$6,196 \times 10^4$	11,11	3,84
14	$1,768 \times 10^4$	17,25	$6,305 \times 10^4$	9,55	3,57
15	$2,354 \times 10^4$	10,21	$6,989 \times 10^4$	0,26	2,97
16	$2,269 \times 10^4$	6,24	$6,897 \times 10^4$	1,06	3,04
17	$2,486 \times 10^4$	16,40	$7,145 \times 10^4$	2,50	2,87
18	$2,139 \times 10^4$	0,13	$6,702 \times 10^4$	3,86	3,13
19	$2,229 \times 10^4$	4,35	$6,809 \times 10^4$	2,31	3,06
20	$2,188 \times 10^4$	2,43	$6,754 \times 10^4$	3,11	3,09
GPC	$2,136 \times 10^4$		$6,971 \times 10^4$		3,26

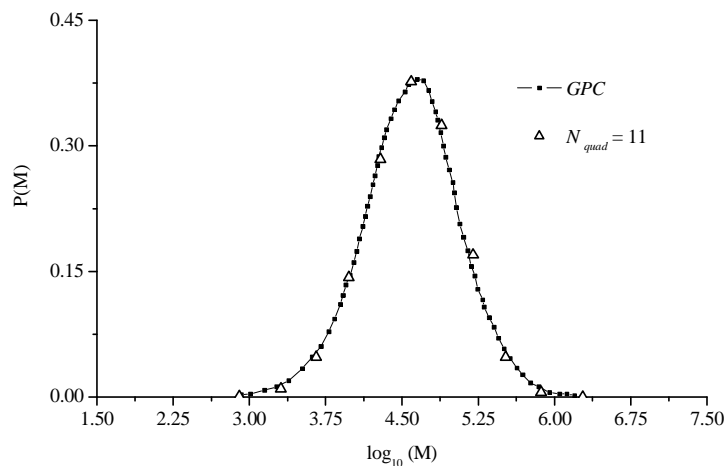
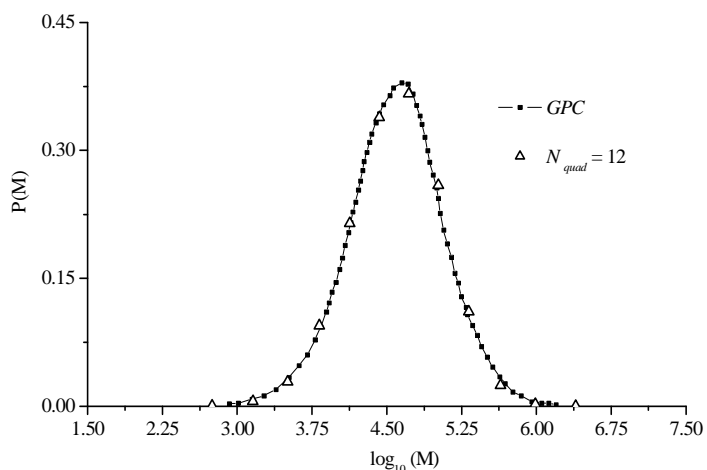
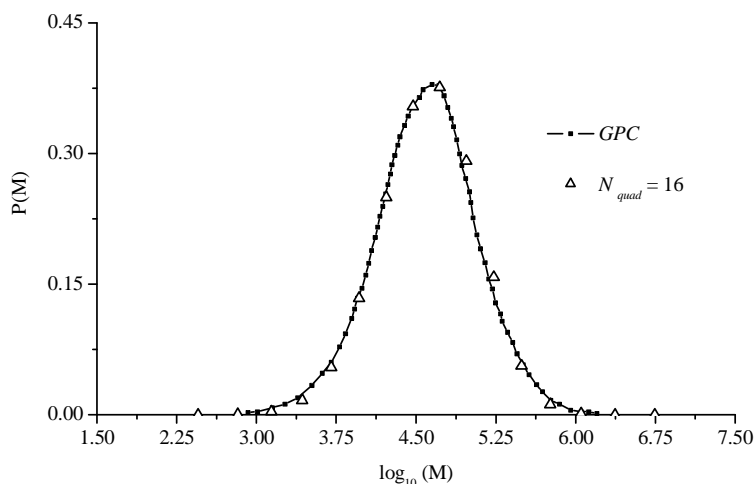


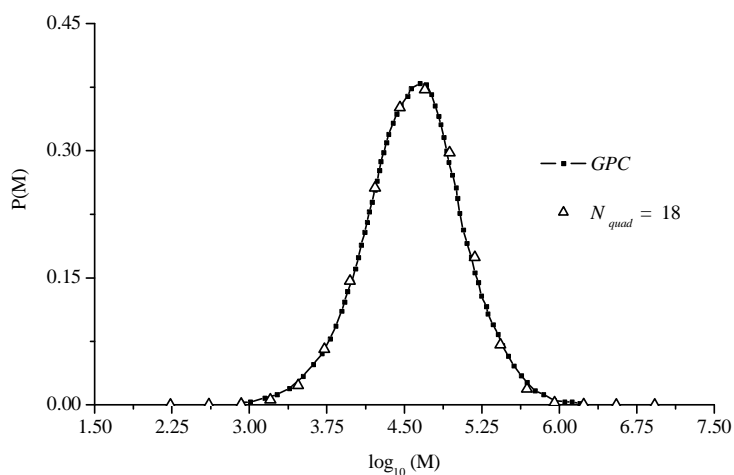
Figura 6.6: DMM da amostra PEIC estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 11$ ) e pelo algoritmo Levenberg – Marquardt.



**Figura 6.7:** DMM da amostra *PE1C* estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 12$ ) e pelo algoritmo *Levenberg – Marquardt*.



**Figura 6.8:** DMM da amostra *PE1C* estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 16$ ) e pelo algoritmo *Levenberg – Marquardt*.



**Figura 6.9:** DMM da amostra *PE1C* estimada pela quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 18$ ) e pelo algoritmo *Levenberg – Marquardt*.

### 6.3.2 Amostra PE2C

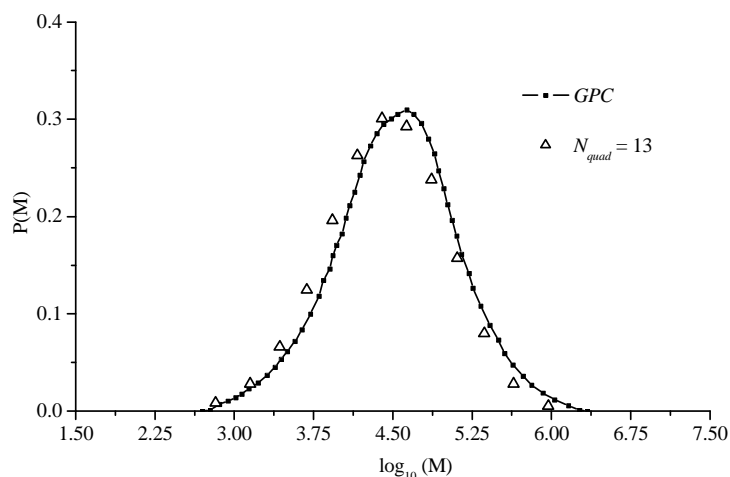
Para avaliar-se o comportamento da amostra *PE2C* foi feita uma análise semelhante a da amostra *PE1C*, sendo aplicado o valor de 1/3 para a constante de escala  $c$  e o algoritmo *Nelder-Mead* com as estimativas iniciais  $k = 0,5$ ,  $m = 0,5$ ,  $M_{ref} = 100$  e  $f = 1,1$  para a resolução do problema inverso. Posteriormente avaliou-se a solução refinada (Tabelas 6.6 e 6.7) a partir de  $N_{quad} = 13$ , uma vez que a partir de 13 pontos de quadratura tem-se variações menores da função objetivo. Os resultados observados são semelhantes aos discutidos na Seção 6.3.1. Com  $N_{quad} = 13$ , 15 e 16 tem-se uma boa representação da curva de GPC, conforme pode-se verificar na Tabela 5.7 e nas Figuras 6.10, 6.11 e 6.12. Ao considerar-se  $N_{quad} = 19$  e 20 tem-se valores menores para  $\overline{EM}_{n\%}$  e  $\overline{EM}_{w\%}$ , no entanto, nas Figuras 6.13 e 6.14 são verificados valores de massa molar fora do limite definido pela curva de GPC. Outra observação importante é que os valores de  $\overline{EM}_{n\%}$  e  $\overline{EM}_{w\%}$  verificados na Tabela 6.7 são da mesma ordem de grandeza dos verificados para a amostra *PE2C* na Seção 5.3.2 ( $\overline{EM}_{n\%} = 22,58$  e  $\overline{EM}_{w\%} = 20,08$ ). Para os testes com a amostra *PE2C* também foi observada uma tendência de queda no tempo de duração da otimização em relação aos testes executados no Capítulo 5.

Tabela 6.6: Testes realizados para a amostra *PE2C* usando a função GEX e o algoritmo *Levenberg - Marquardt*

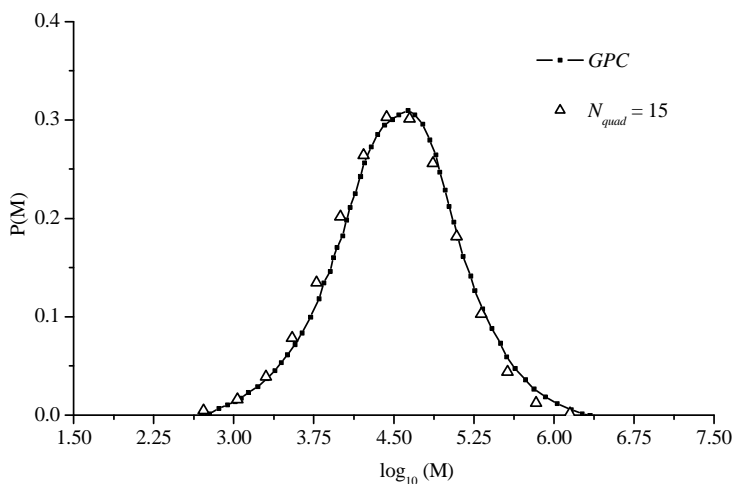
$N_{quad}$	$\chi^2$	$N_{IT}$	$N_{AV}$	$R^2_{GG''}$	$\bar{\epsilon}_{G'G''}$	Parâmetros Estimados			
						$k$	$m$	$M_{ref}$	$f$
13	0,0143	6	56	0,952	4,060	3,426	0,132	$7,626 \times 10^{-8}$	2,22
14	0,0151	3	23	0,962	4,141	2,480	0,169	$5,447 \times 10^{-4}$	1,91
15	0,0149	2	14	0,950	4,151	2,469	0,173	$1,019 \times 10^{-3}$	1,75
16	0,0149	4	30	0,962	4,102	2,723	0,163	$1,470 \times 10^{-4}$	1,80
17	0,0154	2	14	0,959	4,225	2,189	0,184	$6,358 \times 10^{-3}$	1,85
18	0,0152	2	13	0,943	4,258	1,899	0,200	$5,352 \times 10^{-2}$	1,79
19	0,0152	4	30	0,951	4,214	2,616	0,170	$5,177 \times 10^{-4}$	1,68
20	0,0154	2	14	0,946	4,286	3,283	0,151	$9,113 \times 10^{-6}$	1,51

Tabela 6.7: Massa molar média da amostra *PE2C* estimada usando a função GEX e o algoritmo *Levenberg - Marquardt*

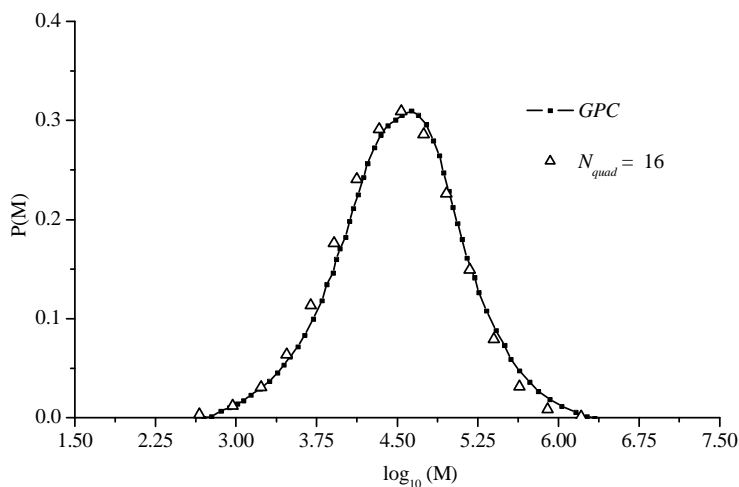
$N_{quad}$	$\overline{M}_n$	$\overline{EM}_{n\%}$	$\overline{M}_w$	$\overline{EM}_{w\%}$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
13	$1,037 \times 10^4$	26,17	$6,012 \times 10^4$	25,00	5,80
14	$1,071 \times 10^4$	23,78	$6,279 \times 10^4$	21,68	5,87
15	$1,139 \times 10^4$	18,86	$6,455 \times 10^4$	19,48	5,66
16	$1,159 \times 10^4$	17,50	$6,406 \times 10^4$	20,09	5,53
17	$1,062 \times 10^4$	24,36	$6,326 \times 10^4$	21,09	5,96
18	$1,028 \times 10^4$	26,83	$6,375 \times 10^4$	20,48	6,20
19	$1,207 \times 10^4$	14,04	$6,554 \times 10^4$	18,24	5,43
20	$1,394 \times 10^4$	0,76	$6,818 \times 10^4$	14,95	4,89
GPC	$1,405 \times 10^4$		$8,017 \times 10^4$		5,71



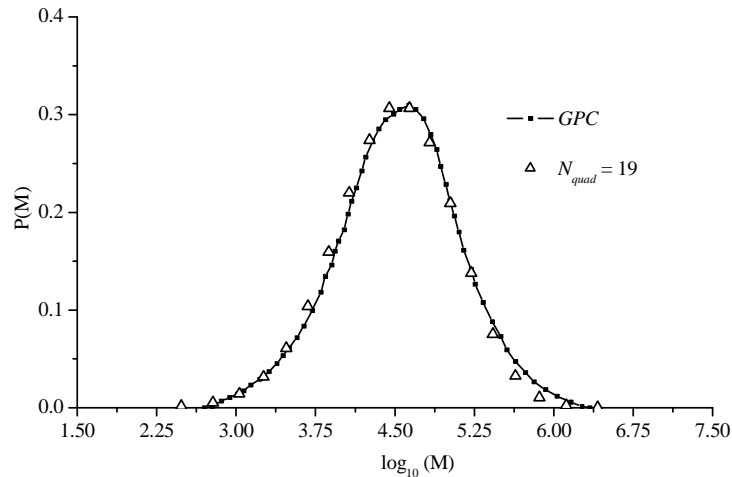
**Figura 6.10:** DMM da amostra PE2C estimada por quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 13$ ) e pelo algoritmo *Levenberg – Marquardt*.



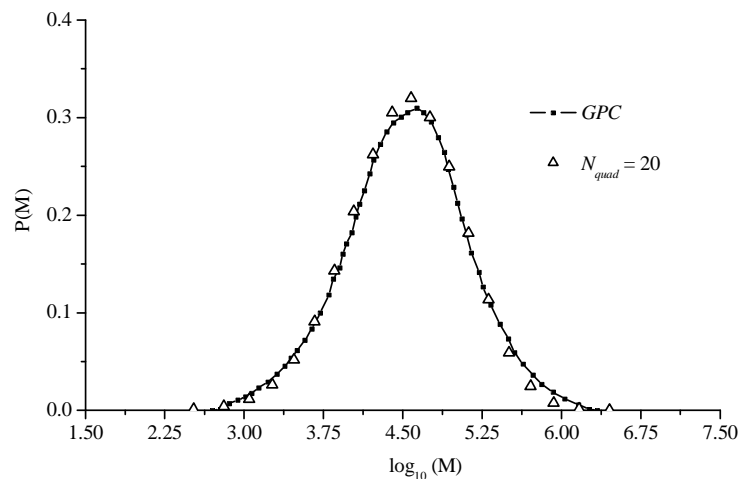
**Figura 6.11:** DMM da amostra PE2C estimada por quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 15$ ) e pelo algoritmo *Levenberg – Marquardt*.



**Figura 6.12:** DMM da amostra PE2C estimada por quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 16$ ) e pelo algoritmo *Levenberg – Marquardt*.



**Figura 6.13:** DMM da amostra *PE2C* estimada por quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 19$ ) e pelo algoritmo *Levenberg – Marquardt*.



**Figura 6.14:** DMM da amostra *PE2C* estimada por quadratura de Gauss-Hermite ( $N_{quad} = 20$ ) e pelo algoritmo *Levenberg – Marquardt*.

## 6.4 Comentários gerais

Neste capítulo foi avaliada uma proposta de mudança de variável na função GEX em que é aplicada a quadratura de Gauss-Hermite para a resolução da integral sobre a distribuição de massa molar do módulo de relaxação  $G(t)$  (da regra de mistura da reptação dupla).

As massas molares médias ( $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$ ) estimadas foram bastante semelhantes às encontradas no Capítulo 5 para as amostras *PE1C* e *PE2C*. Foi observada uma tendência de aumento no número de pontos de quadratura necessários para representar a DMM com o aumento da polidispersão das amostras, assim como no trabalho de *Peirotti e Deiber* (2003), porém no referido trabalho só é descrito o número de pontos de quadratura requeridos para

uma amostra praticamente monodispersa (3 pontos) e para amostras bimodais (16 pontos), sendo somente discutido que para amostras polidispersas tem-se um aumento no número de pontos de quadratura.

De maneira como se verificou na metodologia analisada no Capítulo 5, o aumento do potencial de aplicação da metodologia proposta neste capítulo requerer, em etapas futuras do trabalho, o estudo de critérios apropriados que permitam avaliar a qualidade dos resultados obtidos e o número ótimo de pontos de quadratura a ser utilizado sem a necessidade do conhecimento prévio das massas molares médias para comparação dos resultados.

Foi observada uma tendência de queda no tempo de duração da otimização em relação aos testes da metodologia avaliada no Capítulo 5, no entanto ainda é necessária uma avaliação mais detalhada deste comportamento.

Acredita-se que o novo método é bastante promissor para ser aplicado como mais uma ferramenta utilizada nos problemas de determinação da DMM.





## Capítulo 7

### Conclusões

Neste trabalho foram apresentados e estudados métodos de grande potencial para a predição da distribuição de massa molar (DMM) de polímeros lineares a partir de dados reológicos, sendo também proposta uma modificação em uma das metodologias encontradas na literatura. Como a resolução do problema de determinação da DMM requer a informação do espectro de relaxação do polímero, foi inicialmente feito um estudo comparativo da aplicação dos espectros de relaxação discreto e contínuo baseados no modelo de *Maxwell* e na aplicação do algoritmo de *Newton-Raphson* com a modificação de *Levenberg-Marquardt*. Posteriormente, considerando modelos originados da teoria da *reptação*, que descrevem o mecanismo de relaxação de polímeros lineares, foi avaliado o problema direto através da aplicação dos dados de GPC na regra de mistura da reptação dupla. Na etapa final do trabalho, foi investigada a aplicação de dois métodos diferentes para a resolução do problema inverso de determinação da DMM: um baseado no cálculo explícito do espectro de relaxação e outro no cálculo implícito do espectro de relaxação (aproximações paramétricas de *Schawrzl*).

Com relação ao espectro de relaxação, foram avaliadas propostas para determinar o número adequado de modos de relaxação de *Maxwell* para os espectros discreto e contínuo, sendo estimados os parâmetros que permitiram o ajuste das curvas de  $G'$  e  $G''$ . As diferentes técnicas foram aplicadas para dados de amostras já estudadas na literatura e para amostras comerciais fornecidas para este trabalho.

Os resultados obtidos indicam que os espectros discreto e contínuo possuem uma capacidade similar de ajuste das curvas de  $G'$  e  $G''$ , sendo que os índices  $R^2_{G'G''}$ ,  $\sigma_{maxP}$  e  $rcond_H$  apresentaram-se como os melhores critérios de parada para a determinação do número de modos dos espectros de relaxação. A técnica do espectro discreto é favorável no sentido de não requerer a imposição dos tempos de relaxação, pois estes são estimados simultaneamente com os módulos de relaxação. Com o espectro discreto foi possível obter maior confiabilidade sobre a variância dos parâmetros estimados. No entanto, acredita-se válido fazer-se uma

análise simultânea dos espectros discreto e contínuo para ter-se um melhor conhecimento da adequação do Modelo de *Maxwell* na representação das amostras.

Baseando-se nos resultados obtidos neste trabalho para o espectro discreto, pode-se concluir que o procedimento de sobreposição tempo-temperatura, independentemente dos conjuntos de temperaturas de testes utilizadas, pode afetar a qualidade dos dados e que os problemas de variabilidade excessiva dos parâmetros, para os casos onde consegue-se utilizar a informação da matriz de covariância, devem estar mais relacionados com a qualidade dos dados nas temperaturas individuais do que com o procedimento de sobreposição.

O problema direto avaliado para os modelos *Doi-Edwards (DE)*, *Doi com flutuações (DE com flutuações)*, *des Cloizeaux (TDD-DR)*, *des Cloizeaux* com correção de Rouse (*TDD-DR*), *Função Exponencial* e *Moleculaire*, através da aplicação dos dados experimentais de GPC de amostras da literatura, foi de fundamental importância para o entendimento da aplicação da regra de mistura da reptação dupla, uma vez que com os resultados obtidos através das funções de cálculo do problema foi possível verificar qualitativamente o comportamento dos modelos frente à alteração da natureza da amostra, ou seja, alteração da massa molar e DMM.

Devido à disponibilidade de informações na literatura sobre os resultados do problema inverso, foi feita a verificação do modelo de *des Cloizeaux* com a correção de Rouse, da *Função Exponencial* e do modelo *Moleculaire*. Após a avaliação das duas metodologias empregadas, pode-se inferir que as implementações deste trabalho indicam uma melhor adequação do método do cálculo implícito do espectro de relaxação (das aproximações paramétricas de *Schawrzl*), sendo possível para o modelo de *TDD-DR* com fator multiplicativo assegurar a adequação da implementação através da boa concordância com os resultados da literatura.

A metodologia de determinação da DMM através das aproximações paramétricas de *Schawrzl*, considerando o modelo de *des Cloizeaux* e a função GEX na regra de mistura da reptação dupla, foi aplicada para amostras comerciais de polietileno, sendo usado como critério de escolha dos parâmetros a representação da curva de GPC. Ao testar-se a metodologia desenvolvida para amostras com polidispersões inferiores a 10 e empregar-se os algoritmos *Nelder-Mead/Levenberg-Marquardt* para a resolução do problema, foi possível estimar médias com boa representação em relação aos dados experimentais do GPC, sendo o comportamento verificado neste trabalho semelhante ao de amostras com índices de polidispersão equivalentes na literatura. Verificou-se ainda que a aplicação dos algoritmos *DIRECT/Levenberg-Marquardt* permitiu uma análise comparativa da região dos parâmetros estimados, o que se acredita ser um método promissor para resolver o problema inverso. Outra questão importante é que não foi observada alteração significativa na qualidade dos resultados obtidos quando se avaliou dados experimentais oriundos da sobreposição tempo-temperatura para os polietilenos comerciais.

Com relação ao uso de duas funções  $P(M)$ , foi verificado para uma amostra da literatura, que o uso de duas distribuições pode contribuir para estimativas de parâmetros que

representem de maneira bastante satisfatória o comportamento viscoelástico e, quando considerados no domínio da massa molar, reproduzam médias mais próximas aos valores do GPC do que os parâmetros estimados com uma única distribuição. Essa tendência também foi observada para uma amostra comercial de polidispersão superior a 10.

Neste trabalho também foi avaliada uma proposta de modificação da metodologia original da literatura baseada nas aproximações paramétricas de *Schawrzl*. Foi verificado que a mudança de variável proposta na função GEX em que é aplicada a quadratura de Gauss-Hermite permite resolver a integral da regra de mistura. As massas molares médias estimadas foram bastante semelhantes às encontradas na metodologia original. Foi observada uma tendência de aumento no número de pontos de quadratura necessários para representar a DMM com o aumento da polidispersão das amostras e uma tendência de queda no tempo computacional da otimização em relação aos testes da metodologia original. Acredita-se que o novo método é bastante promissor para ser aplicado como mais uma ferramenta utilizada nos problemas de determinação da DMM, além de não ser requerido impor os valores da massa molar mínima e máxima na aplicação da regra de mistura.

O problema inverso de determinação da DMM apresentou dificuldades de ser resolvido devido a encontrarem-se vários parâmetros capazes de estimar as curvas de  $G'$  e  $G''$ , mas que quando considerados no domínio da massa molar resultaram em distribuições bastante diferenciadas, sendo esta uma característica de problemas inversos que podem apresentar diversas soluções. No entanto, acredita-se que as técnicas desenvolvidas neste trabalho podem-se ser usadas como base para um estudo comparativo onde se possa avaliar de maneira mais detalhada a influência dos principais parâmetros envolvidos e gerar uma contribuição importante para esta área. Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

- Aplicar critérios de identificabilidade nos parâmetros do espectro de relaxação para auxiliar na determinação do número ótimo de modos de *Maxwell* e realizar testes com outros materiais poliméricos.

- Para a técnica do espectro contínuo, estabelecer novos critérios estatísticos para análise dos resultados e influência dos dados experimentais. Estudar uma nova metodologia de estimação, em que fosse possível construir um procedimento para eliminar os possíveis parâmetros insensíveis ao modelo e, portanto mal estimados, até chegar a uma situação bem condicionada.

- Resolver o problema de estimação dos parâmetros dos espectros discreto e contínuo através da aplicação de algoritmos de busca global tais como o DIRECT e busca aleatória adaptativa.

- Buscar desenvolver critérios de confiabilidade para a comparação do desempenho das predições das diferentes técnicas de resolução do problema inverso de determinação da DMM e também das diferentes funções que descrevem o processo de relaxação das cadeias poliméricas lineares, com o objetivo de minimizar e/ou eliminar a dependência da comparação com os resultados com o GPC. Desta forma, também se torna necessário

estabelecer critérios apropriados que permitam avaliar a qualidade dos resultados obtidos e o número ótimo de pontos de quadratura a ser utilizado na metodologia proposta neste trabalho que emprega a quadratura de Gauss-Hermite sem a necessidade do conhecimento prévio das massas molares médias para comparação dos resultados.

- Estudar mais detalhadamente modelos de relaxação para a predição de propriedades viscoelásticas de polímeros lineares de maior polidispersão e massa molar mais alta, bem como modelos para polímeros ramificados.

- Avaliar a possibilidade de aplicar um estudo semelhante ao que foi realizado neste trabalho em amostras de biopolímeros. Este seria um resultado de extrema relevância, pelos seguintes motivos: (i) a caracterização de biopolímeros por GPC requer, geralmente, o uso de solventes tóxicos e de elevado custo, o que constitui um problema no desenvolvimento destes materiais, tanto do ponto de vista econômico como ambiental, (ii) o uso destes solventes pode causar a degradação do biopolímero, o que influencia no resultado da análise via GPC.

