

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DE SISTEMA ESTABILIZANTE PARA COBERTURA DE  
CABOS ÁEAÉREOS EM XLPE

Fábio Feresin

São Carlos  
2005

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DE SISTEMA ESTABILIZANTE PARA COBERTURA DE  
CABOS AÉREOS EM XLPE

Fábio Feresin

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência  
e Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE  
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente

Co-orientador: Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto

São Carlos

2005

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

F349as

Feresin, Fábio.

Avaliação de sistema estabilizante para cobertura de cabos aéreos em XLPE / Fábio Feresin. -- São Carlos : UFSCar, 2005.  
274 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Polímeros. 2. Fotoestabilização. 3. HALS (Aminas Estericamente Impedidas). 4. Estabilização térmica. 5. XLPE (Polietileno Reticulado). I. Título.

CDD: 620.192 (20<sup>a</sup>)

A minha esposa Valéria e minha filha Júlia  
pelo grande incentivo e colaboração durante todo  
desenvolvimento deste trabalho.

VITAE DO CANDIDATO  
Químico Industrial pela Escola Superior de Química Osvaldo Cruz  
(1990).

**MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE  
MESTRADO DE**

**FABIO FERESIN**

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 03 DE AGOSTO DE 2005.

BANCA EXAMINADORA:

PROF. Dr. PEDRO AUGUSTO DE PAULA NASCENTE

Orientador

PPG-CEM-UFSCar

PROF. Dr. JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI

PPG-CEM-USFSCar

PROF. Dr. DERVAL DOS SANTOS ROSA

USF

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente pela orientação e ajuda na realização deste trabalho.

Ao Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto pela co-orientação e pela inestimável ajuda na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Augusto M. Agnelli pela colaboração direta na realização deste trabalho.

Aos funcionários da Pirelli, Savana, Oséias, Clayton, Roberto, Aroldo e Garbes pelo suporte técnico.

Aos funcionários do CCDM, Fabio, Donato e Juliana pelo apoio e suporte prestado durante o desenvolvimento do mestrado.

A Pirelli que me incentivou e viabilizou a realização deste trabalho.

## RESUMO

O uso de condutores cobertos em linhas aéreas no sistema de distribuição de energia de 15 kV está em franco aumento no Brasil. As vantagens são muitas outras do que somente a redução de distância entre fases, não deslicamento desligamento da linha devido à queda de condutores, manutenção da tensão quando as árvores tocam a linha e simples montagem. Todavia, a segurança do serviço das linhas aéreas com condutores cobertos em nossas condições climáticas não é bem conhecida; normalmente os requisitos de especificações garantem um bom desempenho.

Quando os compostos são formulados para ter uma resistência ao calor e a luz solar no mesmo tempo, devida aos cabos normalmente operarem com o condutor a 90°C, a relação entre ambos os estabilizantes, térmico e a luz, torna-se um fator muito importante.

O estudo desenvolvido e baseado em uma análise fatorial 2<sup>2</sup> com centróide leva em consideração dois tipos de estabilizantes como fator influente para serem investigados, como também, suas interações pelas medidas de propriedades mecânicas e temperatura de oxidação. Um grupo de composto foram exposto a 8000 horas de envelhecimento em Weather-ometer e outro grupo, nas temperaturas de 140°C, 150°C e 160°C, em estufa com troca de ar natural.

Na avaliação dos resultados foi verificada a importância do antioxidante primário, tipo fenol impedido, na estabilização termoxidativa e sua pouca eficiência na estabilização fotoxidativa. Por outro lado, foi observado uma elevada eficiência da amina polimérica impedida na estabilização fotoxidativa e uma boa eficiência como estabilizante térmico durante a termoxidação. A interação de ambos antioxidantes apresentou efeito antagônico, em ambos os tipos de degradação avaliados, dependente da concentração total ou proporção dos aditivos.

## EVALUATION OF STABILIZERS SYSTEM FOR AREAL CABLE SHEATH IN XLPE

### ABSTRACT

Overhead energy lines with covered conductors are increasingly used in the 15 kV distribution systems in Brazil. The advantages are, among others, reduced distances between phases, no disruptions due to conductor clashes, maintained withstand strength when fallen trees touch the line and simple mounting. However, the service reliability of overhead lines with covered conductors in our exposed climate is not quite clarified; normally the specification requirement gives a good performance.

When the compounds are formulated to have sunlight and thermal resistance at the same time, because the cables normally work at 90°C conductor temperature, the relationship between both stabilizers becomes very important.

The work developed and based on 2<sup>2</sup> factorial with centroid design taking in account two stabilizers as influent factor to be investigated as well their interactions by measuring the mechanical properties and oxidation temperature. One compound group wereas exposed during eighth thousand hour in weather-ometer and the other group, at temperatures of 140°C, 150°C e and 160°C, in the oven.

A high performance of the hindered phenol antioxidant was observed during thermo-oxidative degradation and no effectiveness was observed during the photo-oxidative degradation. In the order hand, a great performance of polymeric HALS was observed during photo-oxidation ands a quite good performance was observed as thermal-oxidative stabiliser. An antagonist effect was observed whith this two types of stabilizers used, during photo or thermal-oxidative degradations, related with aditives concentrations or rates.



**SUMÁRIO**

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Conceitos Construtivos de cabos.....	3
2.2 Conceitos de Degradação.....	7
2.3 Degradação Termoxidativa.....	9
2.4 Degradação Fotoxidativa.....	13
2.5 Conceitos de Estabilização Polimérica.....	19
2.6 Sistemas de Estabilização Polimérica.....	21
2.7 Mecanismos de Estabilização.....	25
2.7.1 Antioxidante Primário.....	25
2.7.2 Amina Estericamente Impedida.....	28
2.8 Envelhecimento Acelerado.....	33
2.8.1 Intemperismo Artificial Acelerado.....	33
2.8.2 Envelhecimento Térmico.....	34
2.8.2.1 Equação de Arrhenius.....	34

2.9	Ensaio Mecânico.....	35
2.10	Temperatura de Oxidação.....	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1	Materiais.....	37
3.1.1	Base Polimérica.....	37
3.1.2	Estabilizantes.....	37
3.1.3	Sistema de Reticulação.....	38
3.2	Planejamento Experimental.....	38
3.3	Metodologia.....	40
3.3.1	Confecção dos Compostos.....	40
3.3.2	Preparação das Amostras.....	41
3.3.3	Envelhecimento Acelerado.....	42
3.3.3.1	Intemperismo Artificial Acelerado.....	42
3.3.3.2	Envelhecimento Térmico.....	42
3.3.4	Ensaio Mecânico.....	43
3.3.5	Temperatura de Oxidação.....	43
3.4	Tratamento Estatístico.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1	Temperatura de Oxidação.....	45
4.2	Características Mecânicas.....	72
4.2.1	Alongamento na Ruptura.....	72
4.2.2	Tensão na Ruptura.....	93
4.3	Expectativa de Vida dos Compostos.....	
4.3.1	Alongamento na Ruptura.....	
4.3.2	Tensão na Ruptura.....	

4.4 Correlação entre Alongamento na Ruptura e OOT.....

5 Conclusões.....

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....

APÊNDICE A.....

APÊNDICE B.....

APÊNDICE C.....

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	- Estruturas Químicas e Nomes Comerciais de Antioxidantes.....	27
Tabela 2.2	- Estruturas Químicas e nomes comerciais de HALS.....	32
Tabela 3.1	- Compostos submetidos aos envelhecimentos acelerados.....	39
Tabela 4.1	- Valores de tempo para perda de 50% do valor de alongamento na ruptura inicial em compostos envelhecidos termicamente em estufa a ar .....	114
Tabela 4.2	- Expectativa de vida dos compostos, considerando operação contínua a 90°C e a perda de 50% do alongamento na ruptura como parâmetro de controle..	114
Tabela 4.3	- Valores de Tempo para perda de 50% do valor de tensão na ruptura inicial em compostos envelhecidos termicamente em estufa a ar.....	118
Tabela 4.4	- Expectativa de vida dos compostos, considerando operação contínua a 90°C e a perda de 50% da tensão na ruptura como parâmetro de controle.....	119
Tabela A.1	Resultados obtidos na caracterização inicial das misturas para avaliação do nível de reticulação.....	135
Tabela B.1	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra A envelhecida a 140°C em estufa a ar.....	137
Tabela B.2	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra A envelhecida a 150°C em estufa a ar.....	138
Tabela B.3	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra A envelhecida a 160°C em estufa a ar.....	139
Tabela B.4	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra B envelhecida a 140°C em estufa a ar.....	140
Tabela B.5	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra B envelhecida a 150°C em estufa a ar.....	141

Tabela B.6	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra B envelhecida a 160°C em estufa a ar.....	142
Tabela B.7	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra C envelhecida a 140°C em estufa a ar.....	143
Tabela B.8	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra C envelhecida a 150°C em estufa a ar.....	144
Tabela B.9	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra C envelhecida a 160°C em estufa a ar.....	145
Tabela B.10	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra D envelhecida a 140°C em estufa a ar.....	146
Tabela B.11	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra D envelhecida a 150°C em estufa a ar.....	147
Tabela B.12	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra D envelhecida a 160°C em estufa a ar.....	148
Tabela B.13	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra E envelhecida a 140°C em estufa a ar.....	149
Tabela B.14	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra E envelhecida a 150°C em estufa a ar.....	150
Tabela B.15	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra E envelhecida a 160°C em estufa a ar.....	151
Tabela B.16	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra A envelhecida em WOM.....	152
Tabela B.17	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra B envelhecida em WOM.....	153
Tabela B.18	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra C envelhecida em WOM.....	154
Tabela B.19	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra D envelhecida em WOM.....	155
Tabela B.20	- Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra E envelhecida em WOM.....	156
Tabela B.21	- Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras sem envelhecimento acelerado.....	157

Tabela B.22	- Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas a 140°C por 432 horas.....	158
Tabela B.23	- Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas a 140°C por 960 horas.....	159
Tabela B.24	- Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas a 150°C por 432 horas.....	160
Tabela B.25	- Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas a 150°C por 960 horas.....	161
Tabela B.26	- Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas a 160°C por 432 horas.....	162
Tabela B.27	- Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas a 160°C por 960 horas.....	163
Tabela B.28	- Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas em WOM por 1000 horas.....	164
Tabela B.29	- Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas em WOM por 3000 horas.....	165
Tabela B.30	- Análise de Variância de temperatura de oxidação para avaliação de sinergismo dos compostos sem envelhecimento.....	
Tabela B.31	-	
Tabela B.32	-	
Tabela B.33	-	
Tabela B.34	-	
Tabela B.35	-	
Tabela B.36	-	
Tabela B.37	-	
Tabela B.38	-	
Tabela C.1	- Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra A envelhecida a 140°C em estufa a ar .....	
Tabela C.2	- Análise estatística dos valores obtidos de	

- alongamento na ruptura para a amostra A envelhecida a 150°C em estufa a ar .....
- Tabela C.3 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra A envelhecida a 160°C em estufa a ar.....
- Tabela C.4 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra B envelhecida a 140°C em estufa a ar.....
- Tabela C.5 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra B envelhecida a 150°C em estufa a ar.....
- Tabela C.6 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra B envelhecida a 160°C em estufa a ar.....
- Tabela C.7 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra C envelhecida a 140°C em estufa a ar.....
- Tabela C.8 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra C envelhecida a 150°C em estufa a ar.....
- Tabela C.9 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra C envelhecida a 160°C em estufa a ar .....
- Tabela C.10 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra D envelhecida a 140°C em estufa a ar.....
- Tabela C.11 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra D envelhecida a 150°C em estufa a ar.....
- Tabela C.12 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra D envelhecida a 160°C em estufa a ar.....

- Tabela C.13 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra E envelhecida a 140°C em estufa a ar.....
- Tabela C.14 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra E envelhecida a 150°C em estufa a ar.....
- Tabela C.15 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra E envelhecida a 160°C em estufa a ar.....
- Tabela C.16 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra A envelhecida em Weather-ometer.....
- Tabela C.17 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra B envelhecida em weather-ometer.....
- Tabela C.18 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra C envelhecida em weather-ometer.....
- Tabela C.19 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra D envelhecida em weather-ometer.....
- Tabela C.20 - Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra E envelhecida em weather-ometer.....
- Tabela C.21 - Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras não envelhecidas.....
- Tabela C.22 - Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas a 140°C por 336 horas.....
- Tabela C.23 - Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas a 140°C



	por 840 horas.....
Tabela C.24	- Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas a 150°C por 336 horas.....
Tabela C.25	- Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas a 150°C por 840 horas.....
Tabela C.26	- Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas a 160°C por 168 horas.....
Tabela C.27	- Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas a 160°C por 336 horas.....
Tabela C.28	- Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas em WOM por 1000 horas.....
Tabela C.29	- Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas em WOM por 3000 horas.....
Tabela D.1	- Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra A envelhecida a 140°C em estufa a ar .....
Tabela D.2	- Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra A envelhecida a 150°C em estufa a ar .....
Tabela D.3	- Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra A envelhecida a 160°C em estufa a ar.....
Tabela D.4	- Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra B envelhecida a 140°C em estufa a ar.....
Tabela D.5	- Análise estatística dos valores obtidos de tensão na

	ruptura para a amostra B envelhecida a 150°C em estufa a ar.....
Tabela D.6	- Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra B envelhecida a 160°C em estufa a ar.....
Tabela D.7	- Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra C envelhecida a 140°C em estufa a ar.....
Tabela D.8	- Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra C envelhecida a 150°C em estufa a ar.....
Tabela D.9	- Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra C envelhecida a 160°C em estufa a ar .....
Tabela D.10	- Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra D envelhecida a 140°C em estufa a ar.....
Tabela D.11	- Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra D envelhecida a 150°C em estufa a ar.....
Tabela D.12	- Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra D envelhecida a 160°C em estufa a ar.....
Tabela D.13	- Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra E envelhecida a 140°C em estufa a ar.....
Tabela D.14	- Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra E envelhecida a 150°C em estufa a ar.....
Tabela D.15	- Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra E envelhecida

- a 160°C em estufa a ar.....
- Tabela D.16 - Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra A envelhecida em weatherometer.....
- Tabela D.17 - Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra B envelhecida em weatherometer.....
- Tabela D.18 - Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra C envelhecida em weatherometer.....
- Tabela D.19 - Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra D envelhecida em weatherometer.....
- Tabela D.20 - Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra E envelhecida em weatherometer.....
- Tabela D.21 - Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras não envelhecidas.....
- Tabela D.22 - Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas a 140°C por 336 horas.....
- Tabela D.23 - Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas a 140°C por 840 horas.....
- Tabela D.24 - Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas a 150°C por 336 horas.....
- Tabela D.25 - Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas a 150°C por 840 horas.....
- Tabela D.26 - Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas a 160°C por

	168 horas.....
Tabela D.27	- Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas a 160°C por 336 horas.....
Tabela D.28	- Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas em WOM por 1000 horas.....
Tabela D.29	- Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas em WOM por 3000 horas.....

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	- Desenhos esquemáticos de cabos comerciais.....	5
Figura 2.2	- Esquema geral simplificada das principais reações no estágio de iniciação na oxidação polimérica.....	11
Figura 2.3	- Esquema geral simplificado das principais reações no estágio de propagação e conversão de radicais na oxidação polimérica.....	12
Figura 2.4	- Esquema geral simplificado das principais reações no estágio de decomposição dos hidroperóxidos em radicais e terminação na oxidação polimérica.....	12
Figura 2.5	- Gráfico de intensidade de radiação global .....	14
Figura 2.6	- Esquema geral do mecanismo de oxidação para a maioria dos polímeros .....	16
Figura 2.7	- Esquema geral simplificado das principais reações no estágio de iniciação na fotoxidação polimérica, onde RH representa a cadeia polimérica .....	17
Figura 2.8	- Esquema geral simplificado das principais reações no estágio de propagação na fotoxidação polimérica.....	18
Figura 2.9	- Esquema geral simplificado das principais reações nos estágios de decomposição e terminação na fotoxidação polimérica.....	18
Figura 2.10	- Esquema geral simplificado das principais reações de estabilização de polímero durante a termoxidação.....	26
Figura 2.11	- Esquema de processo de oxidação e respectivo mecanismo de estabilização.....	26
Figura 2.12	- Esquema genérico de fotoestabilização .....	28

Figura 2.13	- Estrutura química de grupo presente em estabilizantes derivados de piperidina.....	30
Figura 2.14	- Esquema do mecanismo do processo de estabilização dos HALS.....	31
Figura 3.1	- Representação esquemática do perfil de temperatura para extrusão e enxerto dos compostos ensaiados.....	41
Figura 3.2	- Corpo-de-prova tipo borboleta conforme NBR NM-IEC 60811-1-1.....	42
Figura 3.3	- Desenho esquemático da amostragem de corpo-de-prova para o ensaio de OOT.....	43
Figura 4.1	- Valores de temperatura de oxidação dos compostos não submetidos ao envelhecimento acelerado.....	45
Figura 4.2	- Gráfico de OOT em função do tempo de envelhecimento a 140°C em estufa a ar.....	48
Figura 4.3	- Gráfico de OOT em função do tempo de envelhecimento a 150°C em estufa a ar.....	49
Figura 4.4	- Gráfico de OOT em função do tempo de envelhecimento a 160°C em estufa a ar.....	50
Figura 4.5	- Gráfico de OOT em função do tempo de envelhecimento em WOM .....	51
Figura 4.6	- Valores de OOT dos compostos não envelhecidos e envelhecidos em estufa a 140°C (sinergismo).....	54
Figura 4.7	- Valores de OOT dos compostos não envelhecidos e envelhecidos em estufa a 150°C (sinergismo).....	55
Figura 4.8	- Valores de OOT dos compostos não envelhecidos e envelhecidos em estufa a 160°C (sinergismo).....	56

Figura 4.9	- Valores de OOT dos compostos não envelhecidos e envelhecidos em WOM durante 1000 horas e 3000 horas (sinergismo).....	57
Figura 4.10	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos não envelhecidos .....	60
Figura 4.11	- Gráfico de Superfície para avaliação da variação dos valores de OOT em função dos estabilizantes AO e UV dos compostos não envelhecidos.....	60
Figura 4.12	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos envelhecidos em estufa a 140°C após 432 horas.....	61
Figura 4.13	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos envelhecidos em estufa a 140°C após 960 horas.....	61
Figura 4.14	- Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 140°C por 432 horas).....	62
Figura 4.15	- Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 140°C por 960 horas).....	62
Figura 4.16	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos envelhecidos em estufa a 150°C após 432 horas.....	65

Figura 4.17	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos envelhecidos em estufa a 150°C após 960 horas.....	66
Figura 4.18	- Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 150°C por 432 horas).....	66
Figura 4.19	- Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 150°C por 960 horas).....	67
Figura 4.20	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos envelhecidos em estufa a 160°C após 432 horas.....	68
Figura 4.21	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos envelhecidos em estufa a 160°C após 960 horas.....	69
Figura 4.22	- Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 160°C por 432 horas).....	69
Figura 4.23	- Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 160°C por 960 horas).....	70
Figura 4.24	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos submetidos ao WOM por 1000 horas.....	70



Figura 4.25 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos submetidos ao WOM por 3000 horas.....	71
Figura 4.26 - Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos em WOM por 1000 horas).....	71
Figura 4.27 - Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos em WOM por 3000 horas).....	72
Figura 4.28 - Gráfico de Alongamento na Ruptura em função do tempo de envelhecimento a 140°C em estufa a ar.....	75
Figura 4.29 - Gráfico de Alongamento na Ruptura em função do tempo de envelhecimento a 150°C em estufa a ar.....	76
Figura 4.30 - Gráfico de Alongamento na Ruptura em função do tempo de envelhecimento a 160°C em estufa a ar.....	77
Figura 4.31 - Gráfico de Alongamento na Ruptura em função do tempo de envelhecimento em WOM.....	78
Figura 4.32 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos não envelhecidos.....	81
Figura 4.33 - Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos não envelhecidos).....	81
Figura 4.34 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em estufa a 140°C por 336 horas.....	82

Figura 4.35	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em estufa a 140°C por 840 horas.....	82
Figura 4.36	- Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 140°C por 336 horas).....	83
Figura 4.37	- Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 140°C por 840 horas).....	83
Figura 4.38	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em estufa a 150°C por 336 horas.....	84
Figura 4.39	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em estufa a 150°C por 840 horas.....	84
Figura 4.40	- Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 150°C por 336 horas).....	85
Figura 4.41	- Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 150°C por 840 horas).....	85
Figura 4.42	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em estufa a 160°C por 168 horas.....	87

Figura 4.43	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em estufa a 160°C por 336 horas.....	88
Figura 4.44	- Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 160°C por 1680 horas).....	88
Figura 4.45	- Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 160°C por 336 horas).....	89
Figura 4.46	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em WOM por 1000 horas.....	89
Figura 4.47	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em WOM por 3000 horas.....	90
Figura 4.48	- Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em weather-ometer por 1000 horas).....	90
Figura 4.49	Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em weather-ometer por 3000 horas).....	91
Figura 4.50	- Gráfico de Tensão na Ruptura em função do tempo de envelhecimento a 140°C em estufa a ar.....	95
Figura 4.51	- Gráfico de Tensão na Ruptura em função do tempo de envelhecimento a 150°C em estufa a ar.....	96

Figura 4.52	- Gráfico de Tensão na Ruptura em função do tempo de envelhecimento a 160°C em estufa a ar.....	97
Figura 4.53	- Gráfico de Tensão na Ruptura em função do tempo de envelhecimento em weather-ometer.....	98
Figura 4.54	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos não envelhecidos.....	101
Figura 4.55	- Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos não envelhecidos).....	101
Figura 4.56	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos envelhecidos a 140°C por 336 horas.....	102
Figura 4.57	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos envelhecidos a 140°C por 840 horas.....	102
Figura 4.58	- Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento a 140°C por 336 horas).....	103
Figura 4.59	- Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento a 140°C por 840 horas).....	103
Figura 4.60	- Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos envelhecidos a 150°C por 336 horas.....	104

Figura 4.61 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos envelhecidos a 150°C por 840 horas.....	104
Figura 4.62 - Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos a 150°C por 336 horas).....	105
Figura 4.63 - Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos a 150°C por 840 horas).....	105
Figura 4.64 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos não envelhecidos termicamente a 160°C por 168 horas.....	107
Figura 4.65 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos não envelhecidos termicamente a 160°C por 336 horas.....	107
Figura 4.66 - Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos a 160°C por 168 horas).....	108
Figura 4.67 - Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos a 160°C por 336 horas).....	108
Figura 4.68 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos não envelhecidos em WOM por 1000 horas.....	109

- Figura 4.69 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos não envelhecidos em WOM por 3000 horas..... 109
- Figura 4.70 - Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos em WOM por 1000 horas)..... 110
- Figura 4.71 - Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos em WOM por 3000 horas)..... 110
- Figura 4.72 - Curva de Vida relacionada com alongamento na ruptura dos compostos submetidos ao envelhecimento térmico..
- Figura 4.73 - Curva de Vida relacionada com a tensão na ruptura dos compostos submetidos ao envelhecimento térmico.....
- Figura 4.74 - Gráfico de retenção de OOT e alongamento na ruptura em função do envelhecimento térmico a 140°C.....
- Figura 4.75 - Gráfico de retenção de OOT e alongamento na ruptura em função do envelhecimento térmico a 150°C.....
- Figura 4.76 - Gráfico de retenção de OOT e alongamento na ruptura em função do envelhecimento térmico a 160°C.....
- Figura 4.77 - Gráfico de retenção de OOT e alongamento na ruptura em função do envelhecimento em WOM.....

**SÍMBOLOS E ABREVIações**

- A : Quantidade de luz absorvida por um material (absorbância);
- AO : Antioxidante térmico (irganox 1010);
- B : Constante do sistema (equação de Arrhenius);
- c : Concentração do material absorvente;
- D : Constante, função da constante B e do número de reações necessárias para ocorrer a falha;
- $I_0$  : Quantidade de radiação incidente sobre um material;
- h : Constante de Planck;
- HALS : Estabilizante a luz a base de amina estereobloqueada;
- I : Quantidade de luz transmitida através de um material;
- l : Espessura da camada de um material;
- k : taxa de reação da equação de Arrhenius;
- OOT : Temperatura de oxidação (oxidation onset temperature);
- R : Constante universal dos gases (8,316 J/mol/K);
- T : Transmitância;
- $T_f$  : Tempo de falha (Arrhenius);
- $T_k$  : Temperatura absoluta em Kelvin;
- WOM : Weather-ometer;
- U : Energia de ativação para a reação de um mol (Arrhenius);
- UV : Antioxidante e estabilizante de luz polimérico (Chimassorb 944);
- $\Delta E$  : Energia absorvida;
- $\varepsilon$  : Absortividade do meio;
- $\nu$  : Frequência da radiação absorvida;

ADSS

XLPE, PEAD, PEBD

OIT

DSC

PVC

GPC Mn Mw Mz



## 1 INTRODUÇÃO

A degradação de um material polimérico pode ocorrer durante qualquer fase de sua vida útil, desde a sua síntese até quando se torna um resíduo não reciclável. Durante a síntese de um polímero, pontos mais reativos e/ou resíduos de aditivos utilizados no processo podem deixar o material mais susceptível a degradação ou mesmo ocorrer despolimerização. O polímero durante o processamento é submetido a solicitações térmicas e mecânicas extremas, que podem iniciar uma variedade de mecanismo de degradação, e como consequência, a deterioração das suas propriedades. Novos defeitos também podem ser introduzidos e estes atuarem como fontes de degradação, afetando diretamente a estabilidade do produto e reduzindo a sua vida útil.

A degradação dos polímeros pode ocorrer em uma grande variedade de condições de uso e ambientes, resultando em vidas úteis, sob serviço, amplamente distintas. Geralmente a degradação pode ser resultado de ataque químico ou físico do ambiente ou normalmente uma combinação de agentes de degradação biológicos ou não, envolvendo vários mecanismos químicos e/ou mecânicos. Nas aplicações externas, quando são expostos ao tempo (radiação, temperatura, poluição, chuva, ventos, sujeiras, etc.) todos os polímeros degradam. A taxa de degradação depende do ambiente (especialmente intensidade da luz solar, temperatura e umidade) e do tipo de polímero. O bom conhecimento destas condições ambientais e como estas afetam a estabilidade do polímero, podem ajudar na escolha e uso de um sistema estabilizante específico e adequado.

Quando um composto é formulado para ter uma boa resistência térmica e ao intemperismo simultaneamente, devido às características de utilização do produto, o tipo e a relação entre os ingredientes do sistema estabilizante se tornam um fator muito importante. As misturas físicas de estabilizantes são empregadas com objetivo de obter efeitos sinérgicos, ou seja, o efeito observado da combinação é maior que os efeitos da simples adição de cada estabilizante individualmente. Todavia, efeitos antagônicos podem ser obtidos como consequência destas misturas de estabilizantes.

A extensão de vida útil de polímeros tem sido o motivo para desenvolver novos polímeros, a melhor entender os processos físicos e químicos pelos quais eles degradam, e, a acima de tudo, desenvolver novos aditivos estabilizantes que interrompam ou retardam a degradação.

Os materiais poliméricos empregados na produção de fios e cabos e respectivos acessórios são, normalmente, pigmentados, aditivados com cargas minerais e com estabilizantes térmicos e/ou à luz. A quantidade de aditivos e a proporção entre eles são limitadas dentro de uma faixa para garantir características mínimas necessárias que atendam as solicitações de instalação e aplicação e especificações técnicas, nacionais e internacionais, relacionadas ao produto.

Este trabalho consiste na avaliação de desempenho de um sistema estabilizante, contendo estabilizantes térmicos e à luz, frente à degradação termoxidativa e fotoxidativa em uma matriz de polietileno de alta densidade reticulado e as possíveis interações entre os componentes, sinérgicas ou antagônicas .

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Conceitos Construtivos de Cabos**

Um cabo, na sua forma mais simples, é constituído de um condutor e um isolamento ou cobertura e em função do tipo de aplicação e instalação, ambiente de uso e requisitos técnicos. Outros elementos podem ser incorporados ao produto final para atendimento pleno das exigências de aplicação e uso e, conseqüentemente, as características construtivas de um tipo de cabo para outro podem variar substancialmente.

Independente do tipo de instalação, aérea em poste ou torres ou subterrânea em dutos ou diretamente enterrados, submarinos ou internos, os cabos podem ser classificados em duas grandes famílias: cabos de energia e cabos de telecomunicações. E internamente nas famílias, podem ser subdivididos em função da aplicação e características construtivas, como por exemplo: cabos de instrumentação, cabos de baixa, média e alta tensão, cabos coaxiais, cabos ópticos, cabos telefônicos convencionais em cobre, entre outros.

O uso de materiais poliméricos na produção de cabos de telecomunicações e/ou energia é amplamente difundido, sendo as aplicações como isolamento e revestimento as duas mais significativas, tanto em importância como em volume. Elementos de sustentação, enchimento, enfaixamento, amarração são outras aplicações, também importantes no aspecto construtivo dos cabos, onde são empregados materiais poliméricos.

Em algumas construções de cabos, além do revestimento externo, (cobertura final do cabo), são introduzidos revestimentos internos (coberturas intermediárias) com características e funções independentes. O revestimento interno tem como funções principais atuar como barreira física e química, separando o núcleo das camadas mais externas do cabo, diminuindo a exposição do núcleo a qualquer tipo de solicitação mecânica, e impedindo ou retardando a penetração de substâncias agressivas ao núcleo. O revestimento externo tem com funções principais atuar como barreira química, impedindo ou

dificultando a penetração de substâncias agressivas para o interior do cabo e apresentar alta resistência quando em contato prolongado com as mesmas; atuar como barreira física, servindo como obstáculo separando fisicamente o ambiente externo com o interior do cabo e impedindo ou dificultando danos mecânicos ao cabo que possam comprometer o desempenho do mesmo; e principalmente proteção a agressões ambientais, como térmitas, roedores, bactérias, poluentes, intemperismo natural, etc..

Os materiais utilizados como revestimentos são definidos em base ao desempenho que o produto final deverá apresentar após instalação e durante a vida útil solicitada, considerando as condições ambientais e de instalação. Para projetar o cabo e atingir o desempenho final desejado, são definidos requisitos ao nível de matérias-primas como de produto acabado, podendo ser citados:

- resistência química a possíveis contatos com substâncias agressivas;
- resistência ao impacto, abrasão;
- curvatura mínima;
- resistência máxima à tração, compressão e/ou flexão;
- inflamabilidade e/ou índice de toxidez;
- deformação à quente;
- dobramento à baixa temperatura;
- envelhecimento térmico.
- compatibilidade entre componentes e/ou compostos químicos que possam entrar em contato por curto ou longo espaço de tempo;
- trilhamento sob campo elétrico;
- resistência a roedores, térmitas, fungos e à luz ultravioleta;
- Visuais: em geral relacionada com a superfície de acabamento e padrões de cores para identificação.

Polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade, polietileno de média densidade, polipropileno, compostos de PVC, poliamida e elastômeros, são os materiais mais usuais empregados como revestimento. E em ambos os casos, interno ou externo, o revestimento pode ser termoplástico ou reticulado.

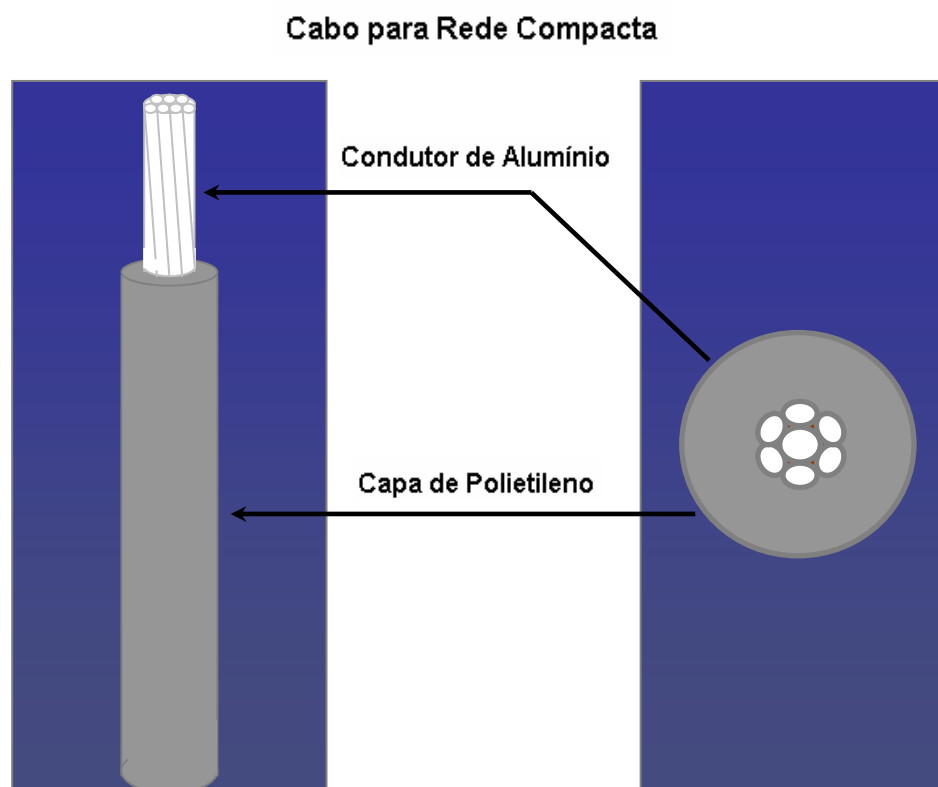
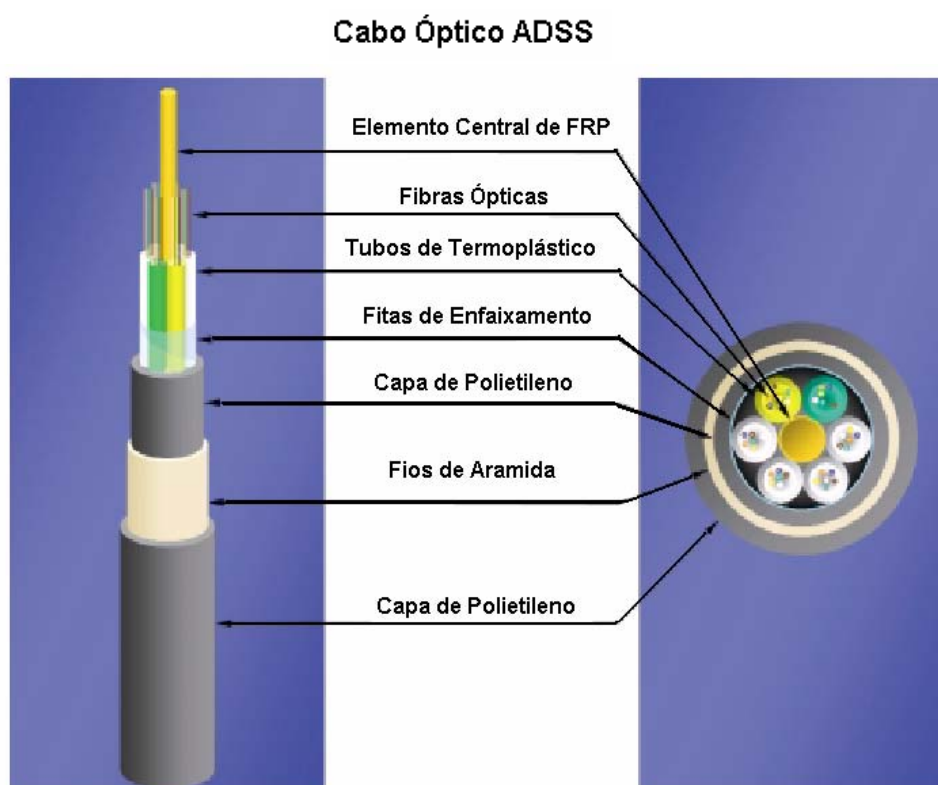


Figura 2.1 – Desenhos esquemáticos de cabos comerciais.

