

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

VITOR ARAUJO BENICIO DOS SANTOS

**ANÁLISE DE RESULTADOS DA LITERATURA APLICANDO PLANEJAMENTO
DE EXPERIMENTOS (DOE): PMMA/NEGRO DE FUMO**

São Paulo
2023

VITOR ARAUJO BENICIO DOS SANTOS

**ANÁLISE DE RESULTADOS DA LITERATURA APLICANDO
PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS (DOE): PMMA/NEGRO DE FUMO**

Trabalho de Formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais da Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de bacharel em
Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elizabeth Grillo Fernandes

São Paulo
2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meioconvencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Versão Revisada



Catalogação-na-publicação

Araujo Benicio dos Santos, Vitor

Análise de resultados da literatura aplicando planejamento de experimentos (DoE): PMMA/Negro de Fumo / V. Araujo Benicio dos Santos -- São Paulo, 2023.

38 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.polí(metacrilato de metila) 2.negro de fumo 3.planejamento de experimento 4.temperatura de decomposição 5.termogravimetria I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus pais, Marcos e Haize que sempre me apoiaram ao longo de todo meu processo de formação e foram eles que me forneceram as ferramentas para conseguir chegar aonde estou. Foi através do suporte e auxílio deles que consegui passar pelos desafios propostos ao longo do curso.

Gostaria de agradecer de forma especial a alguns amigos que formei ao longo do curso, em especial o Pedro Kassardjian, Victor Shigueo, Emanuel Vicenzo e Wendel Oliveira. Amigos que me auxiliaram ao longo desses anos e proporcionaram apoio.

Por fim, gostaria de agradecer a todos os professores que estive ao longo desses anos. Professores do biênio, de outras faculdades e do PMT. Em especial à Prof.^a Dr.^a Elizabeth Grillo Fernandes, que me orientou ao longo do trabalho e forneceu todo suporte necessário para realizar o projeto.

RESUMO

O uso do Poli(metacrilato de metila) (PMMA) ao longo dos anos mostrou a sua grande versatilidade o que o tornou um *commodity*, como também, o seu compósito com negro de fumo (NF). A demanda por novas tecnologias e materiais proporcionam várias possibilidades de composições para obtenção de melhores propriedades.

De um modo geral, encontra-se na literatura formulações do PMMA com negro de fumo onde são avaliadas diversas propriedades como as elétricas e de estabilização. Entretanto, os autores as apresentam, de um modo geral, como uma exploração das possibilidades de composições sem um planejamento de experimento (DoE - *Design of Experiment*) que permita identificar qual seria a composição melhor para uma determinada propriedade e se há alguma interdependência entre as proporções dos componentes da mistura. Desta forma, nesse trabalho, será analisada a temperatura de decomposição do compósito PMMA/negro de fumo de trabalhos da literatura cujos dados permitam ser colocados em um DoE, permitindo avaliar no espaço experimental (proporções dos componentes), quais concentrações trazem mais benefícios para o compósito em termos da propriedade selecionada como resposta.

Conforme os dados do artigo selecionado, a variável de resposta foi a temperatura de decomposição definida como $T_{0,5}$ (temperatura em que a perda de massa inicial é de 0,5% em massa) e as variáveis independentes foram as proporções com restrições para um limite superior de 10% de NF. Desta forma, foi possível a utilização de três formulações do artigo. Da análise dos resultados usando o DoE o melhor ajuste foi para o modelo linear em que ambos os componentes apresentam efeitos significantes, no intervalo de confiança de 95%, na propriedade temperatura de decomposição ($T_{0,5}$).

Palavras chave: poli(metacrilato de metila); negro de fumo; planejamento de experimento; temperatura de decomposição; termogravimetria.

ABSTRACT

The use of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) over the years has shown its great versatility which has made it a commodity, as well as its carbon black composite. The demand for new technologies and materials provides several possibilities for compositions to obtain better properties.

In general, PMMA formulations with carbon black are found in the literature where various properties are evaluated, such as electrical and stabilization properties. However, the authors present them, in general, as an exploration of the possibilities of compositions without a design of experiment (DoE) that allows identifying which would be the best composition for a given property and if there is any interdependence between them. proportions of the components of the mixture. Thus, in this work, the decomposition temperature of the PMMA/carbon black composite from works in the literature whose data can be placed in a DoE will be analysed, allowing to evaluate in the experimental space (proportions of the components), which concentrations bring more benefits to the composite.

According to the data of the selected article, the response variable was the decomposition temperature defined as $T_{0.5}$ (temperature at which the initial mass loss is 0.5% in mass) and the independent variables were the proportions with restrictions for an upper limit of 10% of NF. In this way, it was possible to use three formulations of the article. From the analysis of the results using the DoE, the best fit was for the linear model in which both components have significant effects, at the 95% confidence interval, on the decomposition temperature property ($T_{0.5}$).

Keywords: poly(methyl methacrylate); carbon black; design of experiment; decomposition temperature; thermogravimetry

Lista de Figuras

Figura 1: Representação Negro de Fumo.	15
Figura 2: Iniciando o planejamento no Statistica.	19
Figura 3: Seleção de mistura e componentes no Statistica.	20
Figura 4: Seleção de pontos pelo Statistica.	21
Figura 5: Seleção de modelo linear.	22
Figura 6: Obtenção dos coeficientes para os Pseudocomponentes.	22
Figura 7: Coeficientes para a formulação original dos componentes.	23
Figura 8: Seleção modelo quadrático.	25
Figura 9: Análise da Variância no caso Linear.	28
Figura 10: Diagrama de Pareto para o Modelo Linear para $T_{0,5\%}$	28
Figura 11: Análise da Variância no caso Quadrático.	30
Figura 12: Diagrama de Pareto no caso Quadrático.	30

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Representação da unidade de repetição e do polímero PMMA 12

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais propriedades do PMMA.	14
Tabela 2: Resultados obtidos na Literatura.	21
Tabela 3: Temperaturas de decomposição para T0,5.....	24
Tabela 4: Resultados de T0,5 no modelo quadrático.	26
Tabela 5: Valores de Beta para o Modelo Linear.	27
Tabela 6: Valores para os coeficientes do modelo quadrático	29
Tabela 7: Valores da Temperatura de Decomposição para modelo quadrático....	29
Tabela 8: Comparação da T obtida pelo modelo linear com T da literatura (T _{0,5%} /T _{1%} /T _{5%})	31
Tabela 9: Comparação da T obtida pelo modelo linear com T da literatura (T _{10%} /T _{20%})	32

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Relação de artigos sobre PMMA/NF ao longo dos anos. 17

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA: análise de variância

DoE: *Design of Experiment*

EMI: interferência eletromagnética

INF: Índice Negro de Fumo

NF: Negro de Fumo

PMMA: Poli metacrilato de Metila

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	1
RESUMO.....	2
ABSTRACT	3
Lista de Figuras.....	4
LISTA DE ESQUEMAS	5
LISTA DE TABELAS	6
LISTA DE GRÁFICOS.....	7
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	8
SUMÁRIO.....	9
2. INTRODUÇÃO.....	10
3. OBJETIVO	11
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
4.1 POLI METACRILATO DE METILA (PMMA)	12
3.1.1 Panorama	12
3.1.2 Propriedades	12
4.2 Negro de Fumo	15
3.2.1 Panorama	15
4.3 Compósitos a base de PMMA e Negro de Fumo.....	16
5. Materiais e Métodos.....	18
6. Planejamento	19
7. Conclusão.....	32
8. Referências Bibliográficas	34