# Apêndice A

## Resultados Complementares do Capítulo 4

### A.1 Resultados complementares da validação da implementação das funções para determinação do espectro contínuo

**Tabela A.1:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos por década ( $M_D = 1$  a  $M_D = 5$ ) para a amostra *PB2L* usando o Espectro *ACGH*

$M_D$	1	2	3	4	5
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	1	1	1	1	1
$M$	5	9	13	17	21
$g_{j0}$	10000	10000	10000	10000	1000
$N_{IT\mu}$	29	6	3	2	6
$N_{AV\mu}$	77	26	18	37	26
$\mu$	$4,99 \times 10^{-16}$	$8,48 \times 10^{-11}$	$1,25 \times 10^{-10}$	$1,86 \times 10^{-10}$	$2,10 \times 10^{-10}$
$T_\mu$	20,12	27,34	29,65	29,84	29,82
$N_{IT}$	68	72	109	120	282
$N_{AV}$	657	988	1909	2593	7183
$\chi^2$	812,80	17,47	6,46	4,82	4,25
$rcond_H$	$1,165 \times 10^{-19}$	$6,369 \times 10^{-24}$	$1,285 \times 10^{-23}$	$4,565 \times 10^{-25}$	$1,248 \times 10^{-27}$
$N_\sigma$	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{max}P}$	-	-	-	-	-
$R^2_{GG''}$	0,315	0,986	0,998	0,998	0,999
$\bar{\epsilon}_{GG''}$	5,475	0,682	0,328	0,275	0,269

**Tabela A.2:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos por década ( $M_D = 6$  a  $M_D = 10$ ) para a amostra *PB2L* usando o Espectro *ACGH*

$M_D$	6	7	8	9	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	1	1	1	1	1
$M$	25	29	33	37	41
$g_{j0}$	100	10000	1000	1000	10000
$N_{IT\mu}$	8	6	6	6	7
$N_{AV\mu}$	36	26	26	26	31
$\mu$	$2,52 \times 10^{-10}$	$2,94 \times 10^{-10}$	$3,36 \times 10^{-10}$	$3,78 \times 10^{-10}$	$4,20 \times 10^{-10}$
$T_\mu$	29,80	29,79	29,78	29,77	29,76
$N_{IT}$	621	122	326	378	108
$N_{AV}$	18357	4116	11822	15672	4924
$\chi^2$	3,73	3,61	3,39	3,28	3,13
$rcond_H$	$2,776 \times 10^{-27}$	$6,834 \times 10^{-32}$	$1,952 \times 10^{-25}$	$5,504 \times 10^{-35}$	$1,491 \times 10^{-36}$
$N_\sigma$	-	-	-	-	-
$\sigma_{maxP}$	-	-	-	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$	0,265	0,265	0,263	0,262	0,259

**Tabela A.3:** Resultados da otimização em função do número modos impostos por década ( $M_D = 1$  a  $M_D = 5$ ) para a amostra *PB2L* usando o Espectro *2DiffA*

$M_D$	1	2	3	4	5
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	1	100	100	100	100
$M$	5	15	22	29	36
$g_{j0}$	10000	10000	10000	10000	10000
$N_{IT\mu}$	26	2	2	3	9
$N_{AV\mu}$	71	40	34	18	41
$\mu$	$-8,51 \times 10^{-18}$	$7,29 \times 10^{-11}$	$1,16 \times 10^{10}$	$1,69 \times 10^{-10}$	$2,11 \times 10^{-10}$
$T_\mu$	20,01	29,97	30,22	30,17	30,18
$N_{IT}$	26	101	157	160	168
$N_{AV}$	71	1999	4165	5357	6824
$\chi^2$	812,80	13,16	4,02	2,75	3,36
$rcond_H$	$4,125 \times 10^{-21}$	$2,545 \times 10^{-34}$	$1,544 \times 10^{-29}$	$9,671 \times 10^{-31}$	$4,413 \times 10^{-31}$
$N_\sigma$	-	-	-	-	-
$\sigma_{maxP}$	-	-	-	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,315	0,986	0,998	0,999	0,999
$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$	5,475	0,685	0,324	0,265	0,287

**Tabela A.4:** Resultados da otimização em função do número modos impostos por década ( $M_D = 6$  a  $M_D = 10$ ) para a amostra *PB2L* usando o Espectro *2DiffA*

$M_D$	6	7	8	9	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	100	100	100	100	100
$M$	43	50	57	64	71
$g_{j0}$	10000	10000	1000	1000	100000
$N_{IT\mu}$	8	6	6	8	7
$N_{AV\mu}$	36	26	26	36	31
$\mu$	$2,53 \times 10^{-10}$	$2,96 \times 10^{-10}$	$3,38 \times 10^{-10}$	$3,80 \times 10^{-10}$	$4,22 \times 10^{-10}$
$T_\mu$	30,18	30,18	30,18	30,18	30,18
$N_{IT}$	157	176	312	226	96
$N_{AV}$	7464	9614	19207	15491	7256
$\chi^2$	3,10	2,99	3,13	7,60	2,93
$rcond_H$	$3,707 \times 10^{-33}$	$3,184 \times 10^{-36}$	$1,767 \times 10^{-30}$	$4,816 \times 10^{-31}$	$2,991 \times 10^{-36}$
$N_\sigma$	-	-	-	-	-
$\sigma_{maxP}$	-	-	-	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,999	0,999	0,999	0,997	0,999
$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$	0,270	0,276	0,286	0,363	0,275

**Tabela A.5:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos por década ( $M_D = 1$  a  $M_D = 5$ ) para a amostra *PB2L* usando o Espectro *2DiffB*

$M_D$	1	2	3	4	5
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	100	100	100	100	100
$M$	8	15	22	29	36
$g_{j0}$	1000	1000	10000	10000	10000
$N_{IT\mu}$	40	2	2	3	9
$N_{AV\mu}$	90	40	34	18	41
$\mu$	$2,92 \times 10^{-19}$	$7,29 \times 10^{-11}$	$1,16 \times 10^{-10}$	$1,69 \times 10^{-10}$	$2,11 \times 10^{-10}$
$T_\mu$	75,79	29,97	30,22	30,17	30,18
$N_{IT}$	42	136	137	153	137
$N_{AV}$	525	2696	3622	5157	5548
$\chi^2$	873,15	13,18	4,13	3,65	5,24
$rcond_H$	$1,70 \times 10^{-18}$	$1,41 \times 10^{-34}$	$2,20 \times 10^{-29}$	$2,93 \times 10^{-33}$	$6,16 \times 10^{-33}$
$N_\sigma$	-	-	-	-	-
$\sigma_{maxP}$	-	-	-	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,151	0,986	0,998	0,999	0,999
$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$	5,818	0,685	0,329	0,269	0,277

**Tabela A.6:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos por década ( $M_D = 6$  a  $M_D = 10$ ) para a amostra *PB2L* usando o Espectro *2DiffB*

$M_D$	6	7	8	9	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	100	100	100	100	100
$M$	43	50	57	64	71
$g_{j0}$	1000	10000	1000	1000	1000
$N_{IT\mu}$	8	6	6	8	7
$N_{AV\mu}$	36	26	26	36	31
$\mu$	$2,53 \times 10^{-10}$	$2,96 \times 10^{-10}$	$3,38 \times 10^{-10}$	$3,80 \times 10^{-10}$	$4,22 \times 10^{-10}$
$T_\mu$	30,18	30,18	30,18	30,18	30,18
$N_{IT}$	278	105	304	288	318
$N_{AV}$	13227	5757	18713	19760	24029
$\chi^2$	6,18	7,72	9,33	10,60	11,80
$rcond_H$	$4,88 \times 10^{-34}$	$9,48 \times 10^{-35}$	$3,79 \times 10^{-76}$	$1,55 \times 10^{-27}$	$4,12 \times 10^{-37}$
$N_\sigma$	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{maxP}}$	-	-	-	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,999	0,998	0,998	0,998	0,998
$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$	0,269	0,298	0,313	0,320	0,343

**Tabela A.7:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos por década ( $M_D = 1$  a  $M_D = 5$ ) para a amostra *PB2L* usando o Espectro *Edge*

$M_D$	1	2	3	4	5
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	100	100	100	100	100
$M$	8	15	22	29	36
$g_{j0}$	1000	1000	10000	10000	1000
$N_{IT\mu}$	40	2	2	3	9
$N_{AV\mu}$	90	40	34	18	41
$\mu$	$2,92 \times 10^{-19}$	$7,29 \times 10^{11}$	$1,16 \times 10^{10}$	$1,69 \times 10^{10}$	$2,11 \times 10^{10}$
$T_\mu$	75,79	29,97	30,22	30,17	30,18
$N_{IT}$	120	129	260	304	521
$N_{AV}$	1519	2552	6869	10145	21049
$\chi^2$	812,79	12,86	3,00	2,25	2,07
$rcond_H$	$9,790 \times 10^{-25}$	$3,745 \times 10^{-37}$	$1,123 \times 10^{-34}$	$6,149 \times 10^{-31}$	$1,420 \times 10^{-31}$
$N_\sigma$	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{maxP}}$	-	-	-	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,313	0,985	0,999	0,999	0,999
$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$	5,477	0,687	0,300	0,251	0,236



**Tabela A.8:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos por década ( $M_D = 6$  a  $M_D = 10$ ) para a amostra *PB2L* usando o Espectro *Edge*

$M_D$	6	7	8	9	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	100	100	100	100	100
$M$	43	50	57	64	71
$g_{j0}$	1000	1000	1000	100000	1000
$N_{IT\mu}$	8	6	6	192	7
$N_{AV\mu}$	36	26	26	13185	31
$\mu$	$2,53 \times 10^{-10}$	$2,96 \times 10^{-10}$	$3,38 \times 10^{-10}$	$3,80 \times 10^{-10}$	$4,22 \times 10^{-10}$
$T_\mu$	30,18	30,18	30,18	30,18	30,18
$N_{IT}$	609	718	737	192	996
$N_{AV}$	28860	39028	45223	13184	75038
$\chi^2$	2,13	2,07	2,14	2,14	2,18
$rcond_H$	$7,27 \times 10^{-32}$	$1,20 \times 10^{-32}$	$9,063 \times 10^{-39}$	$1,900 \times 10^{-39}$	$1,114 \times 10^{-49}$
$N_\sigma$	-	-	-	-	-
$\sigma_{maxP}$	-	-	-	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
$\bar{E}_{G'G''}$	0,237	0,241	0,240	0,240	0,241

**Tabela A.9:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PB2L* usando os espectros *ACGH*, *2DiffA*, *2DiffB* e *Edge* com  $M_D = 3$

<i>ACGH</i>		<i>2DiffA</i>		<i>2DiffB</i>		<i>Edge</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,00 \times 10^{-4}$	$5,993 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-5}$	$5,423 \times 10^5$	$1,00 \times 10^{-5}$	$2,776 \times 10^5$	$1,00 \times 10^{-5}$	$4,720 \times 10^1$
$2,15 \times 10^{-4}$	$1,021 \times 10^5$	$2,15 \times 10^{-5}$	$4,016 \times 10^5$	$2,15 \times 10^{-5}$	$1,375 \times 10^5$	$2,15 \times 10^{-5}$	$1,446 \times 10^2$
$4,64 \times 10^{-4}$	$1,325 \times 10^5$	$4,64 \times 10^{-5}$	$2,649 \times 10^5$	$4,64 \times 10^{-5}$	$5,720 \times 10^4$	$4,64 \times 10^{-5}$	$9,099 \times 10^5$
$1,00 \times 10^{-3}$	$1,308 \times 10^5$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,441 \times 10^5$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,647 \times 10^5$	$1,00 \times 10^{-4}$	$2,110 \times 10^4$
$2,15 \times 10^{-3}$	$1,111 \times 10^5$	$2,15 \times 10^{-4}$	$6,338 \times 10^5$	$2,15 \times 10^{-4}$	$1,519 \times 10^4$	$2,15 \times 10^{-4}$	$2,351 \times 10^{-3}$
$4,64 \times 10^{-3}$	$1,744 \times 10^5$	$4,64 \times 10^{-4}$	$5,533 \times 10^4$	$4,64 \times 10^{-4}$	$6,988 \times 10^4$	$4,64 \times 10^{-4}$	$3,553 \times 10^{-4}$
$1,00 \times 10^{-2}$	$1,041 \times 10^5$	$1,00 \times 10^{-3}$	$1,176 \times 10^5$	$1,00 \times 10^{-3}$	$9,271 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-3}$	$2,444 \times 10^5$
$2,15 \times 10^{-2}$	$4,543 \times 10^5$	$2,15 \times 10^{-3}$	$1,468 \times 10^5$	$2,15 \times 10^{-3}$	$1,610 \times 10^5$	$2,15 \times 10^{-3}$	$2,087 \times 10^4$
$4,64 \times 10^{-2}$	$4,253 \times 10^4$	$4,64 \times 10^{-3}$	$1,442 \times 10^5$	$4,64 \times 10^{-3}$	$1,404 \times 10^5$	$4,64 \times 10^{-3}$	$2,509 \times 10^5$
$1,00 \times 10^{-1}$	$7,427 \times 10^{-13}$	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,228 \times 10^5$	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,203 \times 10^5$	$1,00 \times 10^{-2}$	$5,217 \times 10^4$
$2,15 \times 10^{-1}$	$6,283 \times 10^{-11}$	$2,15 \times 10^{-2}$	$4,481 \times 10^5$	$2,15 \times 10^{-2}$	$4,504 \times 10^5$	$2,15 \times 10^{-2}$	$4,763 \times 10^5$
$4,64 \times 10^{-1}$	$2,269 \times 10^{-6}$	$4,64 \times 10^{-2}$	$4,332 \times 10^4$	$4,64 \times 10^{-2}$	$4,283 \times 10^4$	$4,64 \times 10^{-2}$	$3,865 \times 10^4$
$1,00 \times 10^0$	$6,312 \times 10^1$	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,287 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-1}$	$1,570 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-1}$	$2,615 \times 10^{-5}$
		$2,15 \times 10^{-1}$	$7,421 \times 10^{-5}$	$2,15 \times 10^{-1}$	$4,137 \times 10^{-5}$	$2,15 \times 10^{-1}$	$4,798 \times 10^{-6}$
		$4,64 \times 10^{-1}$	$1,292 \times 10^{-4}$	$4,64 \times 10^{-1}$	$4,491 \times 10^{-5}$	$4,64 \times 10^{-1}$	$1,783 \times 10^{-6}$
		$1,00 \times 10^0$	$1,842 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^0$	$8,116 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^0$	$1,870 \times 10^{-6}$
		$2,15 \times 10^0$	$6,031 \times 10^{-4}$	$2,15 \times 10^0$	$2,458 \times 10^{-4}$	$2,15 \times 10^0$	$7,270 \times 10^{-6}$
		$4,64 \times 10^0$	$8,744 \times 10^{-4}$	$4,64 \times 10^0$	$1,131 \times 10^{-3}$	$4,64 \times 10^0$	$3,195 \times 10^{-6}$
		$1,00 \times 10^1$	$2,412 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^1$	$1,225 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^1$	$6,525 \times 10^{-7}$
		$2,15 \times 10^1$	$5,160 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^1$	$2,719 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^1$	$8,376 \times 10^{-5}$
		$4,64 \times 10^1$	$2,110 \times 10^{-2}$	$4,64 \times 10^1$	$4,715 \times 10^{-3}$	$4,64 \times 10^1$	$7,244 \times 10^{-4}$
		$1,00 \times 10^2$	$5,701 \times 10^1$	$1,00 \times 10^2$	$5,933 \times 10^1$	$1,00 \times 10^2$	$7,490 \times 10^1$

**Tabela A.10:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PB2L* usando o *ACGH*, *2DiffA*, *2DiffB* e *Edge* com  $M_D = 10$

<i>ACGH</i>		<i>2DiffA</i>		<i>2DiffB</i>		<i>Edge</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,00 \times 10^{-4}$	$2,888 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-5}$	$2,505 \times 10^5$	$1,00 \times 10^{-5}$	$5,657 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-5}$	$3,129 \times 10^1$
$1,26 \times 10^{-4}$	$3,334 \times 10^4$	$1,26 \times 10^{-5}$	$2,288 \times 10^5$	$1,26 \times 10^{-5}$	$2,829 \times 10^4$	$1,26 \times 10^{-5}$	$3,954 \times 10^1$
$1,59 \times 10^{-4}$	$3,749 \times 10^4$	$1,59 \times 10^{-5}$	$2,071 \times 10^5$	$1,59 \times 10^{-5}$	$1,416 \times 10^4$	$1,59 \times 10^{-5}$	$4,832 \times 10^1$
$1,99 \times 10^{-4}$	$4,071 \times 10^4$	$1,99 \times 10^{-5}$	$1,855 \times 10^5$	$1,99 \times 10^{-5}$	$3,540 \times 10^4$	$1,99 \times 10^{-5}$	$5,990 \times 10^1$
$2,51 \times 10^{-4}$	$4,225 \times 10^4$	$2,51 \times 10^{-5}$	$1,640 \times 10^5$	$2,51 \times 10^{-5}$	$3,189 \times 10^4$	$2,51 \times 10^{-5}$	$7,362 \times 10^1$
$3,16 \times 10^{-4}$	$4,138 \times 10^4$	$3,16 \times 10^{-5}$	$1,428 \times 10^5$	$3,16 \times 10^{-5}$	$2,309 \times 10^4$	$3,16 \times 10^{-5}$	$9,207 \times 10^1$
$3,98 \times 10^{-4}$	$3,792 \times 10^4$	$3,98 \times 10^{-5}$	$1,220 \times 10^5$	$3,98 \times 10^{-5}$	$2,933 \times 10^4$	$3,98 \times 10^{-5}$	$1,140 \times 10^2$
$5,01 \times 10^{-4}$	$3,283 \times 10^4$	$5,01 \times 10^{-5}$	$1,018 \times 10^5$	$5,01 \times 10^{-5}$	$3,074 \times 10^4$	$5,01 \times 10^{-5}$	$1,417 \times 10^2$
$6,31 \times 10^{-4}$	$2,863 \times 10^4$	$6,31 \times 10^{-5}$	$8,241 \times 10^4$	$6,31 \times 10^{-5}$	$2,708 \times 10^4$	$6,31 \times 10^{-5}$	$1,746 \times 10^2$
$7,94 \times 10^{-4}$	$2,852 \times 10^4$	$7,94 \times 10^{-5}$	$6,426 \times 10^4$	$7,94 \times 10^{-5}$	$2,844 \times 10^4$	$7,94 \times 10^{-5}$	$2,158 \times 10^2$
$1,00 \times 10^{-3}$	$3,399 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-4}$	$4,768 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-4}$	$2,990 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-4}$	$2,670 \times 10^2$
$1,26 \times 10^{-3}$	$4,239 \times 10^4$	$1,26 \times 10^{-4}$	$3,311 \times 10^4$	$1,26 \times 10^{-4}$	$2,891 \times 10^4$	$1,26 \times 10^{-4}$	$3,269 \times 10^2$
$1,59 \times 10^{-3}$	$4,779 \times 10^4$	$1,585 \times 10^{-4}$	$2,106 \times 10^4$	$1,585 \times 10^{-4}$	$2,924 \times 10^4$	$1,585 \times 10^{-4}$	$3,853 \times 10^2$
$1,99 \times 10^{-3}$	$4,577 \times 10^4$	$1,99 \times 10^{-4}$	$1,199 \times 10^4$	$1,99 \times 10^{-4}$	$3,033 \times 10^4$	$1,99 \times 10^{-4}$	$4,330 \times 10^5$
$2,51 \times 10^{-3}$	$3,785 \times 10^4$	$2,51 \times 10^{-4}$	$6,347 \times 10^3$	$2,51 \times 10^{-4}$	$3,063 \times 10^4$	$2,51 \times 10^{-4}$	$3,222 \times 10^2$
$3,13 \times 10^{-3}$	$3,070 \times 10^4$	$3,16 \times 10^{-4}$	$4,433 \times 10^3$	$3,16 \times 10^{-4}$	$3,129 \times 10^4$	$3,16 \times 10^{-4}$	$2,246 \times 10^2$
$3,98 \times 10^{-3}$	$3,044 \times 10^4$	$3,98 \times 10^{-4}$	$6,282 \times 10^3$	$3,98 \times 10^{-4}$	$3,257 \times 10^4$	$3,98 \times 10^{-4}$	$1,324 \times 10^2$
$5,01 \times 10^{-3}$	$3,792 \times 10^4$	$5,01 \times 10^{-4}$	$1,154 \times 10^4$	$5,01 \times 10^{-4}$	$3,382 \times 10^4$	$5,01 \times 10^{-4}$	$5,773 \times 10^1$
$6,31 \times 10^{-3}$	$4,874 \times 10^4$	$6,31 \times 10^{-4}$	$1,938 \times 10^4$	$6,31 \times 10^{-4}$	$3,528 \times 10^4$	$6,31 \times 10^{-4}$	$2,395 \times 10^{-11}$
$7,94 \times 10^{-3}$	$5,680 \times 10^4$	$7,94 \times 10^{-4}$	$2,847 \times 10^4$	$7,94 \times 10^{-4}$	$3,700 \times 10^4$	$7,94 \times 10^{-4}$	$3,423 \times 10^1$
$1,00 \times 10^{-2}$	$5,863 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,721 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,842 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-3}$	$1,146 \times 10^2$
$1,26 \times 10^{-2}$	$5,782 \times 10^4$	$1,26 \times 10^{-3}$	$4,406 \times 10^4$	$1,26 \times 10^{-3}$	$3,923 \times 10^4$	$1,26 \times 10^{-3}$	$2,439 \times 10^2$
$1,58 \times 10^{-2}$	$6,701 \times 10^4$	$1,58 \times 10^{-3}$	$4,801 \times 10^4$	$1,58 \times 10^{-3}$	$3,914 \times 10^4$	$1,58 \times 10^{-3}$	$1,666 \times 10^5$
$1,99 \times 10^{-2}$	$9,980 \times 10^4$	$1,99 \times 10^{-3}$	$4,881 \times 10^4$	$1,99 \times 10^{-3}$	$3,763 \times 10^4$	$1,99 \times 10^{-3}$	$9,608 \times 10^4$
$2,51 \times 10^{-2}$	$1,464 \times 10^5$	$2,51 \times 10^{-3}$	$4,680 \times 10^4$	$2,51 \times 10^{-3}$	$3,532 \times 10^4$	$2,51 \times 10^{-3}$	$3,251 \times 10^2$
$3,16 \times 10^{-2}$	$1,386 \times 10^5$	$3,16 \times 10^{-3}$	$4,262 \times 10^4$	$3,16 \times 10^{-3}$	$3,352 \times 10^4$	$3,16 \times 10^{-3}$	$3,286 \times 10^2$
$3,98 \times 10^{-2}$	$1,500 \times 10^2$	$3,98 \times 10^{-3}$	$3,711 \times 10^4$	$3,98 \times 10^{-3}$	$3,270 \times 10^4$	$3,98 \times 10^{-3}$	$3,848 \times 10^2$
$5,01 \times 10^{-2}$	$4,708 \times 10^3$	$5,01 \times 10^{-3}$	$3,178 \times 10^4$	$5,01 \times 10^{-3}$	$3,455 \times 10^4$	$5,01 \times 10^{-3}$	$4,530 \times 10^4$
$6,31 \times 10^{-2}$	$7,116 \times 10^5$	$6,31 \times 10^{-3}$	$2,945 \times 10^4$	$6,31 \times 10^{-3}$	$4,177 \times 10^4$	$6,31 \times 10^{-3}$	$3,608 \times 10^2$
$7,94 \times 10^{-2}$	$5,674 \times 10^5$	$7,94 \times 10^{-3}$	$3,415 \times 10^4$	$7,94 \times 10^{-3}$	$5,267 \times 10^4$	$7,94 \times 10^{-3}$	$1,022 \times 10^5$
$1,00 \times 10^{-1}$	$3,310 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-2}$	$4,945 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-2}$	$6,550 \times 10^4$	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,856 \times 10^5$
$1,26 \times 10^{-1}$	$4,011 \times 10^5$	$1,26 \times 10^{-2}$	$7,534 \times 10^4$	$1,26 \times 10^{-2}$	$8,326 \times 10^4$	$1,26 \times 10^{-2}$	$1,995 \times 10^2$
$1,56 \times 10^{-1}$	$1,596 \times 10^4$	$1,59 \times 10^{-2}$	$1,052 \times 10^5$	$1,59 \times 10^{-2}$	$9,929 \times 10^4$	$1,59 \times 10^{-2}$	$3,332 \times 10^1$
$1,99 \times 10^{-1}$	$7,079 \times 10^5$	$1,99 \times 10^{-2}$	$1,256 \times 10^5$	$1,99 \times 10^{-2}$	$1,020 \times 10^5$	$1,99 \times 10^{-2}$	$1,824 \times 10^1$
$2,51 \times 10^{-1}$	$4,817 \times 10^5$	$2,51 \times 10^{-2}$	$1,210 \times 10^5$	$2,51 \times 10^{-2}$	$9,996 \times 10^4$	$2,51 \times 10^{-2}$	$3,287 \times 10^5$
$3,16 \times 10^{-1}$	$4,432 \times 10^5$	$3,16 \times 10^{-2}$	$8,537 \times 10^4$	$3,16 \times 10^{-2}$	$9,057 \times 10^4$	$3,16 \times 10^{-2}$	$7,468 \times 10^4$
$3,98 \times 10^{-1}$	$4,698 \times 10^5$	$3,98 \times 10^{-2}$	$3,343 \times 10^4$	$3,98 \times 10^{-2}$	$4,618 \times 10^4$	$3,98 \times 10^{-2}$	$8,902 \times 10^{-4}$
$5,01 \times 10^{-1}$	$5,822 \times 10^5$	$5,01 \times 10^{-2}$	$2,418 \times 10^4$	$5,01 \times 10^{-2}$	$8,064 \times 10^5$	$5,01 \times 10^{-2}$	$1,631 \times 10^{-4}$
$6,31 \times 10^{-1}$	$8,808 \times 10^5$	$6,31 \times 10^{-2}$	$4,665 \times 10^6$	$6,31 \times 10^{-2}$	$1,175 \times 10^5$	$6,31 \times 10^{-2}$	$5,155 \times 10^5$
$7,94 \times 10^{-1}$	$1,868 \times 10^4$	$7,94 \times 10^{-2}$	$1,553 \times 10^6$	$7,94 \times 10^{-2}$	$3,624 \times 10^6$	$7,94 \times 10^{-2}$	$2,051 \times 10^5$
$1,00 \times 10^0$	$1,231 \times 10^2$	$1,00 \times 10^{-1}$	$7,464 \times 10^6$	$1,00 \times 10^{-1}$	$2,542 \times 10^6$	$1,00 \times 10^{-1}$	$9,436 \times 10^6$