Na figura 2.1 são apresentados dois tipos de cabos, um óptico e outro energia, que são instalados em linhas aéreas de distribuição e/ou transmissão, e submetidos à agressividade do meio (chuvas, ventos, luz, calor, campo eletromagnético, vandalismo, etc.). Os materiais de coberturas utilizados para ambos os cabos devem apresentar uma resistência a fotoxidação e termodegradação adequada para garantir o bom desempenho do cabo ao longo da vida útil especificada para cada sistema.

O cabo óptico dielétrico auto-sustentado, ADSS, com construção típica a apresentada na figura 2.1, foi uma solução com boa relação de custo/benefício para atualização das linhas de transmissão de energia de alta tensão com fibras ópticas sem alterações estruturais, troca da linha de aterramento ou desligamento das mesmas. A cobertura do cabo ADSS deve atender plenamente os requisitos do processo de instalação e a expectativa de vida especificada para o sistema de transmissão. Os principais agentes que afetam a longo prazo o desempenho da cobertura são a radiação ultravioleta, temperatura ambiente, umidade, poluição, tensão e campo eletromagnético.

O cabo de rede compacta, condutores cobertos com camada de material polimérico em XLPE, PEAD ou PEBD, não podem ser considerados isolados, apenas protegidos por não possuírem blindagem metálica. Esta cobertura permite a diminuição da distância entre fases e entre os galhos das árvores e as fases sem riscos de curtos-circuitos; sendo uma solução de baixo custo para as regiões urbanas com arborização, diminuindo o número de podas e principalmente o índice de falhas, além da melhoria na estética visual. A superfície externa da cobertura, deste tipo de cabo, é sujeita ao intemperismo (luz, ventos, chuvas, poluição, campo eletromagnético), devido à instalação ser em linhas de distribuição aéreas; e a superfície interna da cobertura, em contato direto com o condutor, é sujeita a uma degradação térmica em presença de baixa concentração de oxigênio, pois a temperatura do condutor em regime de trabalho é de 90°C.

## 2.2 Conceitos de Degradação

A degradação pode ser definida como sendo qualquer reação química destrutiva envolvendo o polímero, causada por agentes físicos e/ou químicos, alterando de forma irreversível as propriedades do polímero, e de uma maneira mais ampla, conduzindo a perda da função do mesmo [1-4], como por exemplo, alterações na estrutura, nas propriedades mecânicas e químicas e na aparência do polímero, como alterações de pesos moleculares, formação de grupos carbonílicos e vinílicos e hidroperóxidos, depreciação nos valores de várias propriedades como resistência ao impacto, tração, fragilização, fissuração, alteração de cor e rugosidade superficial [1-13].

A degradação pode ser superficial, onde predominantemente ocorrem alterações no aspecto visual do polímero, principalmente em relação a sua cor, ou de caráter estrutural, onde as propriedades do polímero, mecânicas, térmicas, elétricas entre outras, são depreciadas simultaneamente ou não, comprometendo o desempenho do polímero em seu uso [1,14]. Ela pode ocorrer sem cisão da cadeia principal do polímero, em geral de nível superficial, envolvendo formação de ligações cruzadas, substituição e/ou eliminação de grupos laterais e reações entre os próprios grupos laterais. Em função do tempo, esta degradação superficial, pode evoluir para uma degradação envolvendo a cisão da cadeia principal do polímero de forma aleatória ou não, e provocar a redução acentuada dos pesos moleculares das cadeias poliméricas, formação de radicais livres e hidroperóxidos, afetando drasticamente e negativamente as suas propriedades e vida útil [1-17].

A degradação polimérica pode ser causada por um ou mais agentes, sendo que estes podem ser biológicos ou não. Dos agentes não biológicos podem ser citados os agentes físicos, como radiação solar e outras radiações, temperatura e atrito mecânico intenso, e os agentes químicos, como água, ácidos, bases, solventes e produtos químicos, oxigênio, ozônio além de poluentes atmosféricos [1,3,18]. Os agentes biológicos são microorganismos, como fungos e bactérias. A degradação biológica é de natureza química, sendo

que os agentes deste ataque químico são os microorganismos e não produtos químicos.

Considerando os fatores acima citados, podem-se classificar as reações de degradação nos seguintes tipos principais: degradação térmica, degradação mecânica, degradação química, biodegradação, fotodegradação, degradação por radiações de alta energia, termoxidação, fotobiodegradação, degradação mecanoquímica, degradação termomecânica, fotoxidação.

As poliolefinas podem sofrer degradações termomecânica e termoxidativa durante um curto tempo de processamento. Indiferentemente do processo de degradação, as reações iniciais formam radicais livres que podem reagir com oxigênio, sofrendo reações de desproporção ou combinação, formando ligações cruzadas e ramificações de cadeias. Dependendo da composição do polímero e das condições de oxidação (particularmente temperatura e atmosfera), uma destas reações é geralmente predominante [3,19]. As poliolefinas são sensíveis à fotoxidação, que promove fragilização, fadiga mecânica, fissuração e a uma perda generalizada de propriedades requeridas do material. A oxidação autocatalítica é freqüentemente iniciada pelas impurezas e traços de hidroperóxidos e tem sido descrita nos modelos clássicos de auto-oxidação de poliolefinas com a de um mecanismo de radical livre no qual o hidroperóxido tem um papel fundamental [5,20].

A degradação fotoquímica do polietileno é um resultado de reação de competição de cisão e reticulação da cadeia que promove uma alteração no peso molecular médio, diminuição do calor de fusão e aumento do pico de DSC relacionado com a fusão das regiões cristalinas [1]. Na fase de iniciação os radicais livres são gerados. Durante a fotoxidação estes radicais são principalmente formados devido à reação de fotólise de um dos cromóforos presentes, como impurezas, grupos carbonílicos ou vinílicos, hidroperóxidos, e outros. Fotoquimicamente, hidroperóxidos podem decompor homoliticamente em radicais alcóxilas e hidroxilas; estes, por sua vez, podem iniciar um outro ciclo de propagação [3,5,6,13,21]. Na fase de propagação as reações são térmicas. A taxa de propagação é muito elevada é largamente determinada pela facilidade de remoção do hidrogênio na segunda fase de propagação,



devido à alta velocidade de reação do oxigênio com radicais alquilas. Para os polietilenos este átomo de hidrogênio é o secundário [3,13,15-17,21]. A degradação termoxidativa em processo e/ou longo prazo do polietileno de alta densidade (PEAD) produz pesos moleculares baixos e produtos oxigenados, os quais afetam o ponto de fusão, o calor de fusão e a cristalinidade. Conforme a degradação termo-oxidativa avança, a quantidade de produtos degradados começa a ser maior e a cristalinidade do PEAD diminui [8].

A durabilidade e conseqüente vida útil do polímero ou composto polimérico podem ser influenciadas por aditivos e estabilizantes, cargas e fibras de reforço, processamento, história térmica, orientação, stress interno, reticulação entre cadeias poliméricas, ramificações, resíduos de catálises, além das condições ambientais e stress mecânico e/ou elétrico que é submetido durante aplicação. Estes agentes podem variar na sua natureza como na intensidade ou concentração e podendo em alguns casos atuar sinergicamente. Desta maneira, a degradação é um processo frequentemente complexo.

### **2.3 Degradação Termoxidativa**

A maioria dos polímeros é susceptível à oxidação, provocando um processo degradativo. A oxidação pode ocorrer em qualquer estágio do ciclo de vida do polímero, isto é, durante síntese e armazenamento do material ou durante processamento e uso final. A oxidação é tipicamente composta por reações em cadeia, que provocam perdas ou mudanças nas propriedades físicas dos polímeros, descoloração e mudanças nos pesos moleculares e distribuição de pesos moleculares. As reações de oxidação em polímeros geralmente apresentam um período de indução durante o qual nenhuma alteração significativa nas propriedades do material é observada. Após este período de indução, a taxa de degradação aumenta drasticamente (autocatálise). Os primeiros produtos formados da oxidação aceleram a subsequente degradação [1-3,14]. O tempo de indução pode ser muito grande se a taxa de reação inicial a temperatura ambiente for muito baixa. E dependendo da quantidade de fontes de radicais livres e a susceptibilidade do

polímero à oxidação, o tempo de indução de oxidação de uma poliolefina não estabilizada pode variar entre poucos anos a muitas décadas [2,3,14]. O processo de oxidação dos polímeros pode ser acelerado pela ação de radiação, como a luz ultravioleta e do calor. Nestes casos, ocorrem dois processos de degradação importantes que são classificados como fotoxidação e termoxidação, respectivamente.

A degradação oxidativa de um polímero é uma reação em cadeia via radical, apresentando além dos três estágios usuais em reações em cadeia, iniciação, propagação e terminação, outros dois estágios adicionais: conversão de radicais e decomposição dos hidroperóxidos em radicais, seguida de reações de propagação [3,21,22]. A iniciação pela reação direta do oxigênio com o substrato, conforme apresentado na reação (2.1), para a maioria dos polímeros é termodinamicamente e cineticamente desfavorável, sendo uma reação altamente endotérmica e muito lenta a baixas temperaturas [3]. Se neste estágio de oxidação não existir nenhuma outra fonte de radicais, nenhuma aceleração ocorrerá e o processo não será prejudicial e pouco importante. A probabilidade da reação (2.1) ocorrer é maior quando o polímero contém hidrogênio lábil, explicando a maior estabilidade do polietileno de alta densidade em relação ao polipropileno. Este último apresenta hidrogênios ligados aos carbonos terciários, quase inexistentes no polietileno de alta densidade [2,-4,8,13, 23]. Os produtos de maior mobilidade formados no estágio de iniciação, reagem prontamente com os hidrogênios ativos do polímero. Ou seja, os radicais peroxilas ( $\text{HOO}^{\bullet}$ ) formados na reação (2.1) são transformados em peróxidos ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). O fragmento formado,  $\text{R}_1^{\bullet}$ , transforma-se em um produto usualmente volátil ( $\text{R}_1\text{H}$ ), conforme a reação (2.2). Ambas as reações levam a formação de radicais alquilas ( $\text{R}^{\bullet}$ ).

A conversão de radicais de hidrocarbonetos a radicais peroxilas é um estágio de grande importância no processo de oxidação; sendo este o momento onde a maioria do oxigênio é absorvida pelo polímero. O radical alquila reage rapidamente com o oxigênio logo após sua formação conforme a reação (2.4). O radical alquilperoxila formado é estável abaixo de  $400^{\circ}\text{C}$ , promovendo uma estabilização do radical. A velocidade de reação é função da

concentração do oxigênio dentro do polímero. Desta forma, nos casos de baixa pressão de oxigênio e amostras espessas, a oxidação torna-se controlada pela difusão e como a vida do radical alquila é ampliada com a baixa concentração de oxigênio, despolimerização e reticulação passam a ser mais prováveis [3, 4,13,21]. As reações de propagação consistem na reação dos radicais peroxilas com os hidrogênios da cadeia polimérica, apresentadas na figura 2.2, na reação (2.5), onde há a formação de hidroperóxido, e na reação (2.6), onde não há a formação de hidroperóxido. A razão das constantes destas duas reações determina o grau de aceleração da oxidação.

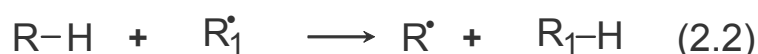
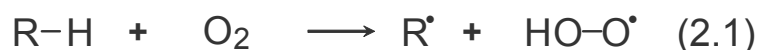


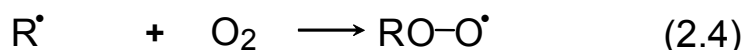
Figura 2.2 – Esquema geral simplificado das principais reações no estágio de iniciação na oxidação polimérica, onde RH representa a cadeia polimérica [3,13, 24, 25].

A decomposição de hidroperóxido em radicais é um dos estágios mais importantes do processo de oxidação polimérica. Quando a oxidação avança até um dado tempo e o hidroperóxido é acumulado, a reação (2.7) , passa a ser a principal reação de iniciação no processo de auto-oxidação. Dependendo das condições, a decomposição térmica do hidroperóxido pode ser unimolecular, bimolecular, ou com participação de um grupo RH, reações (2.8) e (2.9). Na maioria das condições, a terminação de radicais livres na oxidação polimérica ocorre quase que exclusivamente pela participação dos radicais peroxilas,

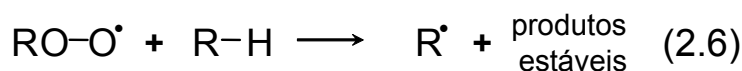
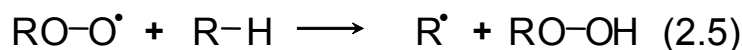
devido à reação dos radicais alquilas com o oxigênio (reação 2.4) ser muito rápida. Todavia, a baixas pressões de oxigênio, as reações de terminações de radicais alquilas também se tornam importantes.

---

### Conversão de Radicais



### Propagação

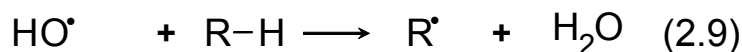
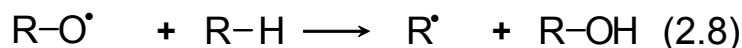
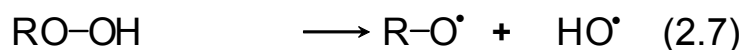



---

Figura 2.3 – Esquema geral simplificado das principais reações no estágio de propagação e conversão de radicais na oxidação polimérica, onde RH representa a cadeia polimérica[3,13, 24, 25].

---

### Decomposição



### Terminação



Figura 2.4 – Esquema geral simplificado das principais reações no estágio de decomposição dos hidroperóxidos em radicais e terminação na oxidação polimérica, onde RH representa a cadeia polimérica[3,13, 24, 25].

O esquema geral apresentado para a degradação oxidativa é o mesmo para a degradação termoxidativa. Deve ser enfatizado que, neste caso, temos um agente importante que atua diretamente na cinética das reações: a temperatura. Todavia não devem ser desprezadas outras dependências de variáveis externas, como o tempo de absorção de oxigênio, concentração de oxigênio e a pressão.

As diferenças de comportamento dos polímeros, em relação ao processo de oxidação, devem-se principalmente a à estrutura química (grupos químicos presentes, tipos de cadeia, ligações químicas), além de presença de traços de metais (geralmente resíduos de catálise, impurezas e aditivos presentes nos polímeros comerciais) e os próprios produtos de oxidação.

#### **2.4 Degradação Fotoxidativa**

A radiação solar que atinge as camadas mais exteriores da atmosfera terrestre possui espectro contínuo entre 0,7 e 3000 nm. Entretanto, ao passar pelas diversas camadas atmosféricas, apenas uma parte deste espectro atinge a superfície terrestre, notadamente acima de 290 – 300 nm, conforme figura 2.5 [17].

A degradação fotolítica da luz solar e a fotoxidação podem ocorrer somente quando o polímero contém cromóforos que absorvem comprimento de ondas do espectro da luz solar na Terra (>290 nm). Estes comprimentos de onda têm energia suficiente para causar processo dissociativo (clivagem) resultando em degradação. Cromóforos que podem absorver no espectro da luz solar são impurezas internas na cadeia, como hidroperóxidos ou carbonilas formados durante armazenamento, processamento ou uso final do produto; impurezas externas, como catalisadores de polimerização, aditivos (pigmentos, corantes ou antioxidantes), poluentes da atmosfera ou traços de metais de equipamentos de processamento; partes da estrutura molecular do polímero; e transferência de cargas complexas entre oxigênio e cadeia polimérica [3-5,15,16,21].

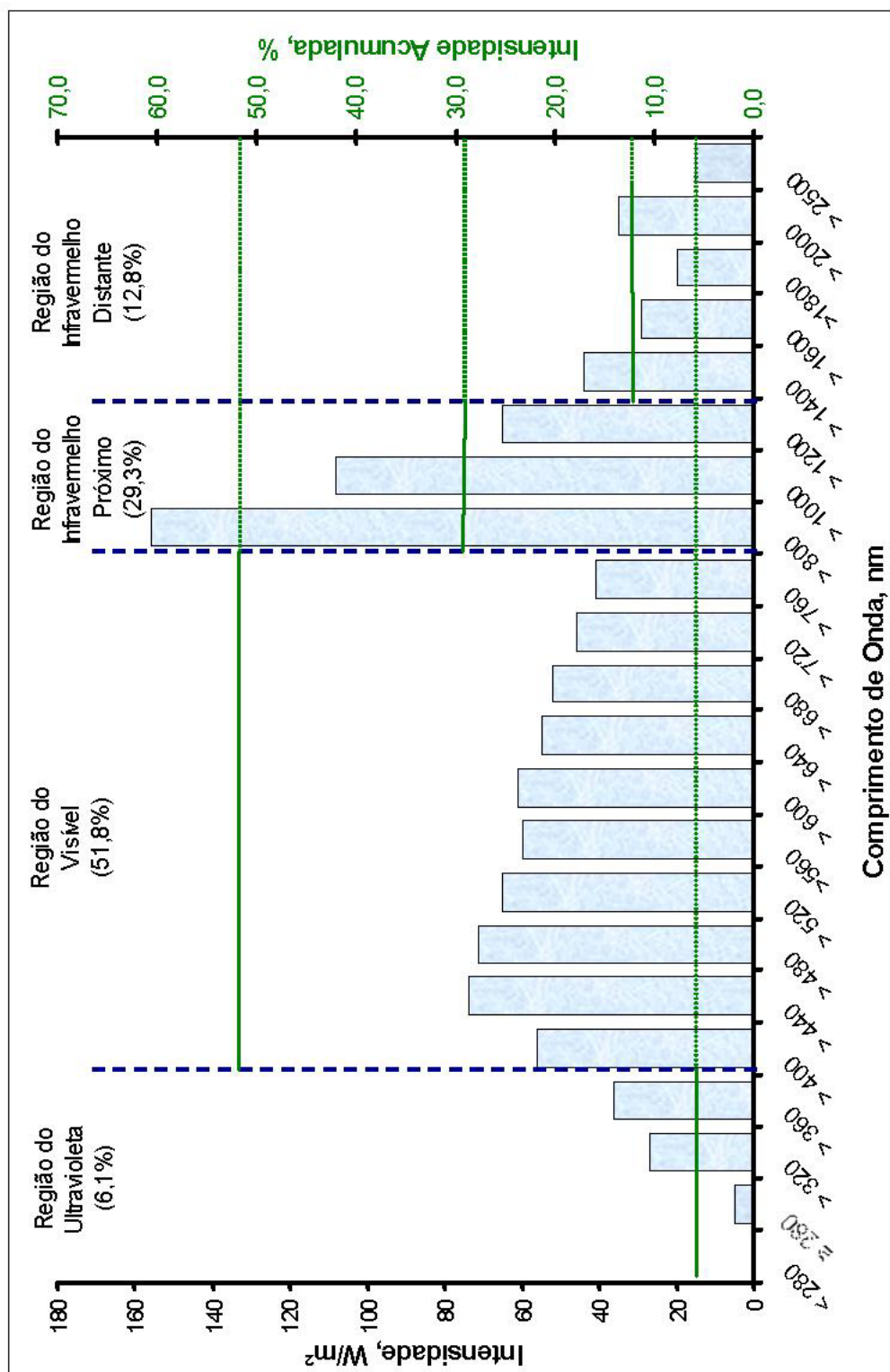


Figura 2.5 – Gráfico de Intensidade de radiação global

A absorção (A) da luz pode ser descrita pela lei de Beer-Lambert, onde a radiação incidente ( $I_0$ ) será parcialmente transmitida (I) através do material. O logaritmo da transmitância (T), é proporcional a espessura da camada (l), da concentração do componente absorvente (c) e da absorvidade ( $\epsilon$ ) que é intrínseco de cada componente absorvente (equação 2.1).

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad (2.1)$$

A absorção da luz resulta em uma transição eletrônica entre dois níveis da molécula absorvente e a energia absorvida, em quantidades discretas, e é proporcional à frequência da radiação, onde h é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação absorvida (equação 2.2). A absorção da radiação ocorre quando o quantum de energia radiante coincide com o de uma transição permitida, para um estado energético superior, da espécie em estudo [3,26].

$$\Delta E = h\nu \quad (2.2)$$

A fotoxidação é muito similar a termoxidação, seus mecanismos incluem as mesmas reações apresentadas anteriormente nas figuras 2.2, 2.3 e 2.4. As diferenças significativas estão relacionadas com a decomposição de hidroperóxidos e grupos carbonílicos, como também a reação de iniciação [3,4,15-17, 21,27]. Outra diferença significativa entre a termoxidação e a fotoxidação está no fato que a maioria dos produtos da oxidação incorporados no polímero absorve radiação melhor do que o polímero original. Como consequência, o caráter de auto-aceleração do processo torna-se mais pronunciado na fotoxidação, e altas taxas de oxidação podem ser medidas a baixas temperaturas na presença de radiação do que na ausência da mesma [1-4, 15, 17, 21,27].

A fotoxidação é função da combinação de efeitos de fotólise e reações de oxidação. Em atmosfera inerte somente a fotólise é importante, porém na presença de ar a oxidação passa a ser o processo de degradação dominante. A razão entre estes dois mecanismos depende do meio e do tipo de polímero [1-4, 16, 17, 21,27].

A degradação fotooxidativa é devido a um processo auto-oxidativo via radical (figura 2.6), que pode ser dividido em quatro estágios [4,13, 15]. No estágio de iniciação da fotoxidação são formados os radicais livres devido à absorção do quantum de energia. Durante a fotoxidação estes radicais são formados pela reação de fotólise de um dos cromóforos presentes (figura 2.7). A fotólise promove a formação de radicais na cadeia do polímero e aumenta a quantidade de material de baixo peso molecular por cisão de ligação [10]. A reação de iniciação pode ser retardada por aditivos que absorvem parte da radiação ou por cromóforos desativadores produzidos no polímero pela radiação.

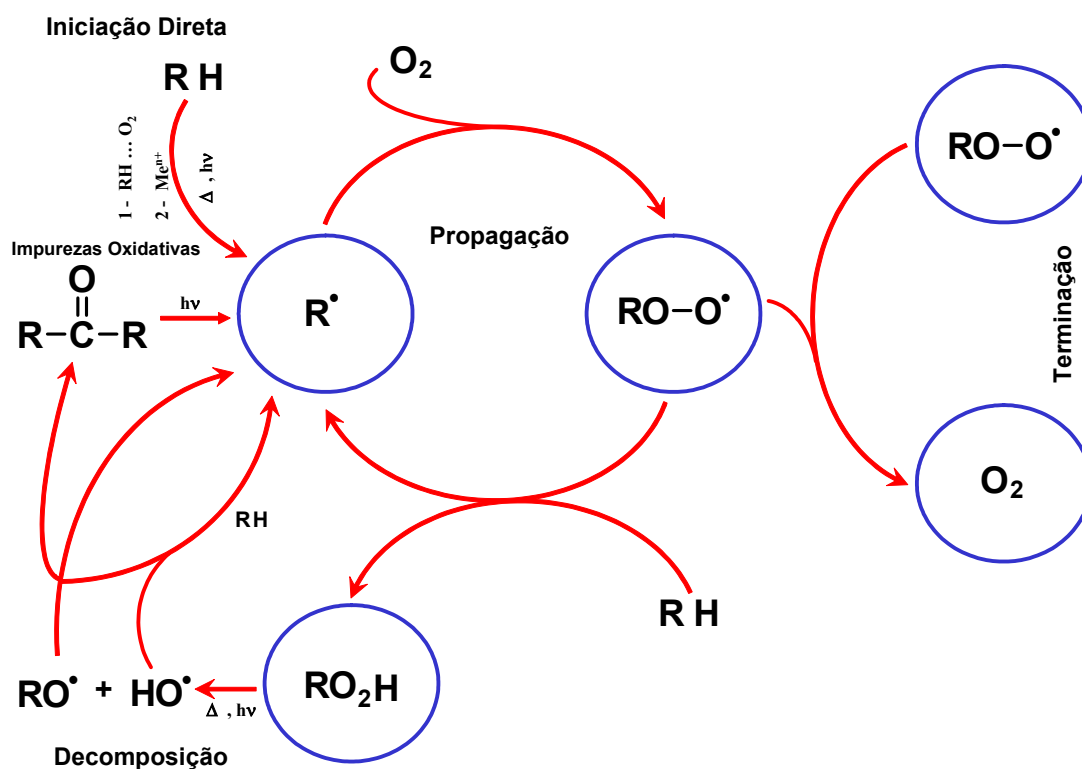


Figura 2.6 – Esquema geral do mecanismo de oxidação para a maioria dos polímeros[21].

A propagação é relacionada com o oxigênio absorvido no polímero que promove a formação de hidroperóxidos, os quais por sua vez formam produtos típicos de degradação como grupos carbonílicos e vinílicos [1,3,5-8,21,27]. A velocidade de reação do oxigênio com os radicais alquilas é muito elevada, e



pela qual a velocidade de propagação é amplamente determinada pela facilidade de remoção do hidrogênio no segundo estágio (figura 2.8). As reações de propagação (2.10) e (2.11) podem ser inibidas pelos desativadores de radicais (InH), destruindo a produção de radicais livres durante a fotoxidação pelas reações (2.12) e (2.13) [15, 21,27].

Reações químicas ocorrem em ambos os estágios, iniciação e propagação com diferentes cinéticas, promovendo mudanças na estrutura da cadeia do polímero, conseqüentemente modificando consideravelmente suas propriedades. Cisões e reações ao longo da extensão da cadeia ocorrem sempre simultaneamente durante a degradação do polímero. O processo de degradação depende muito da quantidade de oxigênio presente. Durante a exposição, a superfície do polímero é degradada, enrijecendo-se e aumentando a erosão, criando possibilidades adicionais de degradações futuras. Ambas as reações de iniciação e propagação podem resultar na cisão de cadeia e conseqüentemente diminuição de peso molecular [1,5,7]

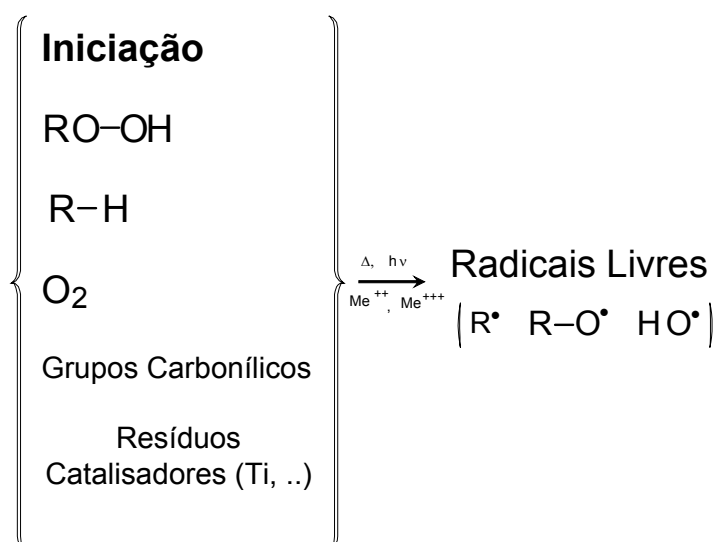


Figura 2.7 – Esquema geral simplificado das principais reações no estágio de iniciação na fotoxidação polimérica, onde RH representa a cadeia polimérica [3,16,17].

Os hidroperóxidos podem ser decompostos homoliticamente em radicais alcoxilas e hidroxilas, e estes, por sua vez, podem iniciar um novo ciclo de

propagação, conforme apresentado na figura 2.9. As reações de terminações são bimoleculares. Na presença de oxigênio suficiente, situação encontrada nas degradações de longo prazo de polímeros, somente as reação envolvendo os radicais peroxilas são consideradas [17, 21,27].

### Propagação

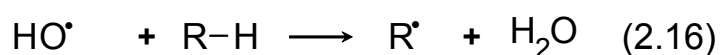
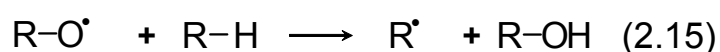


### Inibição



Figura 2.8 – Esquema geral simplificado das principais reações no estágio de propagação na fotoxidação polimérica, onde RH representa a cadeia polimérica e InH desativadores de radicais[3,16,17].

### Decomposição



### Terminação



Figura 2.9 – Esquema geral simplificado das principais reações nos estágios de decomposição e terminação na fotoxidação polimérica, onde PH representa a cadeia polimérica e InH desativadores de radicais [3,16,17].

## 2.5 Conceitos de Estabilização Polimérica

Prevenir e controlar o mecanismo de degradação, fornecendo proteção contra os agentes nocivos à estrutura polimérica mencionados, com a premissa de garantir a manutenção das propriedades previstas de desempenho e assegurar uma maior vida útil ao polímero, de acordo com os requisitos de aplicação, são os principais papéis do processo de estabilização [19].

A estabilização frequentemente é distinta em dois tipos, a preventiva e a por aditivação. A estabilização preventiva, também denominada interna, é relacionada com a síntese de material polimérico mais estável, desde a seleção de monômeros de alta pureza até o emprego de processos de polimerização que minimizam os resíduos de impurezas. Copolimerização com comômeros mais estáveis e reações químicas que eliminam ou diminuem consideravelmente os sítios da estrutura do polímero susceptíveis à degradação são outros métodos preventivos de estabilização importantes [3,4].

Embora o método de estabilização preventiva apresente boa eficiência, o modo mais usual é o da estabilização por aditivação, denominado também como estabilização externa, pelo qual se tenta garantir a estabilidade dos vários sistemas poliméricos quando sujeitos aos diferentes agentes degradantes simultaneamente. Este método consiste basicamente na incorporação à matriz polimérica de substâncias que atuam como estabilizantes. Um dos mais recentes métodos de estabilização é o uso de estabilizantes reativos capazes de se fixar nas cadeias do polímero através de ligações químicas. Os grupos laterais, por exemplo, destes estabilizantes podem agir como antioxidantes. Este método por alguns autores é considerado como sendo preventivo e por outros como sendo por aditivação.

Estabilizantes de baixo peso molecular, introduzidos no polímero, podem ser consumidos durante a sua vida útil. O consumo e perda física do estabilizante dependem de numerosos fatores, como a natureza dos aditivos, a natureza e geometria das amostras de polímero, o meio ambiente, a solubilidade do estabilizante no polímero, etc. O consumo de estabilizante pode ocorrer via reação de fotoxidação, enquanto a perda física do estabilizante

ocorre por difusão através da superfície do polímero durante a exposição e subsequente remoção da superfície por evaporação, lixiviação ou difusão para dentro de outro material em contato com o polímero. O consumo e a perda do estabilizante aceleram o envelhecimento do polímero [3]. A migração do aditivo é composta por três diferentes estágios: um estágio inicial, onde a perda do aditivo é controlada pela dessorção da superfície da amostra, o segundo estágio intermediário, onde ambos a dessorção e a difusão são importantes, e o terceiro estágio onde a perda do aditivo é controlada pela difusão interna do aditivo na amostra [15,18].

A escolha de um sistema de estabilização para uma aplicação específica de um polímero ou composto polimérico deve sempre envolver os fatores relacionados a seguir [3-4]:

- Características do meio oxidativo onde o polímero será submetido. A escolha do aditivo dependerá, sobretudo, se o polímero será estabilizado durante o processamento ou durante o uso e se será submetido às condições fotooxidativas ou simplesmente as condições termooxidativas;
- A atividade química do sistema estabilizante deve ser considerada cuidadosamente em relação ao tipo de processo a ser usado e o tempo de vida solicitado ao polímero durante o uso. Como requisito adicional, o sistema de estabilização deverá ser suficientemente estável durante o processamento.
- O sistema estabilizante escolhido deverá ser compatível com o polímero, sem perda física por toda a vida útil do polímero. A severidade deste critério deverá ser avaliada dependendo se o polímero estará submetido ao contato com o ar ou em um líquido lixiviante, como água, óleos, solventes, etc.,
- Além dos três fatores acima descritos, outras considerações devem ser analisadas para cada caso em particular. Por exemplo, alterações de coloração e aspecto, toxidez, efeitos nas características físicas do polímero, custos, etc.

## 2.6 Sistemas de Estabilização Polimérica

Em função da estrutura química e de suas condições de aplicação, os estabilizantes podem atuar de várias formas, podendo ser classificados como : antioxidante primário ou terminadores de cadeia, que interrompem o ciclo de propagação reagindo com os radicais alquilas e peroxilas; antioxidante secundário ou decompositores de hidroperóxidos e desativadores de metais; agentes de ocultação; absorvedores de luz ultravioleta; dissipadores de estado excitado; estabilizante à luz do tipo amina estericamente impedida (HALS).

Devido a sua ocorrência em qualquer estágio da vida do material, a oxidação polimérica é provavelmente o mais importante processo de deterioração. Desta forma, antioxidantes são adicionados no polímero para protegê-lo da oxidação, capturando os radicais livres e impedindo a iniciação de reação em cadeia ou decompondo os hidroperóxidos. Usualmente a combinação de ambos os tipos é utilizada [3,15]. Cada antioxidante apresenta uma faixa de temperatura sobre a qual se apresenta mais eficiente. Existem antioxidantes que apresentam máxima eficiência às temperaturas elevadas e são utilizados como estabilizantes de processo (fosfitos) e outros que apresentam máxima eficiência à temperatura ambiente (amina estericamente impedida) ou sobre uma ampla faixa de temperatura (fenóis estericamente impedidos) que são utilizados para estabilização de longo prazo e fornecer proteção durante as temperaturas baixas encontradas durante todo o período de serviço [14].

Em relação à contribuição de estabilização individual, os antioxidantes primários são estabilizantes de uso comum, como os fenóis estericamente impedidos, que apresentam uma alta eficiência contra a degradação polimérica de polímeros fundidos sobre processamento e durante uso final como a exposição ao “stress” térmico a longo prazo. Todavia eles são relativamente ineficientes sob condições fotoxidativas, devido ao fato de serem geralmente instáveis à luz UV, como também alguns de seus subprodutos de transformação oxidativa. Tradicionalmente, a combinação de fenóis estericamente impedidos com co-estabilizantes, como os secundários tipos

fosfitos, têm sido largamente utilizados pela indústria de polímeros para fornecer uma excelente estabilização para proteção do polímero durante processamento. Embora os fenóis impedidos são usados como estabilizantes de processo e de longo prazo, sendo os mais favorecidos tipos de antioxidantes primários para termoplástico, os fosfitos orgânicos são usados eficientemente como estabilizantes de processamento para proteção de poliolefinas numa ampla escala comercial [3,10].

Os antioxidantes secundários decompositores de hidroperóxidos são compostos orgânicos contendo fósforo (fosfito e fosfonitos) e tioéteres. Os desativadores de metais, que têm grande importância nos processos termoxidativos, podem também ser enquadrados como antioxidantes secundários, pois exercem funções preventivas similares aos antioxidantes secundários, neutralizando a ação catalítica dos metais que promoveriam a decomposição de hidroperóxidos em radicais livres ativos. Os compostos derivados da hidrazina e da hidrazona atuam como desativadores de metais [3,15].