1. INTRODUÇÃO

Os compósitos desempenham uma função fundamental na indústria de materiais tecnológicos, oferecendo propriedades superiores em relação aos materiais convencionais. Uma combinação particularmente interessante é aquele formado pelo poli(metacrilato de metila) (PMMA) e negro de fumo (NF). Essa matriz polimérica, termoplástica, é amplamente utilizada devido à sua transparência, baixa densidade, e excelente processabilidade. Por outro lado, o NF é um dos alótropos de carbono que pela sua boa dispersão na matriz polimérica, confere a ela suas propriedades. Assim, a incorporação de NF na matriz de PMMA oferece a oportunidade de desenvolver compósitos com uma variedade de propriedades tais como: elétricas, mecânicas, e térmicas melhoradas, tornando-os atrativos para aplicações diversas que vão desde eletrônicos e dispositivos optoeletrônicos até materiais estruturais leves e resistentes.

A interação entre o PMMA e o NF é de grande interesse científico e tecnológico, uma vez que pode influenciar significativamente as propriedades do compósito resultante. As características morfológicas, a distribuição e a quantidade de NF incorporado na matriz de PMMA desempenham papéis cruciais na determinação das propriedades físicas e químicas dos compósitos.

Uma aplicação promissora é o desenvolvimento de materiais compósitos condutores para a fabricação de componentes eletrônicos flexíveis, como telas sensíveis ao toque, mostradores flexíveis e eletrônicos vestíveis. A alta condutividade elétrica conferida pelo NF permite a dissipação eficiente de correntes elétricas, tornando esses compósitos ideais para aplicações que exigem alta sensibilidade e resposta rápida, além de flexibilidade mecânica.

Em suma, os compósitos de PMMA e NF apresentam um vasto potencial de aplicações em diversos setores industriais. A compreensão aprofundada das propriedades e do comportamento desses compósitos é fundamental para explorar seu potencial máximo e contribuir para o avanço da tecnologia de materiais, impulsionando o desenvolvimento de soluções inovadoras e sustentáveis para as demandas da sociedade moderna.

2. OBJETIVO

Esse trabalho tem como objetivo avaliar o resultado da estabilidade térmica do compósito de PMMA e NF apresentado na literatura sob uma ótica diferente daquela apresentada pelos autores. Assim, a partir do levantamento dos artigos que estudaram os compósitos PMMA/NF seleciona-se aquele(s) que permitam reelaborar a estratégia utilizada pelos autores, utilizando o planejamento de experimento (DoE) cujas proporções entre cada componente do compósito se ajuste a ele. Os dados no arranjo do planejamento selecionado, o qual foi o de mistura com restrições, avalia-se a resposta obtendo um modelo e se ele se ajusta as outras respostas que não entraram no planejamento.

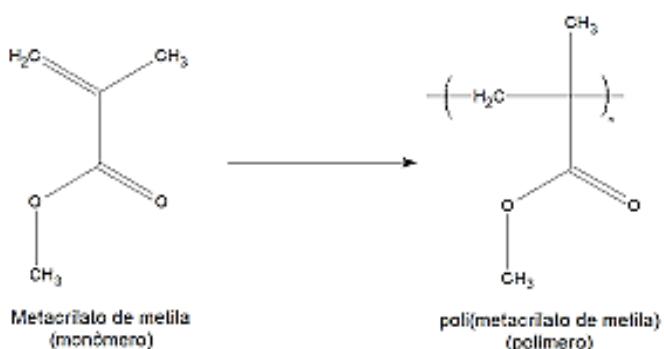
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLI METACRILATO DE METILA (PMMA)

3.1.1 Panorama

O PMMA, também conhecido como acrílico ou vidro acrílico, é um polímero termoplástico amplamente utilizado em diversas aplicações devido às suas características únicas. No Esquema 1 estão representadas as estruturas do monômero e do PMMA.

Esquema 1 - Representação da unidade de repetição e do polímero PMMA



Fonte: o autor

3.1.2 Propriedades

- **Transparência e Transmitância Óptica:**

Uma das principais características do PMMA é a sua excepcional transparência, com uma alta transmitância óptica que se assemelha ao vidro. O PMMA permite que a luz passe através dele sem distorção significativa, o que o torna ideal para aplicações que exigem uma visão clara e nítida, como janelas, mostradores e lentes. O seu índice de refração é de 1,490.

- **Densidade:**

O PMMA possui uma densidade relativamente baixa (1,20g/cm³ à temperatura ambiente) em comparação com outros materiais, com cerca de metade do peso do vidro. Essa baixa densidade torna o PMMA uma opção atrativa para

reduzir o peso em aplicações onde o peso é um fator crítico, como em aeronaves e automóveis.

- ***Resistência Mecânica:***

Embora o PMMA possua uma boa resistência ao impacto. Além disso, pode resistir a certos níveis de força e choque, tornando-o adequado para aplicações onde a resistência mecânica é necessária. Além disso, ele tem um alto módulo de Young e um baixo alongamento na ruptura. Portanto, não se estilhaça com a ruptura e passa a ser um dos termoplásticos mais duros com alta resistência a arranhões.

- ***Processabilidade:***

O PMMA é conhecido por sua excelente processabilidade. Ele pode ser facilmente moldado e usinado em diferentes formas e tamanhos, tornando-o um material versátil para a fabricação de uma ampla gama de produtos. Além disso, o PMMA pode ser facilmente colorido ou tingido, permitindo a criação de peças com uma variedade de cores e acabamentos.

- ***Estabilidade Térmica:***

O PMMA tem uma resistência ao calor moderada, com uma temperatura de amolecimento em torno de 100-115 °C. Embora não seja altamente resistente a altas temperaturas, o PMMA possui estabilidade térmica adequada para muitas aplicações; é conhecido por suportar temperaturas tão altas quanto 100°C e tão baixas quanto -70°C.

- ***Resistência Química:***

O PMMA apresenta uma boa resistência a uma ampla gama de produtos químicos, como ácidos e bases diluídas. No entanto, é importante notar que o PMMA pode ser afetado por alguns solventes orgânicos, como acetona e alguns tipos de óleos.

- **Outras características**

O PMMA tem a temperatura de transição vítreia de 100°C a 130°C, absorção de umidade em um equilíbrio de 0,3 a 0,33% e uma contração no molde de 0,003 a 0,0065 cm/cm. Ele está entre os polímeros que apresentam alta resistência à exposição solar, apresentando uma pequena variação sob o efeito da radiação UV.

Um resumo das propriedades físicas está elencado na Tabela 1. Dos valores apresentados entende-se porque o PMMA tem aplicações muito amplas nas áreas de ciência e tecnologia, como síntese, compósitos, medicina, óptica, nanotecnologia e separações analíticas.

Tabela 1: Principais propriedades do PMMA.