## A.2 Resultados complementares da comparação da aplicação dos espectros para polímeros polidispersos da literatura

### A.2.1 Amostra PE2L

**Tabela A.11:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PE2L* usando  $M = 5$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{ij}$	$\sigma_{\lambda Pj}$	$g_j$	$\sigma_{gj}$	$\sigma_{gPj}$
1	0,003	0,001	19,798	$6,581 \times 10^5$	$4,260 \times 10^4$	6,473
2	0,024	0,008	32,368	$7,634 \times 10^4$	$2,640 \times 10^4$	34,583
3	0,203	0,064	31,695	$6,066 \times 10^3$	$2,667 \times 10^3$	43,965
4	1,742	0,368	21,151	413,412	140,719	34,038
5	17,801	3,799	21,343	13,123	4,945	37,682

**Tabela A.12:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PE2L* usando  $M = 6$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{ij}$	$\sigma_{\lambda Pj}$	$g_j$	$\sigma_{gj}$	$\sigma_{gPj}$
1	0,002	0,002	73,763	$7,054 \times 10^5$	$1,315 \times 10^5$	61,118
2	0,014	0,012	27,941	$1,185 \times 10^5$	$1,441 \times 10^5$	118,984
3	0,084	0,010	9,173	$1,464 \times 10^4$	$1,061 \times 10^4$	5,528
4	0,523	0,584	9,498	$1,626 \times 10^3$	$1,387 \times 10^3$	6,286
5	3,293	5,701	9,086	150,192	492,016	6,980
6	34,167	124,969	8,070	4,849	29,640	4,422

**Tabela A.13:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PE2L* usando os Espectros *Mallows* e *ACGH* com  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>			<i>ACGH</i>		
$\lambda_j$	$g_j$	$\sigma_{gPj}$	$\lambda_j$	$g_j$	$\sigma_{gPj}$
$1,000 \times 10^{-3}$	$5,619 \times 10^5$	-	$1,000 \times 10^{-3}$	$4,830 \times 10^5$	$3,982 \times 10^3$
$3,162 \times 10^{-3}$	$2,779 \times 10^5$	-	$3,162 \times 10^{-3}$	$3,161 \times 10^5$	$2,930 \times 10^3$
$1,000 \times 10^{-2}$	$1,110 \times 10^5$	-	$1,000 \times 10^{-2}$	$1,041 \times 10^5$	$1,255 \times 10^3$
$3,162 \times 10^{-2}$	$2,952 \times 10^4$	-	$3,162 \times 10^{-2}$	$3,056 \times 10^4$	$5,525 \times 10^2$
$1,000 \times 10^{-1}$	$8,172 \times 10^3$	-	$1,000 \times 10^{-1}$	$8,023 \times 10^3$	$2,540 \times 10^2$
$3,162 \times 10^{-1}$	$1,572 \times 10^3$	-	$3,162 \times 10^{-1}$	$1,594 \times 10^3$	$1,159 \times 10^2$
$1,000 \times 10^0$	$5,945 \times 10^2$	-	$1,000 \times 10^0$	$5,917 \times 10^2$	$4,859 \times 10^1$
$3,162 \times 10^0$	$4,376 \times 10^1$	-	$3,162 \times 10^0$	$4,407 \times 10^1$	$2,127 \times 10^1$
$1,000 \times 10^1$	$3,147 \times 10^1$	-	$1,000 \times 10^1$	$3,145 \times 10^1$	$4,600 \times 10^0$
$3,162 \times 10^1$	$6,002 \times 10^{-17}$	-			
$1,000 \times 10^2$	$3,952 \times 10^{32}$	-			

**Tabela A.14:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PE2L* usando os Espectros *2DiffA* e *Edge* com  $M_D = 2$

<i>2DiffA</i>			<i>Edge</i>		
$\lambda_j$	$g_j$	$\sigma_{gPj}$	$\lambda_j$	$g_j$	$\sigma_{gPj}$
$1,000 \times 10^{-3}$	$5,903 \times 10^5$	$3,980 \times 10^3$	$1,000 \times 10^{-3}$	$6,601 \times 10^5$	$3,980 \times 10^3$
$3,162 \times 10^{-3}$	$2,664 \times 10^5$	$2,933 \times 10^3$	$3,162 \times 10^{-3}$	$2,287 \times 10^5$	$2,937 \times 10^3$
$1,000 \times 10^{-2}$	$1,123 \times 10^5$	$1,255 \times 10^3$	$1,000 \times 10^{-2}$	$1,205 \times 10^5$	$1,255 \times 10^3$
$3,162 \times 10^{-2}$	$2,942 \times 10^4$	$5,528 \times 10^2$	$3,162 \times 10^{-2}$	$2,805 \times 10^4$	$5,533 \times 10^2$
$1,000 \times 10^{-1}$	$8,178 \times 10^3$	$2,540 \times 10^2$	$1,000 \times 10^{-1}$	$8,386 \times 10^3$	$2,540 \times 10^2$
$3,162 \times 10^{-1}$	$1,571 \times 10^3$	$1,160 \times 10^2$	$3,162 \times 10^{-1}$	$1,541 \times 10^3$	$1,161 \times 10^2$
$1,000 \times 10^0$	$5,946 \times 10^2$	$4,859 \times 10^1$	$1,000 \times 10^0$	$5,986 \times 10^2$	$4,859 \times 10^1$
$3,162 \times 10^0$	$4,376 \times 10^1$	$2,131 \times 10^1$	$3,162 \times 10^0$	$4,331 \times 10^1$	$2,136 \times 10^1$
$1,000 \times 10^1$	$3,147 \times 10^1$	$4,601 \times 10^0$	$1,000 \times 10^1$	$3,150 \times 10^1$	$4,602 \times 10^0$

### A.2.2 Amostra *PE3L*

**Tabela A.15:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro discreto para a amostra *PE3L* usando  $M = 4$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	0,0009	0,0002	21,075	264709	26607	10,051
2	0,0104	0,0032	31,307	21325	7200,2	33,765
3	0,1133	0,0327	28,907	978,35	483,53	49,423
4	1,2715	0,2046	16,095	17,596	7,3435	41,735

**Tabela A.16:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro discreto para a amostra *PE3L* usando  $M = 7$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	$1,755 \times 10^{-4}$	$2,006 \times 10^{-3}$	1143,38	$6,155 \times 10^5$	$3,619 \times 10^6$	587,992
2	$2,197 \times 10^{-3}$	$1,315 \times 10^{-3}$	59,86589	$7,827 \times 10^4$	$7,782 \times 10^4$	99,4237
3	0,011	$2,064 \times 10^{-3}$	18,12761	$1,341 \times 10^4$	$5,158 \times 10^3$	38,4739
4	0,058	$4,937 \times 10^{-3}$	8,526311	$1,678 \times 10^3$	270,127	16,1007
5	0,259	0,037	14,14126	168,682	37,942	22,4934
6	1,238	0,341	27,59434	12,428	5,808	46,7339
7	5,646	4,726	83,70199	0,237	1,045	440,175

**Tabela A.17:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PE3L* usando o Espectro *ACGH* e *2DiffA* com  $M_D = 2$  (*Teste 1*)

<i>ACGH</i>		<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-4}$	$5,453 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-4}$	$7,449 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-4}$	$1,334 \times 10^5$	$3,162 \times 10^{-4}$	$4,078 \times 10^0$
$1,000 \times 10^{-3}$	$1,460 \times 10^5$	$1,000 \times 10^{-3}$	$9,841 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-3}$	$2,478 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-3}$	$3,663 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-2}$	$1,309 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-2}$	$1,135 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-2}$	$2,404 \times 10^3$	$3,162 \times 10^{-2}$	$2,577 \times 10^3$
$1,000 \times 10^{-1}$	$6,207 \times 10^2$	$1,000 \times 10^{-1}$	$6,094 \times 10^2$
$3,162 \times 10^{-1}$	$8,861 \times 10^1$	$3,162 \times 10^{-1}$	$8,607 \times 10^1$
$1,000 \times 10^0$	$1,339 \times 10^1$	$1,000 \times 10^0$	$1,466 \times 10^1$
$3,162 \times 10^0$	$1,252 \times 10^0$	$3,162 \times 10^0$	$9,898 \times 10^{-1}$
$1,000 \times 10^1$	$1,254 \times 10^{-31}$	$1,000 \times 10^1$	$2,361 \times 10^{-2}$
$3,162 \times 10^1$	$3,68 \times 10^{-172}$	$3,162 \times 10^1$	$1,819 \times 10^{-10}$
$1,000 \times 10^2$	0	$1,000 \times 10^2$	$9,925 \times 10^{-11}$

**Tabela A.18:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PE3L* usando o Espectro *ACGH* e *2DiffA* com  $M_D = 2$  (*Teste 2*)

<i>ACGH</i>		<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-6}$	$6,785 \times 10^2$	$1,000 \times 10^{-6}$	$1,269 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-6}$	$2,141 \times 10^3$	$3,162 \times 10^{-6}$	$3,507 \times 10^5$
$1,000 \times 10^{-5}$	$6,720 \times 10^3$	$1,000 \times 10^{-5}$	$5,844 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-5}$	$2,075 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-5}$	$6,002 \times 10^5$
$1,000 \times 10^{-4}$	$6,070 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-4}$	$3,657 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-4}$	$1,452 \times 10^5$	$3,162 \times 10^{-4}$	$4,211 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-3}$	$1,402 \times 10^5$	$1,000 \times 10^{-3}$	$9,697 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-3}$	$2,519 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-3}$	$3,669 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-2}$	$1,314 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-2}$	$1,135 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-2}$	$2,367 \times 10^3$	$3,162 \times 10^{-2}$	$2,578 \times 10^3$
$1,000 \times 10^{-1}$	$6,312 \times 10^2$	$1,000 \times 10^{-1}$	$6,093 \times 10^2$
$3,162 \times 10^{-1}$	$8,564 \times 10^1$	$3,162 \times 10^{-1}$	$8,607 \times 10^1$
$1,000 \times 10^0$	$1,412 \times 10^1$	$1,000 \times 10^0$	$1,466 \times 10^1$
$3,162 \times 10^0$	$1,142 \times 10^0$	$3,162 \times 10^0$	$9,898 \times 10^{-1}$
$1,000 \times 10^1$	$1,663 \text{E-}04$	$1,000 \times 10^1$	$2,361 \times 10^{-2}$
$3,162 \times 10^1$	$2,111 \text{E-}03$	$3,162 \times 10^1$	$2,342 \times 10^{-36}$
$1,000 \times 10^2$	$4,250 \text{E-}09$	$1,000 \times 10^2$	$2,141 \times 10^{-73}$

**Tabela A.19:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PE3L*  
 usando o Espectro *ACGH* (Teste 1)

$M_D = 10$			
$\lambda_i$	$g_i$	$\lambda_i$	$g_i$
$1,000 \times 10^{-4}$	11734,38	$1,259 \times 10^{-1}$	0,00053
$1,259 \times 10^{-4}$	14355,65	$1,585 \times 10^{-1}$	0,000302
$1,585 \times 10^{-4}$	17417,53	$1,995 \times 10^{-1}$	0,000304
$1,995 \times 10^{-4}$	20903,06	$2,512 \times 10^{-1}$	137,6079
$2,512 \times 10^{-4}$	24724,81	$3,162 \times 10^{-1}$	29,56319
$3,162 \times 10^{-4}$	28682,2	$3,981 \times 10^{-1}$	$7,02 \times 10^{-6}$
$3,981 \times 10^{-4}$	32412,02	$5,012 \times 10^{-1}$	$4,12 \times 10^{-6}$
$5,012 \times 10^{-4}$	35347,74	$6,310 \times 10^{-1}$	$4,65 \times 10^{-6}$
$6,310 \times 10^{-4}$	36731,1	$7,943 \times 10^{-1}$	$4,18 \times 10^{-7}$
$7,943 \times 10^{-4}$	35745,56	$1,000 \times 10^0$	$3,93 \times 10^{-7}$
$1,000 \times 10^{-3}$	31836,12	$1,259 \times 10^0$	$2,3 \times 10^{-7}$
$1,259 \times 10^{-3}$	25165,89	$1,585 \times 10^0$	9,608
$1,585 \times 10^{-3}$	16936,55	$1,995 \times 10^0$	0,00094
$1,995 \times 10^{-3}$	9166,931	$2,512 \times 10^0$	$1,42 \times 10^{-11}$
$2,512 \times 10^{-3}$	3827,732	$3,162 \times 10^0$	$8,53 \times 10^{-19}$
$3,162 \times 10^{-3}$	1810,485	$3,981 \times 10^0$	$6,297 \times 10^{-30}$
$3,981 \times 10^{-3}$	2488,72	$5,012 \times 10^0$	$6,301 \times 10^{-47}$
$5,012 \times 10^{-3}$	4197,302	$6,310 \times 10^0$	1,440E-72
$6,310 \times 10^{-3}$	5288,896	$7,943 \times 10^0$	1,275E-110
$7,943 \times 10^{-3}$	4990,5	$1,000 \times 10^1$	6,531E-166
$1,000 \times 10^{-2}$	3538,716	$1,259 \times 10^1$	4,387E-244
$1,259 \times 10^{-2}$	1742,1	$1,585 \times 10^1$	0
$1,585 \times 10^{-2}$	464,9997	$1,995 \times 10^1$	0
$1,995 \times 10^{-2}$	224,9672	$2,512 \times 10^1$	0
$2,512 \times 10^{-2}$	751,2438	$3,162 \times 10^1$	0
$3,162 \times 10^{-2}$	1024,791	$3,981 \times 10^1$	0
$3,981 \times 10^{-2}$	287,0822	$5,012 \times 10^1$	0
$5,012 \times 10^{-2}$	0,036634	$6,310 \times 10^1$	0
$6,310 \times 10^{-2}$	393,5758	$7,943 \times 10^1$	0
$7,943 \times 10^{-2}$	451,0393	$1,000 \times 10^2$	0
$1,000 \times 10^{-1}$	0,001486		

### A.2.3 Amostras PS1L e PS2LB

**Tabela A.20:** Resultados da otimização do Espectro discreto em função do número de modos de Maxwell  $M$  ( $M = 1$  a  $M = 5$ ) para a amostra PSIL

$M$	1	2	3	4	5
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	18	83	28	42	41
$N_{AV}$	122	751	299	544	614
$\chi^2$	$1,320 \times 10^4$	5936,961	1229,695	310,607	84,630
$rcond_H$	0,00052	0,000172	0,000189	$1,771 \times 10^{-4}$	$1,816 \times 10^{-4}$
$N_\sigma$	0	0	0	0	1
$\sigma_{maxP}$	0,754	0,733	1,976	6,231	10,587
$R^2_{G'G''}$	-12,941	-4,021	-0,206	0,758	0,929
$\bar{E}_{G'G''}$	30,807	19,322	9,285	4,639	2,368

**Tabela A.21:** Resultados da otimização do Espectro discreto em função do número de modos de Maxwell  $M$  ( $M = 6$  a  $M = 10$ ) para a amostra PSIL

$M$	6	7	8	9	10
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	57	109	121	62	192
$N_{AV}$	961	2028	2494	1407	4668
$\chi^2$	33,140	9,962	5,502	3,635	3,316
$rcond_H$	$3,819 \times 10^{-5}$	$2,057 \times 10^{-5}$	$1,016 \times 10^{-5}$	$1,063 \times 10^{-5}$	$9,722 \times 10^{-7}$
$N_\sigma$	6	6	9	9	10
$\sigma_{maxP}$	86,328	229,195	$7,68 \times 10^2$	245,010	$2,245 \times 10^4$
$R^2_{G'G''}$	0,981	0,991	0,993	0,996	0,996
$\bar{E}_{G'G''}$	1,490	0,864	0,656	0,534	0,496

**Tabela A.22:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro discreto para a amostra PSIL usando  $M = 5$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{ij}$	$\sigma_{\lambda Pj}$	$g_j$	$\sigma_{gj}$	$\sigma_{gPj}$
1	$3,919 \times 10^{-4}$	$4,149 \times 10^{-5}$	10,587	$4,424 \times 10^5$	$3,390 \times 10^4$	7,663
2	$1,210 \times 10^{-2}$	$5,475 \times 10^{-4}$	4,525	$5,342 \times 10^4$	$2,358 \times 10^3$	4,415
3	$2,105 \times 10^{-1}$	$7,620 \times 10^{-4}$	0,362	$5,584 \times 10^4$	$1,695 \times 10^3$	3,035
4	$2,271 \times 10^0$	$7,874 \times 10^{-4}$	0,035	$6,987 \times 10^4$	$1,731 \times 10^3$	2,477
5	$1,405 \times 10^1$	$2,609 \times 10^{-3}$	0,019	$6,236 \times 10^4$	$6,324 \times 10^2$	1,014



**Tabela A.23:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PSIL* usando  $M = 7$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	$1,627 \times 10^{-4}$	$3,730 \times 10^{-4}$	229,195	$7,358 \times 10^5$	$9,586 \times 10^5$	130,285
2	$2,464 \times 10^{-3}$	$4,365 \times 10^{-3}$	177,193	$7,160 \times 10^4$	$6,330 \times 10^4$	88,407
3	$2,528 \times 10^{-2}$	$1,399 \times 10^{-2}$	55,349	$3,690 \times 10^4$	$1,255 \times 10^4$	34,012
4	$2,319 \times 10^{-1}$	$1,202 \times 10^{-2}$	5,183	$4,693 \times 10^4$	$4,058 \times 10^3$	8,647
5	$1,619 \times 10^0$	$1,047 \times 10^{-2}$	0,647	$5,657 \times 10^4$	$2,375 \times 10^3$	4,197
6	$1,062 \times 10^1$	$2,082 \times 10^{-2}$	0,196	$7,498 \times 10^4$	$1,311 \times 10^3$	1,748
7	$3,590 \times 10^1$	$8,990 \times 10^{-2}$	0,250	$4,215 \times 10^3$	$2,846 \times 10^2$	6,752

**Tabela A.24:** Resultados da otimização em função do número de pontos impostos por década para a amostra *PSIL* usando os espectros *Mallows* e *2DiffA*

<i>Espectro</i>	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>			
	$M_D$	1	2	10	1	2	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$		$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\lambda_{\text{máximo}}$		100	100	100	100	100	100
$M$		7	13	61	7	13	61
$g_{j0}$		1000	10000	1000	1000	10000	1000
$N_{IT\mu}$		32	14	3	32	13	3
$N_{AV\mu}$		77	37	15	77	37	15
$\mu$		$5,457 \times 10^{-12}$	$5,881 \times 10^{-11}$	$9,215 \times 10^{-10}$	$5,457 \times 10^{-12}$	$5,881 \times 10^{-11}$	$9,215 \times 10^{-10}$
$T_\mu$		26,466	46,375	60,747	26,465	46,375	60,747
$N_{IT}$		42	91	221	48	127	300
$N_{AV}$		490	1590	14497	561	2252	19665
$\chi^2$		77,809	25,825	44,559	73,105	9,102	4,115
$rcond_H$		$2,408 \times 10^{-3}$	$1,347 \times 10^{-18}$	$7,129 \times 10^{-29}$	$2,340 \times 10^{-3}$	$5,971 \times 10^{-22}$	$8,529 \times 10^{-33}$
$N_\sigma$		0	-	-	0	-	-
$\sigma_{maxP}$		$1,618 \times 10^{-1}$	-	-	$1,618 \times 10^{-1}$	-	-
$R^2_{G'G''}$		0,975	0,983	0,975	0,976	0,994	0,994
$\bar{\epsilon}_{G'G''}$		2,073	0,919	0,764	2,064	0,755	0,533

**Tabela A.25:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PSIL* usando o Espectro *Mallows* e *2DiffAcom*  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>		<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-4}$	$2,703 \times 10^5$	$1,000 \times 10^{-4}$	$9,872 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-4}$	$3,355 \times 10^5$	$3,162 \times 10^{-4}$	$6,294 \times 10^{-4}$
$1,000 \times 10^{-3}$	$1,911 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-3}$	$7,572 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-3}$	$3,899 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-3}$	$2,770 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-2}$	$1,828 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-2}$	$2,119 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-2}$	$1,950 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-2}$	$1,849 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-1}$	$2,088 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-1}$	$2,143 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-1}$	$2,705 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-1}$	$2,678 \times 10^4$
$1,000 \times 10^0$	$3,937 \times 10^4$	$1,000 \times 10^0$	$3,967 \times 10^4$
$3,162 \times 10^0$	$2,145 \times 10^4$	$3,162 \times 10^0$	$2,149 \times 10^4$
$1,000 \times 10^1$	$7,245 \times 10^4$	$1,000 \times 10^1$	$7,248 \times 10^4$
$3,162 \times 10^1$	$6,548 \times 10^3$	$3,162 \times 10^1$	$6,539 \times 10^3$
$1,000 \times 10^2$	$2,253 \times 10^{-5}$	$1,000 \times 10^2$	$4,875 \times 10^{-1}$

**Tabela A.26:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  ( $M = 1$  a  $M = 5$ ) para a amostra *PS2LB*

$M$	1	2	3	4	5
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	10000
$N_{IT}$	15	27	58	38	58
$N_{AV}$	105	246	607	487	858
$\chi^2$	28693,703	13071,573	4955,385	1221,541	462,868
$rcond_H$	0,002519	0,000233	$1,673 \times 10^{-4}$	$1,470 \times 10^{-4}$	$1,634 \times 10^{-4}$
$N_\sigma$	0	0	0	0	0
$\sigma_{maxP}$	0,647	0,887	1,412	2,808	6,224
$R^2_{G'G''}$	-16,431	-10,635	-2,642	0,095	0,741
$\bar{E}_{G'G''}$	62,487	37,278	21,591	12,392	7,414

**Tabela A.27:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  ( $M = 6$  a  $M = 10$ ) para a amostra *PS2LB*

$M$	6	7	8	9	10
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	91	84	93	79	93
$N_{AV}$	1524	1585	1913	1792	289
$\chi^2$	163,242	90,580	30,752	15,228	9,860
$rcond_H$	$1,848 \times 10^{-4}$	$9,214 \times 10^{-5}$	$4,567 \times 10^{-5}$	$4,552 \times 10^{-11}$	$2,496 \times 10^{-11}$
$N_\sigma$	0	4	4	9	12
$\sigma_{maxP}$	8,755	26,483	54,530	150,437	2716,388
$R^2_{G'G''}$	0,907	0,968	0,979	0,991	0,996
$\bar{E}_{G'G''}$	4,000	2,792	1,832	1,268	0,901

**Tabela A.28:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para  
 a amostra *PS2LB* usando  $M = 8$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	$2,120 \times 10^{-4}$	$1,156 \times 10^{-4}$	54,530	$4,878 \times 10^5$	$1,638 \times 10^5$	33,576
2	$3,644 \times 10^{-3}$	$1,603 \times 10^{-3}$	43,990	$6,071 \times 10^4$	$1,480 \times 10^4$	24,379
3	$3,632 \times 10^{-2}$	$3,063 \times 10^{-3}$	8,432	$4,436 \times 10^4$	$4,230 \times 10^3$	9,536
4	$2,662 \times 10^{-1}$	$2,277 \times 10^{-3}$	0,855	$5,152 \times 10^4$	$1,664 \times 10^3$	3,230
5	$1,792 \times 10^0$	$3,547 \times 10^{-3}$	0,198	$7,574 \times 10^4$	$1,171 \times 10^3$	1,546
6	13,762	0,010	0,070	13189,286	453,218	3,436
7	93,990	0,042	0,045	8256,791	120,445	1,459
8	2002,733	0,504	0,025	35,829	3,567	9,956

**Tabela A.29:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para  
 a amostra *PS2LB* usando  $M = 9$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	$1,223 \times 10^{-4}$	$1,839 \times 10^{-4}$	150,437	$6,938 \times 10^5$	$6,634 \times 10^5$	95,610
2	$1,798 \times 10^{-3}$	$1,917 \times 10^{-3}$	106,636	$7,182 \times 10^4$	$3,329 \times 10^4$	46,353
3	$1,609 \times 10^{-2}$	$1,044 \times 10^{-2}$	64,870	$4,035 \times 10^4$	$7,584 \times 10^3$	18,798
4	$1,079 \times 10^{-1}$	$2,434 \times 10^{-2}$	22,547	$4,413 \times 10^4$	$6,431 \times 10^3$	14,574
5	$6,264 \times 10^{-1}$	$1,411 \times 10^{-2}$	2,252	$4,902 \times 10^4$	$3,586 \times 10^3$	7,315
6	$2,435 \times 10^0$	$1,916 \times 10^{-2}$	0,787	$5,748 \times 10^4$	$1,549 \times 10^3$	2,694
7	$1,973 \times 10^1$	$7,158 \times 10^{-2}$	0,363	$1,026 \times 10^4$	$4,268 \times 10^2$	4,158
8	$1,012 \times 10^2$	$2,865 \times 10^{-1}$	0,283	$7,319 \times 10^3$	$1,243 \times 10^2$	1,698
9	$7,463 \times 10^{14}$	$0,000 \times 10^0$	0,000	$2,309 \times 10^1$	$2,634 \times 10^0$	11,405

**Tabela A.30:** Resultados da otimização em função do número de pontos impostos por década para a  
 amostra *PS2LB* usando os Espectros *Mallows* e *2DiffA*

<i>Espectro</i>	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>		
	$l$	2	10	$l$	2	10
$M_D$						
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$M$	8	15	71	8	15	71
$g_{j0}$	10000	10000	10000	10000	10000	10000
$N_{\Pi\mu}$	13	9	2	13	9	2
$N_{AV\mu}$	40	28	43	40	28	43
$\mu$	$-7,706 \times 10^{-9}$	$9,579 \times 10^{-11}$	$1,474 \times 10^{-9}$	$-7,706 \times 10^{-9}$	$9,579 \times 10^{-11}$	$1,474 \times 10^{-9}$
$T_\mu$	500,852	54,741	78,959	500,852	54,741	78,959
$N_{IT}$	20	84	102	31	115	343
$N_{AV}$	252	1641	7719	392	2249	25929
$\chi^2$	846,944	35,991	59,764	184,019	16,991	14,167
$rcond_H$	$1,368 \times 10^{-4}$	$8,559 \times 10^{-20}$	$5,101 \times 10^{-32}$	$2,461 \times 10^{-3}$	$4,325 \times 10^{-29}$	$4,325 \times 10^{-29}$
$N_\sigma$	0	-	-	0	-	-
$\sigma_{maxP}$	3,130	-	-	3,139	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,655	0,985	0,980	0,944	0,994	0,996
$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$	5,609	1,271	1,153	4,217	1,117	0,861