Sistemas baseados em lactonas oferecem uma excelente solução para materiais poliméricos que devem apresentar maiores níveis de estabilização, pois são submetidos a menores tempos de ciclo, aumento de temperaturas de processamento ou aumento do cisalhamento. Estabilizantes com base em lactonas são altamente efetivos e mostram grande eficiência mesmo em concentrações extremamente baixas e se comportam como aprisionadores de radicais alquila e, também, podem atuar na regeneração de antioxidantes primários, aumentando a estabilidade durante o processamento. Uma alternativa a este sistema são os sistemas baseados em hidroxilaminas, que são multifuncionais e atuam tanto como aprisionadoras de radicais alquila como decompositores de hidroperóxidos e são empregadas com bom desempenho sem fenóis para produtos com cores críticas. Como as lactonas, as hidroxilaminas apresentam excelente eficiência também com baixíssimas concentrações no polímero [28].

O uso de um dos componentes da vitamina E, o  $\alpha$ -tocoferol, como antioxidantes em polímeros é tido como um dos melhores agentes

estabilizantes contra a quebra de cadeias durante o processo oxidativo em polímeros, sendo este um dos últimos avanços em antioxidantes. Ele reage rapidamente com radicais alquilas e sua alta reatividade tem sido atribuída a efeitos estéreo-eletrônicos devido ao seu anel heterocíclico com uma configuração quase ortogonal do par de elétrons solitários do oxigênio causando uma estabilização adicional quando comparado aos antioxidantes fenólicos comumente utilizados [29].

Outros estabilizantes são as aminas estericamente impedidas (HALS), sendo estas eficientes estabilizantes à luz ultravioleta como também antioxidantes térmicos. A alta eficiência do HALS como estabilizante à luz UV e térmico em polímeros é atribuída à regeneração do radical nitroxila e do papel complementar do mecanismo antioxidante de terminação de cadeia doador/receptor. O radical aminoxila é somente formado durante a exposição do polímero estabilizado à luz e ao calor, desta forma a adição de estabilizante de processo é necessária para proteger o polímero durante o processamento [3,4,6,15-17,21,27, 30-31].

Independentemente das melhorias no processo de produção dos polímeros, os estabilizantes à luz para poliolefinas vem sendo constantemente melhorados nos últimos tempos, e cada vez mais eficientes estabilizantes estão sendo disponibilizados. Os primeiros importantes estabilizantes à UV disponíveis foram às classes de benzofenona e benzotriazol que são ainda utilizadas. Melhorias foram realizadas com o desenvolvimento de estabilizantes a base de níquel e benzoato, neste caso principalmente para polipropileno, A mais importante classe de estabilizante à luz, introduzida há mais de 25 anos, foram os estabilizantes à base de amina estericamente impedida (HALS). No início, apresentavam baixo peso molecular e a desvantagem de ter alta taxa de migração e moderada resistência à extração. A amina estericamente impedida polimérica foi desenvolvida, para diminuir as desvantagens acima citadas e como vantagem adicional do alto peso molecular do HALS, a sua pronunciada contribuição à estabilidade térmica a longo prazo de poliolefinas [3,27,32]. Gugumus [33] verificou que o efeito do peso molecular do HALS em polietileno é muito menos pronunciado quando comparado com o efeito correspondente

em polipropilenos, e que a superioridade de desempenho de HALS com peso molecular baixo ou alto é determinada principalmente pela forma do corpo-de-prova, fina ou espessa, estirada ou não, e pelas condições de exposição, intemperismo natural ou artificial. O aumento da durabilidade do material, quando o polímero é sujeito ao intemperismo natural, é alcançado pela capacidade do HALS de capturar os radicais livres, inibindo a degradação do polímero [1].

Novos tipos de compostos de aminas estericamente impedidas foram desenvolvidos nos últimos anos. Todavia, estes novos desenvolvimentos, não apresentam, necessariamente, uma melhoria na eficiência de proteção à luz UV quando comparados aos compostos utilizados e disponíveis há vários anos. Os estudos mais recentes, na estabilização à luz UV em poliolefinas, estão direcionados nas blends de estabilizantes a luz, envolvendo não somente classes diferentes como, especialmente e especificamente, estabilizantes da mesma classe. Como exemplos de novos desenvolvimentos, podem ser citados as combinações envolvendo HALS com baixo peso molecular e polimérico, envolvendo HALS poliméricos ou HALS de alto peso molecular [35].

Pigmentos orgânicos ou inorgânicos, dispersos na matriz polimérica, funcionam com limitador de penetração de radiação ultravioleta no interior do material e são amplamente utilizados pela indústria de plástico. Um tradicional pigmento é o negro de fumo que pode atuar não somente como blindagem interna, mas também com capturador e complexador de radical livre. Vários tipos de negro de fumo com diferentes distribuições de tamanho de partículas são empregados. A eficiência de estabilização, como de outros pigmentos, depende fortemente da sua adequada dispersão na matriz polimérica. Óxido de zinco é usualmente utilizado em várias aplicações com um bom fotoestabilizante. Pigmentos brancos apresentam excelente reflexão entre 240 a 380 nm e os pigmentos orgânicos coloridos, também, apresentam boas propriedades de absorção de ultravioleta [3, 8, 22, 33,36].



## 2.7 Mecanismos de Estabilização

### 2.7.1 Antioxidante Primário

A termoxidação e a fotoxidação de polímeros envolvem, conforme citado nos itens 2.2 e 2.3, reações em cadeia de diferentes radicais livres formados destes processos degradativos. Os antioxidantes primários interferem com o estágio de propagação em cadeia (reações 2.5, 2.6, 2.10 e 2.11) da termoxidação do polímero. Estes antioxidantes podem terminar a cadeia cinética quando estes são espécies radicalares estáveis (reação 2.13). Como exemplos, os radicais fenoxilas, radicais de naftol e aminas aromáticas. Quinonas e moléculas conjugadas (antraceno) podem, também, funcionar como aprisionadores de radicais livres, convertendo-os a radicais mais estáveis e menos eficientes para continuar a reação de oxidação em cadeia. Os mais comuns antioxidantes primários são doadores de hidrogênio. Os estabilizantes do tipo InH interferem com a propagação oxidativa em cadeia pela competição com o polímero pelo radical peroxila (reação 2.12).

Em condições favoráveis, os radicais estáveis formados na reação (2.12), reagirão somente com os radicais ativos conforme reação (2.13) citada anteriormente, e não participarão de nenhuma reação indesejável. As reações (2.17 e 2.18) são indesejáveis, pois elas podem regenerar radicais ativos. Felizmente, estas reações podem ser suprimidas usando compostos aromáticos estericamente impedidos contendo substituintes volumosos (grupo terc-butilico) na posição orto do grupo doador de hidrogênio [4]. Esquemáticamente o processo de oxidação e respectiva atuação dos aditivos estão representados na figura 2.11.

Os antioxidantes primários podem ser classificados em aprisionadores de radicais livres, doadores de elétron ou, mais frequentemente, doadores de hidrogênio. Na tabela 2.2 são apresentados estruturas químicas e respectivos nomes comerciais de alguns antioxidantes disponíveis no mercado e utilizados comumente em sistemas estabilizantes.

### Inibição



### Reações Indesejáveis



Figura 2.10 – Esquema geral simplificado das principais reações de estabilização de polímero durante a termoxidação, onde RH representa a cadeia polimérica e InH antioxidante [3,4,16,17].

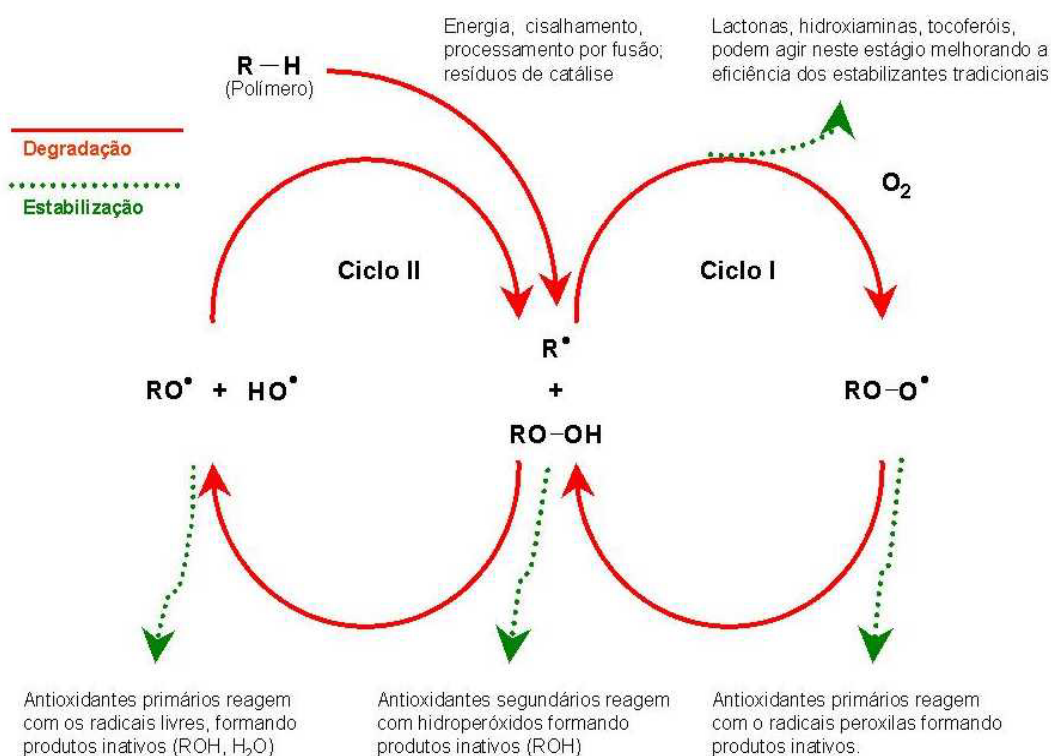
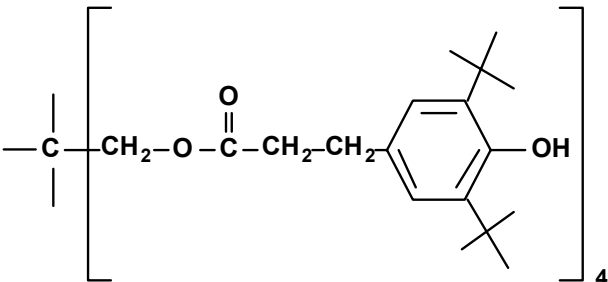
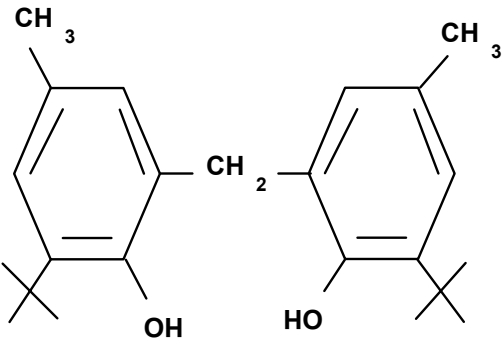
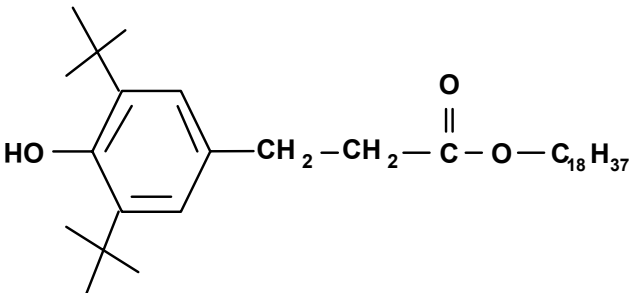


Figura 2.11 – Esquema de processo de oxidação e respectivo mecanismo de estabilização.

Tabela 2.1 – Estruturas Químicas e Nomes Comerciais de Antioxidantes.

Estrutura Química	Nome Comercial
 $\left[ \text{C} \left( \text{CH}_3 \right)_2 \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} \left( \text{O} \right) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_2 \left( \text{C} \left( \text{CH}_3 \right)_3 \right)_3 - \text{OH} \right]_4$	Irganox 1010
	Cyanox 2246
	Irganox 1076

### 2.7.2 Amina Estericamente Impedida (HALS)

A primeira possibilidade de proteção à luz ultravioleta é a prevenção da absorção ou redução da quantidade de luz absorvida. A segunda possibilidade é a redução da velocidade de iniciação através da desativação de estados excitados dos grupos cromóforos. A terceira possibilidade é intervenção do processo fotoxidativo que surge no estágio de decomposição. Neste caso, a proteção implica na transformação do hidroperóxidos em compostos mais estáveis, sem formação de radicais livres, antes dos hidroperóxidos serem submetidos à decomposição fotolítica. A última possibilidade, para parar a degradação fotoxidativa é capturar os radicais livres (alquila ou peroxila) rapidamente após sua formação. A figura 2.12 apresenta de forma genérica as possibilidades de estabilização por fotoestabilizantes.

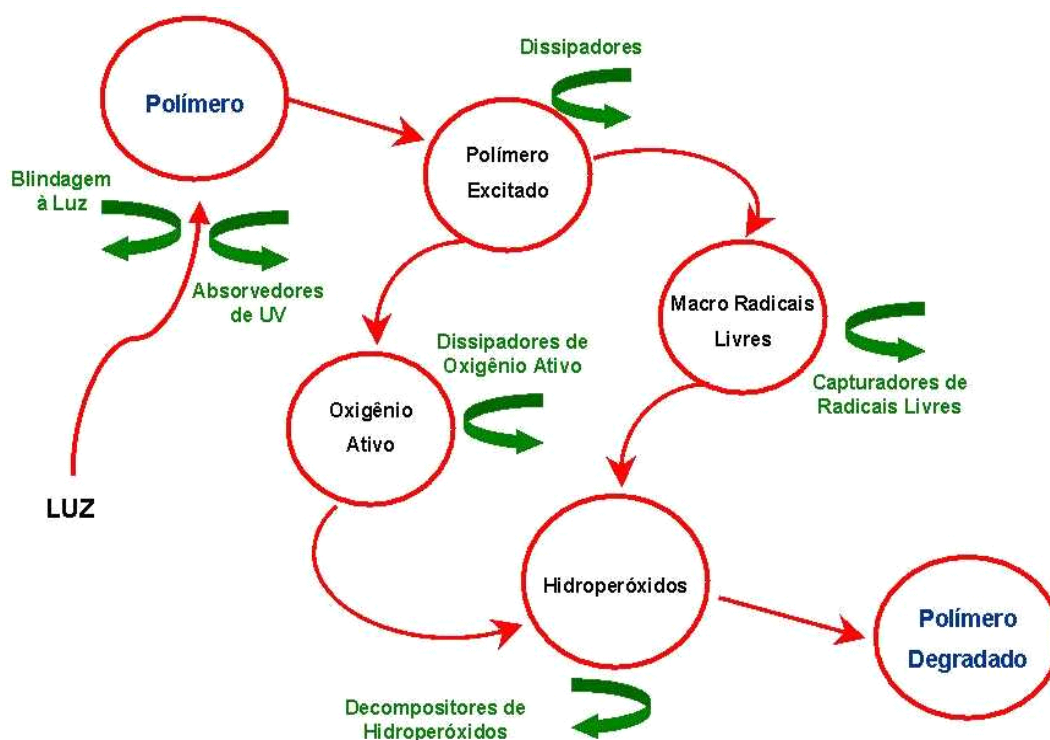


Figura 2.12 – Esquema genérico de fotoestabilização [3].

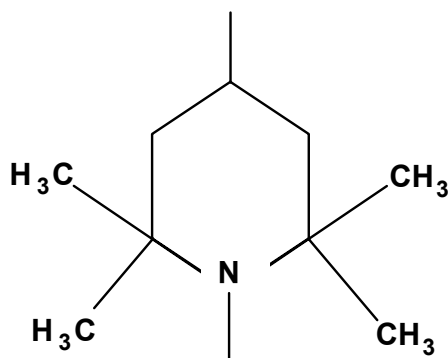
Refletir ou absorver a luz incidente antes de atingir a superfície do polímero é uma solução trivial de fotoestabilização. Camadas protetivas podem ter esta função, como uma camada de pó de alumínio na superfície do polietileno reflete a luz incidente. Pigmentos dispersos na matriz polimérica têm a função de limitar a penetração da luz no interior do material. Vários pigmentos orgânicos e inorgânicos apresentam boa eficiência de proteção. Pode-se citar o negro de fumo e o óxido de zinco. Estes materiais agem como barreira à luz. Os absorvedores de luz ultravioleta têm a função de absorver a luz ultravioleta e dissipá-la sem a própria deterioração. Como exemplos podem ser citados 2-hidroxibenzofenona e seus derivados e 2-hidrofenilbenzotriazol e seus derivados. A desativação dos estados excitados de grupos cromóforos, responsáveis pela fotoiniciação, é realizada pelos, comumente chamados, dissipadores (de estado excitado). Este tipo de composto raramente é utilizado comercialmente na fotoestabilização de um polímero.

As aminas estericamente impedidas (HALS) são amplamente utilizadas na fotoestabilização de inúmeros polímeros, mais particularmente para as poliolefinas. Estes tipos de estabilizante disponíveis comercialmente são compostos derivados da piperidina contendo um grupo estrutural conforme figura 2.13, onde usualmente o nitrogênio é substituído por um átomo de hidrogênio ou um grupo metila [3,4,16,17,27]. A principal função das aminas estericamente impedidas é de capturar radical. A sua habilidade de proteger o polímero contra a radiação ultravioleta diferencia este composto com os dos antioxidantes convencionais. O mecanismo comum de ação do HALS está descrito na figura 2.14, mostrando a complexidade do problema.

Uma característica importante deste estabilizante é a sua capacidade de regeneração, enquanto que os aditivos fenólicos e fosfitos são sacrificados na estabilização do polímero. Outro fator importante é que o HALS pode ser convertido pela interação com hidroperóxidos em hidroxilaminas. Estas são poderosas doadoras de hidrogênio que estabilizam vários tipos de radicais livres. Tem sido sugerido que a estrutura dos HALS é alterada durante a exposição à radiação ultravioleta formando radicais nitroxilas, estes capturam radicais alquilas, originando os éteres de hidroxilamina. Na seqüência, estes

éteres reagem com os radicais peróxilas, interrompendo o processo degradativo e regenerando a nitroxila. O radical é formado durante a oxidação espontânea do HALS com o ar.

---

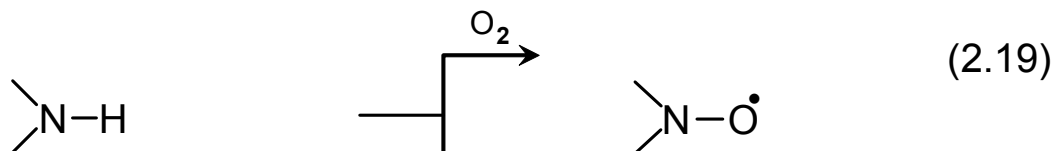


---

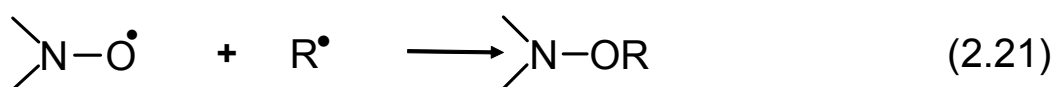
Figura 2.13 – Estrutura química de grupo presente em estabilizantes derivados de piperidina.

Gugumus [33] experimentalmente avaliou várias misturas de HALS para evidenciar possíveis combinações sinérgicas ou antagônicas, através de somente um ponto de mistura, proporção 1:1, obtendo resultados confiáveis. Os dados obtidos não esclarecem completamente o fenômeno envolvido no sinergismo ou antagonismo das combinações específicas dos HALS. Ou seja, a mistura de dois HALS com baixo peso molecular não leva necessariamente a um efeito sinérgico e, dependendo da combinação específica de alguns tipos destes compostos, pode surgir um forte efeito antagônico. A situação é diferente com relação à combinação de HALS com baixo peso molecular e alto peso molecular, desde que as taxas de difusão de ambos são consideravelmente distintas. Frequentemente, neste ponto de vista, estes compostos são complementares. Na tabela 2.2 são apresentados estruturas químicas e respectivos nomes comerciais de alguns HALS disponíveis no mercado.

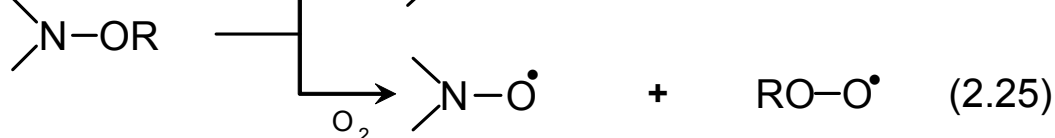
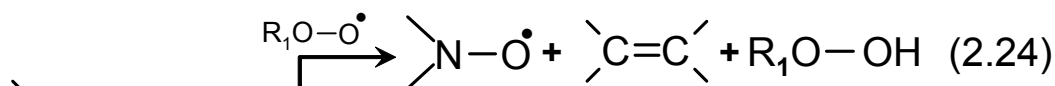
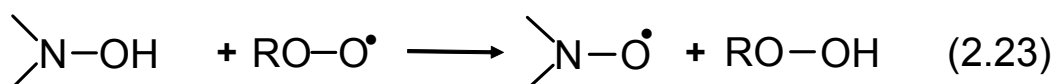
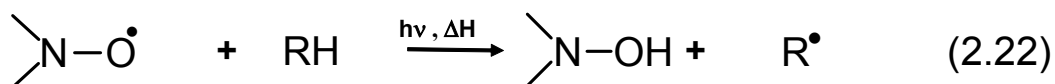
**Reação de Oxidação**



**Reação entre o radical nitroxila e o alquila**



**Reações intermediárias**



**Reações que portam diminuição do teor de antioxidante do sistema**

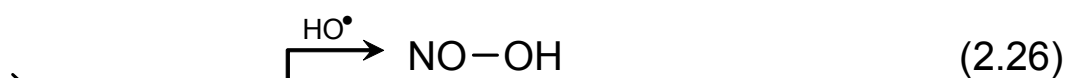


Figura 2.14 - Esquema do mecanismo processo de estabilização dos HALS [16,17,36].

Tabela 2.2 – Estruturas Químicas e nomes comerciais de HALS.

Estrutura Química	Nome Comercial
	Chimassorb 944
	Tinuvin 770
	Tinuvin 622



### **3.3.32.8 Envelhecimento Acelerado**

O meio ambiente com os seus elementos básicos: luz UV, calor, umidade, ventos e oxigênio atuam sobre os polímeros, degradando-os. A simulação em laboratório das condições ambientais, apesar da complexidade dos processos de envelhecimento devido à diversidade de condições encontradas na natureza e suas interações com o material, é um aspecto importante para avaliar o desempenho dos polímeros. Uma variedade de instrumentos foi desenvolvida e aperfeiçoada para reproduzir em laboratório, com a maior precisão possível, as condições ambientais e permitindo explorações comparativas do desempenho de vários materiais novos, com rapidez e cujos resultados podem eventualmente ser correlacionados com aqueles obtidos em um meio natural específico [8,37].

#### **3.3.3.12.8.1 Intemperismo Artificial**

A agressividade do intemperismo natural depende da quantidade de luz ultravioleta recebida ( $< 400$  nm) e intensificada e influenciada pelas variações de temperatura, umidade, poluição e stress mecânico, sendo estas condições, não controladas e em constante alteração. Quando não há tempo suficiente disponível para obtenção de dados de intemperismo natural, se adota o intemperismo artificial, que além da vantagem de acelerar o estudo é um teste controlado. Os métodos são bem definidos, sendo realizados em aparelhos denominados “Weather-Ometer”, que fornecem condições climáticas mais próximas possíveis àquelas encontradas na natureza. As amostras poliméricas são montadas em um carrossel que gira ao redor de uma fonte de radiação ultravioleta e, em intervalos pré-determinados e cíclicos, são borrifadas com água e/ou expostos à umidade com uma faixa de temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ . Umidade, borrifamento de água, intensidade total de irradiação, assim como os ciclos de aquecimento e resfriamento podem ser programados conforme métodos predefinidos ou normas internacionais existentes que sugerem as condições padrões de operação. O arco de xenônio com filtro de silicato de boro produz uma curva espectral, que simula as condições da luz solar terrestre, ou seja, a luz solar filtrada por meio da camada de ozônio.

### 3.3.3.22.8.2 Envelhecimento Térmico

O envelhecimento térmico em ar, seguido de extrapolação de dados para temperaturas mais baixas usando a equação de Arrhenius, é muito utilizada para definições de coberturas e, principalmente, isolações de cabos elétricos, considerando a faixa de temperatura de serviço do produto, que tipicamente está entre 80°C e 150°C. A metodologia é descrita em detalhes na IEC 216 [38], onde os grupos de corpos-de-prova para envelhecimento e os intervalos de medidas são bem definidos. A determinação da expectativa de vida baseada em testes acelerados ou em modelos numéricos é geralmente possível somente quando um único mecanismo de degradação é dominante, mesmo quando um segundo parâmetro como a temperatura é aumentado para acelerar o processo.

#### 4.3.12.8.2.1 Equação de Arrhenius

Usos de polímeros como isolante elétrico ou como cobertura são familiares com a termoxidação. Esta é o principal mecanismo de degradação para a maioria dos polímeros que são utilizados na faixa de temperaturas que variam entre 70°C a 150°C nas aplicações elétricas. A taxa pela quais estas reações químicas, como a oxidação, acontecem pode ser definida pela equação 2.3 de Arrhenius.

$$k = B \times e^{\left(-\frac{U}{RT_k}\right)} \quad (2.3)$$

onde:

k é a taxa de reação, número de reações moleculares em unidade de tempo;

B é uma constante do sistema;

U é a energia de ativação para a reação de um mol, em J/mol;

R é a constante universal dos gases, 8,316 J/mol/K;

T<sub>k</sub> é a temperatura absoluta em Kelvin.

Assumindo que a falha está associada com a formação ou quebra de uma quantidade de ligações químicas, o tempo de falha (t<sub>f</sub>), inversamente proporcional a k, pode ser expresso conforme equação 2.4.

$$t_f = D \times e^{\left(\frac{U}{RT_k}\right)} \quad (2.4)$$

Onde:

$T_f$  é o tempo de falha;

$D$  é uma constante, função da constante  $B$  e do número de reações necessárias para ocorrer à falha;

A equação 2.4 define a base para realizar testes em altas temperaturas em intervalos de tempos curtos e extrapolação dos resultados para baixas temperaturas e longos períodos de tempo. Ou seja, o material é exposto a uma série de temperaturas,  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$  e os tempos de falhas  $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$  são medidos. Expressando a equação 2.4 logaritmicamente, o gráfico de  $\ln t_f$  em função de  $1/T_k$  será de uma reta com um gradiente,  $U/R$ . Por extrapolação da reta, é possível determinar valores de  $t_f$  correspondente a baixos valores de  $T_k$ . Este procedimento é amplamente utilizado e é bastante detalhado na norma IEC 216 [38].

$$\ln(t_f) = \ln D + \frac{U}{RT_k} \quad (2.5)$$

Os compostos avaliados, na sua utilização prática, têm função protetiva e são submetidos às intempéries, poluentes atmosféricos, solicitações mecânicas e elétricas e a faixa de temperatura de serviço específica. Desta forma, para obter a curva de vida dos compostos, em relação à termoxidação, é considerada, normalmente, como falha a perda de 50% da propriedade avaliada em relação aos valores iniciais [39].

### 3.3.42.9 Ensaios Mecânicos

Materiais poliméricos apresentam ampla faixa de características mecânicas, o que proporciona a este um bom desempenho para uma grande variedade de aplicações. As propriedades mecânicas são influenciadas por fatores estruturais e moleculares, tais como peso molecular, cristalinidade e morfologia cristalina, reticulação e ramificações, copolimerização, plastificantes,

carga entre outros. Em adição a estes fatores citados, os fatores ambientais e variáveis externas são importantes na avaliação do comportamento mecânico[9,39-40].

Como os polímeros apresentam uma dependência das propriedades físico-químicas com o tempo, a avaliação das propriedades mecânicas é uma ferramenta importante de avaliação e monitoramento das degradações causadas pelas solicitações a que são submetidos e exigidos durante a aplicação em serviço.

Neste trabalho, especificamente, os dados de tensão na ruptura e alongamento na ruptura, obtidos através de ensaios normalizados, são parâmetros experimentais fundamentais para avaliação e melhorias no desempenho do material em função do tempo e determinação da expectativa vida útil dos revestimentos externos de cabos em geral.

### **3.3.52.10 Temperatura de Oxidação**

O tempo de indução oxidativa (OIT) é um método analítico amplamente utilizado para determinar a estabilidade térmica de poliolefinas, sob uma isoterma e atmosfera oxidante, normalizado pela ASTM D 3895[41]. Fearon e colaboradores[42] sugerem esta técnica para estudar a interação entre os aditivos de um mesmo pacote de estabilização. Outro método de ensaio alternativo é o OOT (oxidation onset temperatura), normalizado pela ASTM E 2009 método A [43]. Neste caso, o material é submetido a uma atmosfera oxidante com taxa de aquecimento linear, apresentando como vantagem em relação ao OIT um tempo de análise bem inferior, principalmente quando avaliados compostos com alto nível de aditivação. Murano e colaboradores[44] sugerem este método para avaliação de degradação de polietileno

Os ensaios de temperatura de oxidação e do tempo de indução oxidativa são realizados através de um equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e os parâmetros que interferem nos resultados, experimentalmente avaliados por Rosa e colaboradores [45], são o formato do corpo-de-prova, quantidade de amostra e taxa de aquecimento para atingir a isoterma (somente para OIT).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Os materiais utilizados para a confecção dos compostos deste estudo são disponíveis comercialmente. As informações dos principais ingredientes estão descritas abaixo.

##### 3.1.1 Base Polimérica

Polietileno de alta densidade, produzido pelo processo Ziegler com tecnologia bimodal, com densidade de  $(0,952 \pm 0,003)\text{g/cm}^3$  conforme ASTM D 792, índice de fluidez de  $(9,3 \pm 0,3)\text{g}/10\text{min}$  conforme ASTM D 1238 a  $190^\circ\text{C}/21,6\text{ kg}$  e temperatura de fusão da fase cristalina de  $(127 \pm 2)^\circ\text{C}$ . A distribuição de pesos moleculares, obtidos por cromatografia de permeação de gel (GPC), apresentava valores de polidispersão de 18, peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) de 11300 g/mol, peso molecular médio ponderal ( $M_w$ ) de 208000 g/mol e peso molecular z-médio ( $M_z$ ) de 807000 g/mol.

##### 3.1.2 Estabilizantes

Antioxidante primário, tipo fenol estericamente impedido, disponível comercialmente como IRGANOX 1010 pela Ciba Specialty Chemicals Inc.: pentaeritritol tetraquis(3,3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-m-tolil)propionato), peso molecular de 1178 g/mol, temperatura de fusão de  $(118 \pm 7)^\circ\text{C}$ , densidade a  $20^\circ\text{C}$  de  $1,15\text{ g/cm}^3$  e número CAS 006683-19-8.

Estabilizante à luz, tipo amina estericamente impedida, disponível comercialmente como CHIMASSORB 944 pela Ciba Specialty Chemicals Inc.: poli{[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazina-3,4-diil][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,6-hexanodiil[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]}, peso molecular entre 2000 a 3100 g/mol, temperatura de fusão de  $(120 \pm 15)^\circ\text{C}$ , densidade de  $1,0\text{ g/cm}^3$  e número CAS 71878-19-8.

### 3.1.3 Sistema de Reticulação

Iniciador de reticulação, peróxido de dicumila, sólido, peso molecular de 270 g/mol, temperatura de fusão de 39°C, 5,92% de oxigênio ativo em peso e número CAS 80-43-3.

Monômero de interligação, viniltrimetoxisilano (VTMO), líquido transparente incolor, peso molecular de 148 g/mol, densidade de 0,97 g/cm<sup>3</sup> a 20°C e número CAS 2768-02-7.

Catalisador, dibutildilaurato de estanho (DBTL), líquido transparente amarelado, peso molecular de 631,55 g/mol, densidade de 1,05 g/cm<sup>3</sup> a 20°C e número CAS 77-58-7.

## 3.2 Planejamento Experimental

Como discorrido anteriormente, a degradação de um material polimérico pode ser causada por um ou vários agentes. No caso de cabos aéreos a análise torna-se mais complexa, pois o revestimento externo está sujeito ao ataque com agentes combinados, como temperatura, radiação solar, oxigênio, chuva e outros poluentes atmosféricos, além de esforços mecânicos, devido ao próprio peso do cabo e possíveis ventos e em alguns casos sobre campos elétricos. O provável modo de falha do revestimento é decorrente destes processos combinados, sendo, portanto, difícil separá-los em uma condição real. O planejamento descrito a seguir tem o objetivo de simular, na medida do possível, as condições de utilização do revestimento excluindo a possível parcela do “stress” mecânico ao qual o revestimento é submetido para avaliar a influência de cada variável sobre as propriedades mecânicas e temperatura de oxidação.

O planejamento foi baseado na experimentação fatorial 2<sup>2</sup>, considerando neste trabalho dois fatores influentes; sendo o primeiro, o antioxidante térmico (AO), pentaeritritol tetraquis(3,3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxim-tolil)propionato), colocado na razão de 0 a 1,4 phr e o segundo, estabilizante à luz polimérico (UV), poli{[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazina-3,4-diil][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]-1,6-hexanodiil [ ( 2 , 2,6,6- tetrametil-4-piperidinil)imino]}, colocado na razão de 0 a 0,35 phr no composto,

especialmente formulado para dar características elétricas e mecânicas após o processo de extrusão e reticulação. A Tabela 3.1 mostra de forma resumida os compostos que foram submetidos ao envelhecimento térmico e ao intemperismo artificial acelerado e as faixas de concentrações avaliadas para cada fator, estabilizantes AO e UV.

Os dados foram analisados através do software statgraphics versão 6.0 para estabelecer quais os fatores significativos para cada parâmetro analisado. Os efeitos são indicados pelas letras A, B e a interação entre eles é indicada como AB, onde A representa o estabilizante AO e o B o estabilizante UV. O gráfico de Pareto dos efeitos foi utilizado para comparar a magnitude relativa e a significância tanto dos efeitos principais quanto das interações entre eles, tendo como o valor de referência de significância 5% ( $P=0,05$ ). Deve-se ressaltar o fato de um efeito não ser significativo em um experimento não implica necessariamente que este fator não seja importante. Indica apenas que a resposta não é afetada por este fator na faixa de valores avaliada e nas condições de contorno adotadas; pode ser que o fator seja importante, mas que uma variação muito pequena nos níveis não acarrete nenhum efeito na resposta.

Tabela 3.1 – Compostos submetidos aos envelhecimentos acelerados.

Compostos	Concentração, phr	
	AO	UV
A	1,400	0,350
B	0,000	0,350
C	1,400	0,000
D	0,000	0,000
E	0,700	0,175

### **3.3 Metodologia**

#### **3.3.1 Confeccção dos compostos**

Os compostos utilizados na experimentação foram confeccionados em três etapas. A primeira etapa consistiu na preparação do concentrado de aditivos (masterbatch), para dispersão dos antioxidantes, catalisador de reticulação e demais aditivos. A segunda etapa consistiu na preparação da base polimérica (polietileno de alta densidade, silano e peróxido). A terceira etapa consistiu na extrusão reativa de ambos componentes, a base polimérica e o masterbatch, para dispersão dos componentes e enxerto do silano na cadeia polimérica.

O masterbatch foi confeccionado em misturador fechado, Banbury CP Farrel, com as seguintes características e condições: volume total da câmara de 1,2 litros, volume útil 1,17 litros, fator de enchimento 85%, velocidade da rosca 70 rpm, tempo de total de processamento 8 minutos; temperatura de descarga 180°C, temperatura da massa 180°C. O master era passado em misturador de cilindro aquecido a uma temperatura de 170°C para obtenção de manta com espessura de aproximadamente 2 mm. Após resfriamento esta manta era manualmente picotada em grânulos cúbicos com volume aproximado de 10 mm<sup>3</sup>.