Propriedade	PMMA	Propriedade	PMMA
Cor	incolor	Compressibilidade isotérmica a 20°C (x 10 ⁻⁵ /bar)	2,7
Densidade (g/cm ³)	1,18	Compressibilidade isotérmica a 40°C (x 10 ⁻⁵ /bar)	2,9
Ponto de fusão (°C)	220-240	Encolhimento do molde (%)	0,3-0,6
Dureza de superfície (Rockwell)	M92, M90-M100	Absorção de água (%)	0,3
Temperatura de transição vítreia (°C)	110 a 120	Índice de oxigênio (%)	19; 17,19
Expansão térmica linear (x10 ⁻⁵ mm/mm·k)	6,3	Condutividade térmica a 20°C (k(W/mK))	0,12; 0,17
Coeficiente de expansão térmica 20 °C (x 10 ⁻⁴ /K)	1,8	Resistência a tração (MPa)	72
Coeficiente de expansão térmica 40 °C (x 10 ⁻⁴ /K)	2,2	Módulo de tração (GPa)	3,10
		Alongamento na rutura (%)	5

Fonte: adaptado de

3.2 NEGRO DE FUMO

3.2.1 Panorama

O negro de fumo (NF) é um material carbonoso amorfo amplamente utilizado na indústria. Esse material consiste em partículas finamente divididas de carbono, que apresentam características físicas e químicas únicas. O NF é amplamente empregado em diversos setores dos materiais poliméricos, incluindo a indústria de pneus, plásticos, tintas, revestimentos, borrachas, tintas de impressão, entre outros. A aparência do NF é mostrada na Figura 1.

Figura 1: Representação Negro de Fumo.



Fonte:

- *Definição e produção*

O NF é uma forma amorfa de carbono, produzido a partir da queima controlada de hidrocarbonetos, como gás natural ou óleos pesados. Durante o processo de produção, ocorre a decomposição térmica dos hidrocarbonetos, resultando na formação de partículas de carbono, que são coletadas e processadas para obter o produto final. Existem diferentes métodos de produção, como o processo de fuligem térmica, que envolve a combustão incompleta de hidrocarbonetos, e o processo de forno de grafite, que utiliza uma chama de alta temperatura para decompor os hidrocarbonetos.

- ***Estrutura e morfologia***

O NF possui uma estrutura altamente desordenada, composta por partículas finamente divididas. Essas partículas apresentam uma morfologia complexa, variando em tamanho e forma. A estrutura desordenada e a grande área de superfície do NF conferem a ele propriedades especiais.

- ***Propriedades físicas***

As propriedades físicas do NF são influenciadas pela sua estrutura e morfologia. Ele é caracterizado por apresentar uma cor preta intensa devido à sua alta absorção de luz. Além disso, possui uma densidade aparente baixa, o que lhe confere uma alta porosidade e uma grande área de superfície específica.

- ***Propriedades químicas***

Do ponto de vista químico, o NF é predominantemente composto por carbono, mas também pode conter pequenas quantidades de hidrogênio, oxigênio e outros elementos. Sua superfície é altamente reativa devido à presença de grupos funcionais, como hidroxilas e carboxilas. Esses grupos podem reagir com diferentes substâncias químicas, permitindo modificações da sua superfície para atender a requisitos específicos de aplicações.

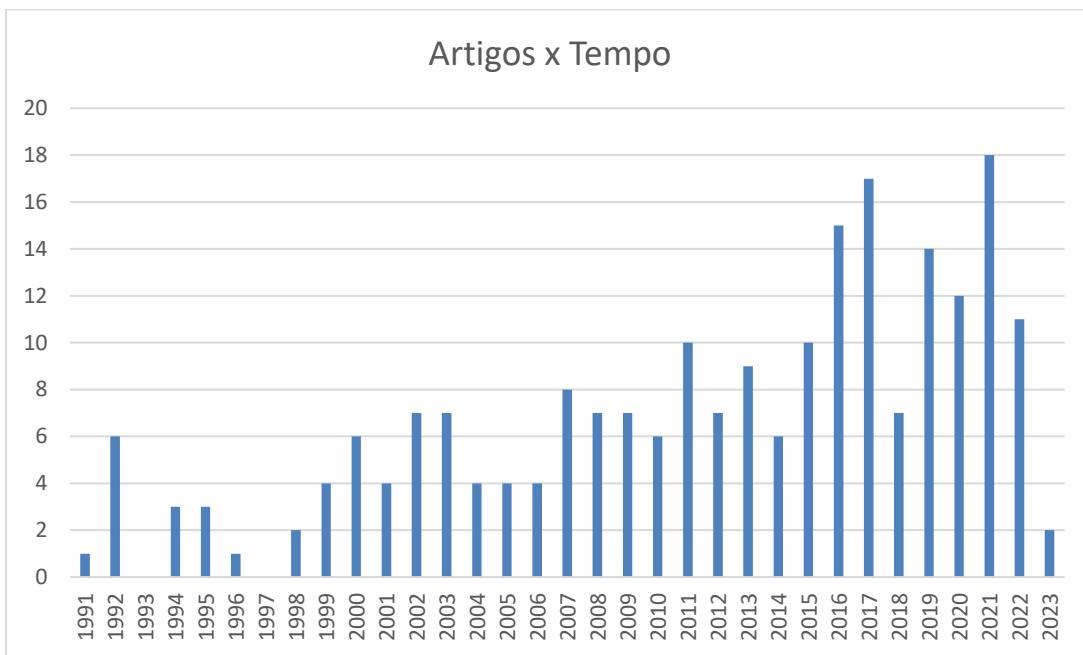
3.3 COMPÓSITOS A BASE DE PMMA E NEGRO DE FUMO

A busca por materiais poliméricos com propriedades avançadas tem impulsionado a investigação de misturas, que consistem em combinações de diferentes polímeros.

Com o aumento da demanda por novos materiais e novas tecnologias surgindo, as pesquisas relativas aos materiais poliméricos cresceram. Verificou-se nos últimos anos que o compósito de PMMA e NF apresentou um aumento no número de pesquisas e publicações. Utilizando a plataforma *Web of Science*, pode-

se verificar o aumento gradual no número de publicações ao longo dos anos como está demonstrado no Gráfico 1 relacionando o número de publicações por ano.

Gráfico 1: Relação de artigos sobre PMMA/NF ao longo dos anos.



Fonte: Web of Science - Clarivate

No Gráfico 1 verifica-se que nos últimos anos as publicações cresceram muito, o que reflete essa maior demanda por materiais novos com propriedades novas.

Por fim, a combinação do PMMA com o NF permite obter um compósito com propriedades aprimoradas em relação ao PMMA pristino como, por exemplo, a melhoria da sua condutividade elétrica. Além disso, o NF confere maior resistência mecânica, melhorando a tenacidade e a resistência ao impacto ao PMMA.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O método utilizado usa informações do artigo “*Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of nano-structured carbon assisted poly(methyl methacrylate) nanocomposites*” (Mondal *et al.*, 2020). Com os dados de formulação e resultados em termos de temperatura de decomposição tabelados são reanalisadas novas análises deles com a ótica do planejamento de experimento (*Design of Experiment* – DoE) usando o programa Statistica.

Os pesquisadores do artigo usam o NF da marca Ketjenblack® (K-CB) com o propósito de produzir um material de blindagem de interferências eletromagnéticas (EMI) baseado no polímero PMMA com economia de tempo e custo eficaz.