**Tabela A.31:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PS2LB* usando o Espectro *Mallows* e *2DiffA* com  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>		<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-4}$	$2,404 \times 10^5$	$1,000 \times 10^{-4}$	$7,603 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-4}$	$2,555 \times 10^5$	$3,162 \times 10^{-4}$	$4,648 \times 10^{-4}$
$1,000 \times 10^{-3}$	$1,788 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-3}$	$6,760 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-3}$	$3,369 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-3}$	$2,244 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-2}$	$2,354 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-2}$	$2,673 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-2}$	$2,152 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-2}$	$2,030 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-1}$	$3,235 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-1}$	$3,304 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-1}$	$2,308 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-1}$	$2,273 \times 10^4$
$1,000 \times 10^0$	$5,268 \times 10^4$	$1,000 \times 10^0$	$5,294 \times 10^4$
$3,162 \times 10^0$	$3,803 \times 10^4$	$3,162 \times 10^0$	$3,797 \times 10^4$
$1,000 \times 10^1$	$4,576 \times 10^3$	$1,000 \times 10^1$	$4,588 \times 10^3$
$3,162 \times 10^1$	$6,127 \times 10^3$	$3,162 \times 10^1$	$6,125 \times 10^3$
$1,000 \times 10^2$	$6,726 \times 10^3$	$1,000 \times 10^2$	$6,726 \times 10^3$
$3,162 \times 10^2$	$3,479 \times 10^{-6}$	$3,162 \times 10^2$	$7,839 \times 10^{-11}$
$1,000 \times 10^3$	$6,424 \times 10^1$	$1,000 \times 10^3$	$6,424 \times 10^1$

## A.3 Resultados complementares da comparação da aplicação dos espectros para polímeros polidispersos comerciais

### A.3.1 Amostra PE1C

**Tabela A.32:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  ( $M = 1$  a  $M = 5$ ) para a amostra *PE1C* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ )

$M$	1	2	3	4	5
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{II}$	10	32	34	34	42
$N_{AV}$	66	282	359	436	603
$\chi^2$	35392,662	7370,745	1227,455	297,798	161,299
$rcond_H$	0,121	0,029	0,0065	0,001	2,34
$N_\sigma$	0	0	0	0	6
$\sigma_{maxP}$	0,573	1,159	2,901	6,633	14,369
$R^2_{G'G''}$	-21,892	-3,938	0,136	0,783	0,905
$\bar{E}_{G'G''}$	82,463	36,135	14,402	6,815	4,759

**Tabela A.33:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de Maxwell  $M$  ( $M = 6$  a  $M = 9$ ) para a amostra PEIC a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ )

$M$	6	7	8
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	10000
$N_{IT}$	38	63	616
$N_{AV}$	627	1157	12365
$\chi^2$	146,492	145,551	145,409
$rcond_H$	$4,76 \times 10^{-5}$	$2,87 \times 10^{-6}$	$3,96 \times 10^{-12}$
$N_\sigma$	10	13	15
$\sigma_{maxP}$	40,023	8662,355	408,408
$R^2_{G'G''}$	0,916	0,915	0,914
$\bar{E}_{G'G''}$	4,505	4,514	4,532

**Tabela A.34:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra PEIC a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ ) com  $M = 6$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda_{Pj}}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g_{Pj}}$
1	$4,535 \times 10^{-4}$	$8,653 \times 10^{-5}$	19,080	$3,668 \times 10^5$	$1,550 \times 10^4$	4,226
2	$2,623 \times 10^{-3}$	$8,567 \times 10^{-4}$	32,665	$9,223 \times 10^4$	$1,962 \times 10^4$	21,278
3	$1,235 \times 10^{-2}$	$4,084 \times 10^{-3}$	33,065	$2,260 \times 10^4$	$8,936 \times 10^3$	39,530
4	$5,337 \times 10^{-2}$	$1,058 \times 10^{-2}$	19,821	$4,115 \times 10^3$	$1,647 \times 10^3$	40,023
5	0,2363	0,0274	11,576	565,0118	120,4466	21,318
6	1,0916	0,0874	8,005	49,6789	10,8437	21,828

**Tabela A.35:** Resultados da otimização em função do  $M_D$  para a amostra PEIC a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ ) usando os espectros *Mallows* e *2DiffA*

Espectro	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>			
	$M_D$	1	2	10	1	2	10
$\lambda_{mínimo}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\lambda_{máximo}$	10	10	10	10	10	10	10
$M$	6	11	51	6	11	51	51
$g_{j0}$	10000	10000	1000	1000	10000	1000	1000
$N_{IT\mu}$	17	24	2	17	24	2	2
$N_{AV\mu}$	51	25	38	51	75	38	38
$\mu$	$1,05 \times 10^{-12}$	$1,74 \times 10^{-11}$	$1,24 \times 10^{-9}$	$1,05 \times 10^{-12}$	$1,74 \times 10^{-11}$	$1,24 \times 10^{-9}$	$1,24 \times 10^{-9}$
$T_\mu$	23,683	42,600	138,495	23,683	42,600	138,495	138,495
$N_{IT}$	30	67	429	67	96	217	217
$N_{AV}$	327	1052	23817	721	1512	12063	12063
$\chi^2$	301,632	152,281	170,822	301,384	148,990	147,681	147,681
$rcond_H$	$3,80 \times 10^{-75}$	$2,24 \times 10^{-109}$	$1,36 \times 10^{-67}$	$6,77 \times 10^{-22}$	$2,22 \times 10^{-109}$	$2,95 \times 10^{-67}$	$2,95 \times 10^{-67}$
$N_\sigma$	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma_{maxP}$	-	-	-	-	-	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,818	0,908	0,909	0,818	0,904	0,905	0,905
$\bar{E}_{G'G''}$	7,118	4,571	4,557	7,118	4,637	4,618	4,618

**Tabela A.36:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PEIC* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ ) usando os Espectros *Mallows* e *2DiffA* com  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>		<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-4}$	$3,907 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-4}$	$1,855 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-4}$	$2,943 \times 10^5$	$3,162 \times 10^{-4}$	$2,222 \times 10^5$
$1,000 \times 10^{-3}$	$1,268 \times 10^5$	$1,000 \times 10^{-3}$	$1,395 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-3}$	$5,675 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-3}$	$5,499 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-2}$	$2,184 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-2}$	$2,190 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-2}$	$5,937 \times 10^3$	$3,162 \times 10^{-2}$	$6,051 \times 10^3$
$1,000 \times 10^{-1}$	$1,556 \times 10^3$	$1,000 \times 10^{-1}$	$1,484 \times 10^3$
$3,162 \times 10^{-1}$	$2,287 \times 10^2$	$3,162 \times 10^{-1}$	$2,554 \times 10^2$
$1,000 \times 10^0$	$5,814 \times 10^1$	$1,000 \times 10^0$	$5,191 \times 10^1$
$3,162 \times 10^0$	$6,995 \times 10^{-8}$	$3,162 \times 10^0$	$6,242 \times 10^{-1}$
$1,000 \times 10^1$	$5,312 \times 10^{54}$	$1,000 \times 10^1$	$5,286 \times 10^{-54}$

**Tabela A.37:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell M* para a amostra *PEIC* a  $T_0 = 140^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ )

<i>M</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	12	25	31	39	39	37	75	71
$N_{AV}$	78	213	331	493	576	614	1408	1440
$\chi^2$	35748,231	7528,869	1220,102	306,934	180,576	160,826	159,616	159,413
$rcond_H$	0,124	0,0289	0,0065	$1,42 \times 10^{-3}$	$2,87 \times 10^{-4}$	$3,17 \times 10^{-5}$	$5,97 \times 10^{-13}$	$3,47 \times 10^{-17}$
$N_\sigma$	0	0	0	0	8	11	14	12
$\sigma_{maxP}$	0,565	1,164	2,894	6,486	16,936	108,522	57,748	194,859
$R^2_{GG''}$	-22,177	-3,832	0,136	0,758	0,884	0,893	0,898	0,893
$\bar{E}_{GG''}$	83,332	36,996	83,332	7,002	5,077	4,829	4,772	4,827

**Tabela A.38:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PEIC* a  $T_0 = 140^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ ) com  $M = 5$

<i>M</i>	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	$1,355 \times 10^{-3}$	$1,403 \times 10^{-4}$	10,352	$3,979 \times 10^5$	$1,484 \times 10^4$	3,728
2	$9,071 \times 10^{-3}$	$1,206 \times 10^{-4}$	13,296	$8,987 \times 10^4$	$1,090 \times 10^4$	12,124
3	0,054	$6,430 \times 10^{-3}$	11,994	$1,795 \times 10^4$	$2,658 \times 10^3$	14,810
4	0,349	0,037	10,593	1770,968	299,927	16,936
5	2,338	0,146	6,224	96,065	14,741	15,345

**Tabela A.39:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos ( $M_D$ ) por década para a amostra *PEIC* a  $T_0 = 140^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ ) usando os espectros *Mallows* e *2DiffA*

<i>Espectro</i>	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>			
	$M_D$	1	2	10	1	2	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	10	10	10	10	10	10	10
$M$	6	11	51	6	11	51	51
$g_{j0}$	1000	100	1000	1000	100	1000	1000
$N_{IT\mu}$	18	10	27	18	10	27	27
$N_{AV\mu}$	45	47	63	45	47	63	63
$\mu$	$1,794 \times 10^{-13}$	$2,724 \times 10^{-11}$	$6,971 \times 10^{-25}$	$1,794 \times 10^{-13}$	$2,724 \times 10^{-11}$	$6,971 \times 10^{-25}$	$6,971 \times 10^{-25}$
$T_\mu$	22,009	42,425	186,971	22,009	42,425	186,971	186,971
$N_{IT}$	54	247	1235	53	230	1227	1227
$N_{AV}$	579	3860	68275	571	3610	67819	67819
$\chi^2$	379,158	162,892	158,660	379,133	160,135	158,660	158,660
$rcond_H$	$6,99 \times 10^{-23}$	$1,14 \times 10^{-22}$	$1,41 \times 10^{-30}$	$2,18 \times 10^{-23}$	$2,80 \times 10^{-20}$	$9,31 \times 10^{-30}$	$9,31 \times 10^{-30}$
$N_\sigma$	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma_{\text{max}P}$	-	-	-	-	-	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,787	0,893	0,896	0,787	0,894	0,896	0,896
$\bar{\epsilon}_{G'G''}$	7,815	4,809	4,782	7,815	4,784	4,782	4,782

**Tabela A.40:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PEIC* a  $T_0 = 140^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ ) usando os Espectros *Mallows* e *2 DiffA* com  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>		<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-4}$	$6,534 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-4}$	$1,866 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-4}$	$1,575 \times 10^5$	$3,162 \times 10^{-4}$	$2,062 \times 10^5$
$1,000 \times 10^{-3}$	$2,534 \times 10^5$	$1,000 \times 10^{-3}$	$2,087 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-3}$	$1,316 \times 10^5$	$3,162 \times 10^{-3}$	$1,406 \times 10^5$
$1,000 \times 10^{-2}$	$5,104 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-2}$	$4,953 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-2}$	$2,073 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-2}$	$2,098 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-1}$	$5,288 \times 10^3$	$1,000 \times 10^{-1}$	$5,246 \times 10^3$
$3,162 \times 10^{-1}$	$1,252 \times 10^3$	$3,162 \times 10^{-1}$	$1,257 \times 10^3$
$1,000 \times 10^0$	$2,259 \times 10^2$	$1,000 \times 10^0$	$2,254 \times 10^2$
$3,162 \times 10^0$	$3,805 \times 10^1$	$3,162 \times 10^0$	$3,808 \times 10^1$
$1,000 \times 10^1$	$5,028 \times 10^{-10}$	$1,000 \times 10^1$	$7,939 \times 10^{-9}$

**Tabela A.41:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de Maxwell  $M$  para a amostra PEIC a  $140^\circ\text{C}$ 

$M$	1	2	3	4	5	6	7
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	100	100	100	10000	1000
$N_{IT}$	14	46	23	26	25	27	137
$N_{AV}$	89	388	250	326	359	445	2494
$\chi^2$	9204,227	1889,193	428,332	279,659	269,839	269,839	269,800
$rcond_H$	0,1529	0,03827	$6,09 \times 10^{-3}$	$2,27 \times 10^{-4}$	$6,77 \times 10^{-5}$	$2,90 \times 10^{-17}$	$9,15 \times 10^{-17}$
$N_\sigma$	0	0	0	7	9	12	14
$\sigma_{maxP}$	1,06	1,89	6,06	62,63	136,79	109,56	7821,34
$R^2_{G'G''}$	-5,897	-0,119	0,876	0,991	0,996	0,996	0,996
$\bar{E}_{G'G''}$	21,599	9,407	4,104	2,267	1,902	1,902	1,899

**Tabela A.42:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra PEIC a  $140^\circ\text{C}$  com  $M = 3$ 

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{ij}$	$\sigma_{\lambda Pj}$	$g_j$	$\sigma_{gj}$	$\sigma_{gPj}$
1	$2,378 \times 10^{-3}$	$6,969 \times 10^{-5}$	2,931	$3,526 \times 10^5$	$7,357 \times 10^3$	2,087
2	$3,615 \times 10^{-2}$	$1,011 \times 10^{-3}$	2,796	$4,220 \times 10^4$	$1,444 \times 10^3$	3,422
3	0,574	0,020	3,404	1351,345	81,846	6,057

**Tabela A.43:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos ( $M_D$ ) por década para a amostra PEIC usando os Espectros Mallows e 2DiffA a  $140^\circ\text{C}$ 

Espectro	Mallows			2DiffA			
	$M_D$	1	2	10	1	2	10
$\lambda_{mínimo}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$\lambda_{máximo}$	1	1	1	1	1	10	10
$M$	4	7	31	4	7	41	41
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT\mu}$	41	28	22	41	28	15	15
$N_{AV\mu}$	100	81	55	100	81	36	36
$\mu$	$3,72 \times 10^{-12}$	$6,41 \times 10^{-12}$	$7,80 \times 10^{-23}$	$3,72 \times 10^{-12}$	$6,41 \times 10^{-12}$	$7,80 \times 10^{-23}$	$7,80 \times 10^{-23}$
$T_\mu$	15,995	27,853	241,127	15,995	27,853	65,158	65,158
$N_{IT}$	22	109	217	24	63	138	138
$N_{AV}$	91	1265	7697	206	731	6313	6313
$\chi^2$	324,118	272,772	270,137	328,955	283,533	274,210	274,210
$rcond_H$	$9,65 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-3}$	$8,20 \times 10^{-27}$	$9,52 \times 10^{-2}$	$1,59 \times 10^{-3}$	$5,79 \times 10^{-36}$	$5,79 \times 10^{-36}$
$N_\sigma$	2	6	-	2	7	-	-
$\sigma_{maxP}$	$4,912 \times 10^1$	$3,273 \times 10^2$	-	$4,910 \times 10^1$	$3,272 \times 10^2$	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,943	0,994	0,996	0,943	0,989	0,995	0,995
$\bar{E}_{G'G''}$	2,851	0,068	1,899	2,848	1,996	1,923	1,923



**Tabela A.44:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PEIC* a 140°C usando os Espectros *Mallows* e 2 *DiffA* com  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>		<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-3}$	$3,117 \times 10^5$	$1,000 \times 10^{-3}$	$3,117 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-3}$	$1,071 \times 10^5$	$3,162 \times 10^{-3}$	$1,071 \times 10^5$
$1,000 \times 10^{-2}$	$5,579 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-2}$	$5,579 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-2}$	$2,046 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-2}$	$2,046 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-1}$	$6,425 \times 10^3$	$1,000 \times 10^{-1}$	$6,425 \times 10^3$
$3,162 \times 10^{-1}$	$1,014 \times 10^3$	$3,162 \times 10^{-1}$	$1,014 \times 10^3$
$1,000 \times 10^0$	$3,410 \times 10^2$	$1,000 \times 10^0$	$3,410 \times 10^2$

**Tabela A.45:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell M* para a amostra *PEIC* a 160°C

<i>M</i>	1	2	3	4	5	6	7
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	20	52	33	36	41	91	116
$N_{AV}$	130	445	355	456	600	1489	2130
$\chi^2$	9430,117	2272,671	399,018	69,122	14,349	4,861	2,850
$rcond_H$	0,135	0,0364	0,0082	0,00175	$5,32 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-4}$	$2,72 \times 10^{-5}$
$N_\sigma$	0	0	0	1	10	11	12
$\sigma_{maxP}$	1,09	2,15	5,28	12,37	24,14	45,41	163,88
$R^2_{G'G''}$	-4,366	-0,663	0,748	0,963	0,992	0,998	0,999
$\bar{E}_{G'G''}$	21,650	10,357	4,212	1,765	0,854	0,463	0,324

**Tabela A.46:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PEIC* a 160°C com  $M = 5$

<i>M</i>	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	$8,169 \times 10^{-4}$	$1,971 \times 10^{-4}$	24,132	$3,692 \times 10^5$	$4,164 \times 10^4$	11,277
2	$7,043 \times 10^{-3}$	$1,422 \times 10^{-3}$	20,183	$7,266 \times 10^4$	$1,405 \times 10^4$	19,332
3	0,0479	0,00615	12,823	10986,392	2191,662	19,949
4	0,3533	0,0382	10,819	907,794	144,2276	15,888
5	2,5643	0,2777	10,829	43,2811	10,4461	24,136

**Tabela A.47:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos ( $M_D$ ) por década para a amostra *PEIC* usando os Espectros *Mallows* e *2DiffA* a 160°C

<i>Espectro</i>	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>			
	$M_D$	1	2	10	1	2	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	1	1	1	1	1	1	1
$M$	5	9	41	5	9	41	41
$g_{j0}$	1000	10000	10000	1000	1000	10000	10000
$N_{IT\mu}$	31	3	2	31	3	2	2
$N_{AV\mu}$	77	11	41	77	11	41	41
$\mu$	$1,89 \times 10^{-12}$	$5,81 \times 10^{-11}$	$7,71 \times 10^{-10}$	$1,89 \times 10^{-12}$	$5,81 \times 10^{-11}$	$7,71 \times 10^{-10}$	$7,71 \times 10^{-10}$
$T_\mu$	18,51	28,44	58,73	18,51	28,44	58,73	58,73
$N_{IT}$	39	81	85	35	74	61	61
$N_{AV}$	375	1090	3894	336	1011	2781	2781
$\chi^2$	142,627	123,079	131,169	148,428	149,998	146,707	146,707
$r_{\text{cond}_H}$	$1,05 \times 10^{-4}$	$6,45 \times 10^{-24}$	$2,85 \times 10^{-32}$	$5,36 \times 10^{-4}$	$2,72 \times 10^{-21}$	$3,05 \times 10^{-39}$	$3,05 \times 10^{-39}$
$N_\sigma$	0	-	-	0	-	-	-
$\sigma_{\text{max}P}$	5,17	-	-	5,045	-	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,977	0,997	0,995	0,976	0,991	0,992	0,992
$\bar{E}_{G'G''}$	2,254	1,720	1,713	2,265	1,818	1,756	1,756

**Tabela A.48:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PEIC* a 160°C usando os Espectros *Mallows* e *2 DiffA* com  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>		<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-4}$	$9,013 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-4}$	$2,591 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-4}$	$2,138 \times 10^5$	$3,162 \times 10^{-4}$	$1,976 \times 10^5$
$1,000 \times 10^{-3}$	$1,869 \times 10^5$	$1,000 \times 10^{-3}$	$1,369 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-3}$	$5,922 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-3}$	$7,991 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-2}$	$3,932 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-2}$	$3,426 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-2}$	$7,357 \times 10^3$	$3,162 \times 10^{-2}$	$8,610 \times 10^3$
$1,000 \times 10^{-1}$	$4,084 \times 10^3$	$1,000 \times 10^{-1}$	$3,897 \times 10^3$
$3,162 \times 10^{-1}$	$2,023 \times 10^{-8}$	$3,162 \times 10^{-1}$	$4,060 \times 10^{-7}$
$1,000 \times 10^0$	$2,899 \times 10^2$	$1,000 \times 10^0$	$2,916 \times 10^2$

**Tabela A.49:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell M* para a amostra *PEIC a 190°C*

<i>M</i>	1	2	3	4	5	6	7
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	29	45	93	30	34	54	98
$N_{AV}$	191	375	950	372	498	885	1790
$\chi^2$	8849,46	1502,75	177,78	19,22	2,40	0,94	0,87
$rcond_H$	0,1046	0,0176	0,00296	$3,72 \times 10^{-4}$	$8,52 \times 10^{-6}$	$2,81 \times 10^{-5}$	$2,54 \times 10^{-6}$
$N_\sigma$	0	0	0	7	10	12	14
$\sigma_{maxP}$	1,18	3,12	8,90	31,29	12267,31	149,56	9110,64
$R^2_{G'G''}$	-4,532	-0,106	0,891	0,990	0,999	1,000	1,000
$\bar{E}_{G'G''}$	20,819	8,553	2,789	0,888	0,329	0,172	0,149

**Tabela A.50:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PEIC a 190°C* com *M = 4*

<i>M</i>	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	$1,067 \times 10^{-3}$	$1,590 \times 10^{-4}$	14,893	$2,925 \times 10^5$	$1,927 \times 10^4$	6,591
2	$1,001 \times 10^{-2}$	$2,201 \times 10^{-3}$	21,987	$3,857 \times 10^4$	$7,814 \times 10^3$	20,257
3	0,082	0,017	20,451	3515,448	1099,923	31,288
4	0,714	0,077	10,850	146,689	38,816	26,461

**Tabela A.51:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos ( $M_D$ ) por década para a amostra *PEIC* usando os Espectros *Mallows* e *2DiffA* a 190°C

<i>Espectro</i>	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>			
	$M_D$	1	2	10	1	2	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	1	1	1	1	1	1	1
$M$	4	7	31	5	9	41	
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	10000	
$N_{IT\mu}$	29	92	2	12	3	2	
$N_{AV\mu}$	74	1064	40	33	11	44	
$\mu$	$1,15 \times 10^{-11}$	$3,99 \times 10^{-11}$	$6,23 \times 10^{-10}$	$-2,047 \times 10^{-11}$	$5,821 \times 10^{-11}$	$1,679 \times 10^{-9}$	
$T_\mu$	15,996	27,860	50,110	18,840	28,104	46,671	
$N_{IT}$	22	92	299	38	66	202	
$N_{AV}$	194	1064	10646	365	896	9224	
$\chi^2$	38,433	8,682	27,738	86,636	34,199	46,871	
$r_{\text{cond}_H}$	$8,14 \times 10^{-2}$	$6,14 \times 10^{-4}$	$5,24 \times 10^{-30}$	$7,599 \times 10^{-4}$	$5,743 \times 10^{-7}$	$1,316 \times 10^{-26}$	
$N_\sigma$	2	6	-	6	10	-	
$\sigma_{\text{max}P}$	$9,27 \times 10^1$	$6,21 \times 10^2$	-	92,065	$3,61 \times 10^4$	-	
$R^2_{G'G''}$	0,987	0,994	0,986	0,969	0,993	0,989	
$\bar{E}_{G'G''}$	1,193	0,424	0,532	1,395	0,416	0,505	

**Tabela A.52:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PEIC* a 190°C usando os Espectros *Mallows* e *2 DiffA* com  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>		<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-3}$	$2,706 \times 10^5$	$1,000 \times 10^{-4}$	$2,373 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-3}$	$2,864 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-4}$	$1,775 \times 10^5$
$1,000 \times 10^{-2}$	$2,693 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-3}$	$1,185 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-2}$	$5,201 \times 10^3$	$3,162 \times 10^{-3}$	$6,380 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-1}$	$1,628 \times 10^3$	$1,000 \times 10^{-2}$	$2,284 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-1}$	$2,446 \times 10^2$	$3,162 \times 10^{-2}$	$5,342 \times 10^3$
$1,000 \times 10^0$	$5,497 \times 10^1$	$1,000 \times 10^{-1}$	$1,640 \times 10^3$
$3,162 \times 10^0$		$3,162 \times 10^{-1}$	$2,426 \times 10^2$
$1,000 \times 10^1$		$1,000 \times 10^0$	$5,510 \times 10^1$

**Tabela A.53:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell M* para a amostra *PEIC a 210°C*

<i>M</i>	1	2	3	4	5	6	7
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	13	34	54	38	32	56	75
$N_{AV}$	86	291	558	477	463	911	1409
$\chi^2$	8532,968	1683,056	229,434	24,508	4,856	3,384	3,384
$rcond_H$	0,09383	0,01791	0,00166	$2,85 \times 10^{-4}$	$5,77 \times 10^{-5}$	$1,53 \times 10^{-5}$	$7,57 \times 10^{-14}$
$N_\sigma$	0	0	0	7	9	10	12
$\sigma_{maxP}$	1,24	2,85	13,44	31,00	83,53	240,84	240,87
$R^2_{G'G''}$	-4,921	-0,760	0,865	0,982	0,998	0,999	0,999
$\bar{E}_{G'G''}$	20,578	9,050	3,090	1,017	0,433	0,344	0,344

**Tabela A.54:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PEIC a 210°C* com *M = 4*

<i>M</i>	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	$3,860 \times 10^{-4}$	$1,197 \times 10^{-4}$	31,003	$5,295 \times 10^5$	$1,180 \times 10^5$	22,294
2	$6,447 \times 10^{-3}$	$1,140 \times 10^{-3}$	17,674	$4,715 \times 10^4$	$7,334 \times 10^3$	15,554
3	0,055	0,010	17,990	4139,584	1092,089	26,382
4	0,504	0,050	9,930	169,202	40,297	23,816

**Tabela A.55:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos (*M<sub>D</sub>*) por década para a amostra *PEIC* usando os Espectros *Mallows* e *2DiffA* a 210°C

<i>Espectro</i>	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>			
	<i>M<sub>D</sub></i>	1	10	1	2	10	
$\lambda_{mínimo}$		$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	
$\lambda_{máximo}$		1	1	1	1	1	
<i>M</i>		5	9	41	5	9	41
$g_{j0}$		1000	1000	10000	1000	1000	10000
$N_{IT\mu}$		11	2	2	11	2	2
$N_{AV\mu}$		37	7	41	37	7	41
$\mu$		$-8,702 \times 10^{-12}$	$1,458 \times 10^{-10}$	$2,345 \times 10^{-9}$	$-8,702 \times 10^{-12}$	$1,458 \times 10^{-10}$	$2,345 \times 10^{-9}$
$T_\mu$		25,83	28,02	48,31	25,83	28,02	48,31
$N_{IT}$		36	158	449	35	71	65
$N_{AV}$		349	2148	20410	336	956	2951
$\chi^2$		73,364	41,601	73,937	102,855	146,688	160,531
$rcond_H$		$4,432 \times 10^{-3}$	$4,586 \times 10^{-7}$	$2,042 \times 10^{-32}$	$1,773 \times 10^{-3}$	$6,965 \times 10^{-7}$	$2,724 \times 10^{-31}$
$N_\sigma$		3	10	-	3	9	-
$\sigma_{maxP}$		361,52	$7,754 \times 10^{16}$	-	365,94	$2,99 \times 10^6$	-
$R^2_{G'G''}$		0,965	0,984	0,975	0,962	0,869	0,869
$\bar{E}_{G'G''}$		1,612	0,643	0,789	1,720	1,480	1,735