A base polimérica foi preparada umectando o polietileno de alta densidade, pré-aquecido a 70°C com uma solução de peróxido/silano (proporção 1:10), com agitação constante até resfriamento a temperatura ambiente.

Os compostos foram produzidos misturando mecanicamente a base polimérica com o concentrado de aditivos na proporção 9:1. A mistura mecânica foi processada em uma extrusora Miotto 38 mm com L/D igual a 20 e quatro zonas de aquecimento, utilizando uma rosca simples para polietileno com temperatura da massa na descarga entre 200°C a 220°C e rotação de 30 rpm. O perfil utilizado está representado esquematicamente na figura 3.1.

Todos os compostos confeccionados foram submetidos igualmente às três etapas citadas nesta metodologia.



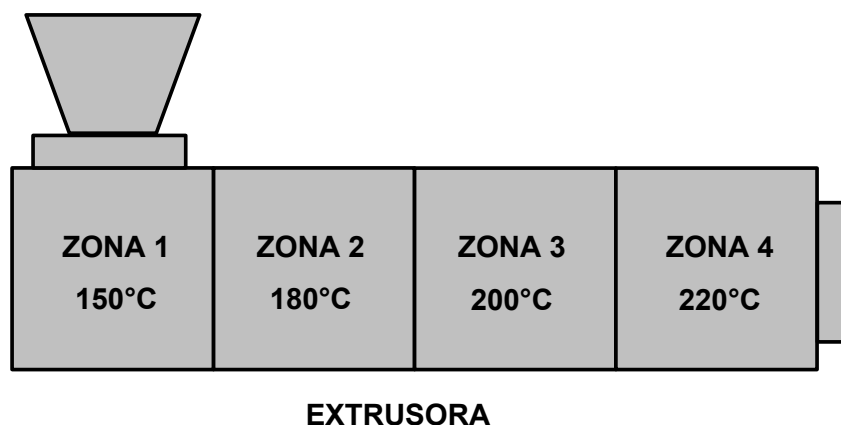


Figura 3.1 – Representação esquemática do perfil de temperatura para extrusão e enxerto dos compostos ensaiados.

### 3.3.2 Preparação das Amostras

Com a massa ainda quente, logo após extrusão, foram confeccionadas, por prensagem à quente, placas quadradas com 20 cm de lado e aproximadamente 1 mm de espessura, nas seguintes condições: temperatura de 170°C; pressão: 20 MPa ; tempo de prensagem de 2 minutos; resfriamento natural.;

As placas obtidas pelo processo de prensagem à quente, após resfriamento foram imersas em água destilada e condicionadas a 85°C durante 16 horas em estufa com troca natural de ar, para promover a reticulação do composto. Após tratamento foram realizados ensaios de alongamento à quente e deformação permanente à quente conforme NBR 7292[46] para avaliação do nível de reticulação de todas as amostras (Apendice A).

Os corpos-de-prova foram obtidos utilizando uma matriz de corte tipo borboleta conforme norma NBR NM-IEC 60811-1-1[47], representada esquematicamente na figura 3.2 .

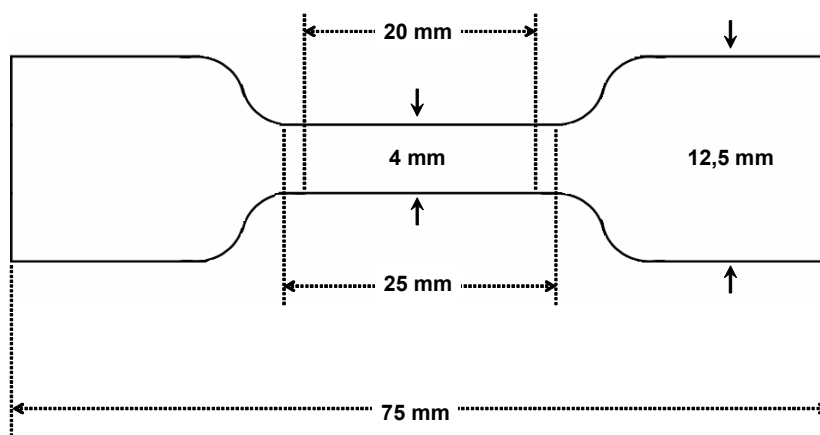


Figura 3.2 – Desenho esquemático do corpo-de-prova tipo borboleta conforme NBR NM - IEC 60811-1-1[36].

### 3.3.3 Envelhecimento Acelerado

#### 3.3.3.1 Intemperismo Artificial Acelerado

O envelhecimento acelerado à luz artificial foi realizado conforme ASTM G-155 [48] e ASTM G-151[49] no equipamento Atlas Weather-Ometer, operando com lâmpada de xenônio de 6500 W, com filtros internos e externos de borossilicato, com irradiância de  $0,35 \text{ W/m}^2$  a 340 nm. O ciclo de envelhecimento adotado foi de 120 minutos, sendo 102 minutos de insolação e 18 minutos de insolação com simulação de chuva, a temperatura de  $(63 \pm 3)^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $(55 \pm 5)\%$  durante o ciclo seco.

#### 3.3.3.2 Envelhecimento Térmico

O envelhecimento térmico foi realizado em estufas com trocas de ar natural (de 8 a 20 trocas/hora) nas temperaturas de  $140^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  e  $160^\circ\text{C}$  com tempo de envelhecimento máximo de 1900 horas. Como referência foi utilizada a recomendação da IEC 216[38], que trata de ensaios de envelhecimento para avaliação da expectativa de vida de materiais poliméricos submetidos a vários tipos de condições adversas durante o seu uso.

### 3.3.4 Ensaios Mecânicos

O comportamento de cada composto foi avaliado em relação às propriedades mecânicas, alongamento e tensão na ruptura, utilizando uma máquina de tração universal modelo Instron 4206 e adotando como método de ensaio a NBR NM-IEC 60811-1-1, normalmente utilizada para avaliação de revestimento na indústria de fios e cabos. O alongamento na ruptura foi medido com extensômetro e a tensão na ruptura foi calculada dividindo a força medida pela área da seção transversal inicial. Os dimensionais dos corpos-de-prova são aqueles descritos na fig 3.2., apresentando uma espessura média de  $(1,0 \pm 0,2)$  mm e velocidade de tracionamento de 50 mm/min. Para cada ponto de amostragem foram ensaiados 5 corpos-de-prova.

### 3.3.5 Temperatura de Oxidação

Os ensaios de OOT foram realizados em equipamento Mettler DSC 821<sup>e</sup> Star<sup>e</sup> System em panela de alumínio aberta, na faixa de temperatura de 35°C a 350°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e um fluxo de oxigênio de 50 ml/min. Os corpos-de-prova cilíndricos, com diâmetro de aproximadamente 4 mm, espessura entre 1,00 mm a 1,10 mm e peso de  $(11 \pm 2)$  mg, foram obtidos dos corpos-de-prova tipo borboleta (fig.3.3) não envelhecidos e após envelhecimento acelerado (térmico e intemperismo artificial). Para os corpos-de-prova não envelhecidos foram feitas 6 medidas de OOT e 3 medidas foram realizadas para os demais pontos de amostragem.

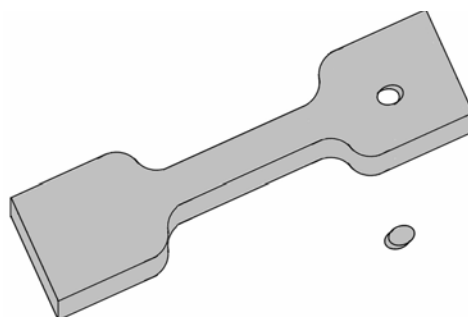


Figura 3.3 – Desenho esquemático da amostragem do corpo-de-prova para o ensaio de OOT.

#### **3.33.4 Tratamento Estatístico**

Todos os dados foram tratados estaticamente utilizando o aplicativo Stagraphics Plus versão 5.0 da Manugistics Inc..

Para análise estatística e delineamento de experimento fatorial foi considerado intervalo de confiança de 95% e os dados tabulados estão apresentados nas tabelas dos apêndices B,C,D,E e F.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Temperatura de Oxidação

Nas figuras de 4.1 a 4.5 estão apresentados os resultados de OOT obtidos dos compostos após envelhecimento térmico em estufa com troca natural de ar a 140°C, 150°C e 160°C e após intemperismo artificial (weatherometer). As análises estatísticas dos dados de OOT de cada composto, nas condições de envelhecimento anteriormente citadas, estão apresentadas nas tabelas de B.1 a B.20 no apêndice B.

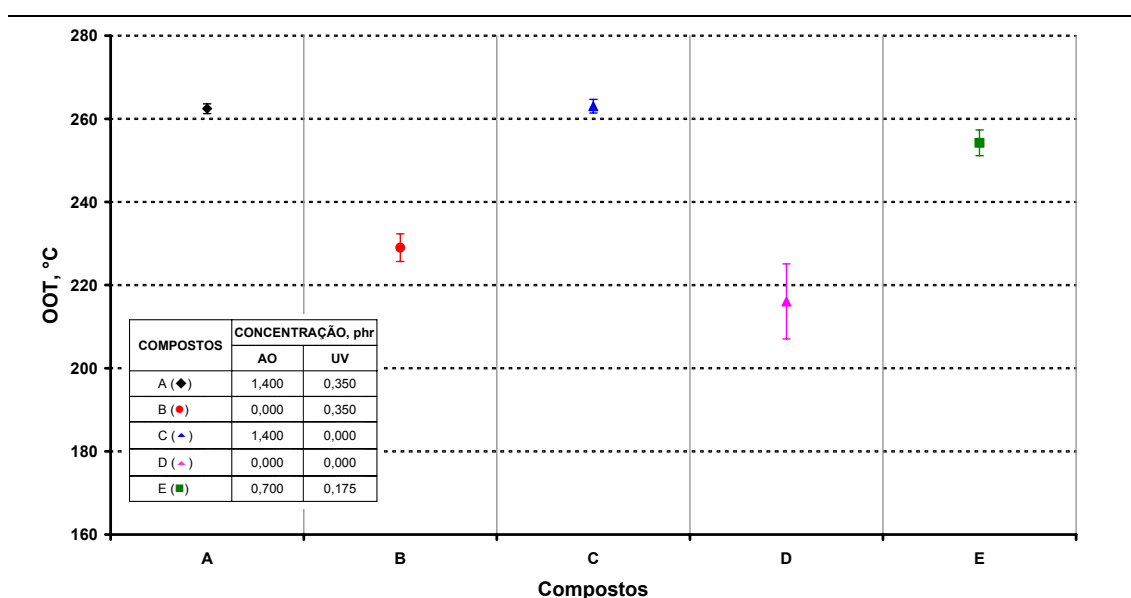


Figura 4.1 – Valores de temperatura de oxidação dos compostos não submetidos ao envelhecimento acelerado: compostos A(◆), B(●), C(▲), D (◆), e E(■).

Analisando a figura 4.1, quando as amostras ainda não foram submetidas ao envelhecimento acelerado, observa-se que os compostos A e C, que contêm a mesma quantidade de estabilizante AO, apresentaram valores de OOT, na faixa de 262°C, superiores aos demais compostos B, D e E. O composto B, aditivado somente com estabilizante UV, e o composto D, sem

estabilizantes AO e UV, foram os que apresentaram os menores valores de temperatura de oxidação, 229°C e 216°C respectivamente. O composto E, contendo a metade de estabilizantes AO e UV em relação ao composto A, apresentou um valor próximo aos dos compostos A e C, 254°C (fig. 4.1). Em relação à técnica, o OOT apresentou ser sensível a presença do estabilizante AO e praticamente insensível à presença do estabilizante UV. Os valores de OOT não apresentaram ser função linear da concentração do estabilizante AO.

O composto C, submetido ao envelhecimento térmico a 140°C em estufa ar por até 960 horas, apresenta uma diminuição de aproximadamente 2%, no valor de OOT em relação ao valor original. Após este período, ocorre um aumento na inclinação da curva indicando uma diminuição mais acentuada nos valores de OOT, atingindo o valor de 220°C após 1848 horas (12 % de diminuição). O composto A, que contém a mesma quantidade de estabilizante AO que o composto C, além do estabilizante UV, apresentou uma sensível queda nos valores de OOT após 432 (18%), mantendo este nível até aproximadamente 1848 h. O composto E, contendo a metade dos aditivos do composto A, apresentou um perfil de curva similar ao do composto A, porém com decréscimo dos valores de OOT ao longo do tempo mais suave. O composto B, que contém somente estabilizante UV, apresentou uma diminuição suave nos valores de OOT até 1200 horas (10%). O composto não aditivado com estabilizantes AO e UV só apresentou uma queda significativa nos valores de OOT após 432 horas de envelhecimento atingindo valores de 183°C após 960 horas (12%).

Quando os compostos foram submetidos ao envelhecimento térmico a 150°C em estufa a ar, as curvas de OOT em função da temperatura apresentam comportamentos similares às curvas de envelhecimento a 140°C, com diminuição média dos valores de OOT de 18,2%, 13,5%, 6,5%, e 1,4%, respectivamente para os compostos A, E, B e C após 960 horas (figura 4.2). O Composto D após 576 horas apresentou uma queda média de 9,6% em relação ao valor original de OOT. A mesma tendência foi verificada nas curvas de envelhecimento térmico em estufa a 160°C, apresentando a mesma ordem de grandeza nos valores médios de decréscimo dos valores de OOT em relação

aos valores originais para cada composto avaliado (figura 4.3). Excluindo o composto D, não aditivado, todos os demais tendem a convergir para o mesmo valor de OOT, em torno de 210°C para esta faixa de análise, e similar ao valor de OOT do composto D não envelhecido termicamente,  $(216 \pm 9)^\circ\text{C}$ . Evidenciando o consumo de estabilizante AO durante o envelhecimento térmico.

O comportamento dos compostos frente ao intemperismo artificial, realizado em Weather-ometer, não apresentou a mesma tendência observada no envelhecimento térmico acelerado em estufa. O composto A, ao contrário do ocorrido no envelhecimento térmico em estufa a ar, apresentou um decréscimo mais contido com uma variação média de 10% somente após 8000 horas de envelhecimento em WOM. O composto C, após 3000 horas de WOM, apresentou uma queda média no valor de OOT comparável ao do envelhecimento térmico em estufa a ar após 1848 horas (14%), e um desempenho inferior ao do composto A. Comportamento este, oposto, quando comparado com os resultados de envelhecimento térmico, independente da temperatura de ensaio. O composto B apresentou, como no envelhecimento térmico, uma queda nos valores de OOT em torno de 12 % após 3000 horas de exposição no Weather-ometer. Estes valores são comparáveis aos valores de OOT após 960 horas de envelhecimento térmico em estufa a ar. O composto E, também, apresentou um comportamento distinto ao observado no envelhecimento térmico acelerado; como o composto A, apresentou um desempenho suavemente superior, obtendo um decréscimo médio de 9% somente após 3000 horas de Weather-ometer. Este decréscimo médio foi observado no envelhecimento térmico em estufa a ar após 432 horas, nas três temperaturas de ensaio.

Como no envelhecimento térmico, os valores de OOT dos compostos analisados diminuem em função do tempo de envelhecimento em Weather-ometer de uma forma não linear e apresenta a tendência de convergir para um mesmo valor de OOT, em torno de  $(216 \pm 9)^\circ\text{C}$ . Este comportamento, como observado no envelhecimento térmico, indica o consumo de estabilizante AO durante o processo de envelhecimento.

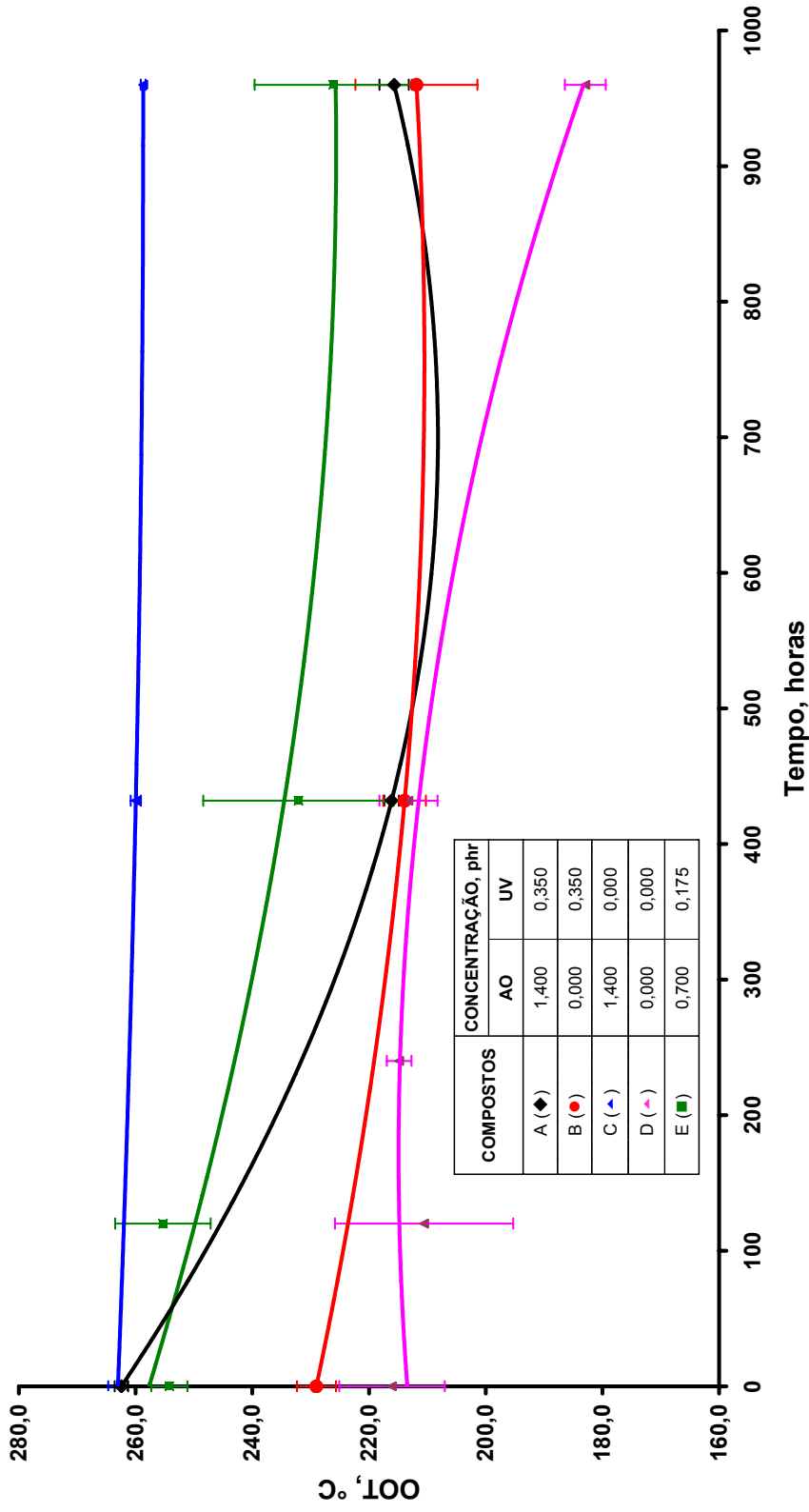


Figura 4.2 – Gráfico de OOT em função do tempo de envelhecimento térmico a 140°C em estufa a ar dos compostos A(◆), B(●), C(▲), D (◆), e E(■).



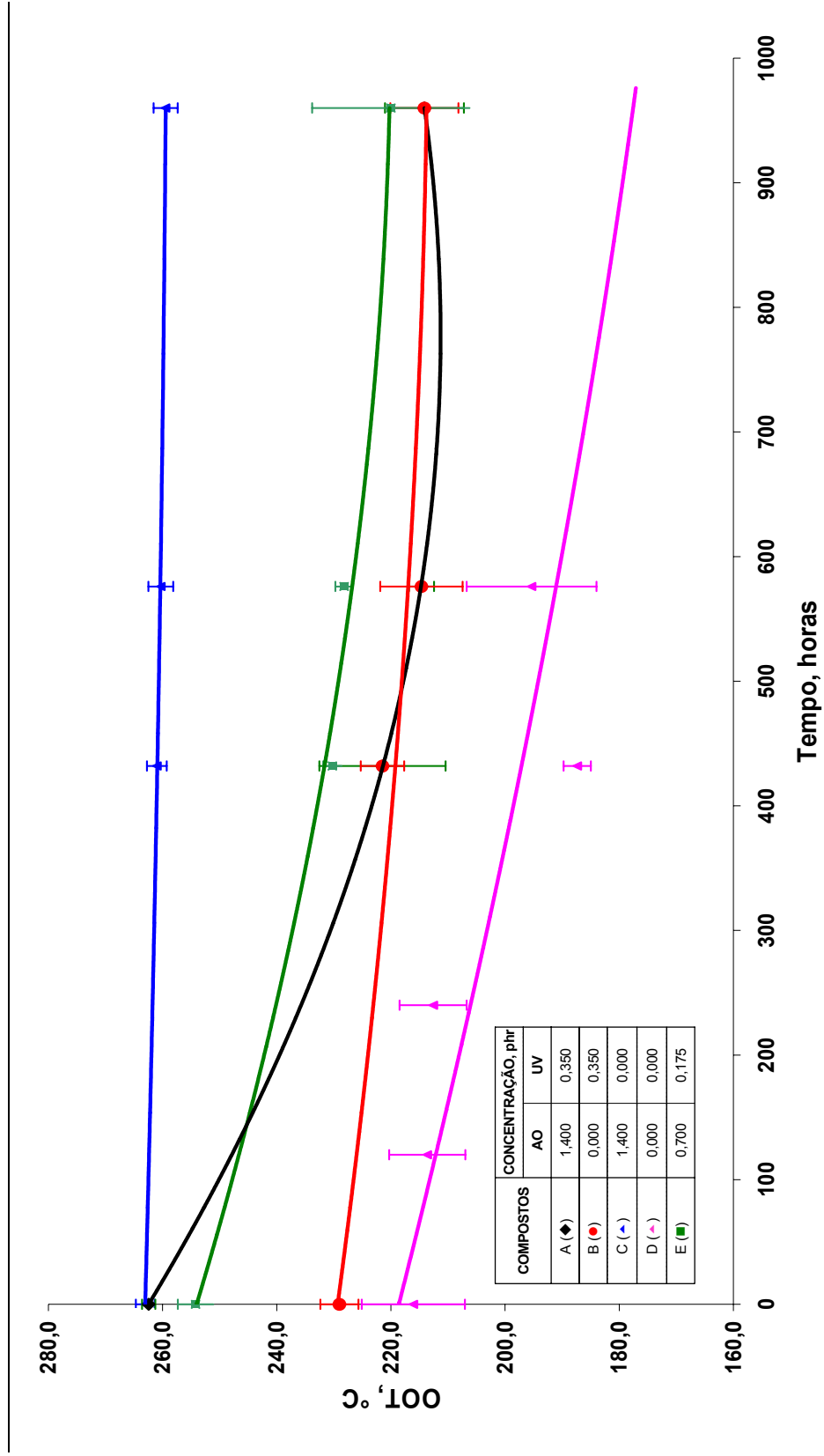


Figura 4.3 – Gráfico de OOT em função do tempo de envelhecimento térmico a 150°C em estufa a ar dos compostos A(◆), B(●), C(▲), D (▼), e E(■).

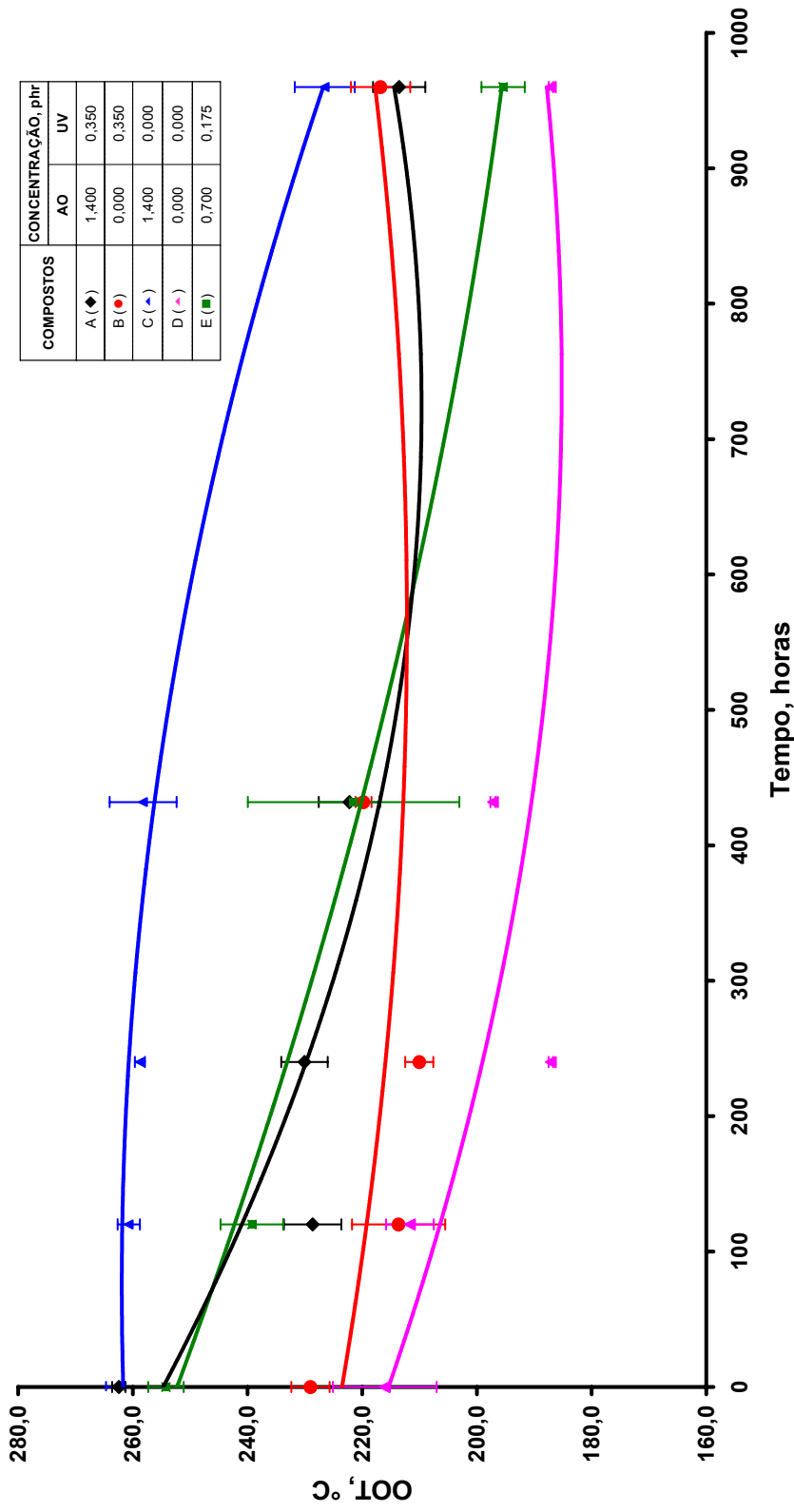


Figura 4.4 – Gráfico de OOT em função do tempo de envelhecimento térmico a 160°C em estufa a ar dos compostos A(◆), B(●), C(▲), D (◆), e E(■).

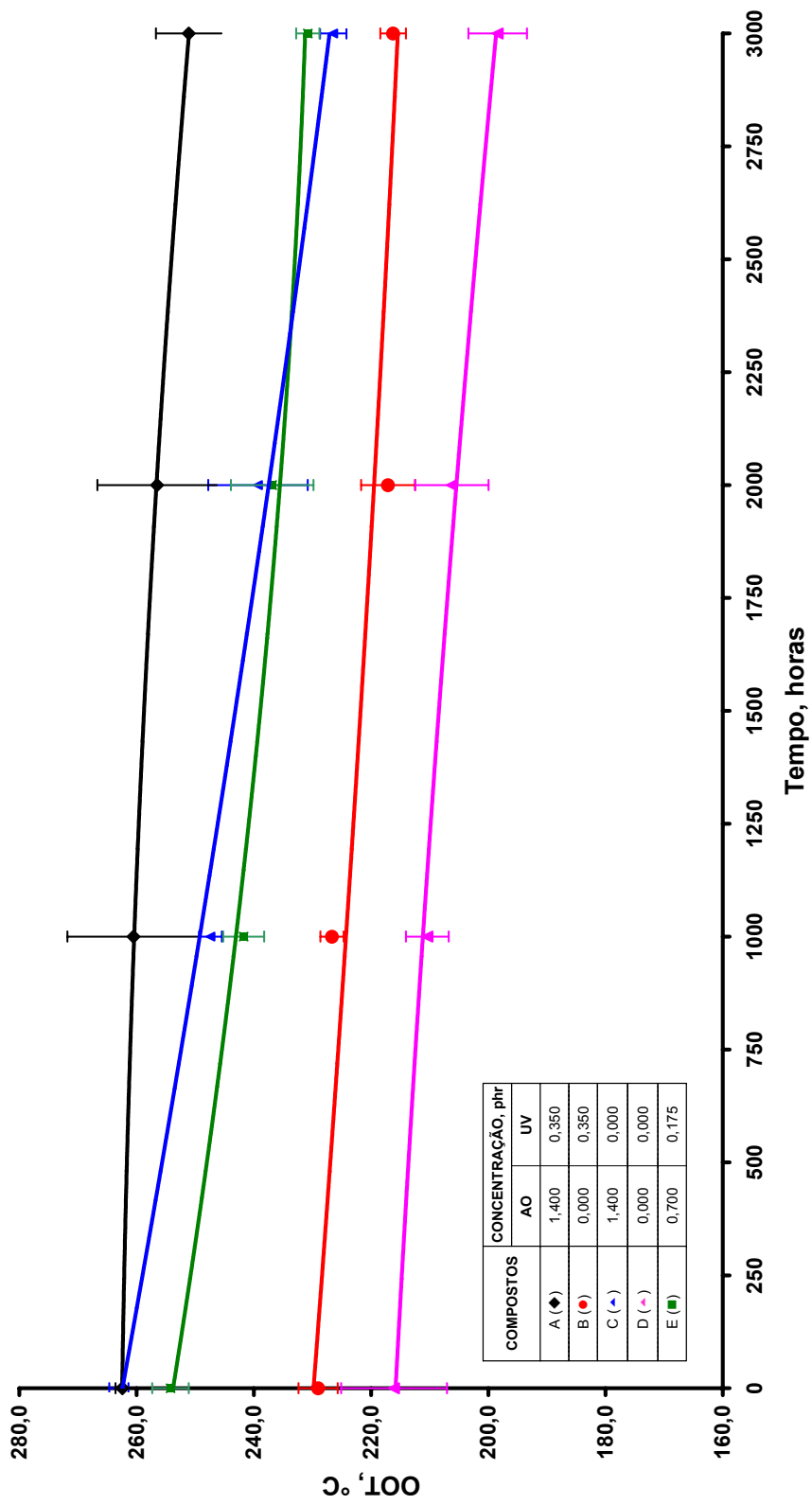


Figura 4.5 - Gráfico de OOT em função do tempo de envelhecimento em WOM dos compostos A(◆), B(●), C(▲), D (▲), e E(▲).

As principais observações obtidas na avaliação preliminar dos resultados de OOT sob envelhecimento térmico em estufa a ar em três temperaturas distintas e no Weather-ometer estão resumidas nos parágrafos abaixo.

A medida de OOT, como de OIT, pode ser utilizada para controle de qualidade de poliolefinas estabilizadas com antioxidantes fenólicos impedidos, similares ao utilizado neste estudo. A técnica, em questão, apresenta uma correlação não linear entre os valores de temperatura de oxidação e a concentração do estabilizante. Nos extremos de concentração do estabilizante, a técnica apresentar ter pouca sensibilidade .

O método de OOT não é sensível e/ou adequado o suficiente para avaliar a presença do estabilizante UV estudado neste trabalho, fato também mencionado por Rosa e colaboradores [45] e Peña e colaboradores [22]. Liauw e colaboradores [50] observaram que o Chimassorb 944 não contribuiu na termoestabilização quando analisados os dados de OIT e sugere uma avaliação crítica , pois estes dados não são concordantes com os dados de envelhecimento térmico . No trabalho de Munaro e Souza [44], os dados são contrários aos observados e mencionados anteriormente. Os valores de OOT são sensíveis à variação de concentração de estabilizante UV, Tinuvin 783, que é uma mistura física de 1:1 em peso do Chimassorb 944 e do Tinuvin 622.

O composto C apresentou o melhor desempenho quando considerado o parâmetro de OOT sob envelhecimento térmico em estufa com troca de ar natural nas três temperaturas avaliadas. A retenção do OOT atingiu valores em torno de 90% após 1848 horas a 140°C, após 1296 horas a 150°C e após 960 horas a 160°C. O composto A apresentou o melhor desempenho quando considerado o parâmetro de OOT sob intemperismo artificial acelerado (WOM). A retenção média do OOT permaneceu próxima de 92% após 8000 horas de envelhecimento.

A mistura de estabilizante UV e AO apresenta uma interação negativa nos valores de OOT sob envelhecimento térmico em estufa e, sob intemperismo artificial acelerado, a interação apresenta um caráter positivo sobre os valores de OOT.

Empregando a definição matemática dada por Gugumus[35], onde o efeito da combinação dos aditivos AO e UV, é definida como sendo a média ponderada dos efeitos individuais de AO e UV, conforme equação (4.1):

$$\langle OOT_{AO\_UV} \rangle_{aditivos} = r_{AO} \times OOT_{AO} + r_{UV} \times OOT_{UV} \quad (4.1)$$

onde:

$\langle OOT_{AO\_UV} \rangle_{aditivos}$  é o valor estimado de OOT em função da combinação dos aditivos AO e UV, equivalente a T(I) ;

$r_{AO}$  é a razão de concentração do aditivo AO;

$r_{UV}$  é a razão de concentração do aditivo UV;

$OOT_{AO}$  é o valor de OOT devido ao uso do aditivo AO isoladamente, equivalente ao composto C(▲);

$OOT_{UV}$  é o valor de OOT devido ao uso do aditivo UV isoladamente, equivalente ao composto B(●).

Haverá sinergismo, se e somente se,  $OOT_{AO\_UV}$  for maior que  $\langle OOT_{AO\_UV} \rangle_{aditivos}$  conforme equação (4.2):

$$OOT_{AO\_UV} > \langle r_{AO} \times OOT_{AO} + r_{UV} \times OOT_{UV} \rangle \quad (4.2)$$

onde:

$OOT_{AO\_UV}$  é o valor de OOT devido ao uso da combinação dos aditivos AO e UV nas razões  $r_{AO}$  e  $r_{UV}$  respectivamente, equivalente aos compostos A(◆) e E(■).