Em comparação a outras cargas condutoras de custo elevado a K-CB é atraente devido à sua excelente condutividade elétrica, alta área superficial (1400 m²/g), fácil dispersão, ou distribuição, na matriz polimérica, o que melhora o desempenho de blindagem mecânica, elétrica, térmica e EMI da matriz polimérica.

A escolha do PMMA foi devida, principalmente a sua boa resistência a intempéries.

Cinco séries de nanocompósitos foram formuladas pelos autores com concentração de K-CB de 1, 3, 5, 7 e 10% em peso em relação ao teor de PMMA.

Os nanocompósitos de PMMA com várias espessuras foram preparados para medições de blindagem EMI.

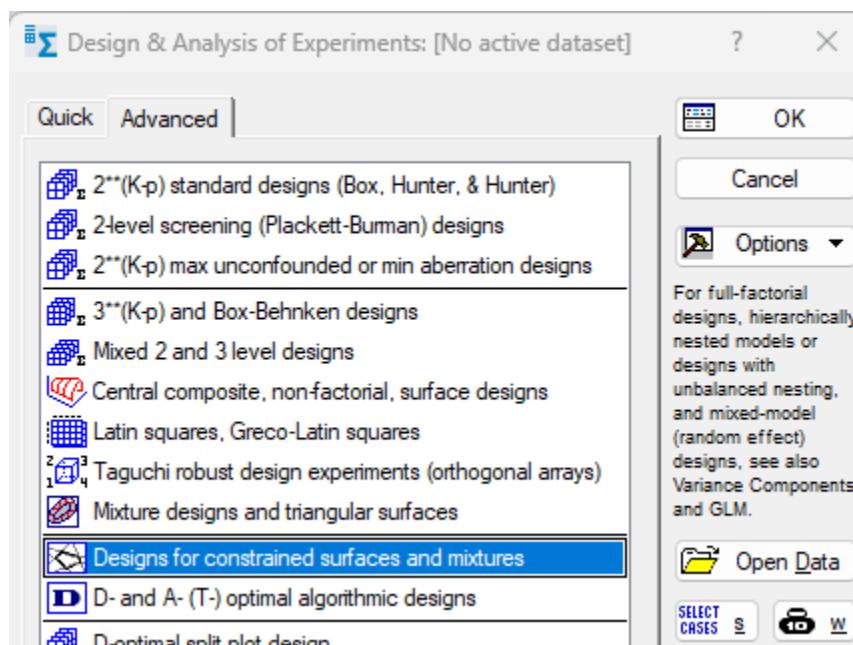
Pensando no uso do nanocompósito em ambiente hostil, a facilidade de manutenção do produto, e sua durabilidade em uma determinada temperatura, os autores estudaram o do teor da carga K-CB na durabilidade térmica de nanocompósitos de PMMA.

Ao longo do artigo foi analisado a temperatura de decomposição nas várias composições. Os dados obtidos pelo programa Statistica serão confrontados com a literatura posteriormente usando o modelo com o melhor ajuste obtido.

5. PLANEJAMENTO

Para o processamento dos dados utilizando os Statistica foi selecionada a composição com o máximo de 10% de NF como restrição para o planejamento de mistura com dois componentes (PMMA e NF). Na Figura 2 mostra o início do planejamento selecionando a opção “*Desings for constrained surfaces and mixtures*”.

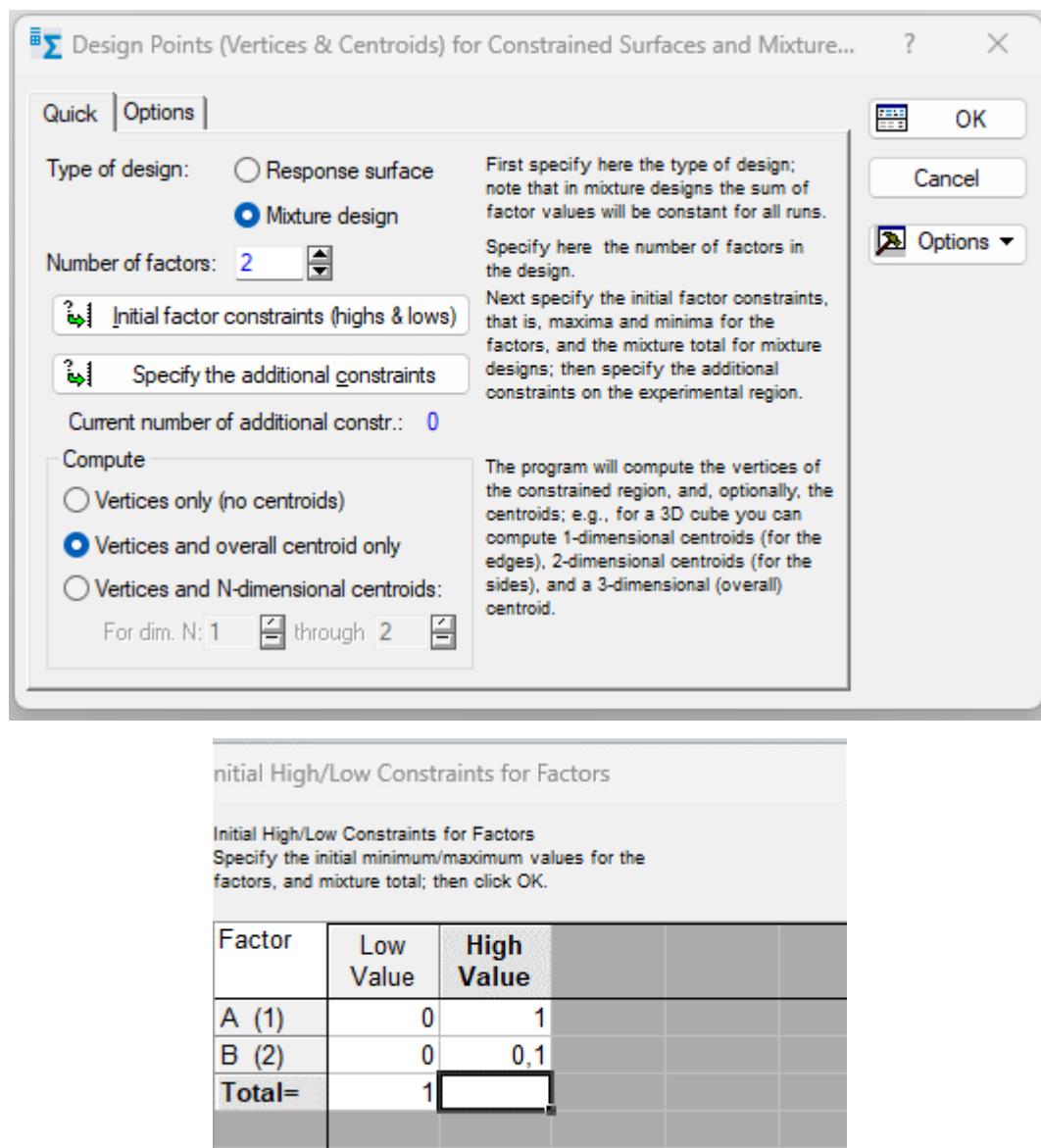
Figura 2: Iniciando o planejamento no Statistica.