**Tabela A.56:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PEIC* a 210°C usando os Espectros *Mallows* e *2DiffA* com  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>		<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-4}$	$1,699 \times 10^5$	$1,000 \times 10^{-4}$	$2,149 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-4}$	$3,652 \times 10^5$	$3,162 \times 10^{-4}$	$1,557 \times 10^5$
$1,000 \times 10^{-3}$	$6,723 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-3}$	$9,815 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-3}$	$3,374 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-3}$	$4,821 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-2}$	$2,014 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-2}$	$1,633 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-2}$	$3,889 \times 10^3$	$3,162 \times 10^{-2}$	$4,367 \times 10^3$
$1,000 \times 10^{-1}$	$1,003 \times 10^3$	$1,000 \times 10^{-1}$	$9,819 \times 10^2$
$3,162 \times 10^{-1}$	$2,048 \times 10^2$	$3,162 \times 10^{-1}$	$2,056 \times 10^2$
$1,000 \times 10^0$	$2,245 \times 10^1$	$1,000 \times 10^0$	$2,234 \times 10^1$

**Tabela A.57:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell M* para a amostra *PEIC* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  (160°C e 190°C)

<i>M</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	100	100
$N_{IT}$	14	32	37	35	97	40	87	104
$N_{AV}$	90	279	393	449	1376	655	1583	2099
$\chi^2$	18501,264	3898,507	656,185	136,523	61,961	54,099	54,099	53,676
$rcond_H$	0,121	0,0275	$6,35 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-3}$	$4,97 \times 10^{-4}$	$2,59 \times 10^{-4}$	$3,42 \times 10^{-16}$	$6,19 \times 10^{-16}$
$N_\sigma$	0	0	0	0	3	5	-	-
$\sigma_{maxP}$	0,79	1,72	4,16	9,45	16,84	23,99	-	-
$R^2_{G'G''}$	-9,639	-1,843	0,508	0,920	0,964	0,969	0,969	0,969
$\bar{E}_{G'G''}$	42,727	19,124	7,527	3,293	2,231	2,085	2,085	2,088

**Tabela A.58:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PEIC* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  (160°C e 190°C) com  $M = 6$

<i>M</i>	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	$3,728 \times 10^{-4}$	$4,544 \times 10^{-5}$	12,187	$4,647 \times 10^5$	$3,594 \times 10^4$	7,734
2	$2,653 \times 10^{-3}$	$1,408 \times 10^{-4}$	5,307	$9,322 \times 10^4$	$8,618 \times 10^3$	9,246
3	$1,180 \times 10^{-2}$	$6,167 \times 10^{-4}$	5,227	$2,255 \times 10^4$	$2,079 \times 10^3$	9,217
4	0,052	0,004	6,805	4195,567	501,477	11,953
5	0,235	0,024	10,053	564,342	89,592	15,875
6	1,087	0,099	9,153	53,235	12,773	23,994

**Tabela A.59:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos ( $M_D$ ) por década para a amostra *PEIC* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $160^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$ ) usando os Espectros *Mallows* e *2DiffA*

<i>Espectro</i>	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>			
	$M_D$	1	2	10	1	2	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	1	1	1	1	10	10	10
$M$	5	9	41	5	11	51	51
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	10000	10000
$N_{IT\mu}$	20	15	2	20	11	2	2
$N_{AV\mu}$	50	45	42	50	32	39	39
$\mu$	$9,88 \times 10^{-14}$	$-2,19 \times 10^{-11}$	$6,25 \times 10^{-10}$	$9,88 \times 10^{-14}$	$-6,48 \times 10^{-10}$	$7,95 \times 10^{-10}$	$7,95 \times 10^{-10}$
$T_\mu$	19,919	27,831	90,096	19,919	82,968	115,446	115,446
$N_{IT}$	44	141	335	40	100	193	193
$N_{AV}$	420	1934	15251	389	1580	10722	10722
$\chi^2$	141,537	59,751	73,766	141,745	58,915	55,587	55,587
$r_{\text{cond}_H}$	$3,36 \times 10^{-3}$	$6,49 \times 10^{-6}$	$1,20 \times 10^{-27}$	$3,35 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-24}$	$1,47 \times 10^{-53}$	$1,47 \times 10^{-53}$
$N_\sigma$	2	9	-	2	-	-	-
$\sigma_{\text{max}P}$	$4,97 \times 10^1$	$3,21 \times 10^2$	-	$4,97 \times 10^1$	-	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,912	0,966	0,959	0,912	0,964	0,965	0,965
$\bar{E}_{G'G''}$	3,467	2,154	2,156	3,466	2,159	2,131	2,131

**Tabela A.60:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PEIC* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $160^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$ ) usando os Espectros *Mallows* e *2 DiffA* com  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>		<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-4}$	$1,294 \times 10^5$	$1,000 \times 10^{-4}$	$3,459 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-4}$	$3,600 \times 10^5$	$3,162 \times 10^{-4}$	$2,318 \times 10^5$
$1,000 \times 10^{-3}$	$9,496 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-3}$	$1,263 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-3}$	$6,334 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-3}$	$5,717 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-2}$	$2,094 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-2}$	$2,196 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-2}$	$5,667 \times 10^3$	$3,162 \times 10^{-2}$	$5,584 \times 10^3$
$1,000 \times 10^{-1}$	$1,505 \times 10^3$	$1,000 \times 10^{-1}$	$1,478 \times 10^3$
$3,162 \times 10^{-1}$	$2,260 \times 10^2$	$3,162 \times 10^{-1}$	$2,421 \times 10^2$
$1,000 \times 10^0$	$6,183 \times 10^1$	$1,000 \times 10^0$	$5,763 \times 10^1$
$3,162 \times 10^0$	$1,294 \times 10^5$	$3,162 \times 10^0$	$4,339 \times 10^{-1}$
$1,000 \times 10^1$	$3,600 \times 10^5$	$1,000 \times 10^1$	$1,341 \times 10^{-11}$

**Tabela A.61:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de Maxwell  $M$  para a amostra PEIC a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$ )

$M$	1	2	3	4	5	6	7	8
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	100	100	100	100	100	100
$N_{IT}$	19	36	37	38	38	49	58	127
$N_{AV}$	123	318	392	483	560	814	1068	2558
$\chi^2$	17703,399	3650,350	547,806	93,553	29,323	22,004	21,256	21,256
$rcond_H$	0,1369	0,0326	$6,82 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-3}$	$9,96 \times 10^{-5}$	$7,68 \times 10^{-5}$	$6,51 \times 10^{-6}$	$1,25 \times 10^{-12}$
$N_\sigma$	0	0	0	1	9	11	14	13
$\sigma_{maxP}$	0,77	1,50	4,04	10,12	56,21	69,99	4719,57	208,63
$R^2_{G'G''}$	-10,674	-1,491	0,639	0,919	0,975	0,977	0,977	0,977
$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$	41,425	18,500	6,912	2,867	1,549	1,396	1,371	1,371

**Tabela A.62:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra PEIC a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$ ) com  $M = 4$ 

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_j$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	$7,757 \times 10^{-4}$	$3,361 \times 10^{-5}$	4,333	$3,168 \times 10^5$	$7,673 \times 10^3$	2,422
2	$7,520 \times 10^{-3}$	$3,612 \times 10^{-4}$	4,804	$5,350 \times 10^4$	$2,709 \times 10^3$	5,063
3	0,067	0,003	4,889	4920,647	337,303	6,855
4	0,668	0,033	4,879	166,641	16,870	10,124

**Tabela A.63:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos ( $M_D$ ) por década para a amostra PEIC a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$ ) usando os Espectros Mallows e 2DiffA

Espectro	Mallows			2DiffA		
	1	2	10	1	2	10
$\lambda_{mínimo}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\lambda_{máximo}$	1	1	1	1	1	1
$M$	5	9	41	5	9	41
$g_{j0}$	1000	1000	10000	1000	1000	1000
$N_{IT\mu}$	21	20	2	21	20	2
$N_{AV\mu}$	56	61	43	56	61	43
$\mu$	$1,13 \times 10^{-11}$	$1,74 \times 10^{-11}$	$1,04 \times 10^{-9}$	$1,13 \times 10^{-11}$	$1,74 \times 10^{-11}$	$1,04 \times 10^{-9}$
$T_\mu$	19,079	32,708	70,610	19,079	32,708	70,610
$N_{IT}$	42	121	375	35	74	155
$N_{AV}$	396	1647	17015	337	1002	7063
$\chi^2$	107,190	24,777	42,807	130,902	36,424	53,077
$rcond_H$	$1,65 \times 10^{-3}$	$4,49 \times 10^{-17}$	$4,79 \times 10^{-26}$	$2,93 \times 10^{-3}$	$2,82 \times 10^{-5}$	$3,43 \times 10^{-30}$
$N_\sigma$	1	-	-	1	10	-
$\sigma_{maxP}$	$5,23 \times 10^1$	-	-	$5,22 \times 10^1$	$2,99 \times 10^2$	-
$R^2_{G'G''}$	0,931	0,973	0,971	0,928	0,967	0,968
$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$	2,936	1,424	1,580	3,008	1,458	1,469



**Tabela A.64:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PE1C* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$ ) usando os Espectros *Mallows* e *2 DiffA* com  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>		<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-4}$	$2,124 \times 10^{-1}$	$1,000 \times 10^{-4}$	$2,343 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-4}$	$2,508 \times 10^5$	$3,162 \times 10^{-4}$	$1,766 \times 10^5$
$1,000 \times 10^{-3}$	$1,281 \times 10^5$	$1,000 \times 10^{-3}$	$1,185 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-3}$	$5,558 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-3}$	$6,194 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-2}$	$2,265 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-2}$	$2,139 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-2}$	$6,122 \times 10^3$	$3,162 \times 10^{-2}$	$6,245 \times 10^3$
$1,000 \times 10^{-1}$	$1,606 \times 10^3$	$1,000 \times 10^{-1}$	$1,597 \times 10^3$
$3,162 \times 10^{-1}$	$2,310 \times 10^2$	$3,162 \times 10^{-1}$	$2,314 \times 10^2$
$1,000 \times 10^0$	$5,445 \times 10^1$	$1,000 \times 10^0$	$5,445 \times 10^1$

### A.3.2 Amostra *PE2C*

**Tabela A.65:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell M* para a amostra *PE2C* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ )

<i>M</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	41	58	34	49	39	29	60	56
$N_{AV}$	282	494	360	610	572	488	1143	1169
$\chi^2$	40266,640	9720,818	1615,409	318,005	91,030	41,776	41,776	38,279
$rcond_H$	0,153	$6,02 \times 10^{-2}$	$2,02 \times 10^{-2}$	$5,35 \times 10^{-3}$	$3,15 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-4}$	$3,98 \times 10^{-15}$	$1,9 \times 10^{-17}$
$N_\sigma$	0	0	0	0	2	2	4	-
$\sigma_{maxP}$	0,566	0,864	1,500	3,060	18,657	29,499	115,702	-
$R^2_{G'G''}$	-23,627	-5,975	-0,293	0,726	0,933	0,967	0,967	0,971

**Tabela A.66:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PE2C* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ ) com  $M = 6$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	$1,971 \times 10^{-4}$	$5,814 \times 10^{-5}$	29,499	$4,523 \times 10^5$	$9,906 \times 10^4$	21,903
2	$2,014 \times 10^{-3}$	$1,020 \times 10^{-4}$	5,065	$1,131 \times 10^5$	$7,794 \times 10^3$	6,8902
3	$1,203 \times 10^{-2}$	$4,995 \times 10^{-4}$	4,151	$2,710 \times 10^4$	$1,412 \times 10^3$	5,2109
4	$6,277 \times 10^{-2}$	$2,563 \times 10^{-3}$	4,083	$5,355 \times 10^3$	$3,389 \times 10^2$	6,3287
5	0,3355	0,01573	4,688	811,5787	55,1981	6,8013
6	1,7113	0,0660	3,859	103,5274	9,0565	8,7479

**Tabela A.67:** Resultados da otimização do espectro discreto em função do número de modos de Maxwell  $M$  para a amostra *PE2C* a  $T_0 = 140^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ )

$M$	1	2	3	4	5	6	7	8
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	100	100	10000	10000
$N_{IT}$	22	50	31	31	57	31	60	70
$N_{AV}$	146	436	336	400	841	525	1096	1427
$\chi^2$	41250,606	10273,906	1699,656	340,547	138,474	81,569	76,084	76,084
$rcond_H$	$1,59 \times 10^{-1}$	$6,26 \times 10^{-2}$	$1,94 \times 10^{-2}$	$5,19 \times 10^{-3}$	$3,48 \times 10^{-4}$	$4,06 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-16}$	$1,97 \times 10^{-15}$
$N_\sigma$	0	0	0	0	4	2	-	6
$\sigma_{maxP}$	0,555	0,849	1,550	3,143	21,567	52,521	-	$1,4536 \times 10^{13}$
$R^2_{G'G''}$	-24,017	-6,756	-0,281	0,698	0,906	0,952	0,952	0,952
$\bar{E}_{G'G''}$	92,993	43,958	17,387	7,325	3,898	2,304	2,304	2,304

**Tabela A.68:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PE2C* a  $T_0 = 140^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ ) com  $M = 5$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	$1,157 \times 10^{-13}$	$2,496 \times 10^{-4}$	21,567	$3,214 \times 10^5$	$2,794 \times 10^4$	8,693
2	$9,792 \times 10^{-13}$	$1,597 \times 10^{-3}$	16,312	$7,008 \times 10^4$	$1,110 \times 10^4$	15,834
3	$6,597 \times 10^{-2}$	$4,306 \times 10^{-3}$	6,528	$1,489 \times 10^4$	$1,609 \times 10^3$	10,800
4	0,489	0,016	3,183	1759,493	83,573	4,750
5	3,549	0,094	2,651	148,598	8,001	5,384

**Tabela A.69:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell M* para a amostra *PE2C a 140°C*

<i>M</i>	1	2	3	4	5	6	7
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	22	52	36	47	84	44	56
$N_{AV}$	143	462	371	598	1202	732	1034
$\chi^2$	10375,655	2884,679	556,610	101,665	18,110	3,898	1,651
$rcond_H$	$1,764 \times 10^{-1}$	$8,284 \times 10^{-2}$	$3,193 \times 10^{-2}$	$3,692 \times 10^{-3}$	$2,815 \times 10^{-4}$	$5,995 \times 10^{-5}$	$1,192 \times 10^{-5}$
$N_\sigma$	0	0	0	1	8	10	10
$\sigma_{maxP}$	1,077	1,604	2,434	10,207	55,010	134,183	532,303
$R^2_{G'G''}$	-5,551	0,500	0,500	0,922	0,984	0,998	0,999
$\bar{E}_{G'G''}$	23,484	5,127	5,127	2,192	0,972	0,455	0,265

**Tabela A.70:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PE2C a 140°C* com *M = 4*

<i>M</i>	$\lambda_j$	$\sigma_{ij}$	$\sigma_{\lambda Pj}$	$g_j$	$\sigma_{gj}$	$\sigma_{gPj}$
1	$1,292 \times 10^{-3}$	$1,319 \times 10^{-4}$	10,2066	$3,213 \times 10^5$	$1,900 \times 10^4$	5,914
2	$1,624 \times 10^{-2}$	$8,578 \times 10^{-4}$	5,2835	$6,336 \times 10^4$	$3,887 \times 10^3$	6,135
3	0,1934	0,0060	3,1282	6216,10167	286,07555	4,602
4	2,5389	0,0813	3,2006	301,19244	16,88038	5,605

**Tabela A.71:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell M* para a amostra *PE2C a 160°C*

<i>M</i>	1	2	3	4	5	6	7
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	41	32	43	34	59	57	53
$N_{AV}$	286	281	449	430	850	926	972
$\chi^2$	10320,72	2567,211	390,171	51,613	6,991	1,497	0,998
$rcond_H$	$1,651 \times 10^{-1}$	$6,596 \times 10^{-2}$	$1,782 \times 10^{-2}$	$3,467 \times 10^{-3}$	$6,097 \times 10^{-4}$	$1,288 \times 10^{-4}$	$3,151 \times 10^{-5}$
$N_\sigma$	0	0	0	0	7	10	13
$\sigma_{maxP}$	1,105	1,710	3,429	7,656	21,562	64,348	223,149
$R^2_{G'G''}$	-5,133	-0,876	0,710	0,965	0,996	1,000	1,000
$\bar{E}_{G'G''}$	23,324	11,168	4,345	1,599	0,609	0,278	0,214

**Tabela A.72:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PE2C a 160°C* com *M = 5*

<i>M</i>	$\lambda_j$	$\sigma_{ij}$	$\sigma_{\lambda Pj}$	$g_j$	$\sigma_{gj}$	$\sigma_{gPj}$
1	$1,054 \times 10^{-3}$	$1,839 \times 10^{-4}$	17,442	$2,785 \times 10^5$	$1,895 \times 10^4$	6,802
2	$8,486 \times 10^{-3}$	$1,830 \times 10^{-3}$	21,562	$5,677 \times 10^4$	$9,966 \times 10^3$	17,555
3	$5,416 \times 10^{-2}$	$7,991 \times 10^{-3}$	14,755	$1,111 \times 10^4$	$2,364 \times 10^3$	21,279
4	0,368	0,036	9,749	1395,088	198,581	14,234
5	2,401	0,165	6,862	133,364	19,561	14,667

**Tabela A.73:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell M* para a amostra *PE2C a 190°C*

<i>M</i>	1	2	3	4	5	6	7
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	100	100	100	100	100
$N_{IT}$	33	34	23	28	42	122	159
$N_{AV}$	218	300	240	351	611	1973	2876
$\chi^2$	10228,19	2183,26	260,54	27,28	4,35	2,72	2,72
$rcond_H$	0,149	$4,65 \times 10^{-2}$	$9,21 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^{-5}$	$6,90 \times 10^{-18}$
$N_\sigma$	0	0	0	2	8	11	14
$\sigma_{maxP}$	1,139	1,967	4,791	11,395	38,443	239,813	179,604
$R^2_{G'G''}$	-4,731	-0,377	0,830	0,983	0,996	0,997	0,997
$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$	23,171	10,251	3,544	1,147	0,460	0,333	0,333

**Tabela A.74:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PE2C a 190°C* com *M = 5*

<i>M</i>	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda j}$	$\sigma_{\lambda Pj}$	$g_j$	$\sigma_{g j}$	$\sigma_{g Pj}$
1	$1,278 \times 10^{-3}$	$1,427 \times 10^{-4}$	11,168	$2,143 \times 10^5$	$8,847 \times 10^3$	4,128
2	$9,499 \times 10^{-3}$	$2,630 \times 10^{-3}$	27,693	$3,391 \times 10^4$	$5,939 \times 10^3$	17,516
3	$5,297 \times 10^{-2}$	$1,574 \times 10^{-2}$	29,713	$6,731 \times 10^3$	$2,588 \times 10^3$	38,443
4	0,306	0,059	19,406	949,213	298,196	31,415
5	1,676	0,152	9,062	109,732	24,643	22,457

**Tabela A.75:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos ( $M_D$ ) por década para a amostra *PE2C* usando os espectros *Mallows* e *2DiffA* a  $190^\circ\text{C}$

<i>Espectro</i>	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>			
	$M_D$	1	2	10	1	2	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	1	1	1	10	10	10	10
<i>M</i>	4	7	31	6	11	51	51
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	10000	1000	1000
$N_{IT\mu}$	32	24	2	12	7	26	26
$N_{AV\mu}$	80	60	42	42	28	76	76
$\mu$	$1,35 \times 10^{-11}$	$2,84 \times 10^{-11}$	$5,76 \times 10^{-10}$	$4,29 \times 10^{-11}$	$-5,32 \times 10^{-12}$	$1,97 \times 10^{-9}$	$1,97 \times 10^{-9}$
$T_\mu$	15,996	27,926	49,102	20,857	34,040	65,083	65,083
$N_{IT}$	29	82	199	47	56	189	189
$N_{AV}$	250	956	7064	501	885	10517	10517
$\chi^2$	76,959	55,123	59,258	46,195	6,251	7,853	7,853
$rcond_H$	$8,85 \times 10^{-2}$	$3,92 \times 10^{-6}$	$8,44 \times 10^{-32}$	$2,74 \times 10^{-17}$	$1,15 \times 10^{-32}$	$1,23 \times 10^{-31}$	$1,23 \times 10^{-31}$
$N_\sigma$	0	4	-	-	-	-	-
$\sigma_{maxP}$	7,39	$4,43 \times 10^7$	-	-	-	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,970	0,995	0,995	0,970	0,996	0,991	0,991
$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$	1,876	1,376	1,275	1,475	0,472	0,421	0,421

**Tabela A.76:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de Maxwell  $M$  para a amostra PE2C a 210°C

$M$	1	2	3	4	5	6	7
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	100	100	100	100	100	100
$N_{IT}$	32	32	28	30	30	32	119
$N_{AV}$	209	276	297	375	429	523	2162
$\chi^2$	9826,896	2097,732	360,100	43,727	8,709	5,750	5,648
$rcond_H$	$1,34 \times 10^{-1}$	$4,09 \times 10^{-2}$	$3,12 \times 10^{-3}$	$5,12 \times 10^{-4}$	$9,05 \times 10^{-5}$	$2,10 \times 10^{-5}$	$1,86 \times 10^{-11}$
$N_\sigma$	0	0	0	7	7	8	9
$\sigma_{maxP}$	1,153	1,930	10,959	23,553	62,492	175,361	232,022
$R^2_{G'G''}$	-4,969	-1,295	0,804	0,967	0,996	0,999	0,999
$\bar{E}_{G'G''}$	22,281	9,908	3,937	1,523	0,658	0,481	0,479

**Tabela A.77:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra PE2C a 210°C com  $M = 4$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_j$	$\sigma_{\lambda Pj}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{gPj}$
1	$4,604 \times 10^{-4}$	$1,084 \times 10^{-4}$	23,553	$3,491 \times 10^5$	$6,053 \times 10^4$	17,336
2	$7,918 \times 10^{-3}$	$1,019 \times 10^{-3}$	12,870	$3,672 \times 10^4$	$4,148 \times 10^3$	11,297
3	$7,985 \times 10^{-2}$	$8,855 \times 10^{-3}$	11,089	$3,572 \times 10^3$	$5,289 \times 10^2$	14,806
4	0,826	0,047	5,695	199,817	24,008	12,015

**Tabela A.78:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de Maxwell  $M$  para a amostra PE2C a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  (160°C e 190°C)

$M$	1	2	3	4	5	6	7	8
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	45	36	63	69	36	34	41	64
$N_{AV}$	311	315	642	848	526	560	751	1290
$\chi^2$	20576,264	4775,689	687,201	103,569	26,726	16,093	15,018	15,02
$rcond_H$	$1,57 \times 10^{-1}$	$5,71 \times 10^{-2}$	$1,49 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-3}$	$9,69 \times 10^{-4}$	$5,54 \times 10^{-4}$	$2,97 \times 10^{-4}$	$4,51 \times 10^{-14}$
$N_\sigma$	0	0	0	0	1	5	7	8
$\sigma_{maxP}$	0,79	1,26	2,59	5,39	10,04	15,27	19,60	191,75
$R^2_{G'G''}$	-10,593	-2,325	0,487	0,906	0,975	0,984	0,985	0,985
$\bar{E}_{G'G''}$	46,384	21,477	8,002	3,111	1,371	0,880	0,795	0,795

**Tabela A.79:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PE2C* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $160^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$ ) usando  $M = 7$

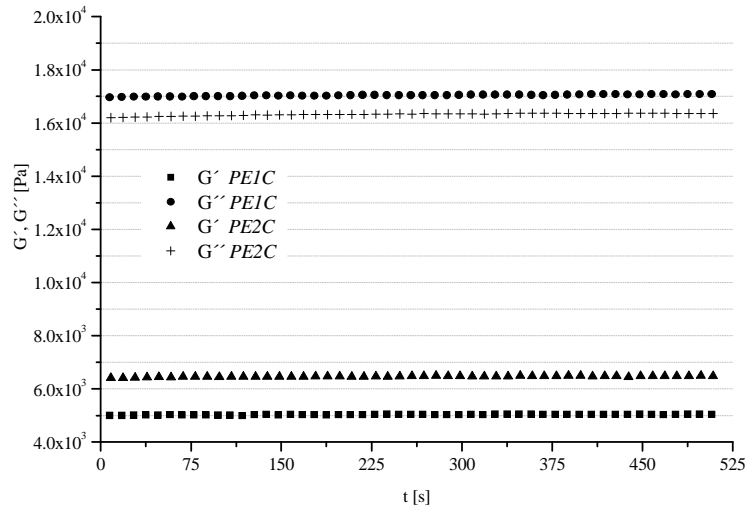
$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{ij}$	$\sigma_{\lambda Pj}$	$g_j$	$\sigma_{gj}$	$\sigma_{gPj}$
1	$5,572 \times 10^{-4}$	$9,204 \times 10^{-5}$	16,518	$2,533 \times 10^5$	$2,099 \times 10^4$	8,286
2	$2,699 \times 10^{-3}$	$1,396 \times 10^{-4}$	5,173	$7,026 \times 10^4$	$1,141 \times 10^4$	16,234
3	$1,065 \times 10^{-2}$	$7,716 \times 10^{-4}$	7,243	$2,356 \times 10^4$	$3,090 \times 10^3$	13,119
4	$3,856 \times 10^{-2}$	$2,888 \times 10^{-3}$	7,489	$6,826 \times 10^3$	$1,068 \times 10^3$	15,648
5	0,138	0,009	6,849	1731,175	289,049	16,697
6	0,511	0,040	7,738	386,326	63,814	16,518
7	1,884	0,144	7,627	77,796	15,248	19,600

**Tabela A.80:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  para a amostra *PE2C* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$ )