E, por similaridade, o antagonismo pode ser representado conforme a equação (4.3):

$$OOT_{AO\_UV} < \langle r_{AO} \times OOT_{AO} + r_{UV} \times OOT_{UV} \rangle \quad (4.3)$$

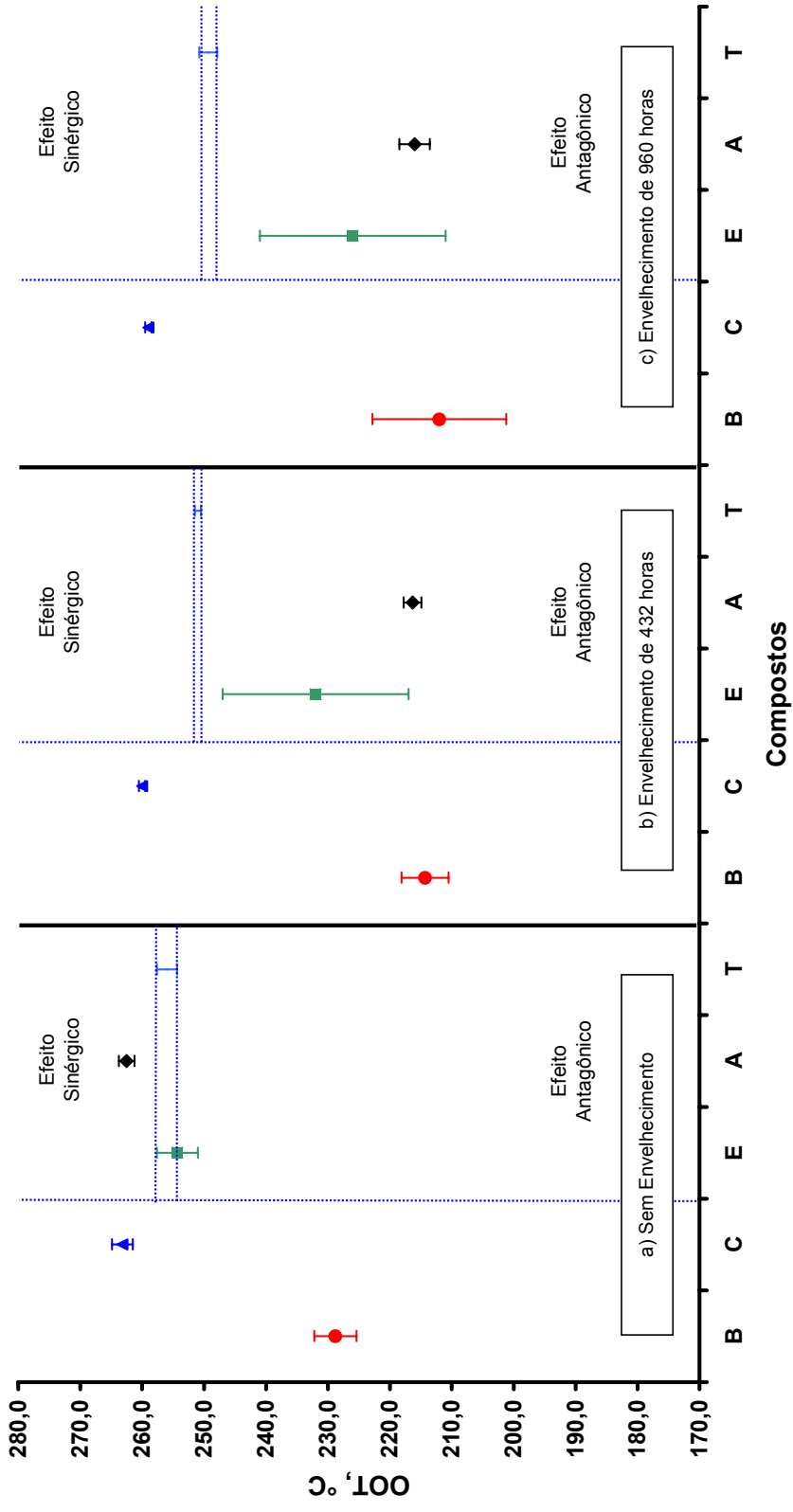


Figura 4.6 - Valores de OOT dos compostos não envelhecidos e envelhecidos em estufa à 140°C: A(◆), B(●), C(▲), E(■) e T(I)- efeito calculado conforme Gugumus[35].

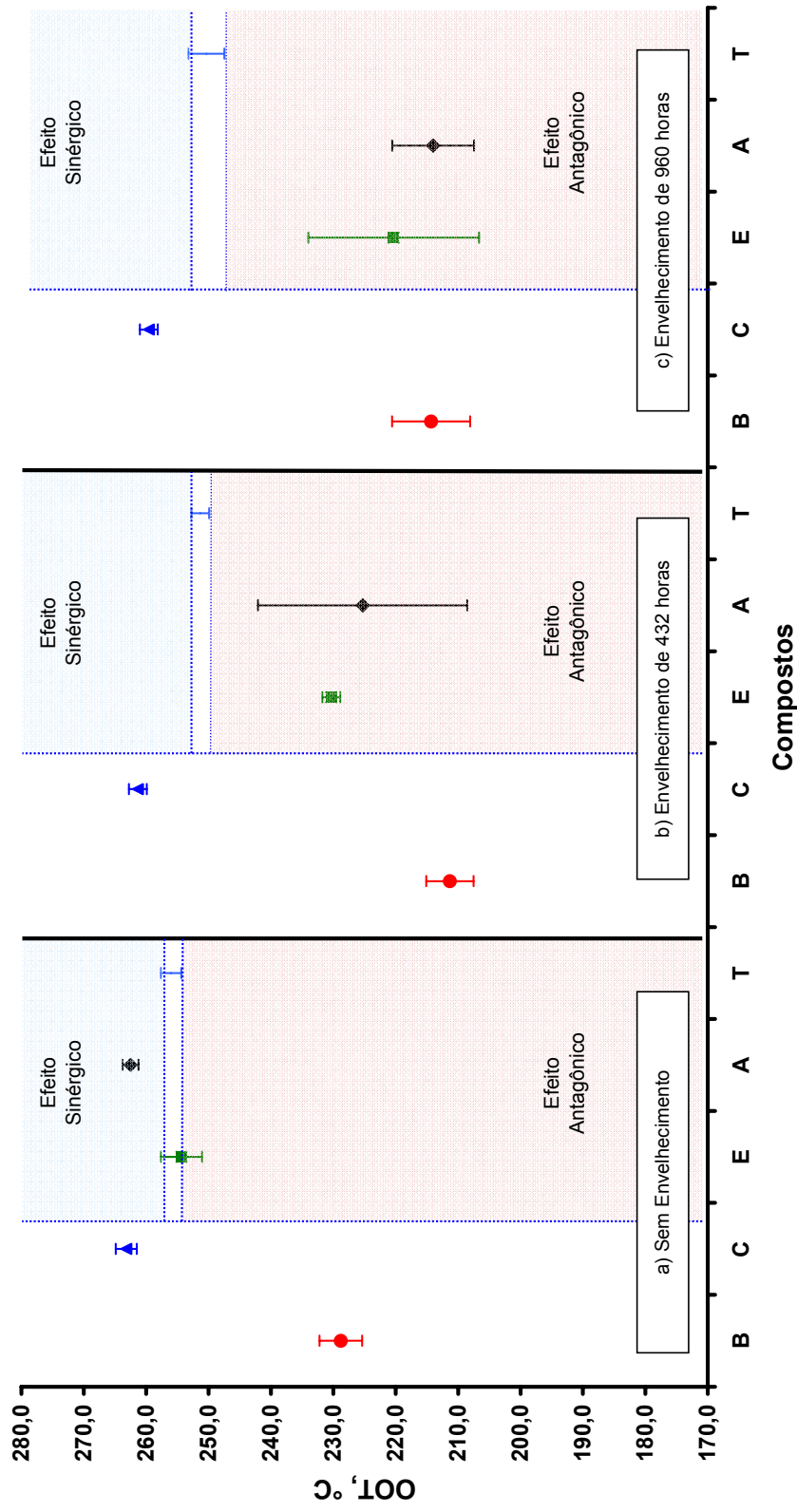


Figura 4.7 - Valores de OOT dos compostos não envelhecidos e envelhecidos em estufa à 150°C: A(◆), B(●), C(▲), E(■) e T(⊥)- efeito calculado conforme Gugumus[35].

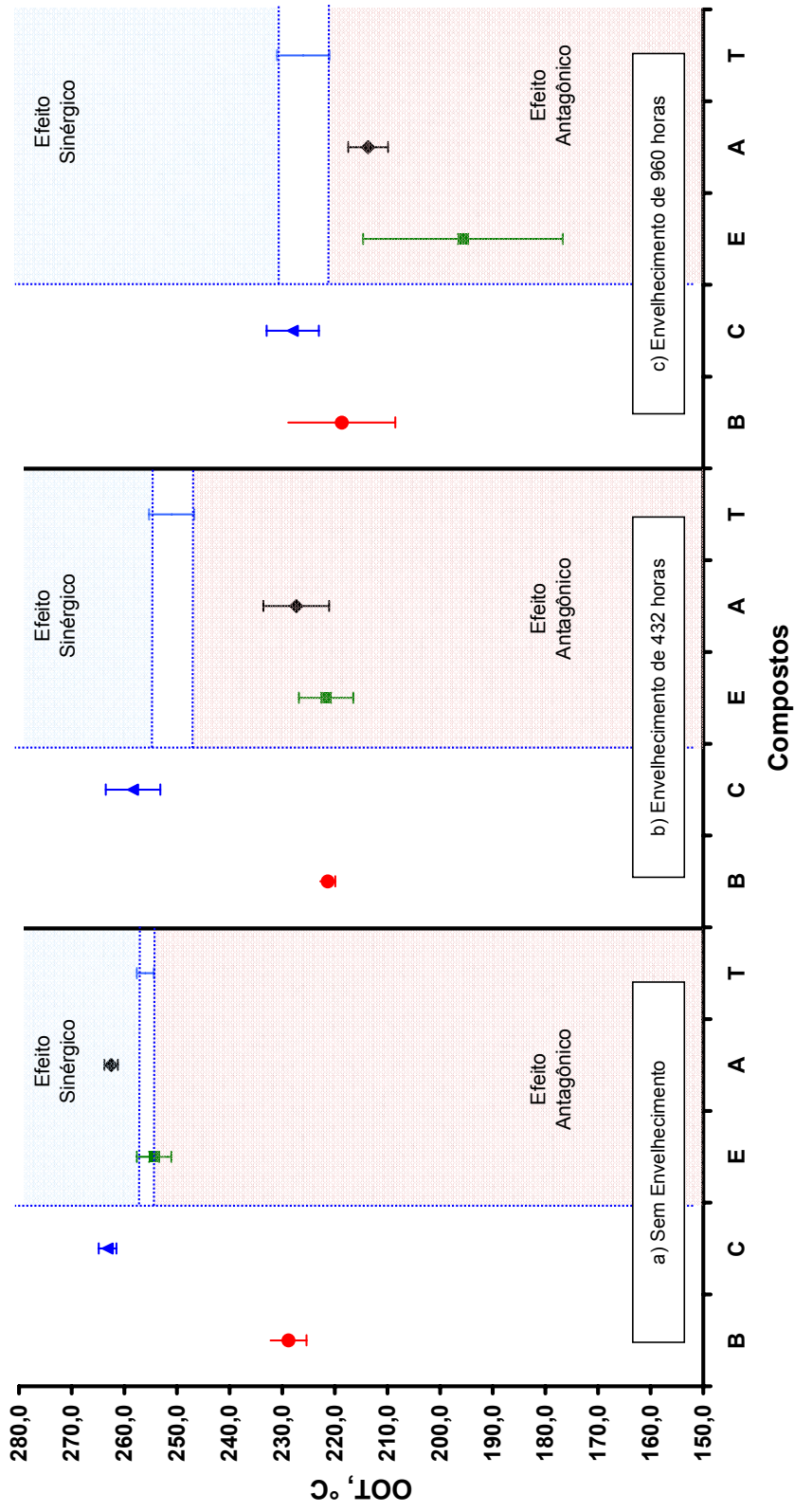


Figura 4.8 - Valores de OOT dos compostos não envelhecidos e envelhecidos em estufa à 160°C: A(◆), B(●), C(◀), E(■) e T(⊥)- efeito calculado conforme Guggulipol[35].



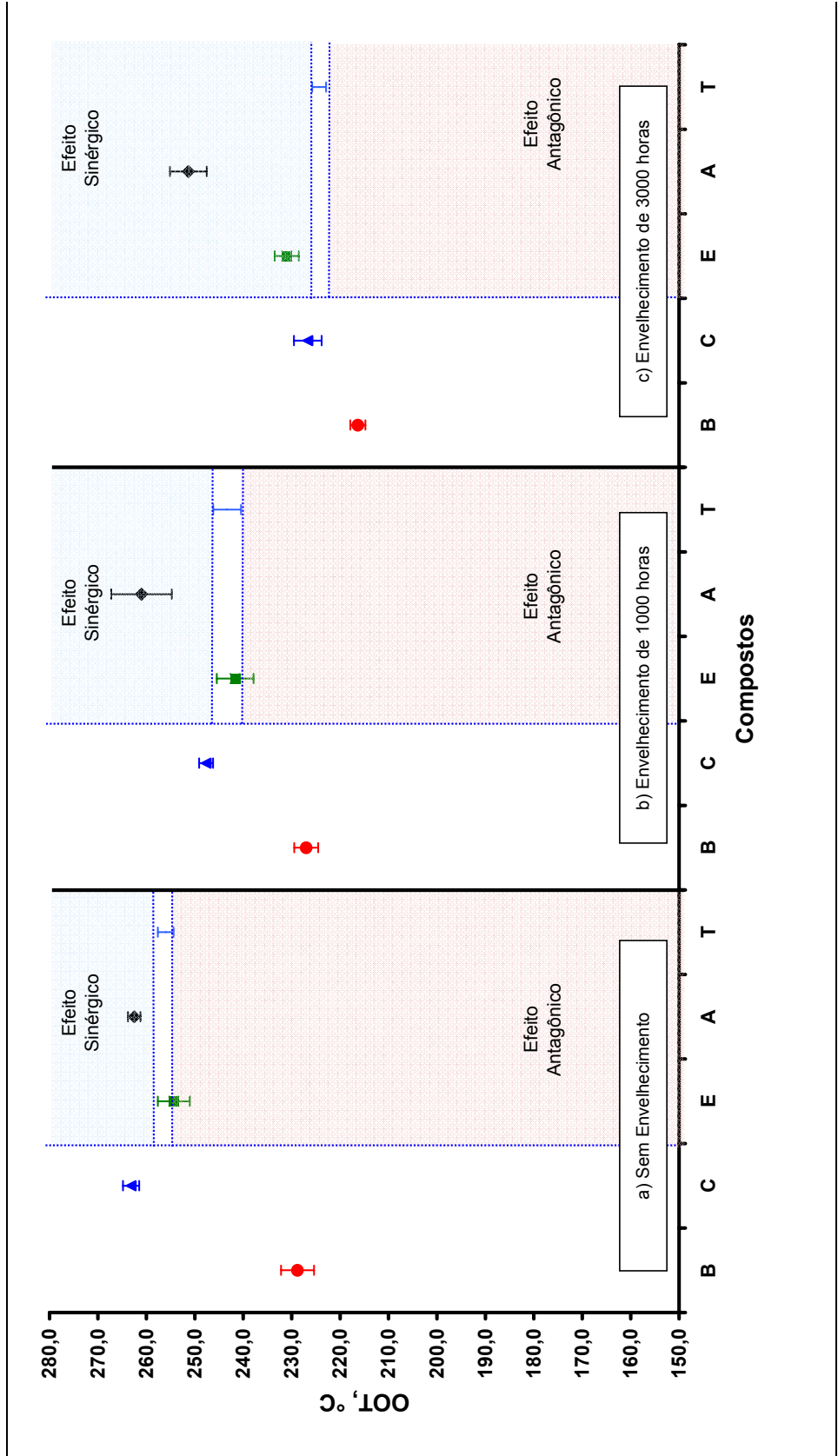


Figura 4.9 - Valores de OOT dos compostos não envelhecidos e envelhecidos em WOM durante 1000 horas e 3000 horas: A(♦), B(●), C(▲), E(■) e T(I)- efeito calculado conforme Gugumus[35].

Analisando as figuras 4.6 a 4.8 construídas com as análises de variância dos dados de OOT, tabelas de B.30 a B.36 do apêndice B, referentes aos envelhecimentos térmico acelerado a 140°C, 150°C e 160°C, e auxílio das equações acima descritas, observa-se um leve sinergismo entre os estabilizantes AO e UV, nas amostras sem envelhecimento térmico acelerado, a partir de certa concentração total dos mesmos. Comportamento também evidenciado nos estudos de OIT por Peña e colaboradores [22]. Nas amostras envelhecidas, independente da temperatura, foi observado um antagonismo entre os estabilizantes AO e UV, também sensível à concentração dos mesmos, confirmando a tendência evidenciada na análise preliminar. O mesmo comportamento é verificado nas amostras submetidas ao envelhecimento térmico acelerado após 960 horas nas três temperaturas.

Quando esta avaliação é feita com os resultados de OOT obtidos dos mesmos compostos, porém submetidos ao intemperismo artificial em Weatherometer, tabelas B.37 e B.38 do apêndice B, um comportamento distinto é observado (figura 4.9). Um leve sinergismo entre os estabilizantes AO e UV, nos compostos não submetidos ao envelhecimento, a partir de certa concentração total dos mesmos. Comportamento também evidenciado na avaliação preliminar. Nos compostos envelhecidos, independente do tempo de exposição em WOM, um sinergismo entre os estabilizantes AO e UV é observado, também sensível à concentração dos aditivos. Tendência oposta à observada aos compostos envelhecidos termicamente.

Independente do tipo de envelhecimento acelerado que os compostos foram submetidos, por esta análise, pode-se observar que a interação entre os estabilizantes não é função somente da estrutura química, mas também, é função da concentração de cada um e total no sistema estabilizante. Outro fato interessante a mencionar é que, durante o processo de estabilização, em função da variação das concentrações dos estabilizantes, possíveis formações de subprodutos de degradação, e outras condições inerentes ao processo degradativo, o sistema estabilizante pode apresentar alterações na eficiência de estabilização; ou seja, passar de um efeito sinérgico a um antagônico ou,

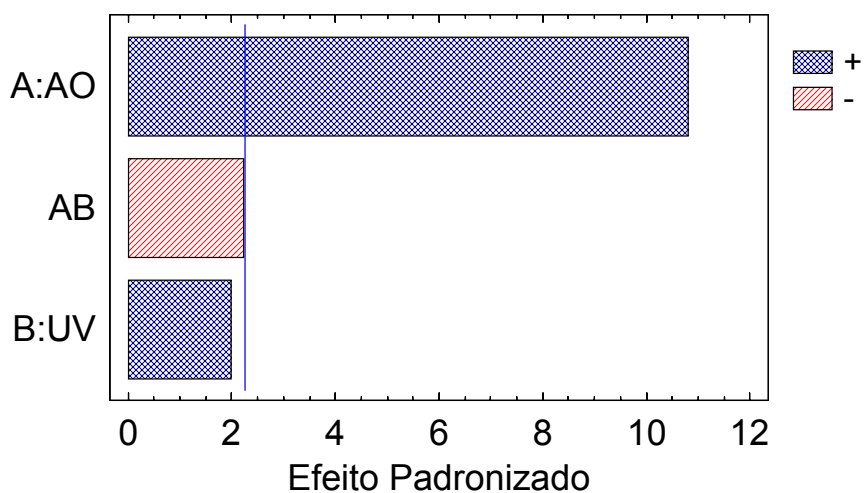
contrariamente, de um antagônico a um sinérgico ou mesmo deixar de apresentar uma interação significativa.

Uma última análise pode ser realizada através de delineamento de experimentos, baseado no planejamento fatorial  $2^2$  dos dados obtidos dos compostos, sem e com envelhecimento acelerado, e obter outras informações importantes para avaliação do sistema de estabilizante em estudo. As análises estáticas e tratamento dos dados referentes a esta parte do estudo estão apresentados nas tabelas B.21 a B.29 no apêndice B.

Pela análise dos gráficos de Pareto e de superfície, figuras 4.10 e 4.11, n os compostos não submetidos ao envelhecimento acelerado (térmico ou Weather-ometer), observa-se um efeito positivo e significativo do estabilizante AO sobre os valores de OOT e o efeito positivo, porém não significativo, do estabilizante UV sobre os valores de OOT, comportamento também evidenciado no estudo de OIT por Liaw e colaboradores [50]. A interação entre os estabilizantes AO e UV tem um caráter antagônico, porém não é significativa.

O valor de OOT apresenta um discreto incremento com o aumento da concentração do estabilizante UV, principalmente a baixas concentrações de estabilizante AO; e um incremento significativo com o aumento da concentração de AO, independentemente da concentração de UV. Para obter valores otimizados de OOT, conforme este modelo e condições de contorno adotadas, a eliminação do estabilizante UV da composição é indicada.

As figuras 4.12 a 4.15 referem-se à análise fatorial dos compostos envelhecidos em estufa com troca natural de ar a  $140^{\circ}\text{C}$  após 432 horas e 960 horas. Como anteriormente mencionado, o efeito do estabilizante AO sobre os valores de OOT é positivo, significativo e independente do tempo de envelhecimento. O estabilizante UV tem um caráter negativo sobre os valores de OOT, e seu efeito se torna significativo em função das concentrações de estabilizantes. O efeito antagônico entre os estabilizantes AO e UV em relação aos valores de OOT, não evidenciado na análise dos compostos não envelhecidos, é significativo e com intensidade próxima ao efeito positivo do estabilizante AO.



---

Figura 4.10 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos não envelhecidos (Apêndice B fatorial  $2^2$ ).

---

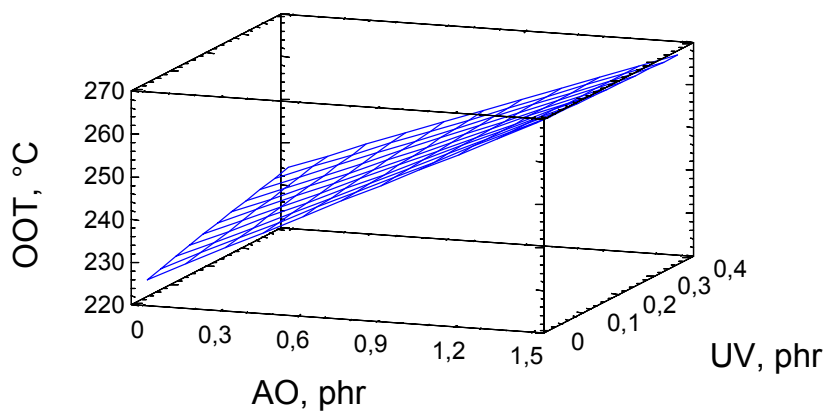
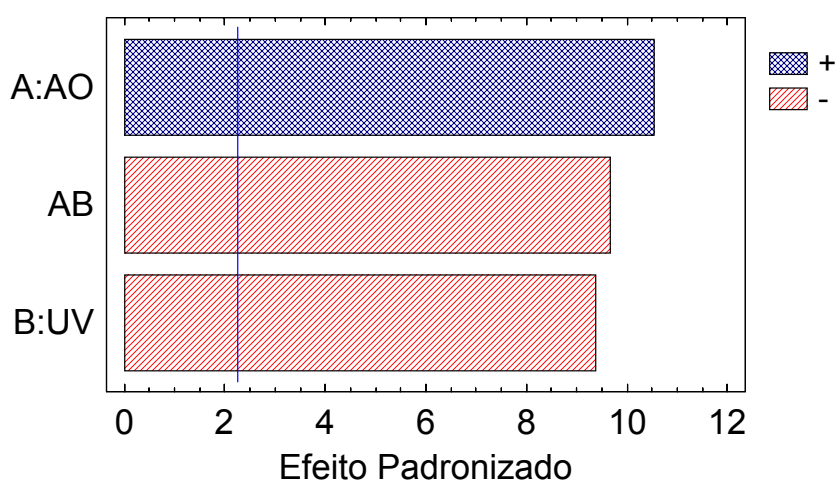
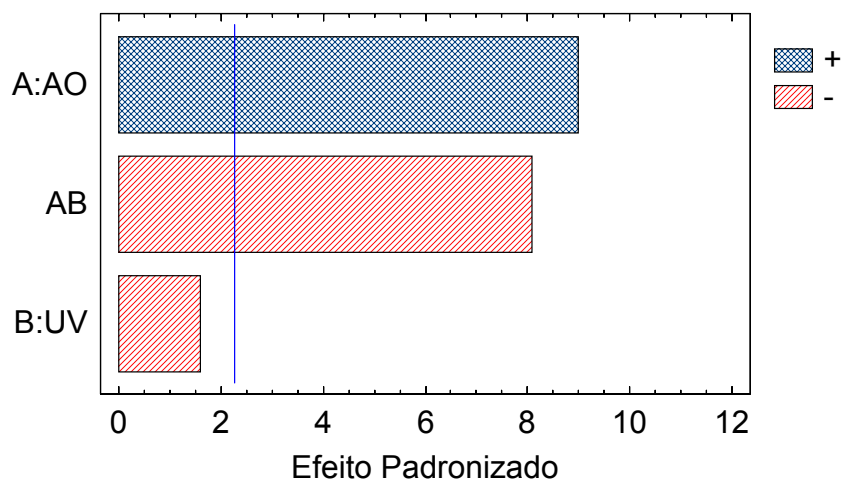


Figura 4.11 - Gráfico de Superfície para avaliação da variação dos valores de OOT em função dos estabilizantes AO e UV dos compostos não envelhecidos (Apêndice B - fatorial  $2^2$ ).



---

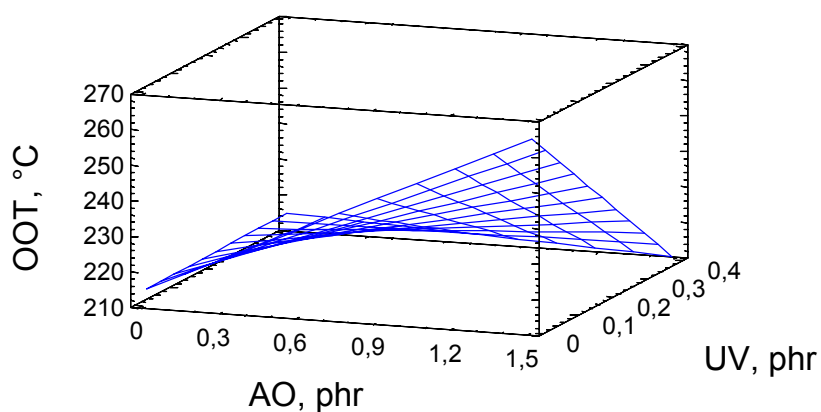
Figura 4.12 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos envelhecidos em estufar a 140°C após 432 horas (Apêndice B - fatorial  $2^2$ ).



---

Figura 4.13 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos envelhecidos em estufa a 140°C após 960 horas (Apêndice B - fatorial 2<sup>2</sup>).

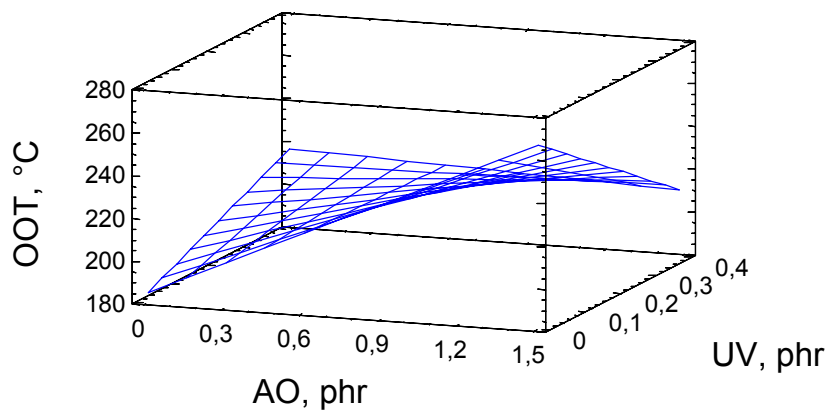
---



---

Figura 4.14 - Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 140°C por 432 horas; Apêndice B - fatorial 2<sup>2</sup>).

---



---

Figura 4.15 - Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 140°C por 960 horas; Apêndice B - fatorial 2<sup>2</sup>).

O gráfico de superfície da análise fatorial com os dados de OOT, após envelhecimento em estufa a 140°C por 432 horas, indica que os valores de temperatura de oxidação permanecem com valores baixos, na faixa de 210°C a 220°C, quando as concentrações de estabilizante AO é baixa, independente da concentração do UV, e quando a concentração de UV é elevada, em torno de 0,4 phr. Os valores mais elevados de OOT, somente são atingidos quando a concentração de AO é aumentada e a concentração de UV é diminuída.

O perfil da curva de superfície obtida da análise fatorial para o envelhecimento em estufa a 140°C por 960 horas, permanece similar ao descrito acima. Os valores ótimos de OOT são obtidos somente com o aumento da concentração do estabilizante AO e da diminuição do UV. Todavia, um leve acréscimo do valor da temperatura de oxidação é observado com o aumento da concentração de UV, principalmente a baixas concentrações do estabilizante AO. Para obter valores otimizados de OOT, o modelo sugere a eliminação do antioxidante UV da composição, tanto após 432 horas como após 960 horas de envelhecimento.

Os resultados das análises fatoriais referentes aos valores de OOT dos compostos envelhecidos termicamente em estufa com troca de ar natural a 150°C por 432 horas e 960 horas estão descritos graficamente nas figuras 4.16 a 4.19. Os comportamentos observados nestes casos são similares aos descritos para os envelhecimentos térmicos a 140°C. O estabilizante AO apresenta um efeito positivo e significativo sobre os valores de OOT e é independente tanto na análise feita nos compostos envelhecidos por 432 horas como nos envelhecidos por 960 horas. O estabilizante UV apresenta um efeito negativo e significativo sobre os valores de OOT, e tem dependência com as concentrações dos estabilizantes. A mistura dos dois tipos de estabilizantes, AO e UV, também neste caso, proporciona um efeito antagônico significativo sobre a temperatura de oxidação.

A curva de superfície para os valores de OOT em função das concentrações de estabilizantes AO e UV, para os compostos submetidos ao envelhecimento térmico a 150°C por 432 horas, apresenta um leve acréscimo do valor da temperatura de oxidação com o aumento da concentração do



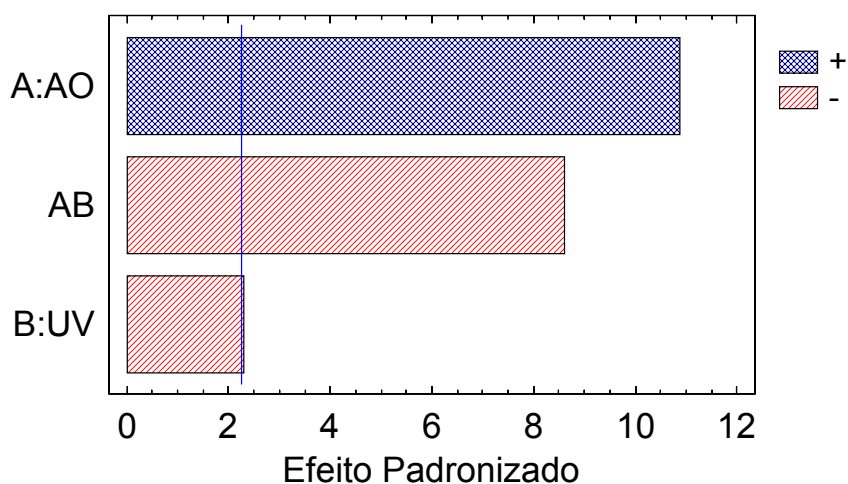
estabilizante UV, principalmente a baixas concentrações de AO. O aumento significativo da temperatura de oxidação é obtido com o aumento da concentração do estabilizante AO, a baixas concentrações de UV, pois este último tem uma influência negativa.

A curva de superfície obtida para os valores de OOT da análise fatorial dos compostos envelhecidos a 150°C por 960 horas, praticamente apresenta o mesmo perfil do descrito para o envelhecimento de 432 horas: aumento dos valores da temperatura de oxidação em função do aumento da concentração do estabilizante AO para baixas concentrações de estabilizante UV, por este último apresentar um efeito negativo sobre os valores de OOT; e um leve acréscimo nos valores da temperatura de oxidação com o aumento da concentração do estabilizante UV a baixas concentrações de AO preferencialmente. O modelo sugere a supressão do estabilizante UV e aditivação no nível superior do estabilizante AO para otimizar a resposta de OOT tanto nos compostos envelhecidos por 432 horas a 150°C como para os compostos envelhecidos por 960 horas a 150°C.

Nas figuras 4.20 a 4.23 estão expostos, graficamente, os dados obtidos com o planejamento fatorial 2<sup>2</sup> dos compostos envelhecidos em estufa com troca de ar natural a 160°C por 432 horas e 960 horas. Os comportamentos observados são parcialmente similares aos obtidos com os mesmos compostos envelhecidos termicamente em estufa a 140°C e 150°C.

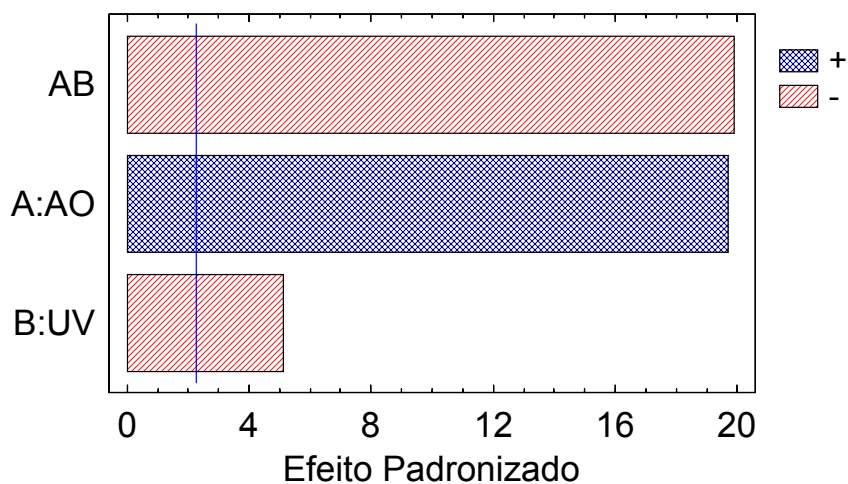
O gráfico de Pareto para o envelhecimento térmico de 432 horas, figura 4.20, apresenta, como nos demais casos, o efeito positivo e significativo do estabilizante AO. Todavia, no caso do envelhecimento por 960 horas, este comportamento, apesar de continuar igualmente positivo, deixa de ser significativo. Este comportamento distinto, em relação aos demais casos já avaliados, deve estar relacionado diretamente com a quantidade de estabilizante AO inicial/consumida/residual existentes nos compostos, a própria temperatura de envelhecimento que atua diretamente na cinética de degradação/estabilização e possíveis interações com subprodutos do processo degradativo. O estabilizante UV apresenta em ambos os tempos de envelhecimento um efeito não significativo. Contudo, no tempo de 432 horas de

envelhecimento o caráter é negativo, como também observados nos casos anteriormente avaliados, e no tempo de envelhecimento de 960 horas o caráter do efeito passar a ser positivo, como nos casos dos compostos não envelhecidos. Este comportamento distinto, como mencionado logo acima, também deve estar relacionado com a quantidade de antioxidante AO inicial/consumida/residual existentes nos compostos, a temperatura de envelhecimento e possíveis interações com subprodutos da degradação. O efeito antagônico existente entre os estabilizantes AO e UV, é significativo em ambos os tempos de envelhecimento, porém diminuiu significativamente a intensidade quando comparado o envelhecimento de 960 horas com o de 432 horas que deve estar relacionada com o consumo dos estabilizantes, alterações das proporções entre eles e outras interações com subprodutos de degradação.