Fonte: o autor

Em seguida é selecionado um planejamento de mistura e são definidos dois componentes, e seus limites considerando a restrição de 10% (0,1) para o NF como indicado na Figura 3; o Fator A(1) corresponde ao PMMA e o Fator B(2) corresponde ao NF.

Figura 3: Seleção de mistura e componentes no Statistica.

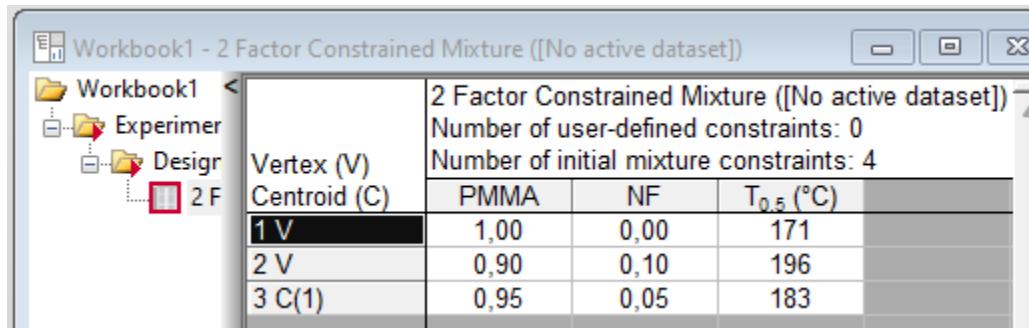


Fonte: o autor

Em seguida é gerada a tabela (Figura 4) das composições possíveis conforme o planejamento gerado pela inserção de dados mostrado na Figura 3. As composições geradas são confrontadas com a tabela do artigo (Tabela 2) de forma a extrair os resultados para a análise no Statistica que no caso foi a temperatura da perda de 5% em massa da análise de termogravimetria ($T_{0,5\%}$). Apenas 3

composições geradas pelo Statistica tiveram correspondência com os dados do artigo. Ou seja, pure PMMA; PMKB-5, e PMKB-10.

Figura 4: Seleção de pontos pelo Statistica.



Fonte: o autor

Tabela 2: Resultados obtidos na Literatura.

Sample designation	$T_{0.5\%}$ loss (°C)	$T_{1\%}$ loss (°C)	$T_{5\%}$ loss (°C)	$T_{10\%}$ loss (°C)	$T_{20\%}$ loss (°C)	$T_{30\%}$ loss (°C)	$T_{50\%}$ loss (°C)	T_{max} (°C)	Residue (%)
Pure PMMA	171	184	306	348	367	375	389	398	0.93
PMKB-1	176	192	314	354	376	386	398	405	1.5
PMKB-3	178	198	323	361	379	388	403	409	2.4
PMKB-5	183	206	334	367	381	395	410	413	3.5
PMKB-7	189	214	338	372	391	403	419	422	5.4
PMKB-10	196	222	342	376	395	406	423	425	7.5

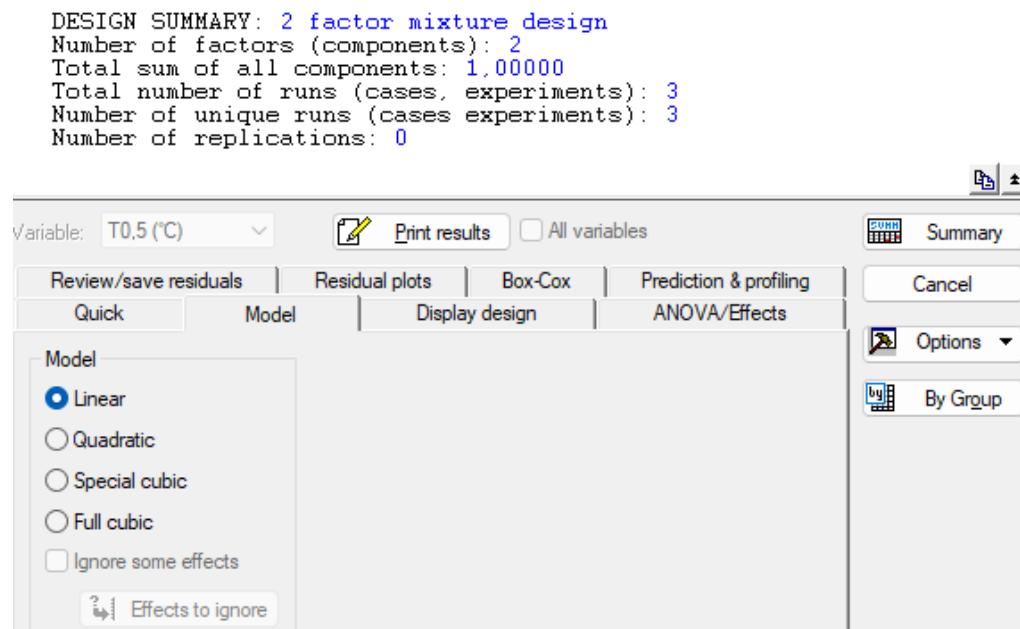
Fonte: Mondal et al., 2020

Inicialmente foi considerando o Modelo linear para $T_{0,5\%}$ como indicado na Figura 5, o qual está representado pela Equação 1:

$$T_{0,5\%} = \beta_1 \text{PMMA} + \beta_2 \text{NF} \quad \therefore \beta_i \text{ é o coeficiente} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde, T a temperatura de decomposição, PMMA a proporção do PMMA e NF a proporção do NF.

Figura 5: Seleção de modelo linear.



Fonte: o autor

Os coeficientes do modelo linear são apresentados inicialmente para os pseudocomponentes¹, os quais são apresentados ver na Figura 6.

Figura 6: Obtenção dos coeficientes para os Pseudocomponentes.