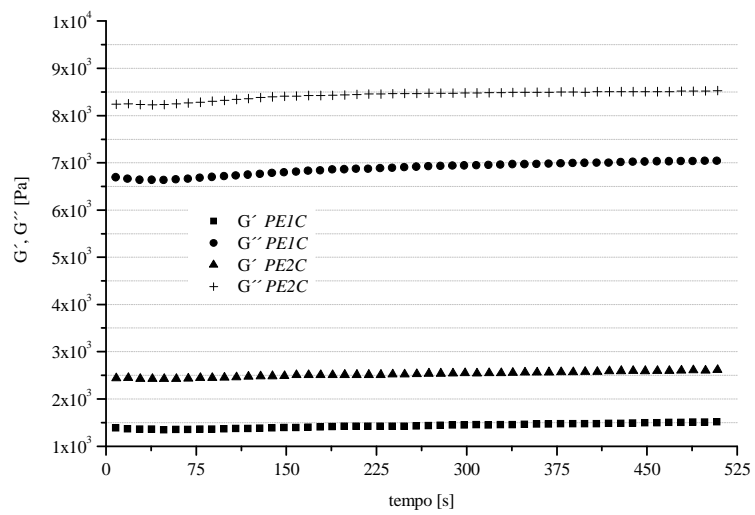
$M$	1	2	3	4	5	6	7	8
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	16	35	73	50	34	41	60	50
$N_{AV}$	101	296	743	629	500	676	1097	1014
$\chi^2$	20712,72	5180,64	939,39	203,38	47,29	23,62	21,63	21,63
$rcond_H$	$1,65 \times 10^{-1}$	$6,91 \times 10^{-2}$	$2,59 \times 10^{-2}$	$4,38 \times 10^{-3}$	$5,03 \times 10^{-4}$	$2,56 \times 10^{-4}$	$2,18 \times 10^{-4}$	$5,70 \times 10^{-5}$
$N_\sigma$	0	0	0	0	2	3	6	8
$\sigma_{maxP}$	0,78	1,18	1,85	5,77	20,50	28,94	33,60	$7,69 \times 10^{52}$
$R^2_{G'G''}$	-11,143	-2,848	0,195	0,826	0,957	0,977	0,981	0,981
$\bar{\epsilon}_{G'G''}$	46,788	22,232	9,005	4,125	2,020	1,159	0,978	0,978

**Tabela A.81:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PE2C* a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$  ( $140^\circ\text{C}$  e  $190^\circ\text{C}$ ) com  $M = 7$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{ij}$	$\sigma_{\lambda Pj}$	$g_j$	$\sigma_{gj}$	$\sigma_{gPj}$
1	$1,7804 \times 10^{-4}$	$5,9827 \times 10^{-5}$	33,604	$4,9176 \times 10^5$	$1,2765 \times 10^5$	25,957
2	$1,9465 \times 10^{-3}$	$1,0724 \times 10^{-4}$	5,509	$1,0798 \times 10^5$	$8,8082 \times 10^3$	8,157
3	$8,6679 \times 10^{-3}$	$3,1667 \times 10^{-4}$	3,653	$2,8513 \times 10^4$	$2,6419 \times 10^3$	9,265
4	$3,2715 \times 10^{-2}$	$1,4592 \times 10^{-3}$	4,460	$8,3823 \times 10^{-3}$	$9,0800 \times 10^2$	10,832
5	0,124	0,006	5,033	2034,121	252,108	12,394
6	0,477	0,029	6,124	433,616	58,265	13,437
7	1,850	0,126	6,790	82,792	13,564	16,384



**Figura A.1:** Varredura dinâmica de tempo a 140 °C para as amostras *PE1C* e *PE2C*



**Figura A.2:** Varredura dinâmica de tempo a 200 °C para as amostras *PE1C* e *PE2C*

### A.3.3 Amostras PE3C, PE4CB e PE5CB

**Tabela A.82:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  ( $M = 1$  a  $M = 5$ ) para a amostra *PE3C*

$M$	1	2	3	4	5
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	17	31	38	37	37
$N_{AV}$	119	283	417	477	551
$\chi^2$	54296,91	14144,94	3470,77	779,863	154,44
$rcond_H$	$2,38 \times 10^{-1}$	$4,93 \times 10^{-2}$	$3,86 \times 10^{-2}$	$6,59 \times 10^{-3}$	$7,04 \times 10^{-4}$
$N_\sigma$	0	0	0	0	0
$\sigma_{maxP}$	0,244	0,380	0,727	1,785	7,788
$R^2_{G'G''}$	-25,327	-5,579	-0,356	0,676	0,945
$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$	39,344	19,625	9,274	3,794	1,573

**Tabela A.83:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  ( $M = 6$  a  $M = 9$ ) para a amostra *PE3C*

$M$	6	7	8	9
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	37	41	52	56
$N_{AV}$	621	769	1077	1314
$\chi^2$	38,762	15,161	10,689	10,689
$rcond_H$	$8,03 \times 10^{-5}$	$8,28 \times 10^{-6}$	$8,68 \times 10^{-10}$	$3,19 \times 10^{-15}$
$N_\sigma$	7	5	14	17
$\sigma_{maxP}$	34,830	233,641	68,988	125,303
$R^2_{G'G''}$	0,986	0,995	0,997	0,997
$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$	0,812	0,523	0,468	0,468

**Tabela A.84:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PE3C* com  $M = 6$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_j$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	$1,307 \times 10^{-3}$	$4,554 \times 10^{-4}$	34,830	$3,052 \times 10^5$	$4,781 \times 10^4$	15,666
2	$1,205 \times 10^{-2}$	$1,408 \times 10^{-3}$	11,685	$1,104 \times 10^5$	$1,754 \times 10^4$	15,886
3	$7,173 \times 10^{-2}$	$7,683 \times 10^{-3}$	10,710	$5,481 \times 10^4$	$2,452 \times 10^3$	4,473
4	$3,850 \times 10^{-1}$	$4,098 \times 10^{-2}$	10,644	$2,591 \times 10^4$	$2,744 \times 10^3$	10,590
5	2,092	0,036	1,723	11749,193	536,799	4,569
6	18,356	0,042	0,231	6316,658	131,546	2,083



**Tabela A.85:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PE3C* com  $M = 7$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda_j}$	$\sigma_{\lambda P_j}$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\sigma_{g P_j}$
1	$4,007 \times 10^{-4}$	$9,362 \times 10^{-4}$	233,641	$5,878 \times 10^5$	$9,427 \times 10^5$	160,362
2	$5,953 \times 10^{-3}$	$1,084 \times 10^{-3}$	18,208	$1,274 \times 10^5$	$2,748 \times 10^4$	21,570
3	$3,047 \times 10^{-2}$	$1,836 \times 10^{-3}$	6,025	$6,815 \times 10^4$	$6,275 \times 10^3$	9,207
4	$1,415 \times 10^{-1}$	$7,961 \times 10^{-3}$	5,625	$3,665 \times 10^4$	$2,444 \times 10^3$	6,668
5	$6,267 \times 10^{-1}$	$2,297 \times 10^{-2}$	3,665	$1,824 \times 10^4$	$1,690 \times 10^3$	9,269
6	$2,849 \times 10^0$	$3,430 \times 10^{-1}$	12,039	$8,950 \times 10^3$	$5,322 \times 10^2$	5,946
7	$2,148 \times 10^1$	$1,205 \times 10^0$	5,609	$5,611 \times 10^3$	$3,731 \times 10^2$	6,650

**Tabela A.86:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos ( $M_D$ ) por década para a amostra *PE3C* usando os Espectros *Mallows* e *2DiffA* (*Teste 1*)

<i>Espectro</i>	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>		
	$M_D$	1	2	10	1	2
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	100	100	100	100	100	100
$M$	6	11	51	6	11	51
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT\mu}$	17	19	3	17	19	3
$N_{AV\mu}$	55	55	18	55	55	18
$\mu$	$2,08 \times 10^{-11}$	$2,102 \times 10^{10}$	$3,01 \times 10^{-9}$	$2,08 \times 10^{-11}$	$2,102 \times 10^{10}$	$3,01 \times 10^{-9}$
$T_\mu$	23,954	39,272	49,749	23,954	39,272	49,749
$N_{IT}$	37	138	122	28	87	141
$N_{AV}$	396	2146	6796	286	1366	7858
$\chi^2$	314,956	36,108	72,959	312,365	17,822	18,523
$rcond_H$	$6,09 \times 10^{-4}$	$7,88 \times 10^{-19}$	$1,68 \times 10^{-28}$	$6,09 \times 10^{-4}$	$3,29 \times 10^{-18}$	$4,39 \times 10^{-31}$
$N_\sigma$	0	-	-	0	-	-
$\sigma_{maxP}$	$1,79 \times 10^{-2}$	-	-	$6,434 \times 10^{-2}$	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,944	0,989	0,981	0,944	0,991	0,990
$\bar{E}_{G'G''}$	1,995	0,665	0,775	1,994	0,641	0,638

**Tabela A.87:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PE3C* usando o Espectro *Mallows* e 2 *DiffA* com  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>		<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-3}$	$2,54 \times 10^5$	$1,000 \times 10^{-3}$	$2,900 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-3}$	$6,94 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-3}$	$4,721 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-2}$	$7,578 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-2}$	$8,321 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-2}$	$4,87 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-2}$	$4,648 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-1}$	$3,24 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-1}$	$3,306 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-1}$	$1,97 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-1}$	$1,950 \times 10^4$
$1,000 \times 10^0$	$1,12 \times 10^4$	$1,000 \times 10^0$	$1,124 \times 10^4$
$3,162 \times 10^0$	$6,29 \times 10^3$	$3,162 \times 10^0$	$6,263 \times 10^3$
$1,000 \times 10^1$	$2,49 \times 10^3$	$1,000 \times 10^1$	$2,508 \times 10^3$
$3,162 \times 10^1$	$3,64 \times 10^3$	$3,162 \times 10^1$	$3,640 \times 10^3$
$1,000 \times 10^2$	$4,90 \times 10^{-4}$	$1,000 \times 10^2$	$9,969 \times 10^{-4}$

**Tabela A.88:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos ( $M_D$ ) por década para a amostra *PE3C* usando os Espectros *Mallows* e *2DiffA* (*Teste 2*)

<i>Espectro</i>	<i>Mallows</i>			-	<i>2DiffA</i>		
	$M_D$	1	10		1	2	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	
$\lambda_{\text{máximo}}$	100	100	100	100	100	100	
$M$	7	13	61	7	13	61	
$g_{j0}$	100	100	10000	1000	100	100000	
$N_{IT\mu}$	23	3	3	23	3	3	
$N_{AV\mu}$	58	17	18	58	17	18	
$\mu$	$-2,749 \times 10^{-13}$	$2,780 \times 10^{-10}$	$4,139 \times 10^{-9}$	$-2,749 \times 10^{-13}$	$2,780 \times 10^{-10}$	$4,138 \times 10^{-9}$	
$T_\mu$	24,07	39,00	48,13	24,07	39,00	48,22	
$N_{IT}$	85	226	128	73	233	571	
$N_{AV}$	1001	4010	8411	860	4096	43123	
$\chi^2$	305,84	36,40	68,43	305,57	13,08	10,70	
$rcond_H$	$3,26 \times 10^{-5}$	$2,99 \times 10^{-18}$	$5,02 \times 10^{-33}$	$3,44 \times 10^{-5}$	$2,35 \times 10^{-20}$	$7,97 \times 10^{-30}$	
$N_\sigma$	0	-	-	0	-	-	
$\sigma_{maxP}$	0,064	-	-	0,06	-	-	
$R^2_{G'G''}$	0,947	0,991	0,987	0,946	0,996	0,996	
$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$	1,978	0,631	0,688	1,980	0,500	0,478	

**Tabela A.89:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PE3C* usando o Espectro *Mallows* e 2 *DiffA* com  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>		<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-4}$	$4,130 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-4}$	$3,950 \times 10^3$
$3,162 \times 10^{-4}$	$1,111 \times 10^5$	$3,162 \times 10^{-4}$	$5,911 \times 10^5$
$1,000 \times 10^{-3}$	$1,941 \times 10^5$	$1,000 \times 10^{-3}$	$4,042 \times 10^{-2}$
$3,162 \times 10^{-3}$	$7,933 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-3}$	$9,943 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-2}$	$7,422 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-2}$	$7,360 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-2}$	$4,909 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-2}$	$4,888 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-1}$	$3,228 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-1}$	$3,235 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-1}$	$1,975 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-1}$	$1,971 \times 10^4$
$1,000 \times 10^0$	$1,115 \times 10^4$	$1,000 \times 10^0$	$1,116 \times 10^4$
$3,162 \times 10^0$	$6,302 \times 10^3$	$3,162 \times 10^0$	$6,307 \times 10^3$
$1,000 \times 10^1$	$2,490 \times 10^3$	$1,000 \times 10^1$	$2,476 \times 10^3$
$3,162 \times 10^1$	$3,644 \times 10^3$	$3,162 \times 10^1$	$3,660 \times 10^3$
$1,000 \times 10^2$	$9,557 \times 10^{-4}$	$1,000 \times 10^2$	$1,663 \times 10^{-2}$

**Tabela A.90:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell M* para a amostra *PE4CB*

<i>M</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	26	46	30	31	36	75	55	85
$N_{AV}$	175	412	319	402	535	1256	1024	1744
$\chi^2$	12416,956	3849,618	803,852	150,206	35,482	13,819	4,180	3,44
$rcond_H$	$1,29 \times 10^{-1}$	$6,52 \times 10^{-2}$	$3,72 \times 10^{-2}$	$2,12 \times 10^{-2}$	$5,43 \times 10^{-3}$	$1,39 \times 10^{-3}$	$1,44 \times 10^{-9}$	$1,05 \times 10^{-12}$
$N_\sigma$	0	0	0	0	0	4	11	14
$\sigma_{maxP}$	1,14	1,30	1,57	3,62	7,18	14,74	87,25	296,52
$R^2_{G'G''}$	-10,205	-1,843	0,360	0,874	0,978	0,996	0,998	0,999
$\bar{\mathcal{E}}_{G'G''}$	27,003	14,031	6,772	2,982	1,352	0,783	0,430	0,388

**Tabela A.91:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para amostra o *PE4CB* usando  $M = 6$

<i>M</i>	$\lambda_j$	$\sigma_{ij}$	$\sigma_{\lambda Pj}$	$g_j$	$\sigma_{gj}$	$\sigma_{gPj}$
1	$1,341 \times 10^{-3}$	$1,618 \times 10^{-4}$	12,066	$2,550 \times 10^5$	$1,173 \times 10^4$	4,598
2	$1,048 \times 10^{-2}$	$1,545 \times 10^{-3}$	14,743	$7,257 \times 10^4$	$7,984 \times 10^3$	11,002
3	$6,712 \times 10^{-2}$	$6,332 \times 10^{-3}$	9,434	$2,591 \times 10^4$	$2,927 \times 10^3$	11,297
4	0,450	0,020	4,551	7411,577	535,728	7,228
5	3,032	0,096	3,182	1948,594	109,137	5,601
6	20,076	0,595	2,965	471,281	22,146	4,699

**Tabela A.92:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos ( $M_D$ ) por década para a amostra *PE4CB* usando os Espectros *Mallows* e *2DiffA* (Teste 1)

<i>Espectro</i>	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>			
	$M_D$	1	2	10	1	2	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	100	100	100	100	100	100	100
$M$	6	11	51	6	11	51	
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT\mu}$	44	32	15	44	32	15	
$N_{AV\mu}$	107	96	41	107	96	41	
$\mu$	$9,69 \times 10^{-12}$	$7,04 \times 10^{-11}$	$1,11 \times 10^{-9}$	$9,69 \times 10^{-12}$	$7,04 \times 10^{-11}$	$1,11 \times 10^{-9}$	
$T_\mu$	23,989	43,362	58,717	23,989	43,362	58,717	
$N_{IT}$	37	118	212	51	116	224	
$N_{AV}$	391	1841	11777	546	1816	12452	
$\chi^2$	43,599	9,863	23,438	42,716	5,748	5,016	
$rcond_H$	$1,02 \times 10^{-3}$	$2,04 \times 10^{-21}$	$1,68 \times 10^{-33}$	$1,02 \times 10^{-3}$	$4,98 \times 10^{-20}$	$3,76 \times 10^{-35}$	
$N_\sigma$	0	-	-	0	-	-	
$\sigma_{\text{max}P}$	1,87	-	-	1,87	-	-	
$R^2_{G'G''}$	0,969	0,999	0,994	0,969	0,998	0,999	
$\bar{E}_{G'G''}$	1,545	0,485	0,562	1,546	0,487	0,446	

**Tabela A.93:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PE4CB* usando os Espectros *Mallows* e *2DiffA* com  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>		<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-3}$	$2,238 \times 10^5$	$1,000 \times 10^{-3}$	$2,294 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-3}$	$6,540 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-3}$	$6,131 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-2}$	$4,701 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-2}$	$4,867 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-2}$	$2,515 \times 10^4$	$3,162 \times 10^{-2}$	$2,460 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-1}$	$1,216 \times 10^4$	$1,000 \times 10^{-1}$	$1,232 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-1}$	$5,791 \times 10^3$	$3,162 \times 10^{-1}$	$5,747 \times 10^3$
$1,000 \times 10^0$	$2,480 \times 10^3$	$1,000 \times 10^0$	$2,491 \times 10^3$
$3,162 \times 10^0$	$1,211 \times 10^3$	$3,162 \times 10^0$	$1,208 \times 10^3$
$1,000 \times 10^1$	$5,188 \times 10^2$	$1,000 \times 10^1$	$5,194 \times 10^2$
$3,162 \times 10^1$	$9,340 \times 10^{-7}$	$3,162 \times 10^1$	$4,561 \times 10^{-6}$
$1,000 \times 10^2$	$1,612 \times 10^2$	$1,000 \times 10^2$	$1,611 \times 10^2$

**Tabela A.94:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos ( $M_D$ ) por década para a amostra *PE4CB* usando os Espectros *Mallows* e *2DiffA* (Teste 2)

<i>Espectro</i>	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>			
	$M_D$	1	2	10	1	2	10
$\lambda_{mínimo}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\lambda_{máximo}$	10	10	10	10	10	10	10
$M$	6	11	51	6	11	51	51
$g_{j0}$	1000	1000	10000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT\mu}$	8	3	5	8	3	55	55
$N_{AV\mu}$	30	12	22	30	12	22	22
$\mu$	$-1,31 \times 10^{-11}$	$6,47 \times 10^{-11}$	$2,26 \times 10^{-9}$	$-1,31 \times 10^{-11}$	$6,47 \times 10^{-11}$	$2,26 \times 10^{-9}$	$2,26 \times 10^{-9}$
$T_\mu$	20,996	35,681	51,615	20,996	35,681	51,615	51,615
$N_{IT}$	43	115	73	42	105	140	140
$N_{AV}$	459	1789	4063	465	1637	7764	7764
$\chi^2$	53,155	33,788	48,339	52,373	32,611	31,628	31,628
$rcond_H$	$4,18 \times 10^{-20}$	$9,23 \times 10^{-10}$	$7,15 \times 10^{-33}$	$1,70 \times 10^{-18}$	$1,29 \times 10^{-10}$	$1,82 \times 10^{-27}$	$1,82 \times 10^{-27}$
$N_\sigma$	-	1	-	-	12	-	-
$\sigma_{maxP}$	-	37,6	-	-	142,33	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,968	0,998	0,997	0,968	0,997	0,997	0,997
$\bar{E}_{G'G''}$	1,633	0,842	0,817	1,633	0,865	0,819	0,819

**Tabela A.95:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PE4CB* usando os Espectros *Mallows* e *2DiffA* com  $M_D = 2$

	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>		
	$\lambda_j$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$	$\lambda_j$	$g_j$	$\sigma_{g_j}$
	$1,000 \times 10^{-4}$	$9,602 \times 10^3$	3610,456	$1,000 \times 10^{-4}$	$3,459 \times 10^3$	4923,272
	$3,162 \times 10^{-4}$	$5,225 \times 10^4$	1536,551	$3,162 \times 10^{-4}$	$1,233 \times 10^5$	1522,01
	$1,000 \times 10^{-3}$	$1,973 \times 10^5$	257,704	$1,000 \times 10^{-3}$	$1,580 \times 10^5$	257,4301
	$3,162 \times 10^{-3}$	$6,940 \times 10^4$	53,06108	$3,162 \times 10^{-3}$	$8,131 \times 10^4$	52,99188
	$1,000 \times 10^{-2}$	$4,771 \times 10^4$	25,61336	$1,000 \times 10^{-2}$	$4,402 \times 10^4$	25,58022
	$3,162 \times 10^{-2}$	$2,353 \times 10^4$	18,9938	$3,162 \times 10^{-2}$	$2,460 \times 10^4$	18,96786
	$1,000 \times 10^{-1}$	$1,384 \times 10^4$	15,63843	$1,000 \times 10^{-1}$	$1,352 \times 10^4$	15,61675
	$3,162 \times 10^{-1}$	$4,279 \times 10^3$	12,53807	$3,162 \times 10^{-1}$	$4,383 \times 10^3$	12,51942
	$1,000 \times 10^0$	$3,676 \times 10^3$	9,265175	$1,000 \times 10^0$	$3,630 \times 10^3$	9,250789
	$3,162 \times 10^0$	$3,223 \times 10^2$	5,700505	$3,162 \times 10^0$	$3,397 \times 10^2$	5,686748
	$1,000 \times 10^1$	$1,021 \times 10^3$	2,034475	$1,000 \times 10^1$	$1,018 \times 10^3$	2,029815

**Tabela A.96:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  ( $M = 1$  a  $M = 5$ ) para a amostra *PE5CB*

$M$	1	2	3	4	5
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	28	58	35	32	29
$N_{AV}$	188	517	382	414	430
$\chi^2$	11809,280	3882,509	856,278	154,933	28,915
$rcond_H$	0,0352	0,0155	0,0179	0,0153	$8,51 \times 10^{-3}$
$N_\sigma$	0	0	0	0	0
$\sigma_{maxP}$	1,101	1,214	1,560	2,868	6,177
$R^2_{GG''}$	-11,551	-1,803	0,354	0,884	0,977
$\bar{E}_{GG''}$	26,239	14,062	6,901	2,987	1,273

**Tabela A.97:** Resultados da otimização do Espectro Discreto em função do número de modos de *Maxwell*  $M$  ( $M = 6$  a  $M = 9$ ) para a amostra *PE5CB*

$M$	6	7	8	9
$\lambda_{j0}$	0,001	0,001	0,001	0,001
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000
$N_{IT}$	31	47	70	128
$N_{AV}$	526	881	1428	2833
$\chi^2$	6,598	6,598	2,999	2,999
$rcond_H$	$4,79 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-3}$	$3,51 \times 10^{-15}$	$7,79 \times 10^{-17}$
$N_\sigma$	8	4	5	6
$\sigma_{maxP}$	82,895	24,249	68,303	96,339
$R^2_{GG''}$	0,992	0,994	0,994	0,994
$\bar{E}_{GG''}$	0,586	0,375	0,375	0,375

**Tabela A.98:** Resultado da estimação de parâmetros do Espectro Discreto para a amostra *PE5CB* usando  $M = 7$

$M$	$\lambda_j$	$\sigma_{\lambda j}$	$\sigma_{\lambda P j}$	$g_j$	$\sigma_{g j}$	$\sigma_{g P j}$
1	$1,5068 \times 10^{-3}$	$2,7562 \times 10^{-4}$	18,292	$2,2927 \times 10^5$	$1,3428 \times 10^4$	5,857
2	$9,7429 \times 10^{-3}$	$2,3625 \times 10^{-3}$	24,249	$1,1223 \times 10^5$	$1,6494 \times 10^4$	14,696
3	$4,7312 \times 10^{-2}$	$2,9243 \times 10^{-3}$	6,181	$7,3943 \times 10^4$	$1,0813 \times 10^4$	14,624
4	$2,2180 \times 10^{-1}$	$8,5133 \times 10^{-3}$	3,838	$4,0387 \times 10^4$	$3,3235 \times 10^3$	8,229
5	1,013	0,021	2,103	17211,906	1265,859	7,355
6	4,947	0,053	1,066	5763,870	424,181	7,359
7	35,049	0,061	0,175	2095,590	118,791	5,669

**Tabela A.99:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos ( $M_D$ ) por década para a amostra *PE5CB* usando os Espectros *Mallows* e *2DiffA* (*Teste 1*)

<i>Espectro</i>	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>			
	$M_D$	1	2	10	1	2	10
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	100	100	100	100	100	100	100
$M$	6	11	51	6	11	51	51
$g_{j0}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
$N_{IT\mu}$	43	18	4	27	18	4	4
$N_{AV\mu}$	56	53	16	67	53	16	16
$\mu$	$8,44 \times 10^{-12}$	$1,83 \times 10^{-10}$	$1,540 \times 10^{-9}$	$8,44 \times 10^{-12}$	$1,83 \times 10^{-10}$	$1,540 \times 10^{-9}$	$1,540 \times 10^{-9}$
$T_\mu$	23,97	40,81	48,87	23,97	40,86	48,88	48,88
$N_{IT}$	43	120	301	32	125	33	33
$N_{AV}$	457	1854	16690	343	1933	18450	18450
$\chi^2$	41,889	12,579	22,372	41,055	2,788	2,504	2,504
$r_{\text{cond}_H}$	$3,57 \times 10^{-3}$	$2,17 \times 10^{-5}$	$6,024 \times 10^{-24}$	$3,57 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-5}$	$2,29 \times 10^{-25}$	$2,29 \times 10^{-25}$
$N_\sigma$	0	1	-	0	0	-	-
$\sigma_{\text{max}P}$	0,128	$5,88 \times 10^5$	-	-	1,435	-	-
$R^2_{G'G''}$	0,955	0,995	0,995	0,954	0,994	0,995	0,995
$\bar{E}_{G'G''}$	1,538	0,293	0,305	1,538	0,291	0,283	0,283

**Tabela A.100:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PE5CB* usando o Espectro *Mallows* e *2 DiffA* com  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>		
$\lambda_j$	$g_j$	$\sigma_{gi}$	$\lambda_j$	$g_j$	$\sigma_{gi}$
$1,000 \times 10^{-3}$	$1,74 \times 10^5$	$5,88 \times 10^0$	$1,000 \times 10^{-3}$	$1,88 \times 10^5$	$5,94 \times 10^0$
$3,162 \times 10^{-3}$	$9,79 \times 10^4$	$7,08 \times 10^0$	$3,162 \times 10^{-3}$	$8,62 \times 10^4$	$7,10 \times 10^0$
$1,000 \times 10^{-2}$	$7,40 \times 10^4$	$7,19 \times 10^0$	$1,000 \times 10^{-2}$	$7,97 \times 10^4$	$7,20 \times 10^0$
$3,162 \times 10^{-2}$	$6,40 \times 10^4$	$7,86 \times 10^0$	$3,162 \times 10^{-2}$	$6,17 \times 10^4$	$7,86 \times 10^0$
$1,000 \times 10^{-1}$	$4,12 \times 10^4$	$8,54 \times 10^0$	$1,000 \times 10^{-1}$	$4,20 \times 10^4$	$8,54 \times 10^0$
$3,162 \times 10^{-1}$	$2,62 \times 10^4$	$8,65 \times 10^0$	$3,162 \times 10^{-1}$	$2,59 \times 10^4$	$8,65 \times 10^0$
$1,000 \times 10^0$	$1,29 \times 10^4$	$8,12 \times 10^0$	$1,000 \times 10^0$	$1,30 \times 10^4$	$8,12 \times 10^0$
$3,162 \times 10^0$	$5,67 \times 10^3$	$7,60 \times 10^0$	$3,162 \times 10^0$	$5,64 \times 10^3$	$7,60 \times 10^0$
$1,000 \times 10^1$	$2,38 \times 10^3$	$8,07 \times 10^0$	$1,000 \times 10^1$	$2,40 \times 10^3$	$8,07 \times 10^0$
$3,162 \times 10^1$	$7,14 \times 10^2$	$1,01 \times 10^1$	$3,162 \times 10^1$	$7,02 \times 10^2$	$1,007 \times 10^1$
$1,000 \times 10^2$	$7,99 \times 10^2$	$5,93 \times 10^0$	$1,000 \times 10^2$	$8,05 \times 10^2$	$5,932 \times 10^0$