---

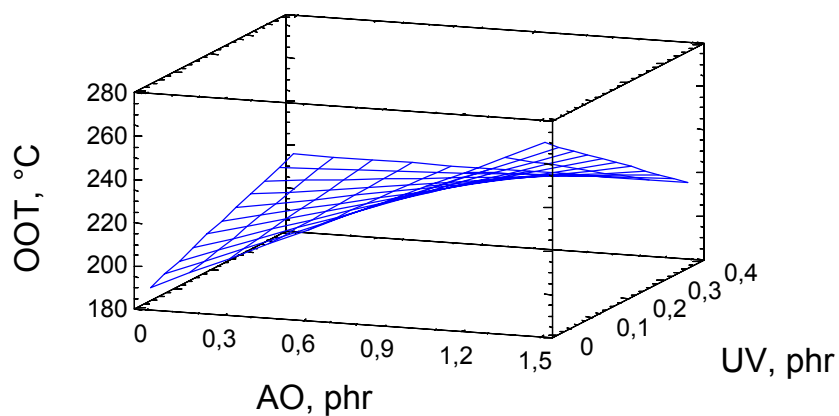
Figura 4.16 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos envelhecidos em estufa a 150°C após 432 horas (Apêndice B - fatorial 2<sup>2</sup>).



---

Figura 4.17 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos envelhecidos em estufa a 150°C após 960 horas (Apêndice B - fatorial 2<sup>2</sup>).

---



---

Figura 4.18 - Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos antioxidantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 150°C por 432 horas; Apêndice B - fatorial 2<sup>2</sup>).

---

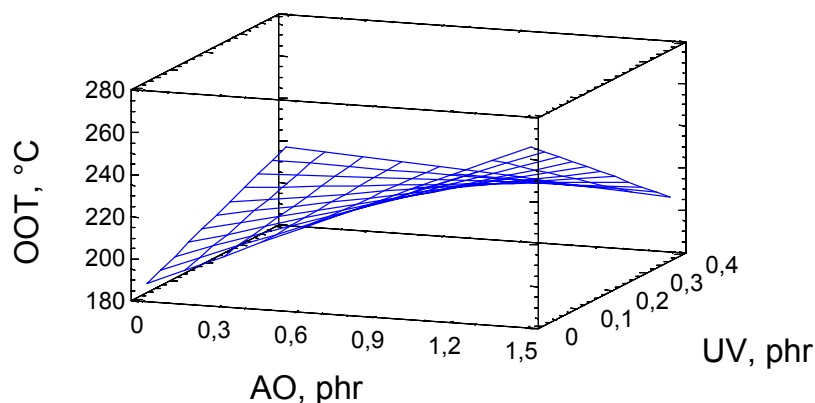


Figura 4.19 - Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos antioxidantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 150°C por 960 horas; Apêndice B - fatorial 2<sup>2</sup>).

Nas curvas de superfícies para os compostos envelhecidos termicamente a 160°C por 432 horas e 960 horas, os valores máximos de temperatura de oxidação são encontrados nos extremos das formulações; ou seja, quando somente um dos estabilizantes está presente na concentração no seu maior nível. Os valores mínimos são encontrados, quando da ausência de ambos os estabilizantes ou quando da presença de ambos os estabilizantes nos níveis mais elevados de concentrações. Como nos demais casos, o modelo para estes dois casos, também sugere a eliminação do estabilizante UV da formulação e aditivação com o maior nível de concentração do estabilizante AO para obter valores máximos de temperatura de oxidação.

Considerando os compostos submetidos ao intemperismo artificial acelerado, neste caso Weather-ometer, o comportamento apresentou-se distinto ao mencionado acima para os compostos envelhecidos termicamente. Os dados estão expostos, graficamente, nas figuras de 4.24 a 4.27. Tanto no tempo de envelhecimento de 1000 horas como no de 3000 horas, os dados da análise fatorial indicam que o estabilizante AO tem um efeito positivo e significativo nos valores de temperatura de oxidação, como no envelhecimento

térmico, e o estabilizante UV apresenta o mesmo comportamento, efeito positivo e significativo, contrário ao verificado no envelhecimento térmico. O efeito antagônico entre os estabilizantes AO e UV, verificados nos envelhecimentos térmicos, ou sinérgico são inexistentes no envelhecimento em Weather-ometer.

As curvas de superfície dos valores de OOT em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV, tanto para 1000 horas como para 3000 horas de envelhecimento em WOM, apresentam o mesmo perfil de resposta. Ocorre um acréscimo do valor de OOT com o aumento da concentração do estabilizante UV e um incremento significativo do OOT com o aumento da concentração do estabilizante AO. Os valores máximos de OOT são obtidos com as concentrações mais elevadas de AO e, inversamente, os valores mais baixos de OOT são obtidos nas concentrações mais baixas de AO. Distintamente dos demais casos expostos acima, o modelo para estes dois casos de envelhecimento em WOM sugerem a presença de ambos os estabilizantes, AO e UV, nas concentrações máximas para atingir valores ótimos de temperatura de oxidação.

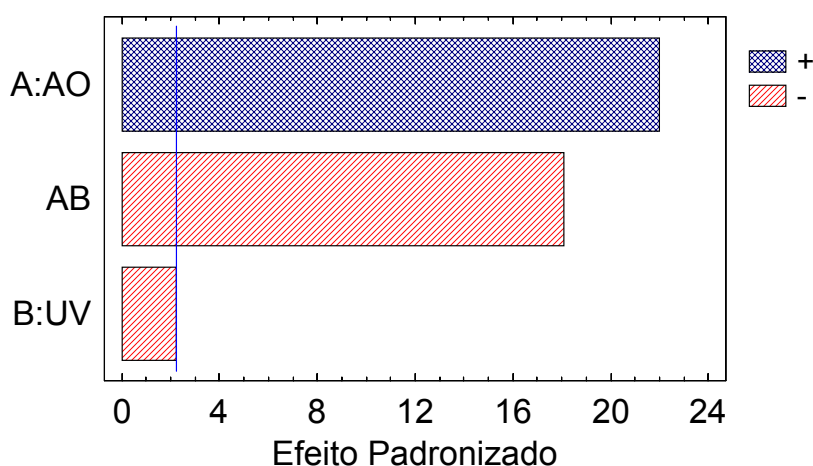
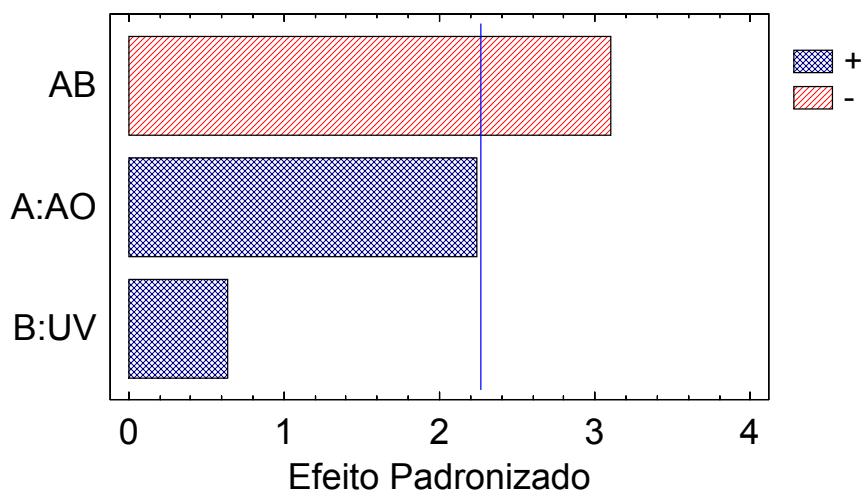


Figura 4.20 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos envelhecidos em estufa a 160°C após 432 horas (Apêndice C - fatorial 2<sup>2</sup>).



---

Figura 4.21 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos envelhecidos em estufa a 160°C após 960 horas (Apêndice B - fatorial 2<sup>2</sup>).

---

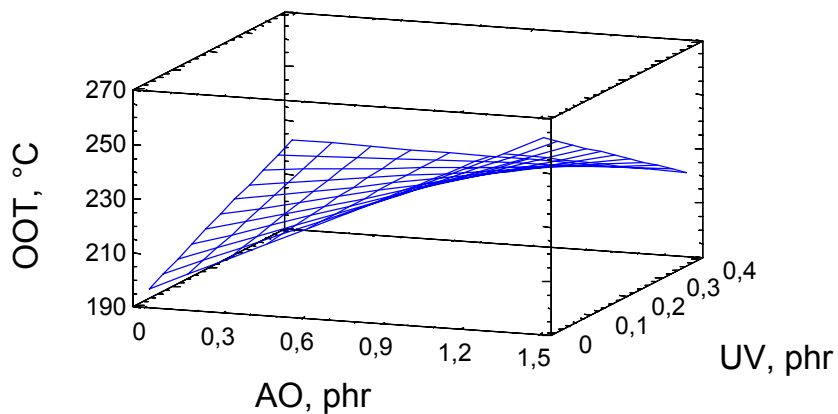
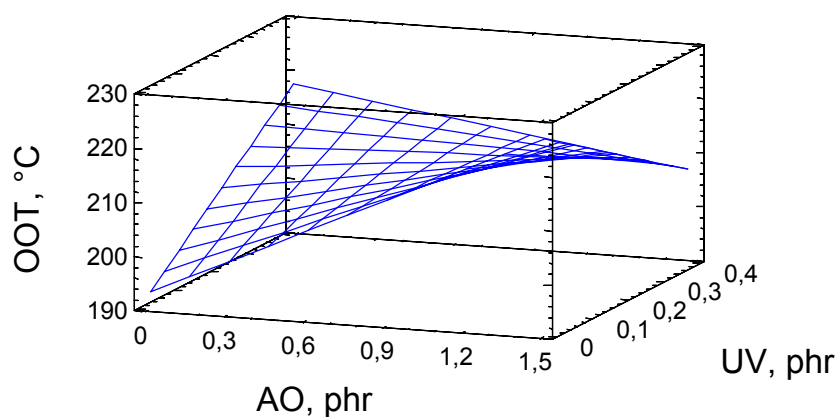
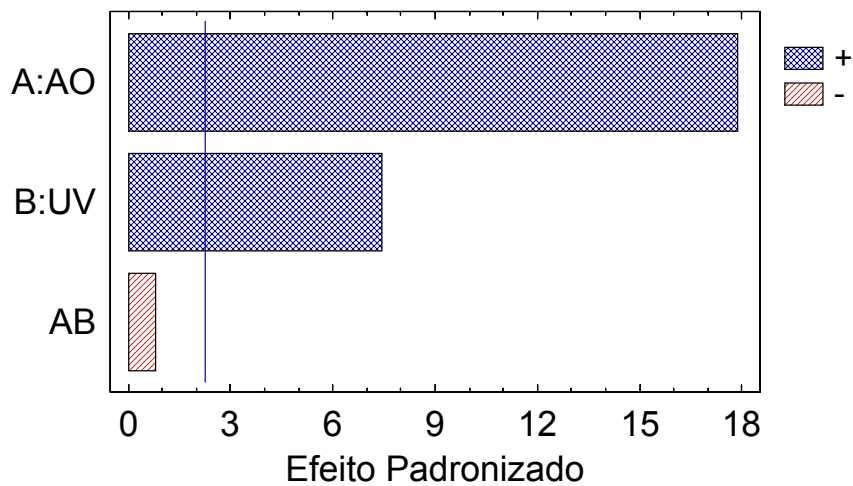


Figura 4.22 - Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos antioxidantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 160°C por 432 horas; Apêndice B - fatorial 2<sup>2</sup>).



---

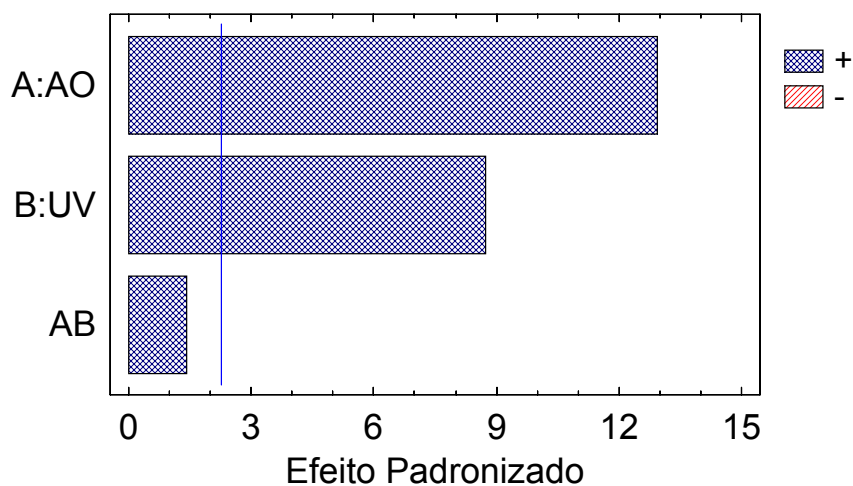
Figura 4.23 - Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos antioxidantes AO e UV (envelhecimento em estufa a 160°C por 960 horas; Apêndice B - fatorial 2<sup>2</sup>).



---

Figura 4.24 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos submetidos ao WOM por 1000 horas (Apêndice B - fatorial  $2^2$ ).

---

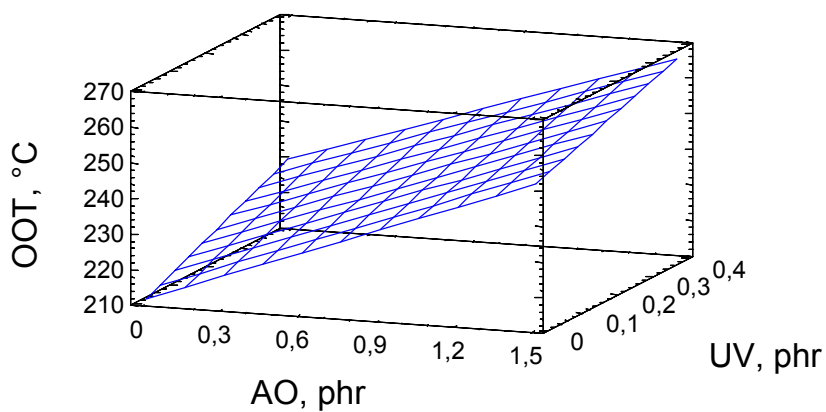


---

Figura 4.25 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de OOT dos compostos submetidos ao WOM por 3000 horas (Apêndice B - fatorial  $2^2$ ).

---

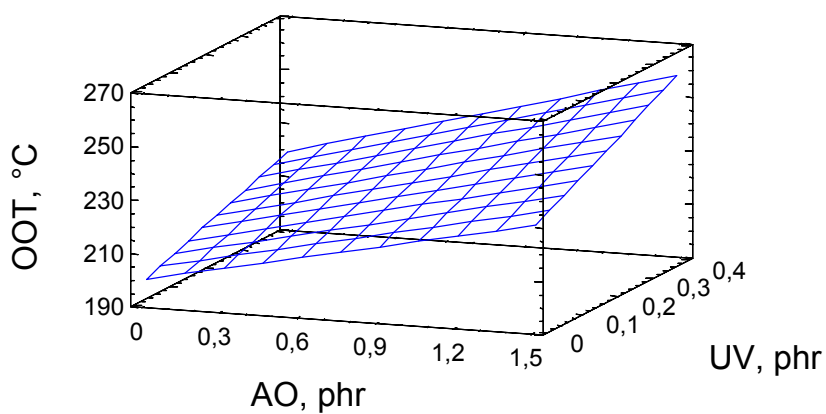




---

Figura 4.26 - Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos antioxidantes AO e UV (compostos envelhecidos em WOM por 1000 horas; Apêndice B - fatorial  $2^2$ ).

---



---

Figura 4.27 - Gráfico de Superfície de OOT em função das concentrações dos antioxidantes AO e UV (compostos envelhecidos em WOM por 3000 horas; Apêndice B - fatorial  $2^2$ ).

---

## 4.2 Características Mecânicas

### 4.2.1 Alongamento na Ruptura

Nas figuras 4.28 a 4.31 estão apresentados graficamente os resultados de alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico, nas temperaturas de 140°C, 150°C e 160°C, e do envelhecimento em Weatherometer dos compostos A, B, C, D e E em estudo. Todo o tratamento estatístico está apresentado nas tabelas de C.1 a C.20 do apêndice C.

O composto A não sofreu alterações significativas no alongamento na ruptura até aproximadamente 1334 horas a 140°C e atingiu valores inferiores a 50% do valor inicial após 1992 horas de envelhecimento. O composto B, na mesma temperatura de envelhecimento, 140°C, apresentou um desempenho muito similar ao composto A, porém ligeiramente superior. Os valores de alongamento permaneceram sem alterações significativas até 1680 horas e valores inferiores a 50% do original somente foram atingidos após 2300 horas. O composto C apresentou o melhor desempenho, apresentando uma retenção de valores de alongamento inferior a 50% somente após 3300 horas e manteve a propriedade de alongamento sem alterações significativas até aproximadamente 3000 horas de envelhecimento térmico. O composto D, sem aditivação, não apresentou perda de alongamento até aproximadamente 336 horas de envelhecimento térmico. Todavia, após 600 horas de envelhecimento, apresentou um desempenho sofrível, 93% em média das características iniciais de alongamento na ruptura foram perdidas. O composto E apresentou um desempenho intermediário entre os compostos estudados com variações não significativas do alongamento inicial até 576 horas e com retenção de alongamento inferior a 50% somente após 1344 horas.

Como descritos em várias publicações, com o aumento da temperatura a cinética de degradação sofre alteração, acelerando o processo degradativo e, conseqüentemente, diminuindo os tempos de estabilização dos compostos. Na temperatura de envelhecimento de 150°C, o composto A apresentou retenção de alongamento inferior a 50% logo após 900 horas. Tempo este, mais de 2 vezes inferiores ao obtido com o envelhecimento a 140°C. Os valores de

alongamento não sofreram variações significativas até 336 horas. O composto B, que tem somente estabilizante UV na composição, apresentou uma queda na eficiência de estabilização superior ao verificado para os demais compostos. Os valores de alongamento na ruptura mantiveram-se constantes, sem variações significativas, até 336 horas e retenção inferior a 50% foi obtida após 480 horas. O composto C apresentou o melhor desempenho entre os compostos. Variações de alongamento na ruptura significativas foram observadas somente após 576 horas e retenções inferiores a 50% somente após 840 horas. O composto E, distinto ao verificado no envelhecimento a 140°C, apresentou um desempenho superior ao composto B. Os valores de retenções somente apresentaram valores inferiores a 50% após 576 horas e os valores alongamento na ruptura sofreram variações significativas após 504 horas. Confirmando o fraco desempenho contra a degradação termoxidativa, verificado anteriormente, o composto D manteve inalterado o alongamento na ruptura até 168 horas de envelhecimento térmico e após 200 horas já apresentava uma retenção residual de alongamento na ordem de 5%.

No envelhecimento térmico a 160°C, o composto D, não aditivado com estabilizantes AO e UV, apresentou o mesmo fraco desempenho a degradação termoxidativa. Nenhuma variação significativa foi verificada até 168 horas nos valores de alongamento na ruptura e a retenção atingiram valores próximos a 5% logo após 192 horas de envelhecimento. O composto B, aditivado somente com estabilizante UV, apresentou nesta temperatura um comportamento e desempenho similar ao do composto D. Os valores de alongamento na ruptura mantiveram-se inalterados até 168 horas de envelhecimento e a retenção de alongamento atingiram valores inferiores a 6% logo após 216 horas de envelhecimento térmico. O composto C, novamente, apresentou um desempenho superior aos demais compostos avaliados. Nas primeiras 720 horas de envelhecimento térmico não houve alterações significativas nos valores de alongamento na ruptura para o composto C e foi observada uma queda superior a 50% do alongamento inicial somente após 864 horas de envelhecimento. O composto A e o composto E, apresentaram um comportamento e desempenho similares quando envelhecidos a 160°C. O

composto A não apresentou variações significativas no alongamento na ruptura até 168 horas e o composto E até 312 horas de envelhecimento térmico. Valores de retenção de alongamento na ruptura inferiores a 50% foram obtidos somente após 336 horas de envelhecimento para ambos os compostos, A e E.

Desta análise preliminar, pode-se notar que o estabilizante UV apresentou um bom desempenho a 140°C, porém com o aumento da temperatura de envelhecimento a sua eficiência sofre uma queda significativa e seu comportamento/desempenho se aproxima ao do composto não aditivado (D), principalmente a 160°C. O estabilizante AO, ao contrário do UV, apresentou-se mais eficiente, principalmente, nas temperaturas mais altas de envelhecimento térmico. Como verificado nos ensaios de OOT, existe um efeito antagônico entre os estabilizantes AO e UV e que deve estar relacionado com as concentrações e/ou proporção de ambos os aditivos.

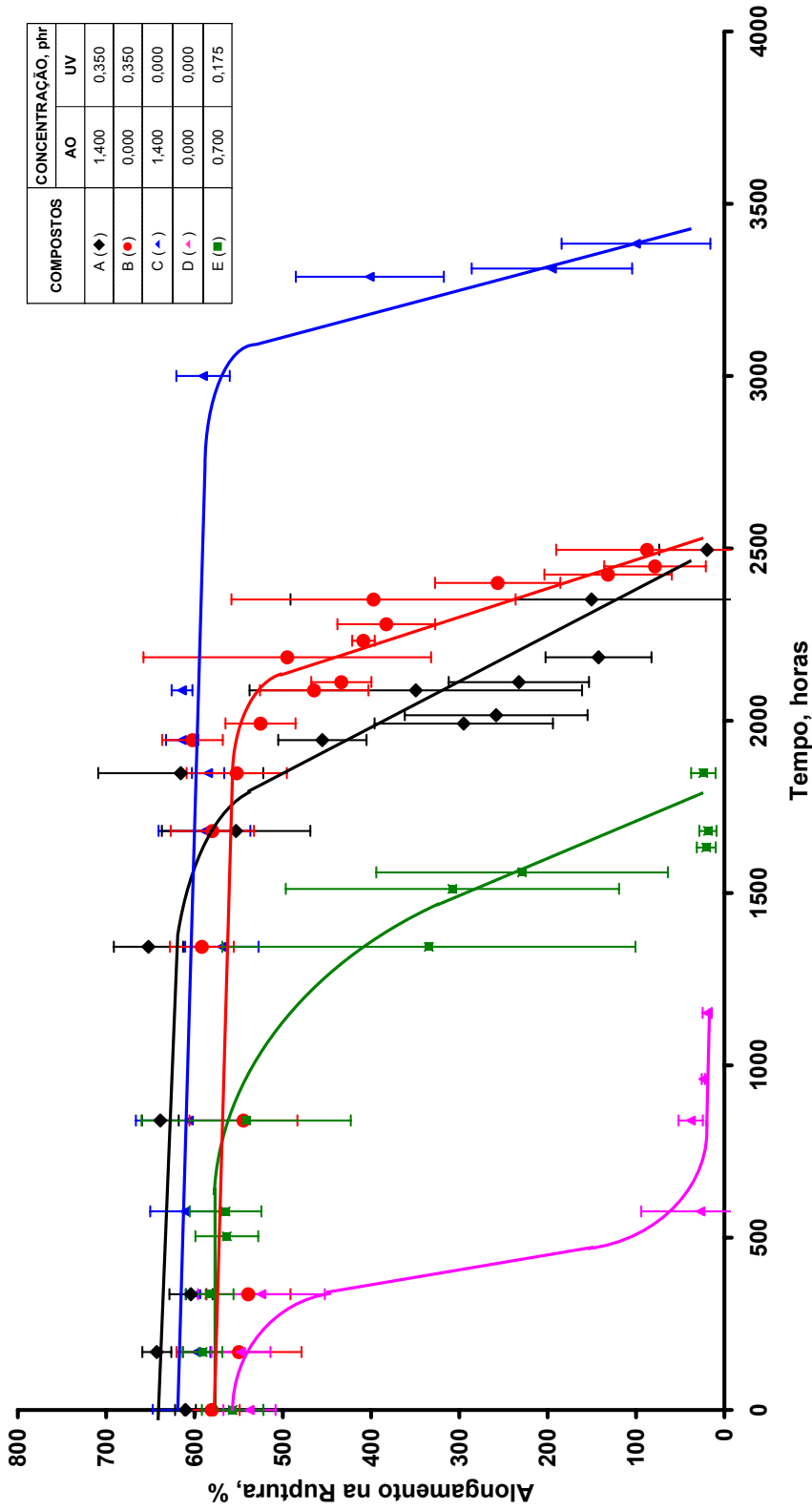


Figura 4.28 - Gráfico de Alongamento na Ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 140°C em estufa a ar dos compostos A(♦), B(●), C(▲), D(▼), e E(■).

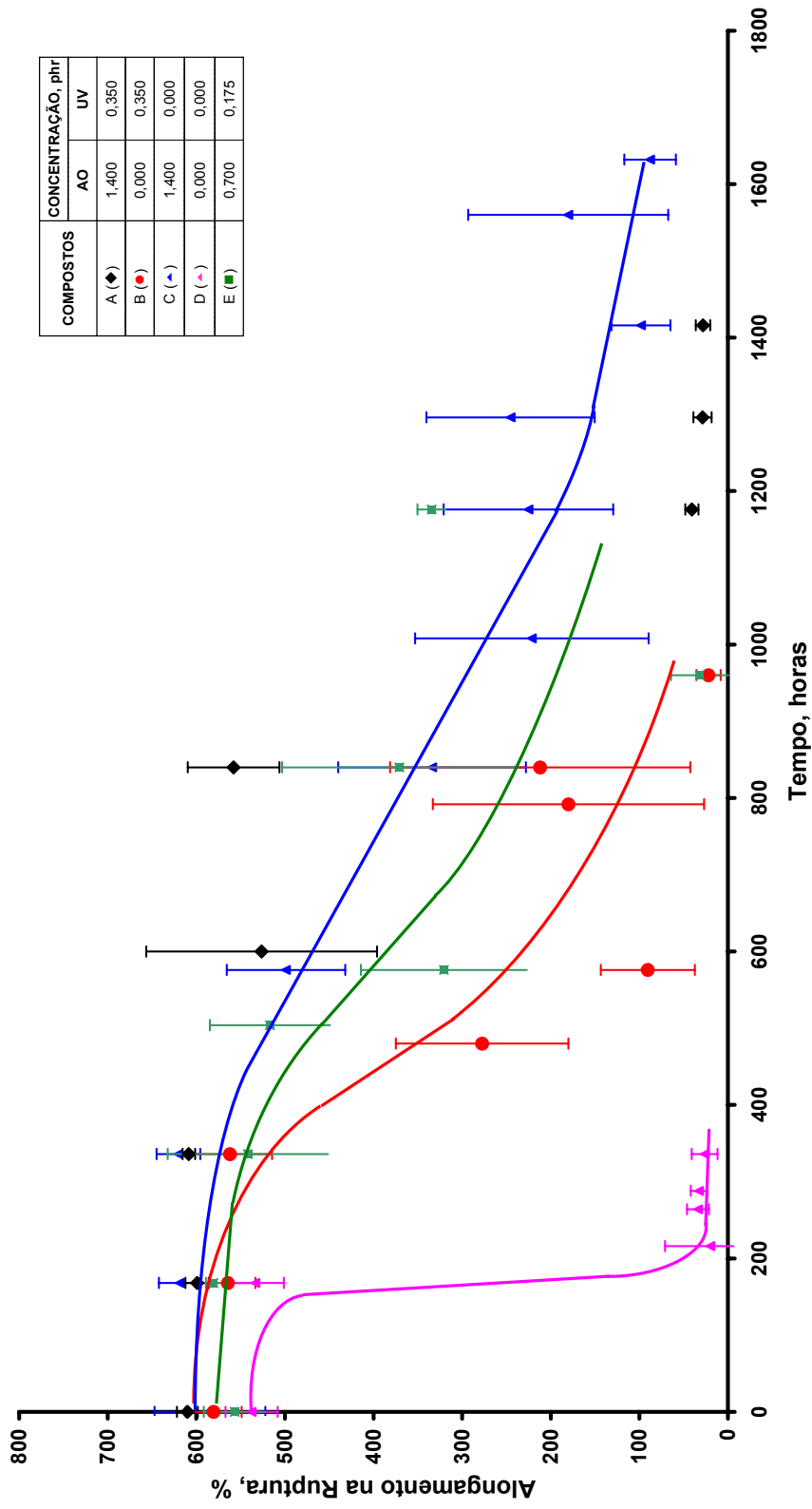


Figura 4.29 - Gráfico de Alongamento na Ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico em estufa a 150°C dos compostos A(◆), B(●), C(▲), D(▼), e E(■).

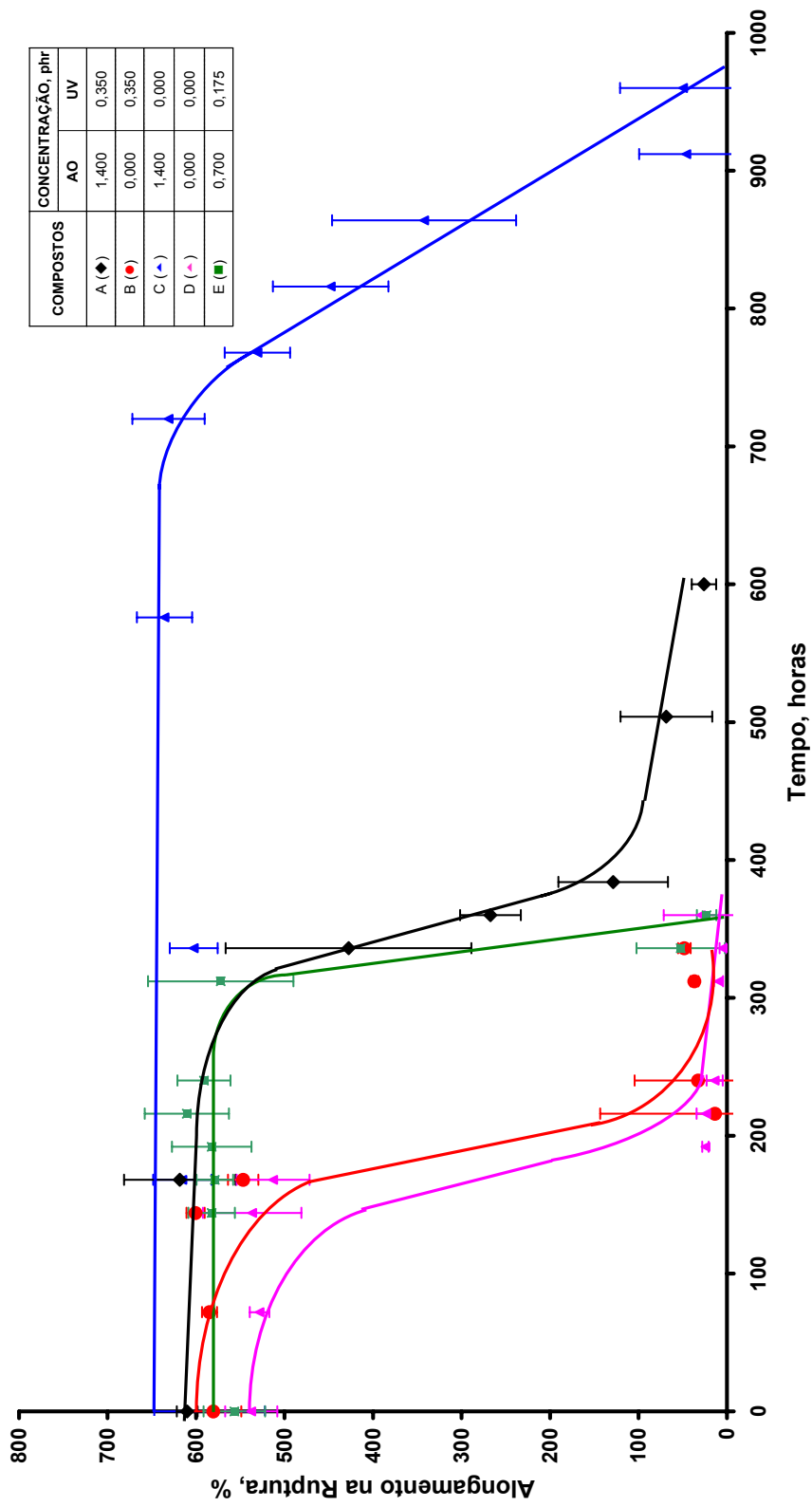


Figura 4.30 - Gráfico de Alongamento na Ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico em estufa a 160°C dos compostos A(◆), B(●), C(▲), D(▼), e E(■).

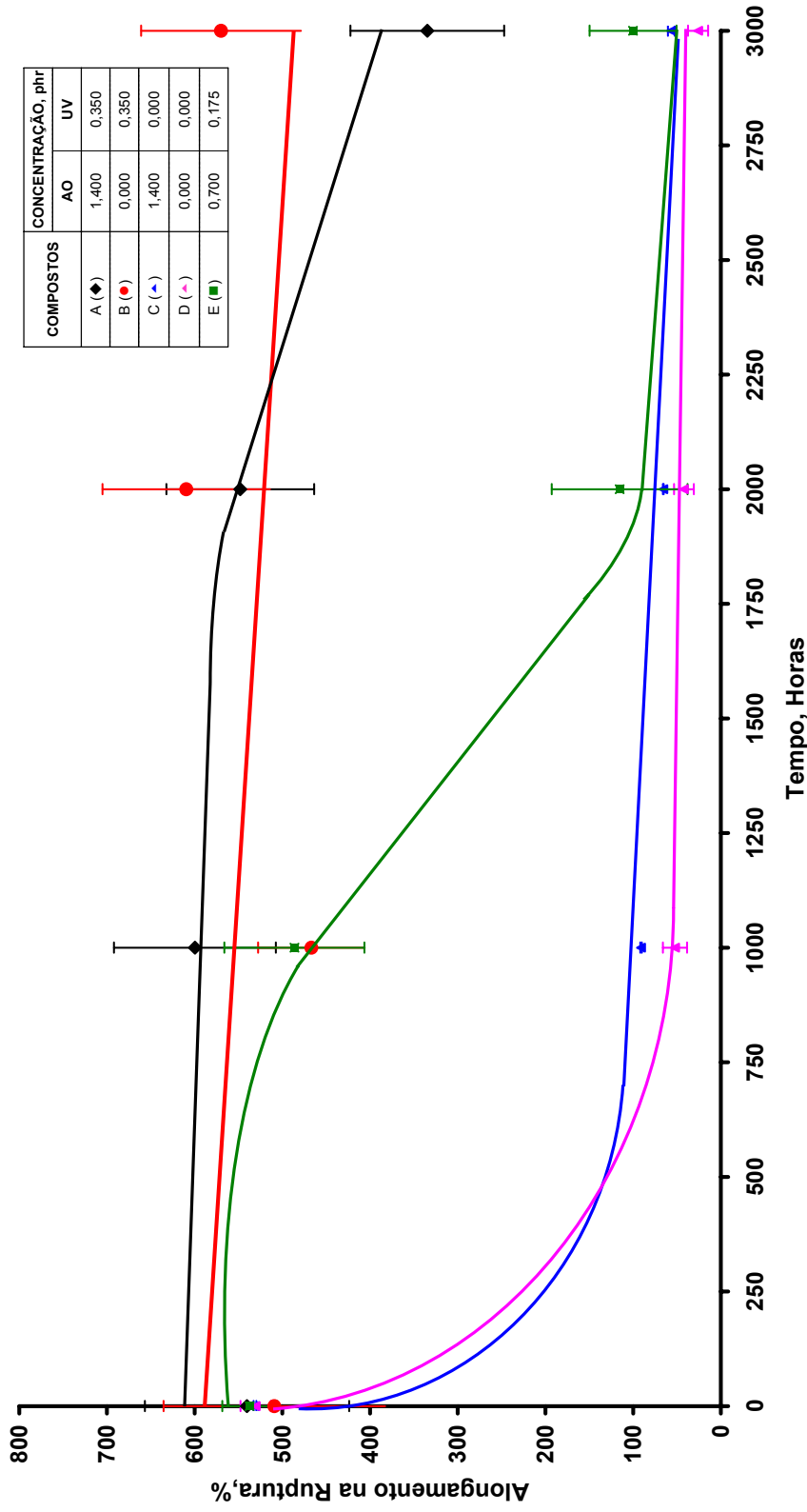


Figura 4.31 - Gráfico de Alongamento na Ruptura em função do tempo de envelhecimento em WOM dos compostos A(◆), B(●), C(▲), D(◆), e E(■).