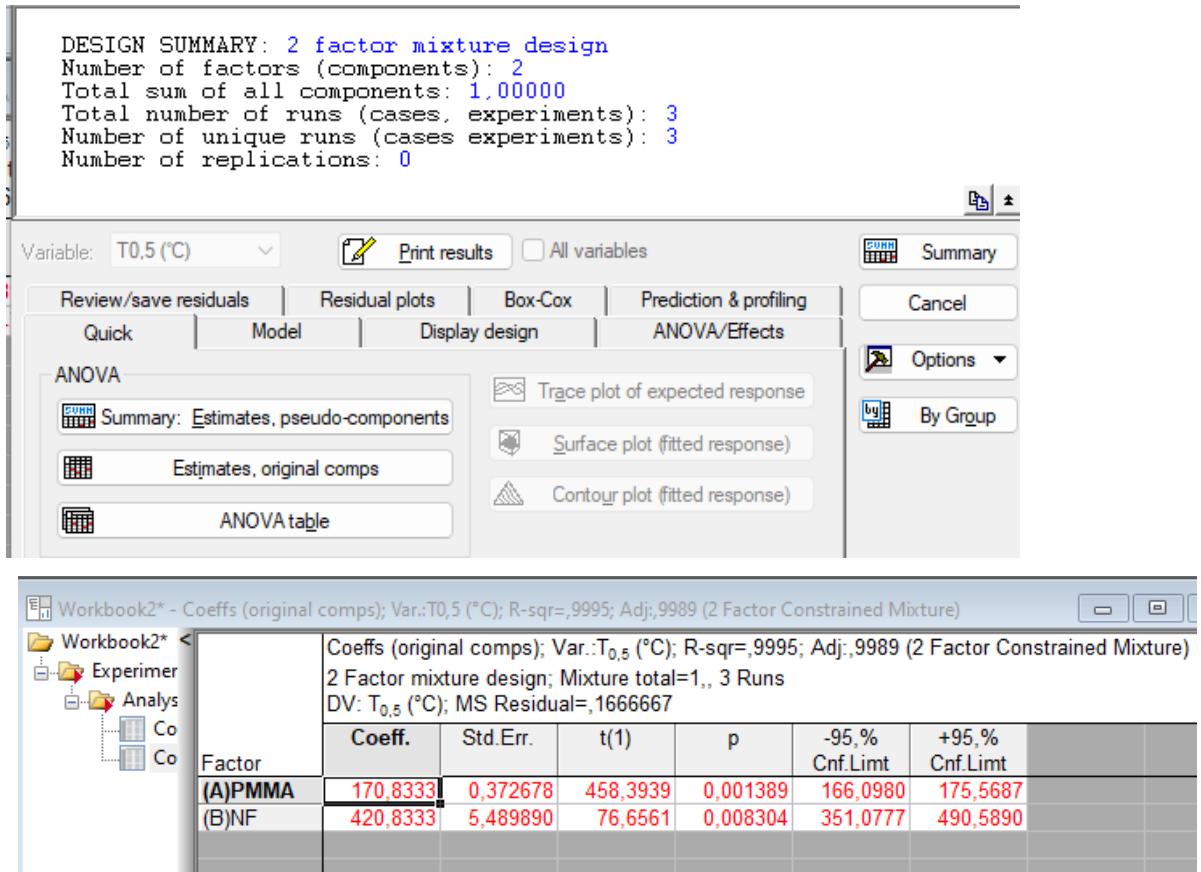
Factor	Coeff.	Std.Err.	t(1)	p	-95, % Cnf.Limit	+95, % Cnf.Limit
(A)PMMA	170,8333	0,372678	458,3939	0,001389	166,0980	175,5687
(B)NF	195,8333	0,372678	525,4760	0,001212	191,0980	200,5687

Fonte: o autor

¹ Pseudocomponentes são variáveis codificadas usadas para simplificar a construção do projeto e o ajuste do modelo e reduzir a correlação entre os limites do componente em projetos com restrições.

Quando os coeficientes, erro padrão e o valor de p das variáveis (componentes da mistura) aparecem em vermelho nos resultados de análise do Statistica, tem-se a indicação que são eles são significantes para o nível de confiança selecionado. Após essa etapa foi estimado os valores dos componentes originais como mostrado na Figura 7.

Figura 7: Coeficientes para a formulação original dos componentes.



Fonte: o autor

Dessa forma, os valores de β_1 e β_2 para $T_{0,5}$ são $\beta_1 = 170,8$ e $\beta_2 = 420,8$ que estão apresentados na Equação 2:

$$T_{0,5} = 170,8 \cdot PMMA + 420,8 \cdot NF \quad Eq. 2$$

Aplicando a Equação 2 para as composições apresentadas na Tabela 2 tem-se os resultados mostrados na Tabela 3, os quais são comparados com os valores encontrados pelos autores. Como pode ser observado, os valores encontrados pelos autores têm uma boa correlação com aqueles encontrados através do modelo linear encontrado no presente trabalho. Assim, é provável que se possa realizar uma previsão de $T_{0,5\%}$ para outras composições além da composição com a restrição para o limite superior de 10% de NF.

Tabela 3: Temperaturas de decomposição para $T_{0,5\%}$

Amostra	$T_{0,5\%}$	$T_{0,5\%}$ lit
PMMA	170,8	171
PMKB-1	173,3	176
PMKB-3	178,3	178
PMKB-5	183,3	183
PMKB-7	188,3	189
PMKB-10	195,8	196

Fonte: o autor

Seguindo o mesmo procedimento usado para o modelo linear, foi avaliado o modelo quadrático (Eq. 3), o qual apresenta três coeficientes a ser determinado cujos passos são apresentados na Figura 8.

$$T_i = \beta_1 * PMMA + \beta_2 * NF + \beta_{1,2} * PMMA * NF \quad \text{Eq. 3}$$

Onde $\beta_{1,2}$ é o coeficiente da interação entre os dois componentes.

Figura 8: Seleção modelo quadrático.

DESIGN SUMMARY: 2 factor mixture design
 Number of factors (components): 2
 Total sum of all components: 1,00000
 Total number of runs (cases, experiments): 3
 Number of unique runs (cases experiments): 3
 Number of replications: 0

Variable: T0,5 (°C) Print results All variables

Review/save residuals | Residual plots | Box-Cox | Prediction & profiling | Summary | Cancel | Options | By Group

Quick Model | Display design | ANOVA/Effects

Model
 Linear
 Quadratic
 Special cubic
 Full cubic
 Ignore some effects
 Effects to ignore

Workbook2* - Coeffs (recode comps); Var.:T0,5 (°C); R-sqr=1, (2 Factor Constrained Mixture)

Workbook2* < Experim Experim
 Experim Analys Co Co
 Experim Analys AN Ov Pa Co

Factor	Coeff.
(A)PMMA	171,0000
(B)NF	196,0000
AB	-2,0000

Fonte: o autor

Com os dados apresentados na Figura 8, o modelo quadrático resultante é o da Equação 4:

$$T_{0,5} = 171 \cdot PMMA + 196 \cdot NF - 2 \cdot PMMA \cdot NF \quad \text{Eq. 4}$$

Nos resultados apresentados para o modelo quadrático, apenas os coeficientes aparecem, não apresentando o erro padrão e tão pouco o valor p . Isso se deve ao fato de o modelo quadrático requerer 3 parâmetros e tendo no planejamento apenas 3 pontos, também não gerando graus de liberdade para o cálculo deles. Além disso, o coeficiente para a interação PMMA*NF sugere que quando são misturados tende a diminuir o valor da $T_{0,5}$; ou seja, não traria benefícios

Da mesma maneira que o modelo linear, foi calculado os valores de $T_{0,5}$ para as composições estudadas obtidos pelo modelo quadrático (tabela 4).

Tabela 4: Resultados de $T_{0,5}$ no modelo quadrático.

Amostra	$T_{0,5\%}$	$T_{0,5\%}$ lit
PMMA	171,0	171
PMKB-1	171,2	176
PMKB-3	171,7	178
PMKB-5	172,2	183
PMKB-7	172,6	189
PMKB-10	173,3	196

Fonte: o autor

Como pode ser observado na Tabela 4 o modelo quadrático não ajusta os resultados experimentais da literatura.

Os procedimentos apresentados anteriormente foram repetidos para as demais temperaturas: T_1 , T_5 , T_{10} , T_{20} e resíduo, sempre utilizando o modelo linear e o modelo quadrático em cada caso.

Na Tabela 5 são apresentados os valores dos coeficientes para o modelo linear para as temperaturas de decomposição e resíduo das amostras analisadas por termogravimetria no artigo. Os valores das temperaturas e resíduo estimados com esse modelo para todas as composições do estudo são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 5: Valores de Beta para o Modelo Linear.