**Tabela A.101:** Resultados da otimização em função do número de modos impostos ( $M_D$ ) por década para a amostra *PE5CB* usando os Espectros *Mallows* e *2DiffA* (*Teste 2*)

<i>Espectro</i>	<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>		
	$I$	$2$	$10$	$I$	$2$	$10$
$\lambda_{\text{mínimo}}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
$\lambda_{\text{máximo}}$	100	100	100	1	1	1
$M$	7	13	61	7	13	61
$g_{j0}$	10000	10000	10000	10000	10000	1000
$N_{IT\mu}$	16	3	6	16	3	6
$N_{AV\mu}$	51	14	27	51	14	27
$\mu$	$1,34 \times 10^{-11}$	$2,26 \times 10^{-10}$	$2,60 \times 10^{-9}$	$1,343 \times 10^{-11}$	$2,26 \times 10^{-11}$	$2,60 \times 10^{-9}$
$T_\mu$	24,93	40,73	46,29	24,93	40,73	46,29
$N_{IT}$	52	137	181	39	145	238
$N_{AV}$	616	2403	11831	455	2550	15641
$\chi^2$	42,381	14,071	27,331	41,056	2,837	2,833
$rcond_H$	$1,61 \times 10^{-19}$	$1,00 \times 10^{-9}$	$1,83 \times 10^{-28}$	$1,16 \times 10^{-20}$	$3,63 \times 10^{-23}$	$6,63 \times 10^{-36}$
$N_\sigma$	-	14	-	-	-	-
$\sigma_{maxP}$	-	$1,28 \times 10^9$	-	-	-	-
$R^2_{GG''}$	0,954	0,994	0,994	0,954	0,994	0,994
$\bar{E}_{GG''}$	1,538	0,300	0,295	1,538	0,291	0,290

**Tabela A.102:** Resultados da estimação de parâmetros para a amostra *PE5CB* usando o Espectro *Mallows* e *2 DiffA* com  $M_D = 2$

<i>Mallows</i>			<i>2DiffA</i>	
$\lambda_j$	$g_j$	$\sigma_{gi}$	$\lambda_j$	$g_j$
$1,000 \times 10^{-4}$	$1,31 \times 10^4$	$1,28 \times 10^3$	$1,000 \times 10^{-4}$	$1,69 \times 10^{-2}$
$3,162 \times 10^{-4}$	$4,89 \times 10^4$	$6,07 \times 10^2$	$3,162 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-3}$
$1,000 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^5$	$1,02 \times 10^2$	$1,000 \times 10^{-3}$	$1,88 \times 10^5$
$3,162 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^5$	$2,05 \times 10^1$	$3,162 \times 10^{-3}$	$8,65 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-2}$	$7,31 \times 10^4$	$1,02 \times 10^1$	$1,000 \times 10^{-2}$	$7,96 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-2}$	$6,42 \times 10^4$	$8,79 \times 10^0$	$3,162 \times 10^{-2}$	$6,18 \times 10^4$
$1,000 \times 10^{-1}$	$4,12 \times 10^4$	$8,85 \times 10^0$	$1,000 \times 10^{-1}$	$4,20 \times 10^4$
$3,162 \times 10^{-1}$	$2,62 \times 10^4$	$8,75 \times 10^0$	$3,162 \times 10^{-1}$	$2,59 \times 10^4$
$1,000 \times 10^0$	$1,29 \times 10^4$	$8,15 \times 10^0$	$1,000 \times 10^0$	$1,30 \times 10^4$
$3,162 \times 10^0$	$5,67 \times 10^3$	$7,61 \times 10^0$	$3,162 \times 10^0$	$5,64 \times 10^3$
$1,000 \times 10^1$	$2,38 \times 10^3$	$8,07 \times 10^0$	$1,000 \times 10^1$	$2,40 \times 10^3$
$3,162 \times 10^1$	$7,12 \times 10^2$	$1,01 \times 10^1$	$3,162 \times 10^1$	$7,02 \times 10^2$
$1,000 \times 10^2$	$8,00 \times 10^2$	$5,93 \times 10^0$	$1,000 \times 10^2$	$8,05 \times 10^2$



## **Apêndice B**

### **Resultados Complementares do Capítulo 5**

Neste Apêndice são apresentados os resultados complementares do Capítulo 5 referente às Seções 5.3.1 e 5.3.2.

## B.1 Amostra PE1C

**Tabela B.1:** Resultados do problema inverso para os dados experimentais de  $G'$  e  $G''$  da amostra PE1C a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$

P (M)	Parâmetros		Função Objetivo $\chi^2$	Indicadores de desempenho $N_{IT}$ $N_{AV}$	Indicadores de adequação $R^2_{G'G''}$ $\bar{\epsilon}_{G'G''}$	Dados de Massa Molar	
	Estimativa inicial	Valores estimados				$\bar{M}_n$ $EM_{n\%}$	$\bar{M}_w$ $EM_{w\%}$ $\bar{M}_w / \bar{M}_n$
<b>GEX</b>							
Caso 1	$k = 2$	$k = 7,360$	0,0235	4335	0,760	$2,27 \times 10^4$	$6,73 \times 10^4$
	$m = 2$	$m = 0,111$				6,37	3,42
	$M_{ref1} = 10^4$	$M_{ref1} = 5,57 \times 10^{-13}$				2,96	
	$f = 1,1$	$f = 1,473$					
<b>DGEX</b>							
Caso 1	$k_1 = 2$	$k_1 = 1,34 \times 10^{-2}$	0,0234	812	0,786	$1,96 \times 10^4$	$7,47 \times 10^4$
	$m_1 = 2$	$m_1 = 0,723$					
	$M_{ref1} = 10^4$	$M_{ref1} = 5,84 \times 10^4$					
	$f = 1,01$	$f = 1,072$					
Caso 2	$k_1 = 2$	$k_1 = 2,822$	0,0595	488	-1,10	$4,66 \times 10^4$	$7,65 \times 10^4$
	$m_1 = 2$	$m_1 = 1,976$					
	$M_{ref1} = 10^4$	$M_{ref1} = 3,77 \times 10^4$					
	$f = 1,01$	$f = 1,162$					
Caso 3	$k_1 = 2$	$k_1 = 1,724$	0,0233	1373	0,789	$2,31 \times 10^4$	$7,15 \times 10^4$
	$m_1 = 2$	$m_1 = 0,354$					
	$M_{ref1} = 10^4$	$M_{ref1} = 243,038$					
	$f = 1,01$	$f = 1,241$					
						$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$
						$2,14 \times 10^4$	$6,97 \times 10^4$
						$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	3,26

\* $T_0 = 190^\circ\text{C}$  (140°C, 160°C, 190°C e 210°C)

**Tabela B.2:** Solução refinada do problema inverso para os dados experimentais de  $G'$  e  $G''$  da amostra PEIC a  $T_0 = 190^\circ\text{C}$

P (M)	Parâmetros estimados	Função Objetivo $\chi^2$	Indicadores de desempenho $N_{IT}$ $N_{AV}$	Indicadores de adequação $R^2_{G'G''}$ $\bar{\epsilon}_{G'G''}$	Dados de Massa Molar	
					$\bar{M}_n$ $EM_{n\%}$	$\bar{M}_w$ $EM_{w\%}$ $\bar{M}_w / \bar{M}_n$
<b>GEX</b>						
Caso 1	$k = 7,358$	0,0235	4 36	0,760 18,785	$2,27 \times 10^4$	$6,73 \times 10^4$
	$m = 0,111$				6,32	3,45
	$M_{ref} = 5,574 \times 10^{-13}$ $f = 1,474$				2,96	
<b>DGEX</b>						
Caso 1	$k_1 = 0,0134$	0,0234	4 42	0,786 18,334	$1,95 \times 10^4$	$7,47 \times 10^4$
	$m_1 = 0,723$					
	$M_{ref1} = 58436,929$					
	$k_2 = 0,942$					
	$m_2 = 0,837$					
$M_{ref2} = 1,969 \times 10^4$ $p = 0,350$ $f = 1,072$	3,82					
Caso 3	$k_1 = 1,724$	0,0233	4 47	0,789 18,415	$2,31 \times 10^4$	$7,15 \times 10^4$
	$m_1 = 0,354$					
	$M_{ref1} = 243,05$					
	$k_2 = 1,132$					
	$m_2 = 0,660$					
$M_{ref2} = 7,180 \times 10^4$ $p = 0,413$ $f = 1,241$	3,10					
<b>GPC</b>				$\bar{M}_n$ $\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_w$ $2,14 \times 10^4$	$6,97 \times 10^4$ 3,26

\* $T_0 = 190^\circ\text{C}$  (140°C, 160°C, 190°C e 210°C)

## B.2 Amostras PE2C e PE3C

**Tabela B.3:** Resultados do problema inverso para a amostra PE2C

P (M)	Parâmetros		Função Objetivo $\chi^2$	Indicadores de desempenho $N_{IT}$ $N_{AV}$	Indicadores de adequação $R^2_{GG''}$ $\bar{\epsilon}_{GG''}$	Dados de Massa Molar	
	Estimativa inicial	Valores estimados				$\bar{M}_n$ $EM_{n\%}$ $\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_w$ $EM_{w\%}$
<b>GEX</b>							
Caso 1	$k = 0,5$	$k = 7,084$	0,0157	3806	0,937	$1,92 \times 10^4$	$7,47 \times 10^4$
	$m = 0,5$	$m = 0,092$				36,65	6,81
	$M_{ref} = 100$ $f = 1,01$	$M_{ref} = 2,656 \times 10^{-17}$ $f = 1,165$				3,89	
Caso 2	$k = 0,5$	$k = 2,166$	0,0152	959	0,951	$1,08 \times 10^4$	$6,41 \times 10^4$
	$m = 0,5$	$m = 0,187$				22,56	20,07
	$M_{ref} = 100$ $f = 1,1$	$M_{ref} = 9,050 \times 10^{-3}$ $f = 1,744$				5,89	
<b>DGEX</b>							
Caso 1	$k_1 = 0,5$	$k_1 = 8,282$	0,1383	1610	0,966	$1,76 \times 10^4$	$7,79 \times 10^4$
	$m_1 = 0,5$	$m_1 = 0,453$					
	$M_{ref1} = 100$	$M_{ref1} = 75,377$					
	$k_2 = 0,5$	$k_2 = 0,675$					
	$m_2 = 0,5$	$m_2 = 0,339$					
$M_{ref2} = 100$	$M_{ref2} = 4,33 \times 10^2$	25,06		2,84			
	$p = 0,5$	$p = 0,163$				4,43	
	$f = 1,01$	$f = 1,019$					
Caso 2	$k_1 = 0,5$	$k_1 = 1,440$	0,1205	4200	0,962	$1,43 \times 10^4$	$6,83 \times 10^4$
	$m_1 = 0,5$	$m_1 = 0,300$					
	$M_{ref1} = 100$	$M_{ref1} = 36,710$					
	$k_2 = 0,5$	$k_2 = 0,863$					
	$m_2 = 0,5$	$m_2 = 10,313$					
$M_{ref2} = 100$	$M_{ref2} = 8,531 \times 10^5$	1,66		14,85			
	$p = 0,5$	$p = 0,986$				4,78	
	$f = 1,1$	$f = 1,492$					
<b>GPC</b>				$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$1,40 \times 10^4$	$8,02 \times 10^4$
				$\bar{M}_w / \bar{M}_n$		5,71	

**Tabela B.4:** Solução refinada do problema inverso para a amostra PE2C

P (M)	Parâmetros estimados	Função Objetivo	Indicadores de desempenho	Indicadores de adequação	Dados de Massa Molar		
		$\chi^2$	$N_{IT}$ $N_{AV}$	$R^2_{G'G''}$ $\bar{\epsilon}_{G'G''}$	$\bar{M}_n$ $EM_{n\%}$ $\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_w$ $EM_{w\%}$	
<b>GEX</b>							
Caso 2	$k = 2,165$	0,0152	3	0,951	$1,09 \times 10^4$	$6,41 \times 10^4$	
	$m = 0,187$				22,58	20,08	
	$M_{ref} = 9,051 \times 10^{-3}$				5,89		
	$f = 1,745$						
<b>DGEX</b>							
Caso 1	$k_1 = 8,722$	0,0137	6	0,969	$1,81 \times 10^4$	$7,66 \times 10^4$	
	$m_1 = 0,461$						
	$M_{ref1} = 75,758$						
	$k_2 = 0,672$						
	$m_2 = 0,339$						
	$M_{ref2} = 7,576 \times 10^1$						
$p = 0,177$	4,24						
$f = 1,082$							
Caso 2	$k_1 = 1,440$	0,0121	3	0,962	$1,43 \times 10^4$	$6,83 \times 10^4$	
	$m_1 = 0,300$						
	$M_{ref1} = 36,713$						
	$k_2 = 0,863$						
	$m_2 = 10,314$						
	$M_{ref2} = 8,531 \times 10^5$						
$p = 0,986$	4,78						
$f = 1,492$							
<b>GPC</b>				$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$1,41 \times 10^4$	$8,02 \times 10^4$
				$\bar{M}_w / \bar{M}_n$		5,71	

**Tabela B.5:** Resultados do problema inverso para a amostra PE3C

P (M)	Parâmetros		Função Objetivo	Indicadores de desempenho	Indicadores de adequação	Dados de Massa Molar		
	Estimativa inicial	Valores estimados				$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	
			$\chi^2$	$N_{IT}$ $N_{AV}$	$R^2_{GG''}$ $\bar{\epsilon}_{GG''}$	$EM_{n\%}$	$EM_{w\%}$	
						$\bar{M}_w / \bar{M}_n$		
<b>GEX</b>								
Caso 1	$k = 2$	$k = 5,406$	0,037	2790 4571	0,931 2,486	$6,48 \times 10^3$	-	
	$m = 2$	$m = 0,040$				-	-	
	$M_{ref} = 10^4$	$M_{ref} = 9,64 \times 10^{-51}$				-	-	
	$f = 1,01$	$f = 1,218$				-	-	
<b>DGEX</b>								
Caso 1	$k_1 = 2$	$k_1 = 0,0561$	$2,93 \times 10^{-4}$	10000 14545	0,994 0,490	$4,69 \times 10^3$	$4,38 \times 10^5$	
	$m_1 = 2$	$m_1 = 0,226$						
	$M_{ref1} = 10^4$	$M_{ref1} = 281,094$						
	$k_2 = 2$	$k_2 = 0,172$						
	$m_2 = 2$	$m_2 = 0,461$						
	$M_{ref2} = 10^4$	$M_{ref2} = 8,603 \times 10^3$						
	$p = 0,5$	$p =$						
	$f = 1,01$	$f =$					93,35	
<b>GPC</b>								
					$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$1,31 \times 10^4$	$2,06 \times 10^5$
					$\bar{M}_w / \bar{M}_n$			15,78

**Tabela B.6:** Solução refinada do problema inverso para a amostra PE3C

P (M)	Parâmetros estimados	Função Objetivo $\chi^2$	Indicadores de desempenho $N_{IT}$ $N_{AV}$	Indicadores de adequação $R^2_{G'G''}$ $\bar{\epsilon}_{G'G''}$	Dados de Massa Molar		
					$\bar{M}_n$ $EM_{n\%}$ $\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_w$ $EM_{w\%}$	
<b>GEX</b>							
Caso 2	$k = 5,402$	0,0032	4297	0,885	$6,84 \times 10^3$	-	
	$m = 0,0402$				-	-	
	$M_{ref} = 9,64 \times 10^{-51}$ $f = 1,147$				-	-	
<b>DGEX</b>							
Caso 1	$k_1 = 0,0561$	$2,93 \times 10^{-4}$	5	0,995	$4,82 \times 10^3$	$4,439 \times 10^5$	
	$m_1 = 0,225$						
	$M_{ref1} = 281,178$						
	$k_2 = 0,173$						
	$m_2 = 0,461$						
	$M_{ref2} = 8,677 \times 10^3$						
$p = 0,386$	92,136						
$f = 1,063$							
				$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$1,31 \times 10^4$	$2,06 \times 10^5$
				$\bar{M}_w / \bar{M}_n$		15,78	
<b>GPC</b>							





# Referências Bibliográficas

- Abramowitz, M.; Stegun, I. A. Handbook of Mathematical Functions New York: Dover, 1972.
- Ball, R. C.; Mcleish, T. C. B. Dynamic dilution and the viscosity of star polymer melts. *Macromolecules*. v.29, p.5717–5722, 1989.
- Baumgaertel, M.; Schausberger, A.; Winter, H. H. Relaxation of Polymers with Linear Flexible Chains of Uniform Length. *Rheol. Acta*. v.29, p.400 - 408, 1990.
- Benallal, A. *et al.* Linear viscoelasticity revisited: The relaxation function of monodisperse polymer melts. *Macromolecules*. v.26, p.7229-7235, 1993.
- Bird, R. B.; Armstrong, R. C.; Hassager, O. Dynamics of Polymeric Liquids. New York: John Wiley & Sons, v.1, 1987
- Bretas, R. E. S.; D'avila, M. A. Reologia de Polímeros Fundidos. São Carlos: Editora da UFSCar, 2005
- Cáceres, C. A.; Canevarolo, S. V. Degradação de Polipropileno durante a Extrusão e a Geração de Compostos Orgânicos Voláteis. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v.19, p.79-84, 2009.
- Campos Velho, H. F. PROBLEMAS INVERSOS: CONCEITOS BÁSICOS E APLICAÇÕES - Notas do Mini-Curso apresentado durante o IV Encontro de Modelagem Computacional Nova Friburgo (RJ), 2001
- Canevarolo Jr., S. Técnicas de Caracterização de Polímeros. Artliber Editora, 2004
- Carreau, P. Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications. Hanser Publishers, 1997
- Cocchini, F.; Nobile, M. R. Constrained inversion of rheological data to molecular weight distribution for polymer melts. *Rheol Acta*. v.42, p.232-242, 2003.
- Coleman, T.; Branch, M. A.; Grace, A. G. Optimization Toolbox. User's Guide: The MathWorks, Inc. 1999.
- Coni Jr., O. L. P. Modelagem e Simulação Dinâmica da Polimerização via Catalisadores Ziegler-Natta Heterogêneos: Cálculo da Distribuição de Pesos Moleculares. (Dissertação de Mestrado) – COPPE/UFRJ. 1992.

- Cooper, A. R. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, 2005
- Dayal, U.; Mathur, A. B.; Shashikant. Effect of High Molecular Weight Fraction in HDPE on Its Impact Properties: An HTSEC Study. Journal of Applied Polymer Science. v.59, n.8, p.1223-1226, 1996.
- De Gennes, P. G. Reptation of a Polymer Chain in the presence of Fixed Obstacles. The Journal of Chemical Physics. v.55, n.2, 1971.
- des* Cloizeaux, J. Double reptation vs. Simple Reptation in a Polymer Melts. Europhys. Lett. v.5, n.5, p.437-442, 1988.
- des* Cloizeaux, J. Relaxation and Viscosity Anomaly of Melts Made of Long Entangled Polymers. Time-Dependent Reptation. Macromolecules. v.23, p.4678-4687, 1990.
- Doi, M. Explanation for the 3.4 power law of viscosity of polymeric liquids on the basis of the tube model. Polym Lett., n.19, p.265-273 1981.
- Doi, M.; Edwards, S. Dynamics of concentrated Polymer Systems (Part 1 - Brownian Motion in the Equilibrium State). J. Chem. Soc. Faraday Trans. v.74, n.2, p.1789-1801, 1978.
- \_\_\_\_\_. Dynamics of concentrated Polymer Systems (Part 2 - Molecular Motion under Flow). J. Chem. Soc. Faraday Trans. . v.74, n.2, p.1802-1817, 1978.
- \_\_\_\_\_. Dynamics of concentrated Polymer Systems (Part 3 - The Constitutive Equation). J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. v.74, n.2, p.1818-1832, 1978.
- Dotson, N. A. et al. Polymerization Process Modeling. VCH Publishers, 1995
- Einwoegerer, W. Seminário de Dinâmica Orbital - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - Ministério da Ciência e Tecnologia, 2006.
- Ferry, J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980
- Finkel, D. E. DIRECT Optimization Algorithm User Guide. 2003
- Fried, J. R. Polymer Science & Technology. Upper Saddle River, 2003
- Gloor, W. E. Extending the Continuum of Molecular Weight Distributions Based on the Generalized Exponential (GEX) Distributions. Journal of Applied Polymer Science v.28, p.795-805 1983.
- Graessley, W. W. Entangled Linear, Branched and Network Polymer Systems. In: (Ed.). Advances in Polymer Science, 1982. V.47, p.67-117.

- \_\_\_\_\_. Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems. In: 1st Toyota Conference, 1988. Inuyama City, Japan. 1988. p.163-184.
- Hoerl, A. E.; Kennard, R. W. Ridge Regression: Biased Estimation for Nonorthogonal Problems. *Technometrics*. v.12, n.1, p.55-67, 1970.
- Honerkamp, J.; Weese, J. Determination of the Relaxation Spectrum by a Regularization Method. *Macromolecules*. v.22, p.4372-4377 1989.
- Jones, D. R.; Perttunen, C. D.; Stuckman, B. E. Lipschitzian Optimization without Lipschitz Constant. *Journal of Optimization Theory and Applications*. v.79, n.1, p.157-181, 1993.
- Léonardi, F. Détermination de la distribution des masses molaires d' homopolymères linéaires par spectrométrie mécanique. (Docteur) –. Université de Pau et des Pays de L'Adour, Pau, 1999.
- Léonardi, F.; Allal, A.; Marin, G. Determination of the Molecular Weight Distribution of Linear Polymers by Inversion of a Blending Law on Complex Viscosities. *Rheol. Acta* v.37, p.199-213, 1998.
- \_\_\_\_\_. Molecular Weight Distribution from Viscoelastic data: The importance of Tube Renewal and Rouse modes. *J. Rheol.* . v.46, n.1, p.209-224, 2002.
- Léonardi, F. *et al.* Rheological Models based on the Double Reptation Mixing Rule: The effects of a Polydisperse Environment. *J. Rheol.* v.44, n.4, 2000.
- Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. Caracterização de Polímeros - Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001. (Série Instituto de Macromoléculas)
- Macosko, C. *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. VCH Publishers, 1994
- Maier, D. *et al.* Evaluation of models combining rheological data with the molecular weight distribution. *J. Rheol.* v.42, n.5, p.1153-1173, 1998.
- Mallows, C. L. Some Comments on Cp. *Technometrics*. v.15, p.661-675 1973.
- Marcellán, F.; Branquinho, A.; Petronilho, J. On inverse problems for orthogonal polynomials. *Journal of Computational and Applied Mathematics*. v.49, p.153-160, 1993.
- Marin, G.; Montfort, J. P. Molecular Rheology and Linear Viscoelasticity. *Rheology for Polymer Melt Processing*. v.5, p.95-139, 1996.
- Mark, J. F. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, 1999

- McLeish, T. C. B.; Larson, R. G. Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: The pom-pom polymer. *J. Rheol.* v.42, n.1, p.81-110, 1998.
- Mustapha, S.; Phillips, T., N. A dynamic Nonlinear Regression Method for the determination of the Discrete Relaxation Spectrum. *J. Phys. D: Appl. Phys.* v.33, p.1219–1229, 2000.
- Nobile, M. R.; Cocchini, F.; Lawler, J. V. On the stability of molecular weight distributions as computed from the flow curves of polymer melts. *J. Rheol.* v.40, n.3, p.363-382, 1996.
- Orbey, N.; Dealy, J. Determination of relaxation spectrum from oscillatory shear data. *J. Rheol.* v.35, n.6, p.1035-1049, 1991.
- Peirotti, M. B.; Deiber, J. A. Estimation of the molecular weight distribution of linear homopolymer blends from linear viscoelasticity from bimodal and high polydisperse samples. *Latin American Applied Research* v.33, p.185-194, 2003.
- Press, W. H. *et al.* Gaussian Quadratures and Orthogonal Polynomials. In: (Ed.). *Numerical Recipes* Cambridge University Press, 1988.
- Rogosic, M.; Mencer, H. J.; Gomzi, Z. Polydispersity Index and molecular Weight Distributions of Polymers. *Eur. Polym. J.* v.32, n.11, p.1337-1344, 1996.
- Roths, T. *et al.* Determination of the relaxation time spectrum from dynamic moduli using an edge preserving regularization method *Rheol. Acta* v.39, n.2, p.163-173, 2000.
- \_\_\_\_\_. A generalized regularization method for nonlinear ill-posed problems enhanced for nonlinear regularization terms. *Computer Physics Communications.* v.139, n.3, p.279-296, 2001.
- Saber, N.; Shaw, J. M. Rapid and robust phase behaviour stability analysis using global optimization. *Fluid Phase Equilibria.* v.264, p.137–146, 2008.
- Saidel, G. M.; Katz, S. Dynamic Analysis of Branching in Radical Polymerization. *Polymer Science.* v.6, p.1149-1160, 1968.
- Schwarzl, F. R. Numerical Calculation of Storage and Loss Modulus from Stress Relaxation Data for Linear Viscoelastic Materials. *Rheol. Acta* v.10, n.2, 1971.
- Secchi, A. R. *Otimização de Processos - 2a Ed.* Porto Alegre, UFRGS (Apostila). 2005
- Seferlis, P.; Kiparissides, C. Prediction of the Joint Molecular Weight-Long Chain Branching Distribution in Free-Radical Branched Polymerizations. *Escape 12 - Netherlands Congress Centre.* The Hague, The Netherlands 2002.