Quando os mesmos compostos são submetidos ao envelhecimento em Weather-ometer, o comportamento em relação ao alongamento na ruptura apresenta uma tendência distinta e aparentemente similar ao que ocorreu nos ensaios de OOT destes compostos submetidos ao intemperismo artificial acelerado. A figura 4.31 apresenta graficamente os resultados de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em WOM em função do tempo.

O composto B não sofreu variação significativa nos valores de alongamento na ruptura até 3000 horas de exposição e somente após 4000 horas começou a sofrer leve decaimento. A retenção do alongamento na ruptura após 8000 horas de envelhecimento permaneceu próxima de 40%. O composto A após 2000 horas de exposição começou sofrer decaimento do alongamento na ruptura e atingiu valores de retenção na faixa de 40% após 6000 horas de exposição e de 10% após 8000 horas. O composto E começou apresentar esta tendência de decréscimo do alongamento na ruptura após 1000 horas de envelhecimento, atingindo após 3000 horas uma retenção média de 18% em relação aos valores originais. Os compostos C, aditivado somente com estabilizante AO, e o composto D, sem aditivção, após 1000 horas de exposição no Weather-ometer, já apresentavam uma perda média de alongamento na ruptura de 83% e 90%, do respectivamente. Após 3000 horas o composto C manteve a mesma queda percentual no alongamento na ruptura em torno de 80%, o composto D apresentou uma queda de 95% do valor original, Oo composto E uma queda de 81%, o composto A uma queda de 38% e o composto B não apresentou variação significativa neste período de envelhecimento.

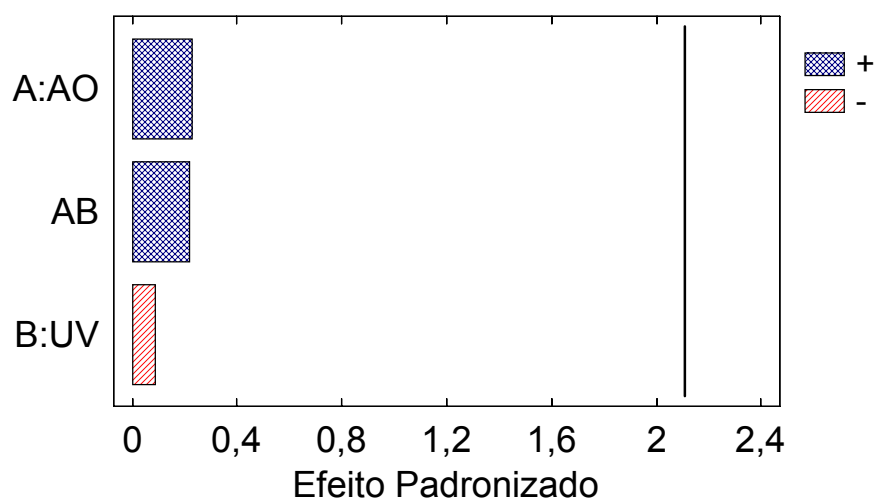
Desta análise, pode-se observar que o estabilizante UV apresenta um desempenho infinitamente superior ao estabilizante AO. O estabilizante AO não apresenta nenhuma eficiência como estabilizante fotooxidativo, pois seu desempenho/comportamento é nitidamente igual ao composto sem aditivção (composto D). O efeito sinérgico verificado nos ensaios de OOT, principalmente após envelhecimento, não foi evidente nestes ensaios de alongamento na ruptura. Com o aumento do tempo de envelhecimento, a interação entre os

estabilizantes AO e UV apresenta ter mais um caráter antagônico, evidenciado nos ensaios de envelhecimento térmico.

Através de delineamento de experimentos, baseado no planejamento fatorial  $2^2$  dos dados obtidos dos compostos sem e com envelhecimento acelerado, outras informações importantes foram obtidas para análise do sistema estabilizante em estudo em relação ao alongamento na ruptura como parâmetro de avaliação.

Pela análise dos gráficos de Pareto e de superfície, figuras 4.32 e 4.33, os compostos não envelhecidos termicamente e não submetidos ao intemperismo artificial não sofrem influência significativa dos estabilizantes AO e UV. A interação entre ambos os antioxidantes também não apresentou efeito significativo no alongamento na ruptura. Como estes compostos não sofreram envelhecimento, o surgimento de algum efeito, negativo ou positivo, sobre o alongamento indicaria principalmente uma sensibilidade do polímero a introdução destes aditivos, influência da dispersão destes na matriz polimérica e influência na estrutura morfológica da matriz.

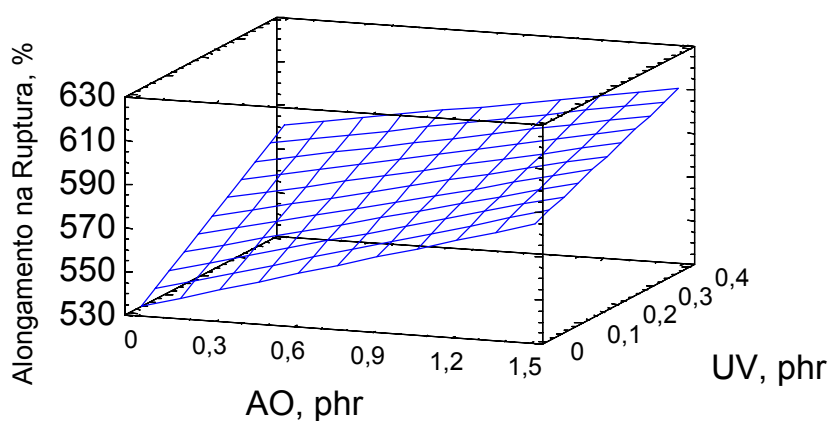
Nas figuras 4.34 a 4.37 estão apresentados, graficamente, os resultados das análises fatoriais para os compostos envelhecidos em estufa com troca de ar natural a  $140^{\circ}\text{C}$  por 336 horas e 840 horas. Em ambos os tempos de envelhecimento são evidentes o efeito significativo do estabilizante AO sobre os valores de alongamento na ruptura. O estabilizante UV, no tempo de envelhecimento de 336 horas, o efeito de caráter positivo não é significativo; como também, a interação de ambos os aditivos não apresenta um efeito, de caráter negativo, significativo. Na figura 4.36, este comportamento é evidenciado, onde os valores de alongamento na ruptura são praticamente constantes com o aumento da concentração do estabilizante UV a uma dada concentração de estabilizante AO. Mantendo-se a concentração do estabilizante UV, ocorreu um incremento nos valores de alongamento com o aumento da concentração do estabilizante UV. As interações dos estabilizantes não são significativas, como pode ser observado pela curva de superfície que é um plano com poucas distorções laterais ou centrais.



---

Figura 4.32 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos não envelhecidos.

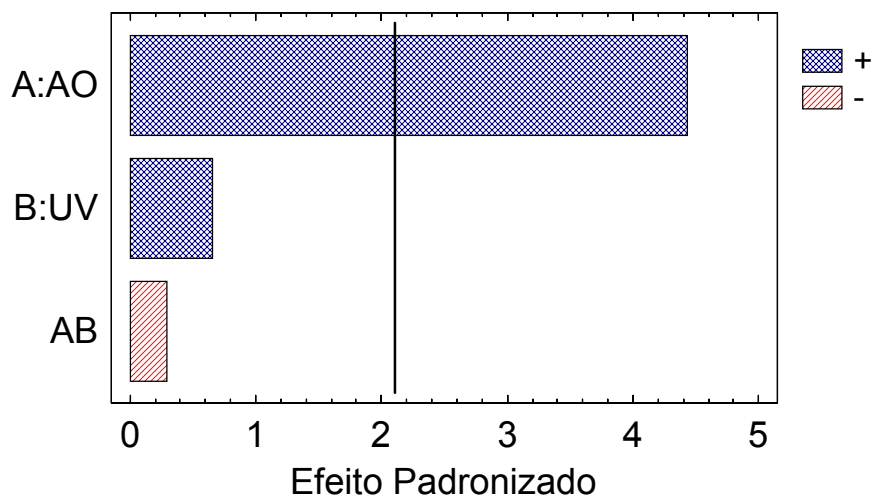
---



---

Figura 4.33 - Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos não envelhecidos).

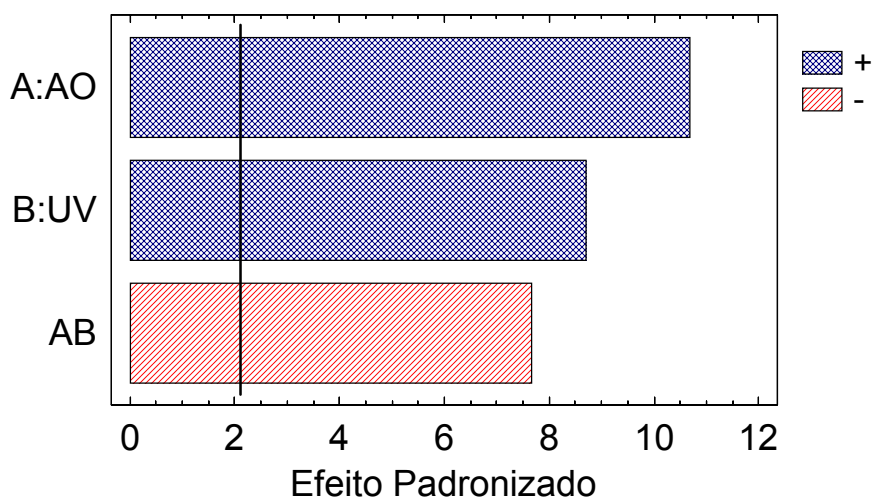
---



---

Figura 4.34 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em estufa a 140°C por 336 horas.

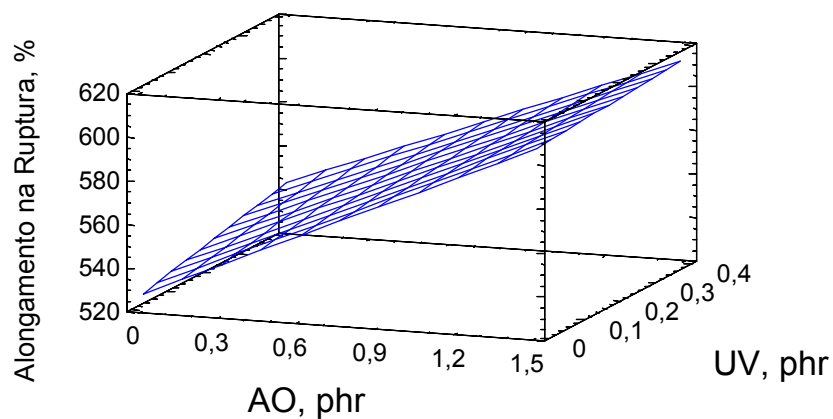
---



---

Figura 4.35 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em estufa a 140°C por 840 horas.

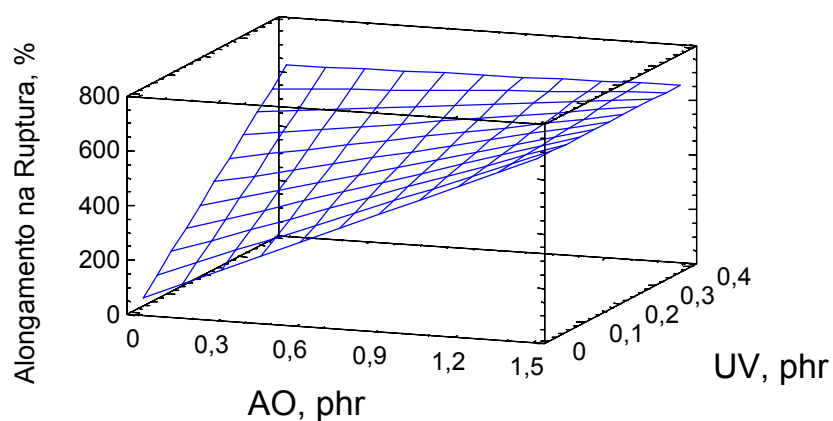
---



---

Figura 4.36 - Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos em estufa a 140°C por 336 horas).

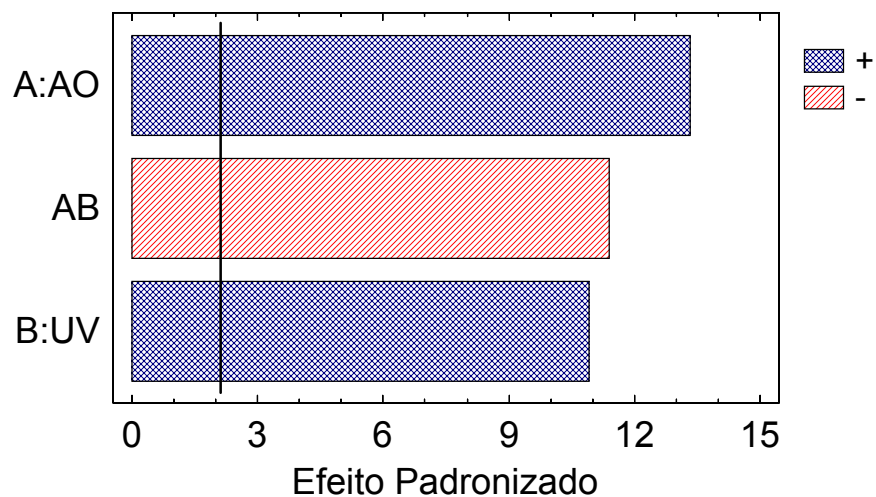
---



---

Figura 4.37 - Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos em estufa a 140°C por 840 horas).

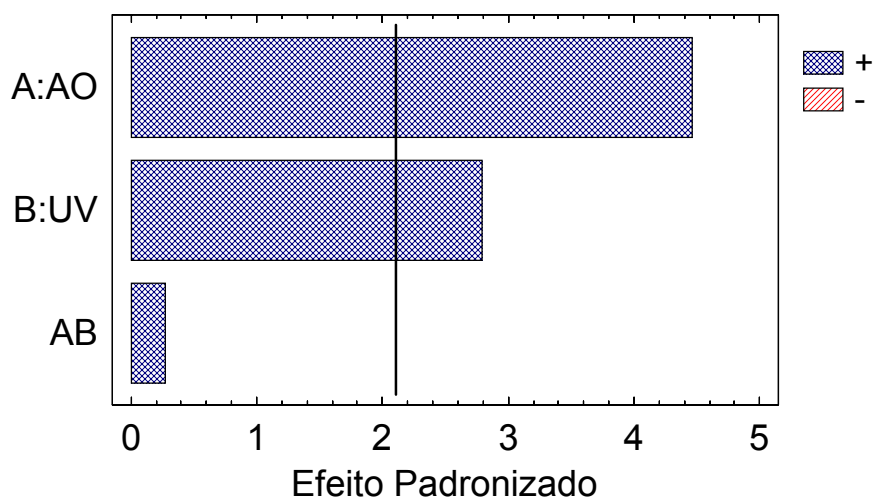
---



---

Figura 4.38 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em estufa a 150°C por 336 horas.

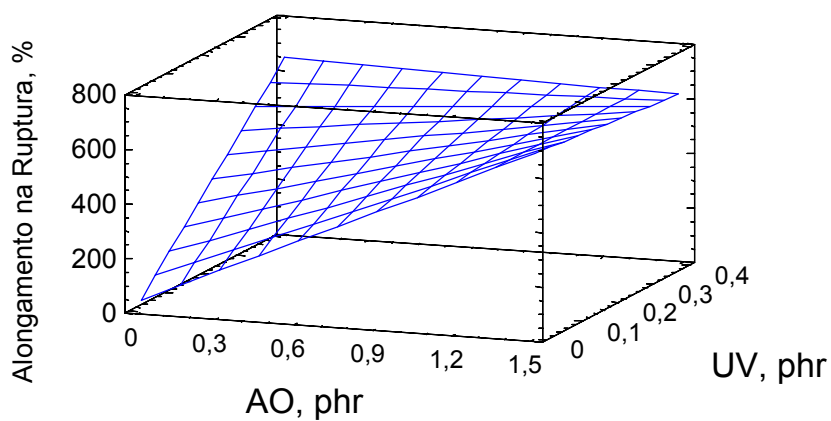
---



---

Figura 4.39 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em estufa a 150°C por 840 horas

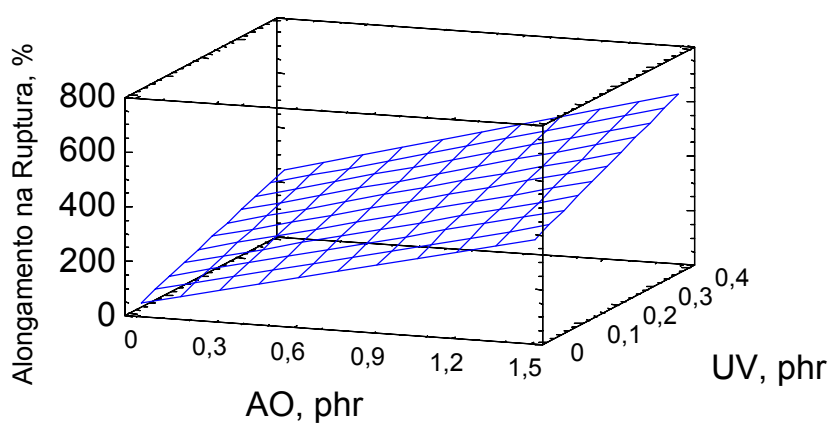
---



---

Figura 4.40 - Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos em estufa a 150°C por 336 horas).

---



---

Figura 4.41 - Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos em estufa a 150°C por 840 horas).

---

Quando analisamos o envelhecimento térmico a 140°C por 840 horas, o efeito do estabilizante UV, não significativo a 336 horas, passa a ser altamente significativo com intensidade muito parecida ao efeito do estabilizante AO. A interação entre ambos os estabilizantes, neste tempo de envelhecimento, torna-se significativa e tem caráter negativo (efeito antagônico), com intensidade muito próxima ao efeito do estabilizante UV.

Nas figuras 4.38 a 4.41 estão apresentados os gráficos obtidos na análise fatorial para o envelhecimento térmico a 150°C por 336 horas e 840 horas. Em ambos os tempos de envelhecimento, o estabilizante AO apresenta um efeito positivo significativo sobre os valores de alongamento na ruptura, como verificado no envelhecimento a 140°C. A intensidade deste efeito a 840 horas é inferior ao verificado a 336 horas, provavelmente relacionado com as concentrações dos estabilizantes e nível de degradação dos materiais. O mesmo comportamento foi observado para o estabilizante UV, efeito positivo significativo tanto a 336 horas como 840 de envelhecimento e apresentando um decréscimo na intensidade deste efeito no tempo de envelhecimento de 840 horas.

No gráfico de Pareto, figura 4.38, observa-se um efeito antagônico na interação de ambos os aditivos, como verificado no envelhecimento a 140°C. Este efeito não é significativo, quando analisados os dados de envelhecimento de 840 horas. Como mencionado anteriormente, esta variação de comportamento no sistema de estabilização deve estar relacionado com a variação de concentração dos aditivos, interações com subprodutos de degradação e grau de degradação polimérica. As diferenças verificadas entre os envelhecimentos de 336 horas e 960 horas, podem ser observadas nos gráficos de superfície, figuras 4.40 e 4.41. Nas concentrações baixas de estabilizante AO, no tempo de 336 horas, o valor de alongamento na ruptura aumenta sensivelmente com o aumento da concentração de UV. No envelhecimento de 840 horas este aumento é muito suave. Nas concentrações elevadas do estabilizante UV, o valor de alongamento na ruptura não sofre um aumento significativo em função da variação do estabilizante AO no tempo de envelhecimento de 336 horas. Quando é observado o tempo de 840 horas, o



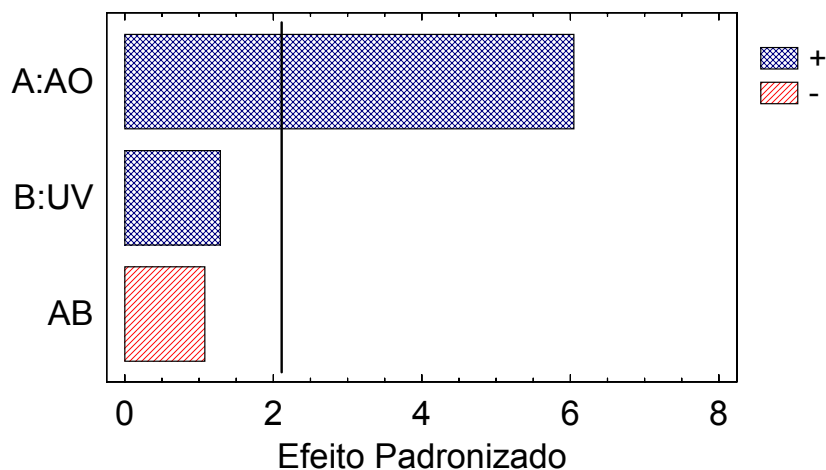


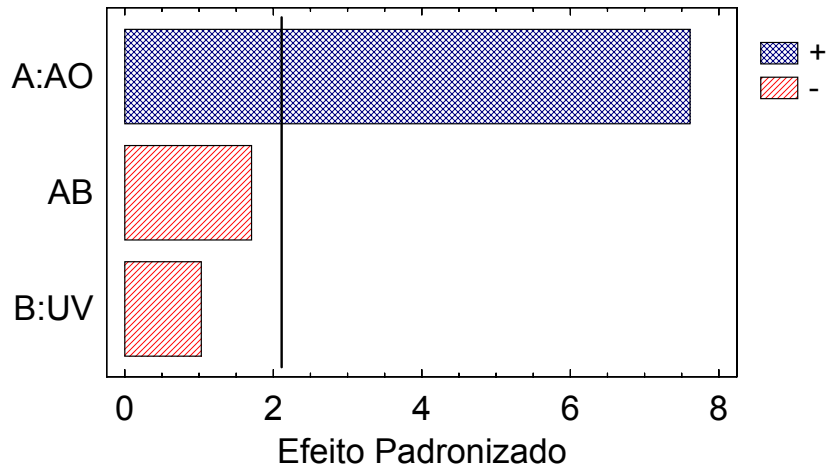
Figura 4.42 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em estufa a 160°C por 168 horas.

valor de alongamento aumenta com o aumento da concentração do estabilizante AO. A superfície do gráfico de envelhecimento de 840 horas é um plano inclinado sem distorções significativas, indicando a não existência de interação entre os aditivos AO e UV, conforme apresentado no gráfico de Pareto, figura 4.39. A superfície do gráfico do envelhecimento de 336 horas é um plano com distorções laterais, indicando a interação entre os antioxidantes.

Nas figuras 4.42 a 4.45 estão apresentados os resultados das análises fatoriais relativas aos envelhecimentos térmicos a 160°C por 168 horas e 336 horas. Como nas condições anteriores de envelhecimento térmico, é observado o efeito positivo e significativo do estabilizante AO tanto após 168 horas como após 336 horas de envelhecimento térmico. Não é observado um efeito significativo do estabilizante UV em ambos os tempos de envelhecimento. O mesmo pode ser observado para a interação de ambos os estabilizantes, para os dois tempos de envelhecimento térmico. Nos gráficos de superfície, o alongamento na ruptura aumenta com o aumento da concentração do estabilizante AO. O aumento da concentração do UV aumenta de maneira

suave o valor de alongamento. As superfícies dos dois gráficos são planas com pequenas distorções, sem interação significativa entre AO e UV.

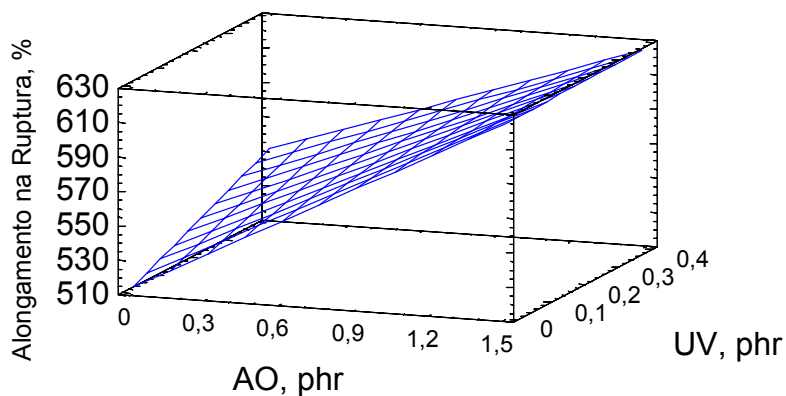
---



---

Figura 4.43 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em estufa a 160°C por 336 horas.

---



---

Figura 4.44 - Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos em estufa a 160°C por 1680 horas).

---

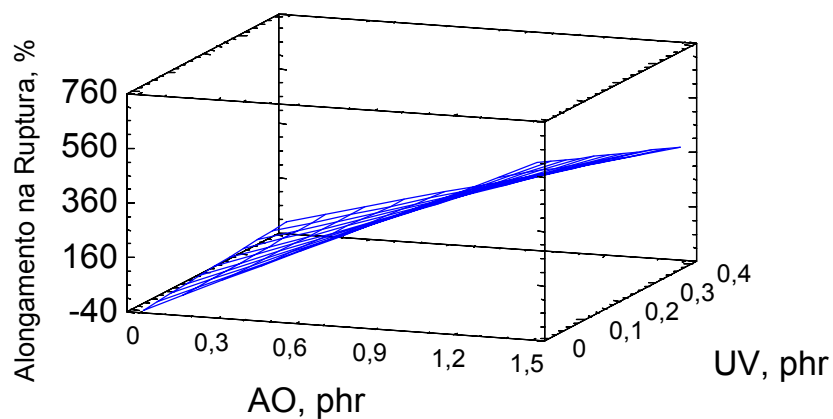


Figura 4.45 - Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos em estufa a 160°C por 336 horas).

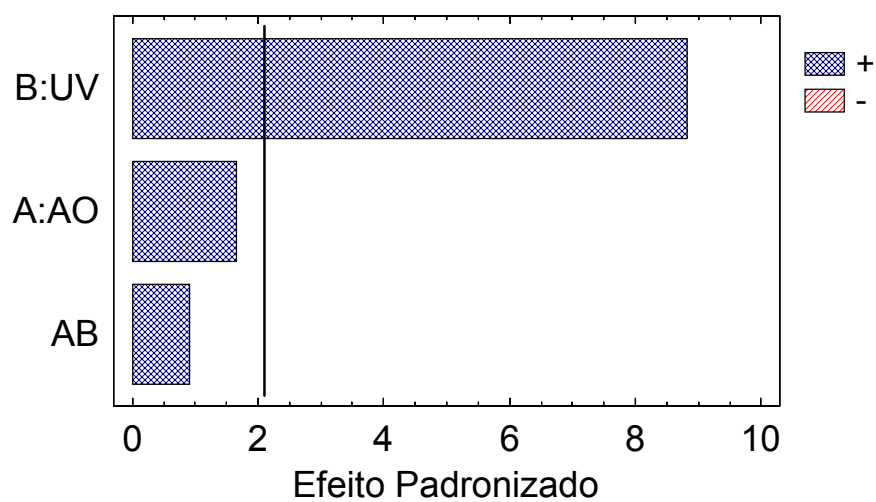


Figura 4.46 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em weather-ometer por 1000 horas.

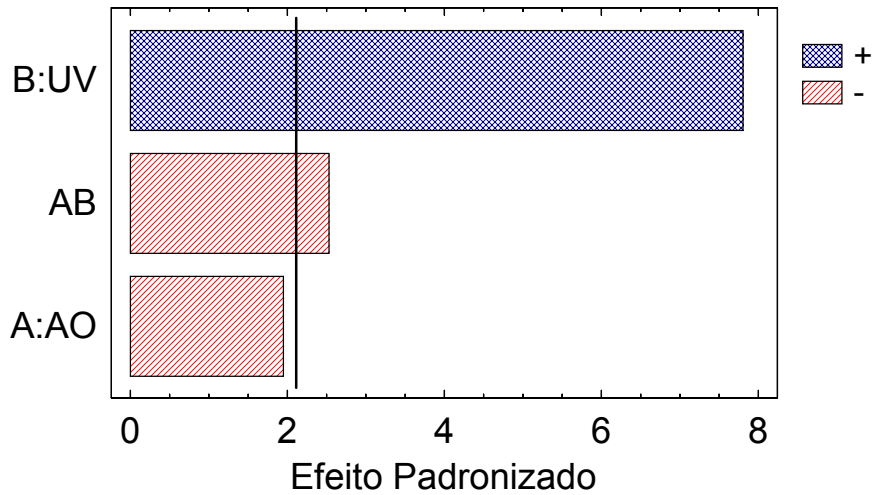


Figura 4.47 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de alongamento na ruptura dos compostos envelhecidos em weather-ometer por 3000 horas.

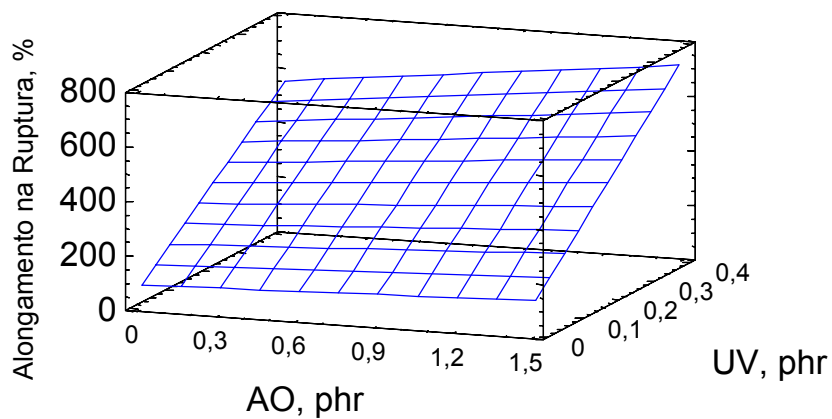


Figura 4.48 - Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos em weather-ometer por 1000 horas).

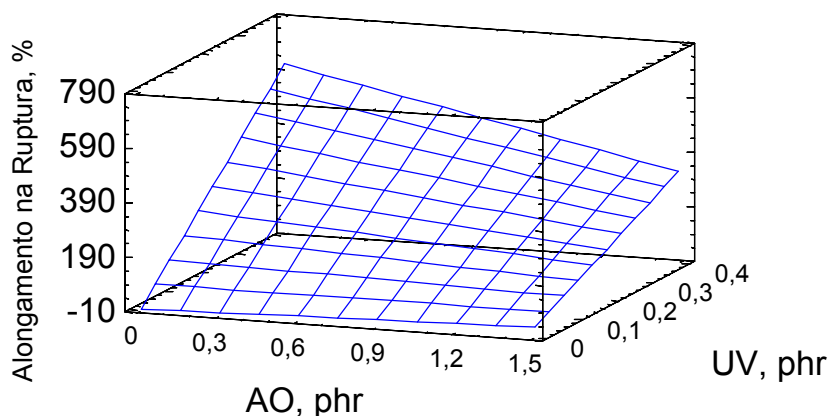


Figura 4.49 - Gráfico de Superfície de alongamento na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos em weather-ometer por 3000 horas).

Os dados de envelhecimento em Weather-ometer após 1000 horas e 3000 horas estão representados graficamente nas figuras 4.46 a 4.49. Neste tipo de envelhecimento, como esperado, o estabilizante UV tem um efeito positivo e significativo em ambos os tempos de envelhecimento com praticamente a mesma intensidade. O estabilizante AO, como mencionado em várias publicações, não apresenta um efeito significativo sobre os valores de alongamento na ruptura em ambos os tempos de envelhecimento em Weather-ometer. A interação entre os estabilizantes, tornou-se significativo após 3000 horas de envelhecimento. O efeito tem um caráter negativo, antagônico, diminuindo a estabilidade do sistema à degradação fotoxidativa.

Nos gráficos de superfície, observa-se que o valor de alongamento na ruptura mantém-se praticamente inalterado com a variação da concentração do antioxidante AO a uma dada concentração de UV, em ambos os tempos de envelhecimento. Em contrapartida, os valores de alongamento na ruptura aumentam com o aumento da concentração do estabilizante UV independente da concentração do estabilizante AO, para o envelhecimento após 1000 horas.

Nesta condição, o gráfico de superfície é um plano inclinado sem distorções significativas. Para a condição de 3000 horas, o aumento do alongamento na ruptura em função do aumento da concentração do UV tem dependência da concentração do estabilizante AO, principalmente em altas concentrações deste último. A superfície deste gráfico, figura 4.49, é um plano inclinado com distorções significativas laterais.

Com a análise dos dados obtidos nos fatoriais para o envelhecimento térmico a 140°C, 150°C e 160°C em estufa com troca de ar natural e no envelhecimento em Weather-ometer, observou-se que o estabilizante AO apresentou uma alta eficiência na estabilização dos compostos a altas temperaturas. A mesma eficiência não foi verificada quando o tipo de degradação, o qual os compostos são submetidos, passa de termoxidativo para fotoxidativo. O estabilizante UV apresentou uma boa eficiência de estabilização termoxidativa nas baixas temperaturas, diminuindo esta eficiência com o aumento da temperatura de degradação. Gugumus[51], no estudo de concentrações críticas de antioxidantes em polímero, experimentalmente verificou que o HALS contribui para estabilização contra termoxidação, e que a contribuição aumenta com o aumento da concentração do mesmo. O composto com 0,4% Chimassorb 944 quando submetido ao envelhecimento térmico a 120°C apresentou falha somente após 400 dias. Resultado este, muito similar aos obtidos com os compostos com antioxidantes do tipo Irganox 1010 e Irganox 1076, porém com concentrações entre 0,15% a 0,20% em peso. Liauw e colaboradores[50], no estudo dos efeitos de interação de estabilizantes e sílica na estabilização térmica e na fotoestabilização de filmes de polietileno, evidenciaram que o HALS polimérico, no caso, o Chimassorb 944, também contribuiu na estabilização termoxidativa; também, evidenciados por outros estudos [24,51]. Quando a degradação é fotoxidativa este estabilizante UV apresentou uma alta eficiência. A interação entre os estabilizantes, AO e UV, em ambos os tipos de degradação, fotoxidativa ou termoxidativa, tem um efeito negativo indicando um antagonismo e dependente das condições de contorno: temperatura, tempo de exposição, tipo de degradação, concentrações dos estabilizantes e tipos de estabilizantes. Estas dependências foram verificadas

por Allen e colaboradores[10] no estudo da influência dos agentes de processo na termo e fotoestabilização de PEAD com blendas antioxidantes. Eles verificaram que as misturas de antioxidantes com fenol/fosfito/lactonas apresentam um forte sinergismo com estearato de cálcio, quando submetidas ao envelhecimento térmico, e nenhuma interação sinérgica ou antagônica em presença de oleamidas. Quando submetidas no envelhecimento à luz, ocorre uma inversão de resultados, a presença de estearato de cálcio causa um efeito antagônico forte e a presença de oleamida tem um efeito sinérgico. Uma das blendas avaliadas foi à mistura de Irganox 1010 com Irgafos 1010 e HP 136. A outra blenda de fenol/fosfito, Irganox1010/Alkonox P-24, não apresentou efeito sinérgico ou antagônico em presença de estearato de cálcio ou oleamida quando submetidas ao envelhecimento térmico. Porém, quando submetida à fotodegradação, na presença de oleamida, apresenta um forte efeito antagônico, e em presença de estearato de cálcio, dependendo da proporção dos estabilizantes, ocorre um forte efeito sinérgico (proporção entre estabilizantes 1:0,8) ou antagônico (proporção entre estabilizantes 1:0,4).