Modelo Linear		
Variável da Resposta	β_1	β_2
T0,5%	170,8	420,8
T1%	193	413
T5%	313,3	593,3
T10%	354,1	544,1
T20%	374	514
Resíduo	2,7	28,4

Fonte: o autor

Como pode ser observado os coeficientes relacionados ao NF (β_2) são maiores do que aqueles ao PMMA (β_1). Ambos são positivos para todas as variáveis de resposta, porém o que apresenta maior efeito é o NF.

Tabela 6: Valores da Temperatura de Decomposição para modelo Linear.

Amostra	T0,5%	T1%	T5%	T10%	T20%	Resíduo
PMMA	170,8	193,0	313,3	354,1	374,0	2,7
PMKB-1	173,3	195,2	316,1	356,0	375,4	3,0
PMKB-3	178,3	199,6	321,7	359,8	378,2	3,5
PMKB-5	183,3	204,0	327,3	363,6	381,0	4,0
PMKB-7	188,3	208,4	332,9	367,4	383,8	4,5
PMKB-10	195,8	215,0	341,3	373,1	388,0	5,3

Fonte: o autor

Além da obtenção do modelo que melhor se ajusta para a previsão da propriedade, foram realizadas a análise de variância (ANOVA) (Figura 9) de ambos os modelos e o diagrama de Pareto (Figura 10). A ANOVA foi aplicada para avaliar se há diferença significativa entre as médias e o gráfico de Pareto para verificar qual

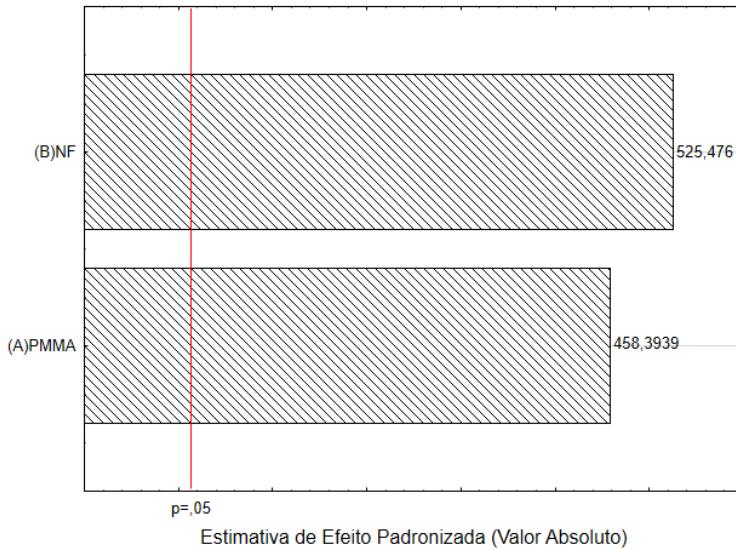
dos fatores (no caso componente da mistura) teve maior influência no resultado; em ambas as análises a 5% de significância.

Figura 9: Análise da Variância no caso Linear.

ANOVA; Var.:T _{0,5} (°C) (2 Factor Constrained Mixture)									
Model	SS	df	MS	SS	df	MS	F	p	R-Sqr
	Effect	Effect	Error	Error	Error	Error			Adjusted
Linear	312,5000	1	312,5000	0,166667	1	0,166667	1875,000	0,014699	0,999467
Total Adjusted	312,6667	2	156,3333						

Fonte: o autor

Figura 10: Diagrama de Pareto para o Modelo Linear para T_{0,5%}.



Fonte: o autor

O diagrama de Pareto apresentado na Figura 10 mostra os coeficientes padronizados, classificados por suas magnitudes absolutas. Todos os termos do

modelo linear são importantes. Porém, o efeito do fator NF é o mais importante na determinação da $T_{0,5\%}$.

Repetindo o mesmo processo que foi utilizado para o modelo linear, foi calculado os coeficientes (Tabela 6) e suas respectivas temperaturas de decomposição para o modelo quadrático também (Tabela 7).

Tabela 6: Valores para os coeficientes do modelo quadrático

Modelo Quadrático			
Variável de Resposta	β_1	β_2	β_{12}
$T_{0,5\%}$	171	196	-2
$T_{1\%}$	184	-9316	10800
$T_{5\%}$	306	-7334	8800
$T_{10\%}$	348	-6122	7400
$T_{20\%}$	367	-7053	8400
Resíduo	0,93	3,5	21,14

Fonte: o autor

Tabela 7: Valores da Temperatura de Decomposição para modelo quadrático.

Amostra	$T_{0,5\%}$	$T_{1\%}$	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	Resíduo
PMMA	171,0	184,0	306,0	348,0	367,0	0,9
PMKB-1	171,2	195,9	316,7	356,6	376,0	1,2
PMKB-3	171,7	213,3	332,9	369,2	388,8	1,6
PMKB-5	172,2	222,0	342,0	376,0	395,0	2,1
PMKB-7	172,6	222,1	344,1	376,8	394,4	2,5
PMKB-10	173,3	206,0	334,0	367,0	381,0	3,1

Fonte: o autor

Na Figura 11 e 12 são apresentadas a ANOVA e o gráfico de Pareto, respectivamente.

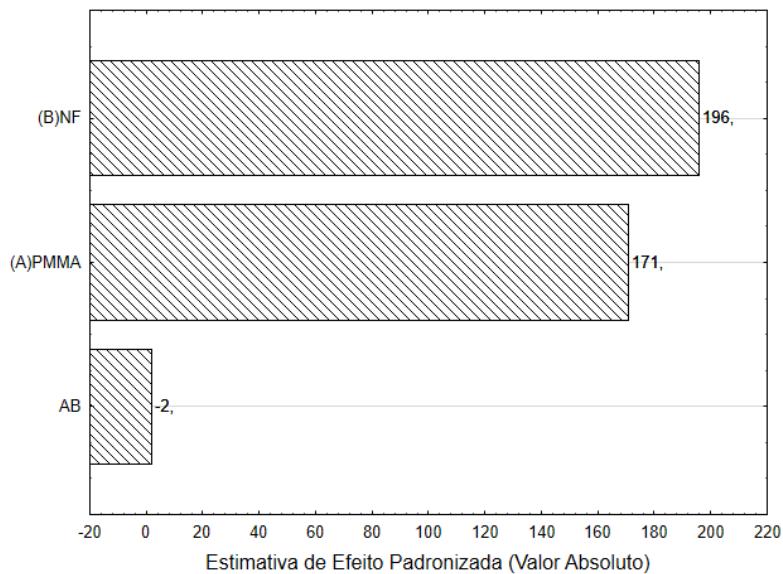
Figura 11: Análise da Variância no caso Quadrático.

Workbook2* - ANOVA; Var.:T0,5 (°C) (2 Factor Constrained Mixture)

Model	ANOVA; Var.:T0,5 (°C) (2 Factor Constrained Mixture)									
	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p	R-Sqr	R-Sqr Adjusted
Linear	312,5000	1	312,5000	0,166667	1	0,166667	1875,000	0,014699	0,999467	0,998934
Quadratic	0,1667	1	0,1667	0,000000	0	0,000000			1,000000	1,000000
Total Adjusted	312,6667	2	156,3333							

Fonte: o autor

Figura 12: Diagrama de Pareto no caso Quadrático.