- Shangbag, S. A. Linear Viscoelasticity of Branched Polymer Melts (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering) –. University of Michigan, 2004.
- Tsenoglou, C. Molecular weight polydispersity effects on the viscoelasticity of entangled linear polymers. *Macromolecules*. v.24, p.1762-1767, 1991.
- Tuminello, W. H. *Polym. Eng. Sci.* v.26, n.19, p.1339-1347, 1986.
- Tuminello, W. H.; Mc Grory, W. J. Determining the Molecular Weight Distribution from the Stress Relaxation Properties of a Melt. *J.Rheol* v.34, n.6, p.867-890, 1990.
- van Ruymbeke, E.; Keunings, R.; Bailly, C. Determination of the Molecular Weight Distribution of Entangled Linear Polymers from Linear Viscoelasticity Data. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* v.35, p.153–175, 2002.
- \_\_\_\_\_. Prediction of linear viscoelastic properties for polydisperse mixtures of entangled star and linear polymers: Modified tube-based model and comparison with experimental results. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* v.128, p.7–22, 2005.
- van Ruymbeke, E. *et al.* Evaluation of Reptation Models for Predicting the Linear Viscoelastic Properties of Entangled Linear Polymers. *Macromolecules*. v.35, p.2689-2699, 2002.
- \_\_\_\_\_. A sensitive method to detect very low levels of long chain branching from the molar mass distribution and linear viscoelastic response. *J. Rheol.* v.49, n.6, p.1503 - 1520, 2005.
- \_\_\_\_\_. A General Methodology to Predict the Linear Rheology of Branched Polymers. *Macromolecules*. v.39, n.18, p.6248-6259, 2006.
- Wasserman, S. H. The relationship between polydispersity and linear viscoelasticity in entanglement polymer melts (Doctor of Philosophy) – Chemical Engineering. Princeton University, 1994.
- \_\_\_\_\_. Calculating the Molecular Weight Distribution from Linear Viscoelastic Response of Polymer Melts. *J. Rheol.* v.39, n.3, p.601-625, 1995.
- Wasserman, S. H.; Graessley, W. Prediction of Linear Viscoelastic Response for Entangled Polyolefin Melts From Molecular Weigth Distribution. *Polymer Engineering and Science*. v.36, n.6, p.852-861, 1996.
- Watabane, H. Viscoelasticity and dynamics of entangled polymers. *Prog. Polym. Sci.* v.24, p.1253–1403, 1999.

- Weese, J. A reliable and Fast Method for the Solution of Fredholm Integral Equations of the First Kind based on Tikhonov regularization. *Computer Physics Communications* v.69, p.99-111, 1992.
- Winter, H. H. Analysis of dynamic mechanical data: inversion into a relaxation time spectrum and consistency check. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* v.68, p.225-239, 1997.
- Zhou, Q. Molecular Dynamics Study of the Molecular Basis on the Tube Model for Entangled Polymers. Dissertation (Doctor of Philosophy in Mechanical Engineering) – University of Michigan, 2007.

## Anexo 1

### Dados experimentais das amostras da literatura

#### 1.1 Amostra *PE1L*

**Tabela 1.1:** Valores experimentais de  $G'$  e  $G''$  da amostra *PE1L* (Mustapha e Phillips, 2000)

$\omega$	$G'$	$G''$	$\omega$	$G'$	$G''$
0,060	3587,976	4307,580	4,908	36159,972	29358,638
0,076	4141,398	4577,519	6,188	40184,211	31466,338
0,095	4651,596	4920,103	7,802	44212,830	33938,461
0,120	5152,396	5390,913	9,838	48476,686	37029,073
0,152	5699,538	6025,372	12,404	53347,461	40816,458
0,191	6359,472	6831,787	15,640	59209,228	45134,919
0,241	7195,984	7787,009	19,719	66293,609	49586,917
0,304	8251,323	8837,575	24,864	74524,921	53674,924
0,383	9524,624	9915,335	31,350	83484,776	57051,429
0,483	10963,145	10972,345	39,528	92594,491	59757,775
0,609	12485,175	12019,954	49,839	101447,477	62256,768
0,768	14031,276	13140,715	62,841	110070,794	65209,958
0,969	15611,459	14457,645	79,234	118967,470	69150,104
1,221	17318,461	16079,318	99,904	128969,491	74209,604
1,540	19304,566	18049,476	125,966	140980,851	79955,071
1,942	21732,896	20316,612	158,826	155633,346	85350,337
2,448	24711,228	22734,384	200,259	172893,219	88940,711
3,087	28225,648	25110,843	252,500	191809,864	89342,795
3,892	32118,942	27310,326			

## 1.2 Amostra *PB1L*

**Tabela 1.2:** Valores experimentais de  $G'$  e  $G''$  da amostra *PB1L* (Macosko, 1994)

$\omega$	$G'$	$G''$	$\omega$	$G'$	$G''$
0,10	53,70	3460,00	10,00	152000,00	246000,00
0,18	176,00	6280,00	17,78	284000,00	288000,00
0,32	414,00	11200,00	31,62	421000,00	283000,00
0,56	1110,00	20000,00	56,23	530000,00	253000,00
1,00	2970,00	35500,00	100,00	619000,00	223000,00
1,78	8500,00	62300,00	177,80	692000,00	206000,00
3,16	24000,00	107000,00	316,20	769000,00	187000,00

## 1.3 Amostra *PB2L*

**Tabela 1.3:** Valores experimentais de  $G'$  e  $G''$  da amostra *PB2L* (Honerkamp e Weese, 1989)

$\omega$	$G'$	$G''$	$\omega$	$G'$	$G''$
2,49	2052,00	34526,00	76,80	432100,00	359950,00
3,67	4156,00	50445,00	114,40	534680,00	343390,00
5,37	8847,00	73294,00	165,40	619210,00	327630,00
7,86	18834,00	105330,00	243,30	701330,00	307420,00
11,44	37737,00	149700,00	353,90	772710,00	290070,00
16,95	74730,00	206940,00	523,80	841880,00	278290,00
24,51	136260,00	266220,00	752,90	897340,00	264060,00
36,08	223610,00	313420,00	1114,00	956260,00	249130,00
52,18	324940,00	345320,00			



## 1.4 Amostra PE2L

**Tabela 1.4:** Valores experimentais de  $G'$  e  $G''$  da amostra PE2L  
(van Ruymbeke et al. , 2002 ; van Ruymbeke, Keunings e Bailly , 2002)

$\omega$	$G'$	$G''$	$\omega$	$G'$	$G''$
0,03	4,44	151,27	3,58	3109,00	15903,00
0,03	3,17	150,24	3,70	3094,20	16527,00
0,04	6,29	236,91	4,00	3392,50	17685,00
0,04	5,89	234,03	4,00	3360,60	17732,00
0,06	14,61	368,57	4,06	3594,70	17721,00
0,06	13,07	367,02	5,67	5321,30	23667,00
0,10	26,09	576,80	5,87	5407,60	24642,00
0,10	26,39	573,55	6,34	5885,50	26351,00
0,16	50,08	894,21	6,34	5903,80	26528,00
0,16	48,50	895,45	6,43	6175,40	26416,00
0,23	97,24	1256,80	8,99	9114,30	35013,00
0,23	78,87	1286,80	9,30	9453,00	36508,00
0,25	104,16	1387,20	10,05	10155,00	38932,00
0,25	91,94	1392,90	10,05	10215,00	39172,00
0,26	125,67	1420,90	10,20	10471,00	38783,00
0,36	183,54	1942,90	14,25	15450,00	50929,00
0,37	157,31	2002,20	14,74	16118,00	52908,00
0,40	187,27	2147,70	15,92	17339,00	56684,00
0,40	174,72	2160,50	15,92	17506,00	57082,00
0,41	217,50	2189,20	16,16	17790,00	56457,00
0,57	332,20	2995,30	22,58	26043,00	73180,00
0,59	289,83	3095,00	23,36	27352,00	75885,00
0,63	340,21	3322,90	25,24	29151,00	80918,00
0,63	322,06	3339,60	25,24	29335,00	81259,00
0,64	386,81	3374,40	25,61	29592,00	80275,00
0,90	589,69	4589,30	35,79	42835,00	102000,00
0,93	535,80	4749,40	37,03	45220,00	106000,00
1,00	618,25	5096,70	40,00	48360,00	113000,00
1,00	593,22	5103,00	40,00	48434,00	114000,00
1,02	695,15	5154,10	40,59	48949,00	112000,00
1,42	1021,50	6977,70	56,72	69853,00	141000,00
1,47	975,88	7248,60	58,68	73100,00	144000,00
1,59	1098,20	7753,10	64,33	79040,00	153000,00
1,59	1077,30	7806,40	89,90	110000,00	187000,00
1,62	1206,10	7808,60	93,01	116000,00	191000,00
2,26	1801,30	10567,00	101,96	124000,00	202000,00
2,34	1761,30	11052,00	142,48	169000,00	240000,00
2,52	1936,70	11736,00	161,60	188000,00	256000,00
2,52	1927,40	11861,00	225,82	249000,00	294000,00
2,56	2094,80	11836,00	256,11	275000,00	311000,00

**Tabela 1.5:** Distribuição de massa molar da amostra *PE2L* (*van Ruymbeke et al.*, 2002 ; *van Ruymbeke, Keunings e Bailly*, 2002)

M	P (M)	M	P (M)	M	P (M)
363,66	0,00	12903,00	0,08	408040,00	0,32
408,04	0,00	14478,00	0,10	457820,00	0,25
457,82	0,00	16244,00	0,13	513690,00	0,20
513,69	0,00	18226,00	0,17	576370,00	0,15
576,37	0,00	20450,00	0,22	646690,00	0,11
646,69	0,00	22946,00	0,29	725600,00	0,08
725,60	0,00	25745,00	0,39	814140,00	0,06
814,14	0,00	28887,00	0,51	913480,00	0,04
913,48	0,00	32411,00	0,67	1024900,00	0,03
1024,90	0,00	36366,00	0,86	1150000,00	0,02
1150,00	0,00	40804,00	1,08	1290300,00	0,01
1290,30	0,00	45782,00	1,32	1447800,00	0,01
1447,80	0,00	51369,00	1,56	1624400,00	0,00
1624,40	0,00	57637,00	1,78	1822600,00	0,00
1822,60	0,01	64669,00	1,94	2045000,00	0,00
2045,00	0,00	72560,00	2,03	2294600,00	0,00
2294,60	0,01	81414,00	2,05	2574500,00	0,00
2574,50	0,01	91348,00	2,00	2888700,00	0,00
2888,70	0,01	102490,00	1,91	3241100,00	0,00
3241,10	0,01	115000,00	1,78	3636600,00	0,00
3636,60	0,01	129030,00	1,62	4080400,00	0,00
4080,40	0,01	144780,00	1,46	4578200,00	0,00
4578,20	0,01	162440,00	1,29	5136900,00	0,00
5136,90	0,02	182260,00	1,13	5763700,00	0,00
5763,70	0,02	204500,00	0,97	6466900,00	0,00
6466,90	0,03	229460,00	0,83	7256000,00	0,00
7256,00	0,03	257450,00	0,70	8141400,00	0,00
8141,40	0,04	288870,00	0,59	9134800,00	0,00
9134,80	0,05	324110,00	0,49	10249000,00	0,00
10249,00	0,06	363660,00	0,40	11500000,00	0,00
11500,00	0,07				

## 1.5 Amostra PE3L

**Tabela 1.6:** Valores experimentais de  $G'$  e  $G''$  da amostra PE3L  
(Léonardi, Allal e Marin, 2002)

$\omega$	$G'$	$G''$	$\omega$	$G'$	$G''$
0,02	0,02	12,5	3,98	223,00	2160,0
0,03	0,03	14,7	4,46	249,00	2420,0
0,03	0,05	18,1	5,36	342,00	2860,0
0,03	0,05	19,9	5,51	336,00	2970,0
0,04	0,08	23,4	6,31	432,00	3320,0
0,04	0,10	26,2	7,93	565,00	4140,0
0,05	0,11	31,4	8,49	650,00	4350,0
0,06	0,15	32,4	9,80	753,00	5030,0
0,06	0,18	37,0	10,00	816,00	5040,0
0,08	0,31	46,6	14,10	1240,00	6940,0
0,08	0,28	49,8	17,40	1630,00	8410,0
0,10	0,47	57,6	25,10	2610,00	11400,0
0,10	0,42	58,7	31,00	3370,00	13700,0
0,14	0,71	78,9	44,60	5270,00	18300,0
0,14	0,90	82,9	51,40	6110,00	20700,0
0,16	1,02	92,8	55,10	6690,00	21900,0
0,17	1,31	102,0	64,70	8090,00	24800,0
0,21	1,74	125,0	79,30	10200,00	28600,0
0,25	2,55	147,0	81,40	10500,00	29600,0
0,25	2,44	147,0	102,00	13500,00	35200,0
0,31	3,66	182,0	129,00	17200,00	41500,0
0,34	4,20	197,0	141,00	18700,00	43200,0
0,40	5,67	232,0	162,00	21700,00	48800,0
0,45	6,84	260,0	204,00	27300,00	56900,0
0,54	9,41	311,0	257,00	34200,00	66000,0
0,55	9,66	322,0	324,00	42200,00	75900,0
0,63	12,60	366,0	408,00	51900,00	86300,0
0,79	17,60	459,0	514,00	63000,00	96700,0
0,85	20,50	490,0	647,00	76100,00	106000,0
0,98	24,60	565,0			
1,00	27,00	575,0			
1,35	42,90	767,0			
1,41	43,80	805,0			
1,58	56,00	899,0			
1,74	60,70	991,0			
2,13	87,70	1200,0			
2,51	106,00	1400,0			
2,51	113,00	1400,0			
3,10	145,00	1720,0			
3,38	175,00	1860,0			

**Tabela 1.7:** Distribuição de massa molar da amostra *PE3L* ( *Léonardi, Allal e Marin, 2002*)

M	P (M)	M	P (M)	M	P (M)	M	P (M)
535	0,0025	2440	0,0486	10800	0,1990	49000	0,3320
558	0,0030	2530	0,0509	11200	0,2050	50900	0,3290
581	0,0036	2630	0,0530	11600	0,2120	52800	0,3250
605	0,0039	2730	0,0554	12100	0,2180	54900	0,3210
630	0,0040	2830	0,0579	12500	0,2250	57000	0,3170
656	0,0041	2930	0,0606	13000	0,2320	59100	0,3110
683	0,0049	3040	0,0628	13500	0,2380	61400	0,3050
711	0,0058	3160	0,0653	14000	0,2440	63700	0,3000
739	0,0067	3270	0,0678	14600	0,2500	66200	0,2940
769	0,0077	3400	0,0705	15100	0,2550	68700	0,2880
800	0,0084	3520	0,0737	15700	0,2610	71300	0,2810
831	0,0089	3650	0,0766	16300	0,2660	74000	0,2750
864	0,0093	3790	0,0793	17000	0,2710	76800	0,2680
898	0,0095	3930	0,0816	17600	0,2750	79700	0,2600
933	0,0106	4080	0,0846	18300	0,2790	82800	0,2530
970	0,0120	4230	0,0877	19000	0,2830	85900	0,2460
1010	0,0138	4390	0,0912	19700	0,2870	89100	0,2390
1050	0,0159	4560	0,0954	20500	0,2910	92500	0,2320
1090	0,0170	4730	0,0983	21300	0,2950	95900	0,2250
1130	0,0181	4910	0,1020	22100	0,2990	99500	0,2180
1170	0,0189	5090	0,1050	23000	0,3030	103000	0,2110
1220	0,0195	5280	0,1100	23900	0,3070	107000	0,2040
1260	0,0204	5480	0,1140	24800	0,3110	111000	0,1970
1310	0,0216	5690	0,1180	25800	0,3150	115000	0,1890
1360	0,0233	5910	0,1220	26800	0,3200	120000	0,1820
1410	0,0256	6130	0,1250	27800	0,3240	124000	0,1750
1460	0,0266	6360	0,1300	28900	0,3290	129000	0,1680
1520	0,0277	6600	0,1340	30000	0,3340	133000	0,1610
1580	0,0288	6850	0,1390	31100	0,3370	138000	0,1550
1630	0,0298	7120	0,1430	32400	0,3400	143000	0,1480
1700	0,0318	7390	0,1470	33600	0,3420	149000	0,1420
1760	0,0335	7670	0,1520	34900	0,3430	154000	0,1350
1820	0,0350	7960	0,1560	36200	0,3440	160000	0,1290
1890	0,0359	8270	0,1610	37600	0,3430	165000	0,1230
1960	0,0377	8580	0,1650	39100	0,3440	172000	0,1170
2040	0,0394	8910	0,1700	40600	0,3430	178000	0,1110
2110	0,0412	9250	0,1760	42100	0,3420	184000	0,1050
2190	0,0433	9610	0,1820	43800	0,3400	191000	0,0990
2270	0,0450	9980	0,1870	45400	0,3380	198000	0,0940
2360	0,0467	10400	0,1930	47200	0,3350	205000	0,0891

**Tabela 1.8:** Distribuição de massa molar da amostra *PE3L* ( *Léonardi, Allal e Marin, 2002* )

M	P (M)	M	P (M)
212000	0,0842	882000	0,0064
220000	0,0790	916000	0,0063
228000	0,0743	950000	0,0064
236000	0,0699	987000	0,0062
245000	0,0658	1020000	0,0056
253000	0,0621	1060000	0,0042
262000	0,0586	1110000	0,0035
272000	0,0554	1150000	0,0030
282000	0,0522	1190000	0,0026
292000	0,0490	1240000	0,0023
302000	0,0460	1290000	0,0020
313000	0,0430	1340000	0,0018
324000	0,0400	1400000	0,0017
336000	0,0370	1450000	0,0015
348000	0,0344	1510000	0,0014
360000	0,0321	1580000	0,0013
373000	0,0300	1640000	0,0012
387000	0,0283	1710000	0,0011
401000	0,0261	1790000	0,0011
415000	0,0244	1860000	0,0010
430000	0,0230	1950000	0,0009
446000	0,0219	2030000	0,0009
462000	0,0201	2120000	0,0008
479000	0,0188		
496000	0,0175		
514000	0,0165		
532000	0,0161		
552000	0,0154		
571000	0,0144		
592000	0,0126		
614000	0,0124		
636000	0,0120		
659000	0,0115		
684000	0,0107		
709000	0,0099		
735000	0,0091		
762000	0,0087		
790000	0,0086		
820000	0,0076		
850000	0,0069		

## 1.6 Amostra *PS1L*

**Tabela 1.9:** Valores experimentais de  $G'$  e  $G''$  da amostra *PS1L*  
(*van Ruymbeke et al.*, 2002; *van Ruymbeke, Keunings e Bailly*, 2002)

$\omega$	$G'$	$G''$	$\omega$	$G'$	$G''$
0,007	733,180	7463,000	2,512	146730,000	39795,000
0,010	1345,200	10186,000	3,981	158140,000	37851,000
0,011	1694,500	11543,000	6,310	168550,000	36198,000
0,016	3066,700	15539,000	7,248	169880,000	34781,000
0,018	3923,200	17659,000	11,487	178250,000	33056,000
0,025	6958,200	23301,000	18,206	186510,000	32903,000
0,029	8667,500	25831,000	28,855	194580,000	33807,000
0,040	14873,000	32971,000	45,732	202620,000	36147,000
0,046	17841,000	35464,000	63,096	214350,000	39254,000
0,063	28128,000	42125,000	100,000	223340,000	44043,000
0,072	32065,000	43519,000	114,870	220140,000	47401,000
0,100	45335,000	48098,000	182,060	230430,000	57496,000
0,158	63497,000	49756,000	288,550	243260,000	72622,000
0,251	79747,000	48722,000	457,320	259400,000	93567,000
0,398	94316,000	47307,000	724,800	279960,000	121640,000
0,631	108560,000	45826,000	1148,700	306670,000	158990,000
1,000	122110,000	43903,000	1820,600	343240,000	211060,000
1,585	134770,000	41838,000			

**Tabela 1.10:** Distribuição de massa molar da amostra *PS1L*  
(*van Ruymbeke et al.*, 2002 ; *van Ruymbeke, Keunings e Bailly*, 2002)

M	P (M)	M	P (M)	M	P (M)
131830	0,0031	257040	0,6839	501190	0,2980
134900	0,0032	263030	0,8592	512860	0,1839
138040	0,0077	269150	1,0784	524810	0,1043
141250	0,0086	275420	1,3576	537030	0,0582
144540	0,0131	281840	1,6891	549540	0,0298
147910	0,0130	288400	2,0895	562340	0,0114
151360	0,0144	295120	2,5555	575440	0,0051
154880	0,0220	302000	3,0902		
158490	0,0244	309030	3,6600		
162180	0,0283	316230	4,2586		
165960	0,0307	323590	4,8474		
169820	0,0417	331130	5,3820		
173780	0,0451	338840	5,8283		
177830	0,0527	346740	6,1421		
181970	0,0629	354810	6,2964		
186210	0,0688	363080	6,2765		
190550	0,0802	371540	6,0864		
194980	0,0837	380190	5,7412		
199530	0,1002	389050	5,2729		
204170	0,1127	398110	4,7195		
208930	0,1263	407380	4,1105		
213800	0,1469	416870	3,4887		
218780	0,1704	426580	2,8799		
223870	0,2001	436520	2,3097		
229090	0,2399	446680	1,7942		
234420	0,2898	457090	1,3533		
239880	0,3550	467740	0,9832		
245470	0,4339	478630	0,6888		
251190	0,5432	489780	0,4646		

## 1.7 Amostra *PS2LB*

**Tabela 1.11:** Valores experimentais de  $G'$  e  $G''$  da amostra *PS2LB*  
(van Ruymbeke *et al.*, 2002 ; van Ruymbeke, Keunings e Bailly, 2002)

$\omega$	$G'$	$G''$	$\omega$	$G'$	$G''$
0,001	63,723	751,060	1,585	97497,000	46863,000
0,001	126,100	1229,400	1,819	101720,000	46242,000
0,002	288,780	1956,900	2,116	105480,000	46070,000
0,003	655,550	3020,800	2,512	110970,000	44792,000
0,005	1408,300	4457,400	2,883	114770,000	44308,000
0,007	2768,300	6151,100	3,353	118180,000	43915,000
0,010	4138,000	7444,400	3,981	123860,000	43027,000
0,011	4724,000	7893,800	4,569	127270,000	42642,000
0,016	6411,800	9154,500	5,314	130680,000	42274,000
0,018	7049,100	9617,600	6,310	136360,000	41465,000
0,025	8891,000	11006,000	7,242	139770,000	40786,000
0,029	9528,500	11614,000	8,422	142050,000	40442,000
0,040	11535,000	13527,000	10,000	147730,000	39969,000
0,046	12276,000	14372,000	13,348	153410,000	39417,000
0,063	14728,000	17090,000	15,849	157950,000	38931,000
0,072	15700,000	18351,000	21,155	163640,000	38717,000
0,100	19098,000	22168,000	25,119	168180,000	38544,000
0,115	20369,000	23770,000	33,529	173860,000	38578,000
0,158	24920,000	28519,000	39,811	178410,000	39165,000
0,182	27418,000	30909,000	53,140	182950,000	39970,000
0,251	34250,000	36351,000	63,096	187500,000	41130,000
0,288	38059,000	38943,000	84,221	193180,000	42799,000
0,398	48168,000	43992,000	100,000	197730,000	44663,000
0,457	52661,000	45583,000	133,480	203410,000	47884,000
0,631	64601,000	48283,000	211,550	213640,000	55922,000
0,724	70019,000	48759,000	335,290	226140,000	67991,000
0,842	74589,000	49439,000	531,400	242050,000	85243,000
1,000	82024,000	48752,000	842,210	261360,000	109000,000
1,148	86834,000	48305,000	1334,800	286360,000	140910,000
1,335	91282,000	48402,000	2115,500	317050,000	182950,000



**Tabela 1.12:** Distribuição de massa molar da amostra *PS2LB* (*van Ruymbeke et al. , 2002 ; van Ruymbeke, Keunings e Bailly , 2002*)

M	P (M)	M	P (M)	M	P (M)	M	P (M)	M	P (M)
31623	0,0000	79433	0,0000	199530	0,0441	501190	0,0041	1258900	0,0000
32359	0,0000	81283	0,0000	204170	0,0408	512860	0,0049	1288200	0,0000
33113	0,0000	83176	0,0000	208930	0,0365	524810	0,0058	1318300	0,0000
33884	0,0000	85114	0,0000	213800	0,0317	537030	0,0068	1349000	0,0000
34674	0,0000	87096	0,0001	218780	0,0267	549540	0,0080	1380400	0,0000
35481	0,0000	89125	0,0001	223870	0,0217	562340	0,0093	1412500	0,0000
36308	0,0000	91201	0,0001	229090	0,0171	575440	0,0107	1445400	0,0000
37154	0,0000	93325	0,0001	234420	0,0131	588840	0,0122	1479100	0,0000
38019	0,0000	95499	0,0002	239880	0,0096	602560	0,0136	1513600	0,0000
38905	0,0000	97724	0,0002	245470	0,0068	616600	0,0150	1548800	0,0000
39811	0,0000	100000	0,0002	251190	0,0046	630960	0,0162	1584900	0,0000
40738	0,0000	102330	0,0002	257040	0,0030	645650	0,0173	1621800	0,0000
41687	0,0000	104710	0,0003	263030	0,0019	660690	0,0180	1659600	0,0000
42658	0,0000	107150	0,0003	269150	0,0011	676080	0,0185	1698200	0,0000
43652	0,0000	109650	0,0004	275420	0,0007	691830	0,0185	1737800	0,0000
44668	0,0000	112200	0,0004	281840	0,0004	707950	0,0182	1778300	0,0000
45709	0,0000	114820	0,0005	288400	0,0003	724440	0,0176	1819700	0,0000
46774	0,0000	117490	0,0006	295120	0,0002	741310	0,0167	1862100	0,0000
47863	0,0000	120230	0,0007	302000	0,0002	758580	0,0155	1905500	0,0000
48978	0,0000	123030	0,0009	309030	0,0002	776250	0,0141	1949800	0,0000
50119	0,0000	125890	0,0011	316230	0,0002	794330	0,0126	1995300	0,0000
51286	0,0000	128820	0,0014	323590	0,0003	812830	0,0110		
52481	0,0000	131830	0,0017	331130	0,0003	831760	0,0094		
53703	0,0000	134900	0,0022	338840	0,0004	851140	0,0078		
54954	0,0000	138040	0,0029	346740	0,0004	870960	0,0064		
56234	0,0000	141250	0,0038	354810	0,0005	891250	0,0050		
57544	0,0000	144540	0,0051	363080	0,0005	912010	0,0039		
58884	0,0000	147910	0,0067	371540	0,0006	933250	0,0029		
60256	0,0000	151360	0,0089	380190	0,0007	954990	0,0020		
61660	0,0000	154880	0,0116	389050	0,0008	977240	0,0014		
63096	0,0000	158490	0,0150	398110	0,0009	1000000	0,0009		
64565	0,0000	162180	0,0190	407380	0,0010	1023300	0,0006		
66069	0,0000	165960	0,0237	416870	0,0012	1047100	0,0003		
67608	0,0000	169820	0,0287	426580	0,0014	1071500	0,0002		
69183	0,0000	173780	0,0339	436520	0,0016	1096500	0,0001		
70795	0,0000	177830	0,0386	446680	0,0018	1122000	0,0000		
72444	0,0000	181970	0,0426	457090	0,0021	1148200	0,0000		
74131	0,0000	186210	0,0453	467740	0,0025	1174900	0,0000		
75858	0,0000	190550	0,0465	478630	0,0029	1202300	0,0000		
77625	0,0000	194980	0,0460	489780	0,0035	1230300	0,0000		