Fonte: o autor

No gráfico de Pareto (Figura 12) AB é a interação entre os dois componentes PMMA*NF, que sugere ser pouco importante, mas o teor de NF é importante, tem efeito significativo.

Na Tabela 7 foram destacadas as informações que serão utilizadas para comparativo com o artigo. Foi escolhida as composições que não foram utilizadas pelo programa para calcular os pontos. No caso serão utilizadas o PMKB-1, PMKB-3 e PMKB-7.

Analizando os resultados obtidos pode-se criar algumas correlações entre os valores obtidos e os valores da literatura.

Em relação ao modelo quadrático, verificou-se que ele não se mostrou eficiente. Comparando os valores da Tabela 7 com a Tabela 2 pode-se notar que os valores não são próximos. Isso pode ser explicado pelas características do método utilizado. Como o modelo quadrático utiliza três coeficientes β_1 , β_2 , β_{12} são necessários mais que três pontos para encontrar os coeficientes. Como o programa Statistica apenas traçou o seu planejamento com três pontos, o caso quadrático não irá funcionar em comparação com nenhuma das temperaturas de decomposição citadas na literatura pela falta de grau de liberdade. Por outro lado, o modelo linear (Tabelas 8 e 9) parece ajustar bem para a $T_{0,5\%}$. Porém, o modelo também apresenta uma boa estimativa para as demais propriedades comparadas.

Tabela 8: Comparação da T obtida pelo modelo linear com T da literatura ($T_{0,5\%}/T_{1\%}/T_{5\%}$)

Amostra	$T_{0,5\%}$	$T_{0,5\%}$ Literatura	$T_{1\%}$	$T_{1\%}$ Literatura	$T_{5\%}$	$T_{5\%}$ Literatura
PMMA	170,8	171,0	193,0	184,0	313,3	306,0
PMKB-1	173,3	176,0	195,2	192,0	316,1	314,0
PMKB-3	178,3	178,0	199,6	198,0	321,7	323,0
PMKB-5	183,3	183,0	204,0	206,0	327,3	334,0
PMKB-7	188,3	189,0	208,4	214,0	332,9	338,0
PMKB-10	195,8	196,0	215,0	222,0	341,3	342,0

Fonte: o autor

Tabela 9: Comparação da T obtida pelo modelo linear com T da literatura ($T_{10\%}/T_{20\%}$)

Amostra	$T_{10\%}$	$T_{10\%}$ Literatura	$T_{20\%}$	$T_{20\%}$ Literatura	Resíduo
PMMA	354,1	348,0	374,0	367,0	2,7
PMKB-1	356,0	354,0	375,4	376,0	3,0
PMKB-3	359,8	361,0	378,2	379,0	3,5
PMKB-5	363,6	367,0	381,0	381,0	4,0
PMKB-7	367,4	372,0	383,8	391,0	4,5
PMKB-10	373,1	376,0	388,0	395,0	5,3

Fonte: o autor

6. CONCLUSÃO

Ao longo desta pesquisa, foram examinadas as propriedades e características dos materiais a base de PMMA e NF, bem como os efeitos de sua combinação em diversos contextos.

Em relação as técnicas estimativas, as previsões obtidas pelo programa Statistica mostraram um outro ponto de vista para a interpretação dos resultados. Porém, em relação a $T_{0,5\%}$ pode-se afirmar que o modelo se mostrou adequado gerando resultado muito semelhante ao da literatura.

Pelos dados obtidos com o modelo linear para a resposta $T_{0,5\%}$, pode-se dizer que o NF protege o PMMA. Acima dessa temperatura de decomposição ($T_{0,5\%}$) ele apresenta menos efeito. Após $T_{0,5\%}$, o PMMA passa a ser mais significativo no processo da decomposição.

Por fim, os resultados obtidos neste estudo demonstram o potencial do PMMA e do NF como uma combinação promissora para o desenvolvimento de materiais com propriedades aprimoradas. Suas características complementares, como transparência, resistência mecânica, e condutividade elétrica, abrem novas oportunidades em uma variedade de setores industriais, desde a fabricação de componentes eletrônicos até a produção de

revestimentos resistentes. Com pesquisas adicionais e aperfeiçoamento das proporções e processos de produção, é possível explorar ainda mais o potencial dessa combinação para atender às demandas específicas de cada aplicação, contribuindo para avanços tecnológicos e inovações em diferentes campos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CHEN, R. S. et al. Experimental investigation of the effect of polymer matrices on polymer fibre optic oxygen sensors and their time response characteristics using a vacuum testing chamber and a liquid flow apparatus. *Sensors and Actuators B-Chemical*, v. 222, p. 531-535, Jan 2016. ISSN 0925-4005. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000363815800067>.
- 2 PAPKOVSKY, D. B. et al. Phosphorescent polymer films for optical oxygen sensors. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 7, n. 3, p. 199–206, 1 jan. 1992
- 3 ALI, U.; KARIM, K. J. BT. A.; BUANG, N. A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*, v. 55, n. 4, p. 678–705, 24 jun. 2015.
- 4 VANDER DONCKT, E. et al. Fibre-optic oxygen sensor based on luminescence quenching of a Pt(II) complex embedded in polymer matrices. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 32, n. 2, p. 121–127, 1 maio 1996.
- 5 CHEN, R. et al. Optimizing Design for Polymer Fiber Optic Oxygen Sensors. *IEEE Sensors Journal*, v. 14, n. 10, p. 3358–3364, 1 out. 2014.
- 6 PAPKOVSKY, D. B. et al. Phosphorescent polymer films for optical oxygen sensors. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 7, n. 3, p. 199–206, 1 jan. 1992.
- 7 PULIDO, C.; ESTEBAN, Ó. Tapered polymer optical fiber oxygen sensor based on fluorescence-quenching of an embedded fluorophore. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 184, p. 64–69, jul. 2013.

8 CHEN, R. et al. A Cylindrical-Core Fiber-Optic Oxygen Sensor Based on Fluorescence Quenching of a Platinum Complex Immobilized in a Polymer Matrix. IEEE Sensors Journal, v. 12, n. 1, p. 71–75, jan. 2012.

9 R. Chen, F. Formenti, H. McPeak, A.N. Obeid, C. Hahn, A. Farmery, Experimental investigation of the effect of polymer matrices on polymer fibre optic oxygen sensors and their time response characteristics using a vacuum testing chamber and a liquid flow apparatus, Sensors and Actuators B: Chemical (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.095>

10 MONDAL, S. et al. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of nano-structured carbon assisted poly(methyl methacrylate) nanocomposites. Polymer Engineering and Science, v. 60, n. 10, p. 2414-2427, Oct 2020. ISSN 0032-3888. Available at: < <Go to ISI>://WOS:000552788000001

11 VALANDRO, Silvano Rodrigo. Polimerização Fotoiniciada e Degração Foto-oxidativa de Nanocompósitos de Poli(metacrilato de metila)/argilas organofílicas. Teses Usp, 2013. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75134/tde-23042013-110614/publico/SilvanoRodrigoValandro_Revisado.pdf.