Outro fator importante observado é que a interação entre os aditivos, observada durante o processo de degradação, flutua entre o caráter sinérgico e antagônico para o mesmo sistema estabilizante, devido possivelmente a consumo e/ou perda dos estabilizantes, interações com subprodutos de degradação, temperatura e nível de degradação da matriz polimérico. Confirmando o mencionado anteriormente, que a proporção dos estabilizantes, os ingredientes e/ou produtos gerados durante o processo degradativo, o tipo de degradação, temperatura, além da estrutura química dos estabilizantes são fatores importantes e que afetam diretamente a eficiência de estabilização do sistema.

#### **4.2.2 Tensão na Ruptura**

Os gráficos de tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico em estufa com troca de ar natural ou em Weatherometer estão apresentados nas figuras 4.50 a 4.53. As análises estatísticas

dos dados de tensão na ruptura estão apresentadas nas tabelas C.1 a C.20 do apêndice C.

O composto D, não aditivado, apresentou uma variação negativa média no valor de tensão na ruptura de somente 15% após 1152 horas de envelhecimento em estufa a 140°C. Nas mesmas condições, o alongamento na ruptura teve um decréscimo no valor de 96% em relação ao valor original. O composto C não apresentou variação significativa na tensão na ruptura até 3000 horas de envelhecimento térmico. Neste mesmo período, o alongamento na ruptura também não apresentou variação significativa. O composto C apresentou retenção de tensão na ruptura inferior a 50% somente após 3300 horas. O composto B não apresentou variação significativa da tensão na ruptura até 2000 horas e após 2424 horas começou apresentar valores de retenções inferiores a 50% do original. Não foi observada variação significativa da tensão na ruptura até 1848 horas para o composto A e após 2184 horas a retenção da tensão era inferior a 50%. O composto E manteve a tensão na ruptura sem variação significativa até 504 horas e com retenção superior a 50% até 1560 horas.

No envelhecimento térmico a 150°C, o composto C, continuou apresentando um melhor desempenho em relação aos demais compostos. Os valores de tensão na ruptura não sofreram variação significativa até 576 horas de envelhecimento e a retenção permaneceu inferior a 50% somente após 1008 horas. O composto B, que a 140°C, apresentou o segundo melhor desempenho, a 150°C somente superou o composto D, que não apresentava aditivação. Durante as 336 horas iniciais de envelhecimento, o composto B não apresentou variação significativa na tensão na ruptura e somente após 576 horas de envelhecimento a retenção atingiu valores inferiores a 50%. O composto A e E, apresentaram tiveram praticamente o mesmo desempenho, não apresentando variação significativa na tensão até 336 horas de envelhecimento e retenções inferiores a 50% foram observadas após 840 horas. O composto D, após 336 horas de envelhecimento térmico, apresentou uma retenção na tensão na ruptura de somente 4%.



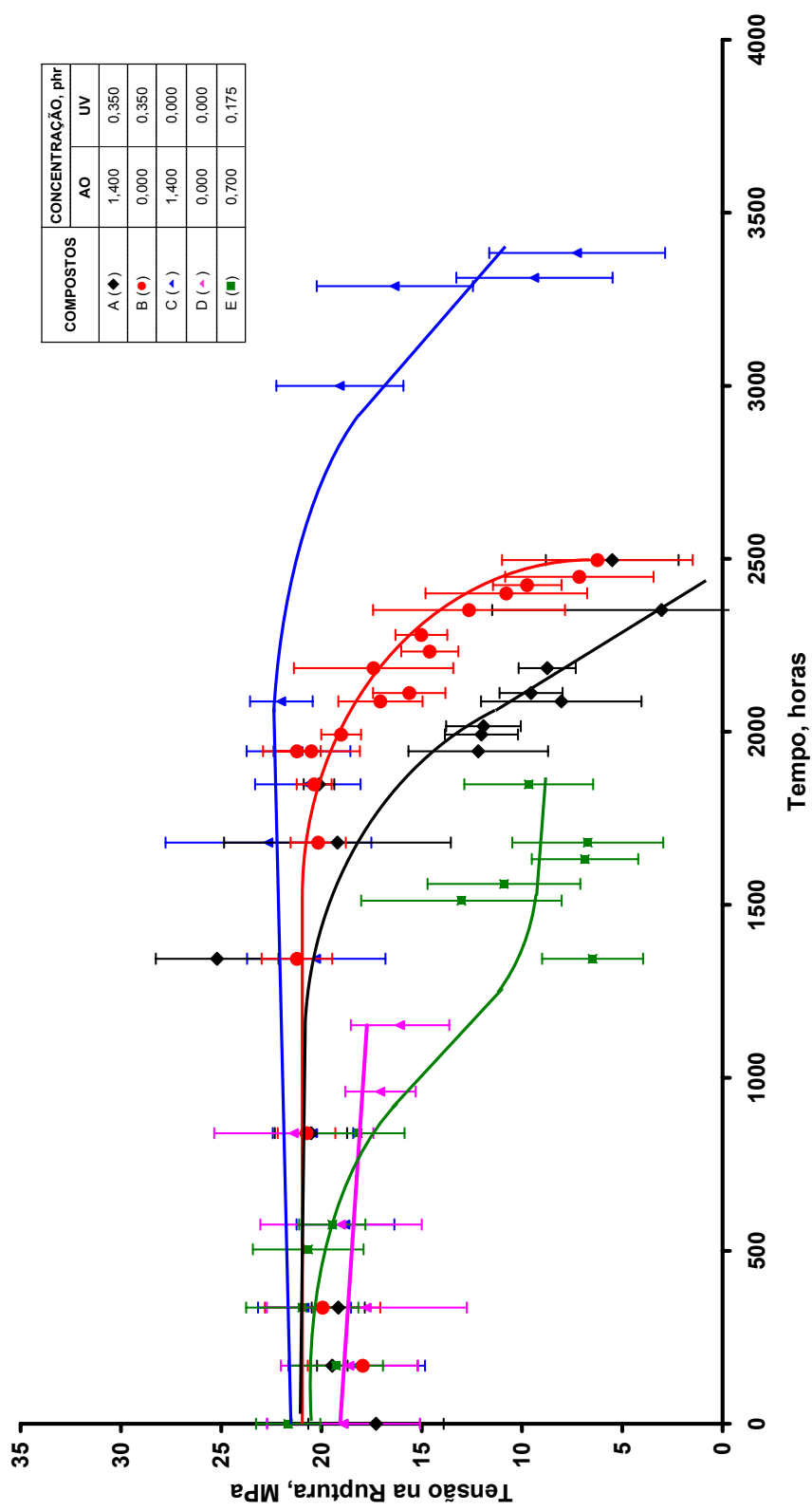


Figura 4.50 - Gráfico de Tensão na Ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 140°C em estufa a ar dos compostos A(◆), B(●), C(▲), D (▼), e E(■).

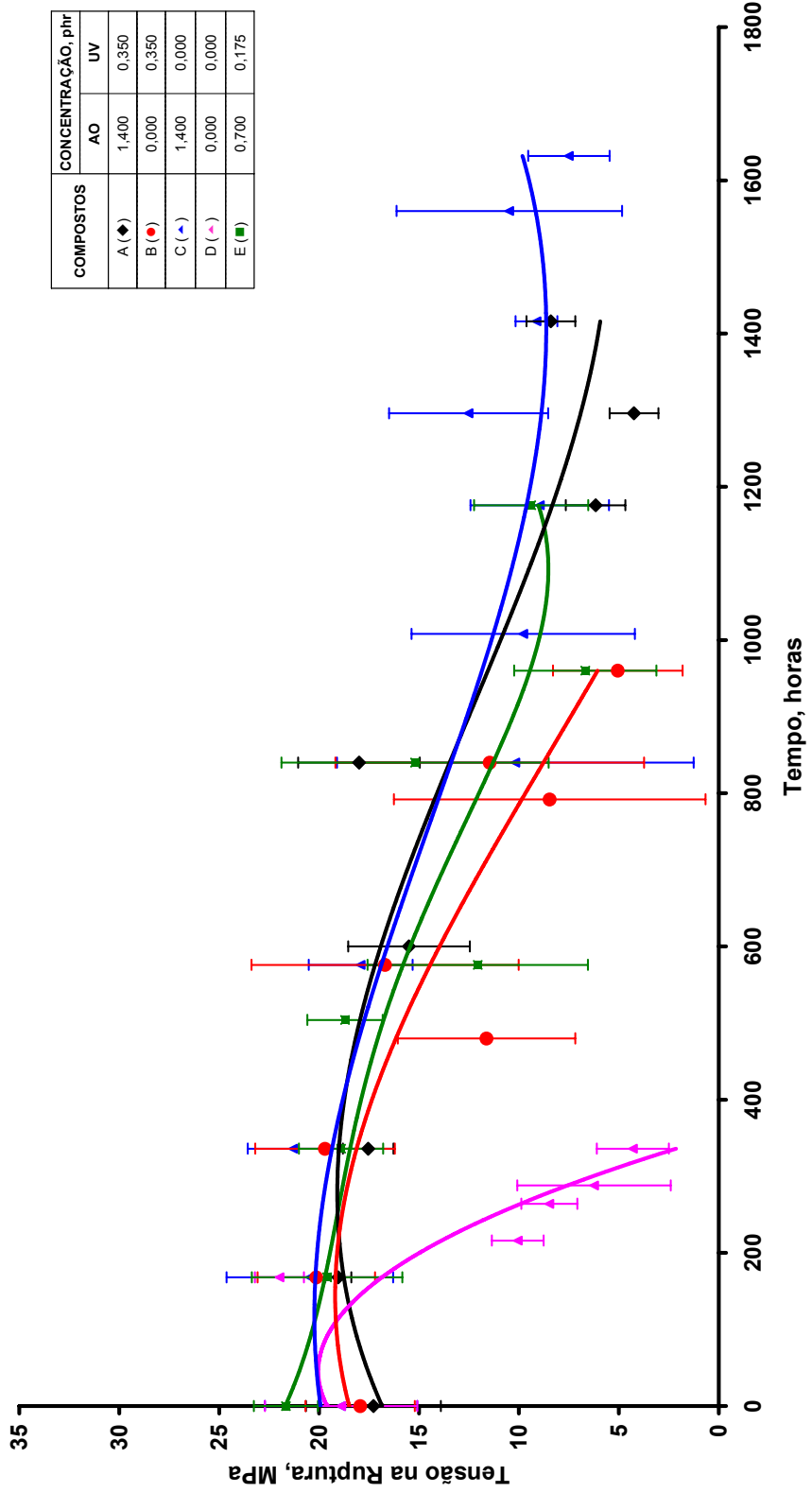


Figura 4.51 - Gráfico de Tensão na Ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 150°C em estufa a ar dos compostos A(◆), B(●), C(▲), D(▼), e E(■).

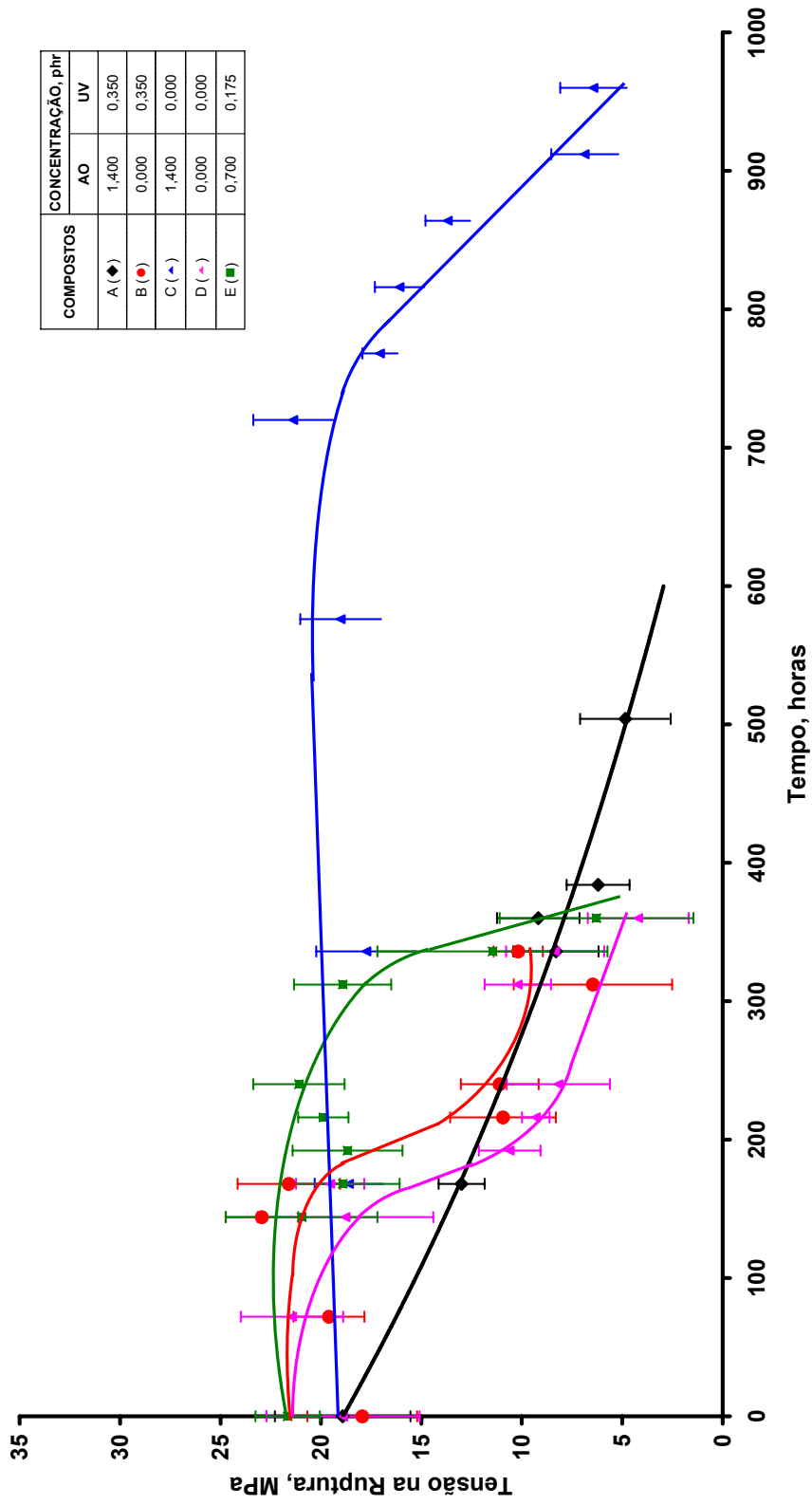


Figura 4.52 - Gráfico de Tensão na Ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 160°C em estufa a ar dos compostos A(◆), B(●), C(▲), D(◊), e E(■).

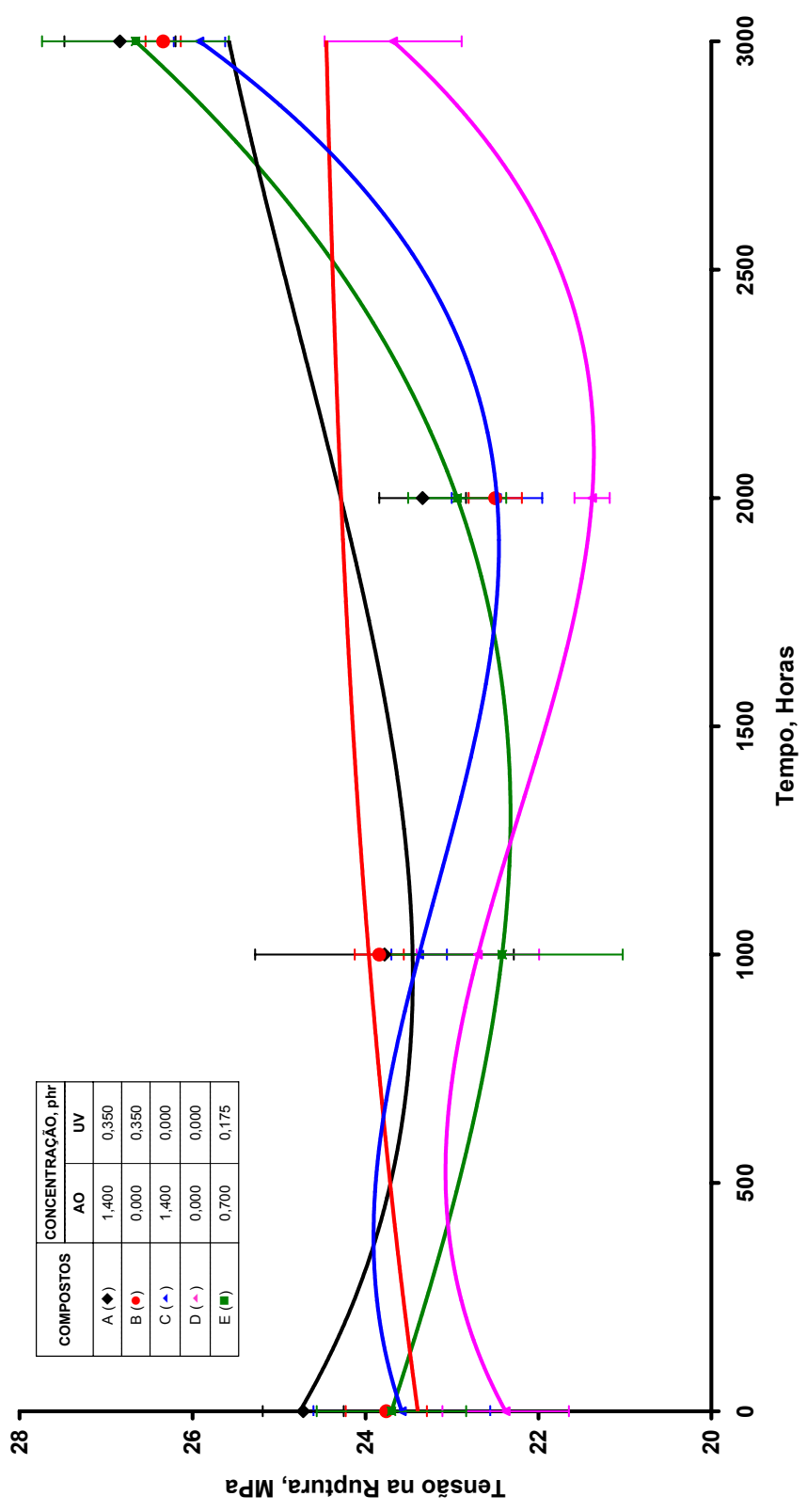


Figura 4.53 - Gráfico de Tensão na Ruptura em função do tempo de envelhecimento em weather-ometer dos compostos A(◆), B(●), C(▲), D (✦), e E(■).

O composto C, no envelhecimento a 160°C, apresentou visivelmente o melhor desempenho, entre todos os compostos. Somente após 816 horas de envelhecimento térmico é possível observar variações significativas nos valores de tensão na ruptura. Para os demais compostos, as variações na tensão foram observadas após 168 horas para os compostos A, B e D e 240 horas para o composto E. A queda de desempenho observada a 150°C para o composto B, também foi verificada a 160°C e apresentou um comportamento muito aderente ao do composto D. Valores de retenções inferiores a 50% foram observados após 216 horas de envelhecimento para o composto D, 240 horas de envelhecimento para o composto B e 336 horas de envelhecimento para os compostos A e E. Ambos os compostos, A e E, mantendo um desempenho semelhante ao observado a 150°C.

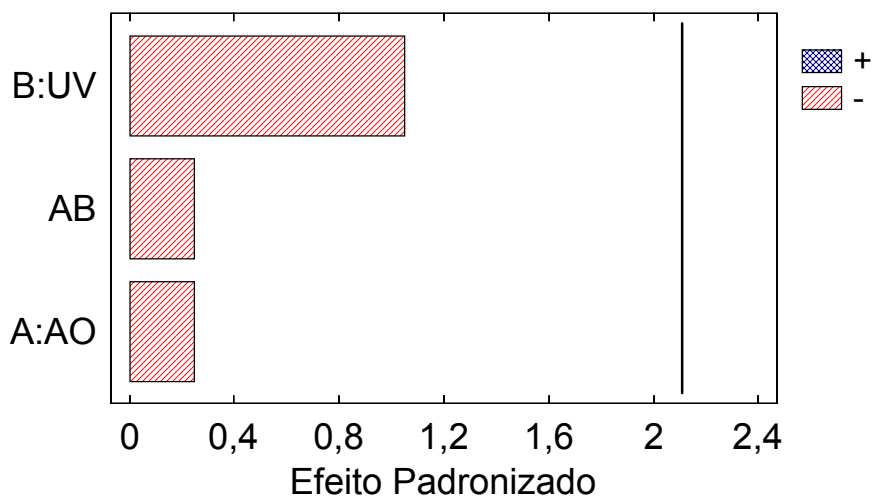
A figura 4.53 apresenta os dados de tensão na ruptura dos compostos que foram submetidos ao envelhecimento em Weather-ometer. Todos os compostos, sem exceção, até 3000 horas de envelhecimento térmico não apresentaram nenhuma variação significativa da tensão na ruptura. Todavia, é interessante ressaltar que após 3000 horas de envelhecimento, independente da variação inexistente na tensão na ruptura, o composto A apresentou uma queda de alongamento na ruptura de 48%, o composto C de 89%, o composto D de 95% e o composto E de 81%. Somente o composto B, após 3000 horas de Weather-ometer, não apresentou variação significativa tanto no alongamento como na tensão na ruptura. O composto A, após 8000 horas de WOM, não apresentou variação significativa de tensão na ruptura, indicando ainda uma leve tendência de aumento. Neste período de envelhecimento, o alongamento na ruptura atingiu valor de retenção de 9%. O composto B, após este mesmo período de 8000 horas de WOM, também não apresentou variação significativa na tensão de ruptura. A perda do alongamento na ruptura observado neste período foi de 59%.

O composto B, sob envelhecimento acelerado em Weather-ometer, foi o composto que apresentou o melhor desempenho e o composto A, com a mistura de estabilizantes AO e UV, apresentou o segundo melhor desempenho; todavia, não comparável com o composto B.

Nas figuras 4.54 e 4.55 estão apresentadas, graficamente, a análise fatorial dos efeitos dos estabilizantes AO e UV sobre a tensão na ruptura dos compostos não envelhecidos. Similar ao observado no alongamento na ruptura, nenhum dos dois estabilizantes apresentou efeito significativo sobre os valores de tensão na ruptura. A variação dos valores existentes, apresentada na figura 4.55, está dentro do intervalo de confiança avaliado de 95%. Desta forma, os valores não podendo ser considerados significativamente diferentes.

No envelhecimento térmico a 140°C, a tendência é alterada, os efeitos dos dois estabilizantes passam a ser significativos e são dependentes das concentrações dos mesmos, figuras 4.56 a 4.59. Ambos os dois aditivos apresentam um efeito positivo sobre os valores de tensão após 840 horas de envelhecimento térmico e surge um efeito antagônico entre eles com a mesma intensidade. No gráfico de superfície para o envelhecimento de 336 horas, as variações contidas de tensão na ruptura estão dentro do intervalo de confiança de análise, porém indicando um possível antagonismo entre os aditivos nas concentrações mais elevadas de ambos. No gráfico de superfície após 840 horas, este antagonismo é observado, também nas concentrações elevadas de ambos os aditivos. Nos níveis baixos de AO, a tensão na ruptura apresentou um incremento significativo com o aumento da concentração do estabilizante UV. Como também, nas concentrações baixas de UV, a tensão na ruptura aumenta significativamente com o aumento dos níveis de AO. Todavia, estes aumentos significativos não são observados quando ambos os aditivos estão presentes a níveis mais elevados. Mantendo a concentração do estabilizante UV em níveis mais elevados, os valores de tensão são mantidos ou diminuem quando do aumento da concentração do estabilizante AO; ou mantendo o estabilizante AO a níveis mais elevados, a tensão na ruptura não apresenta alteração ou diminui com o aumento da concentração do estabilizante UV (figura 4.59).

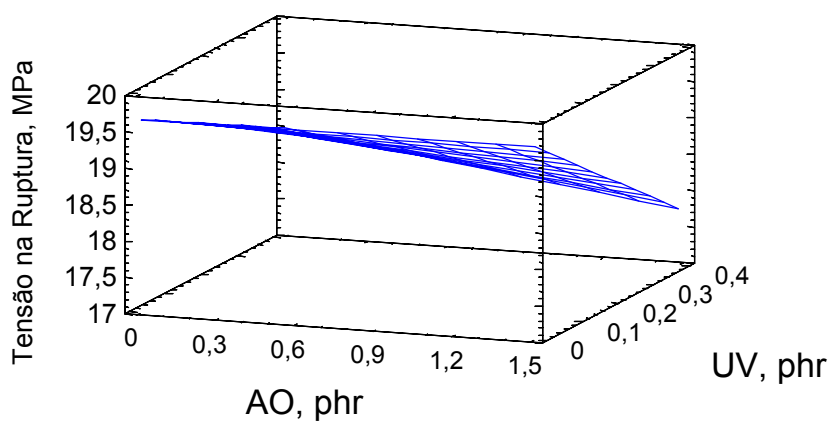
As análises fatoriais para tensão na ruptura após o envelhecimento térmico a 150°C por 336 horas e 840 horas estão apresentadas graficamente nas figuras 4.60 a 4.63.



---

Figura 4.54 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos não envelhecidos.

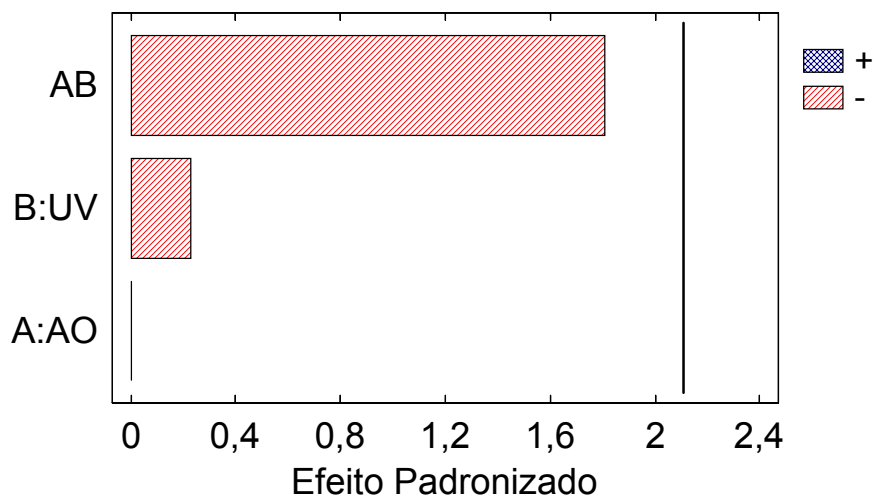
---



---

Figura 4.55 - Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos não envelhecidos).

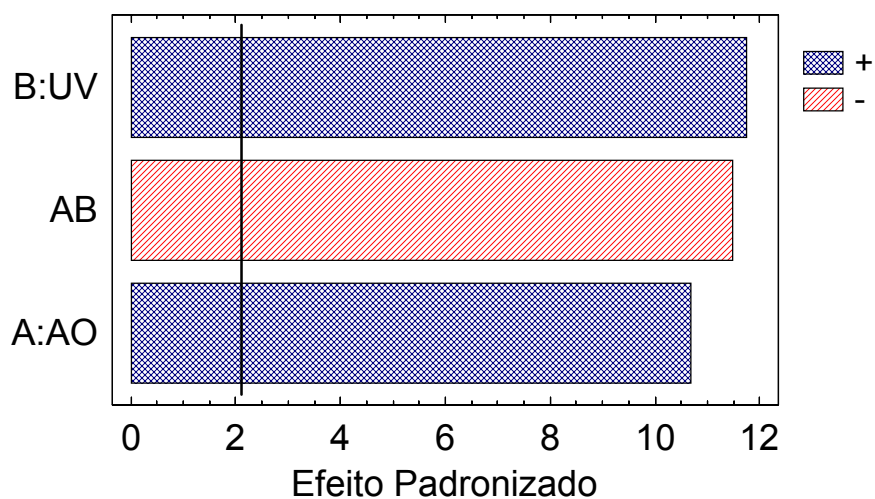
---



---

Figura 4.56 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos não envelhecidos termicamente a 140°C por 336 horas.

---

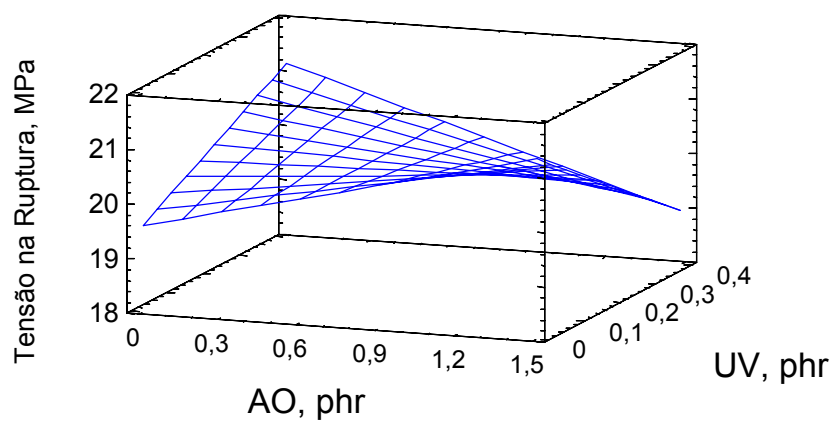


---

Figura 4.57 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos não envelhecidos termicamente a 140°C por 840 horas.

---

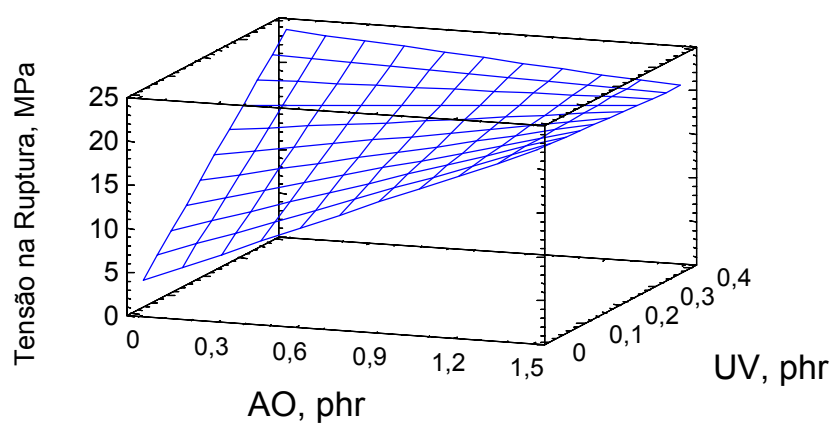




---

Figura 4.58 - Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos a 140°C por 336 horas).

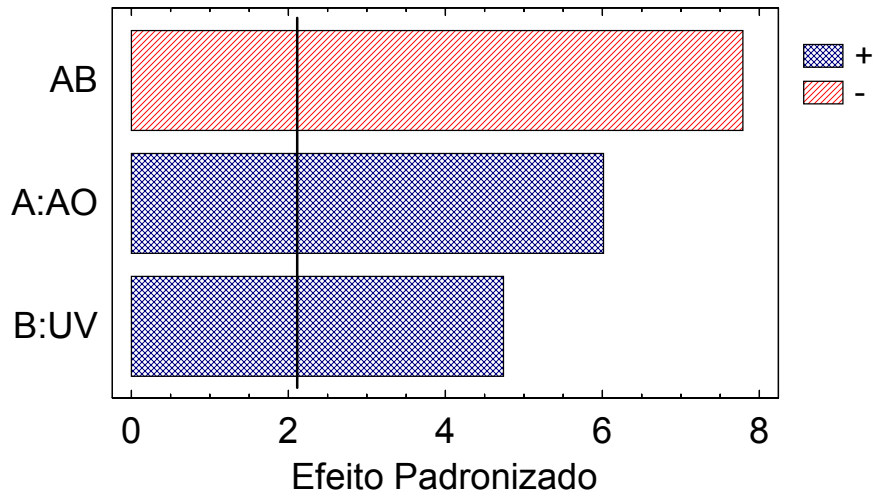
---



---

Figura 4.59 - Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos a 140°C por 840 horas).

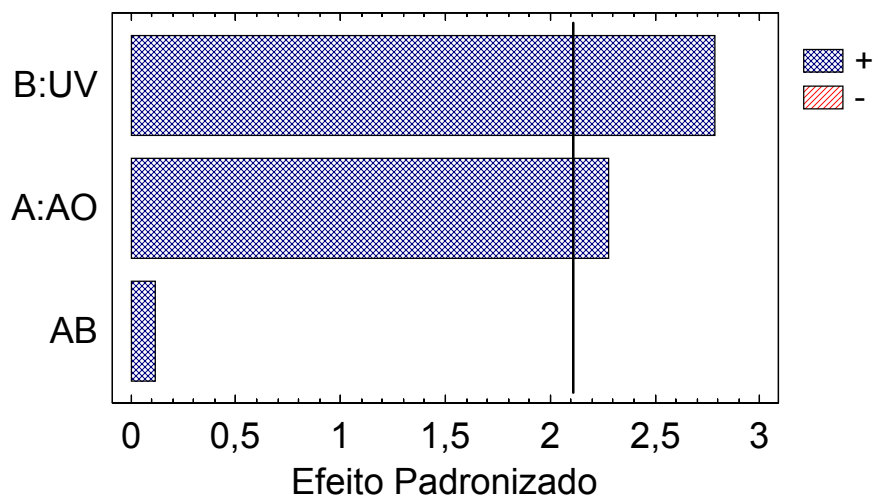
---



---

Figura 4.60 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos não envelhecidos termicamente a 150°C por 336 horas.

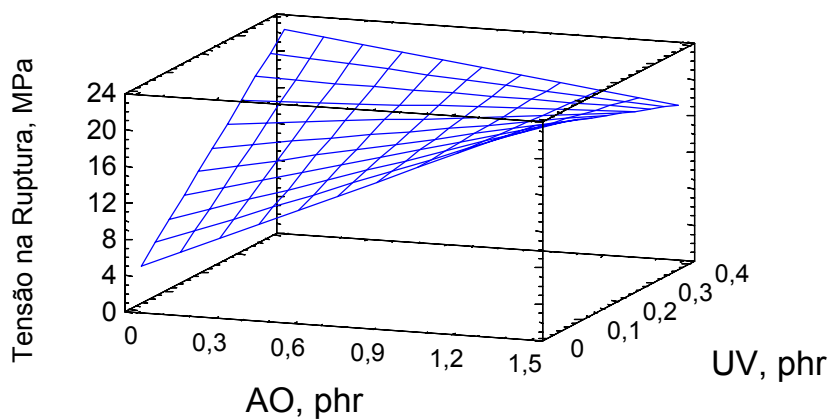
---



---

Figura 4.61 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos não envelhecidos termicamente a 150°C por 840 horas.

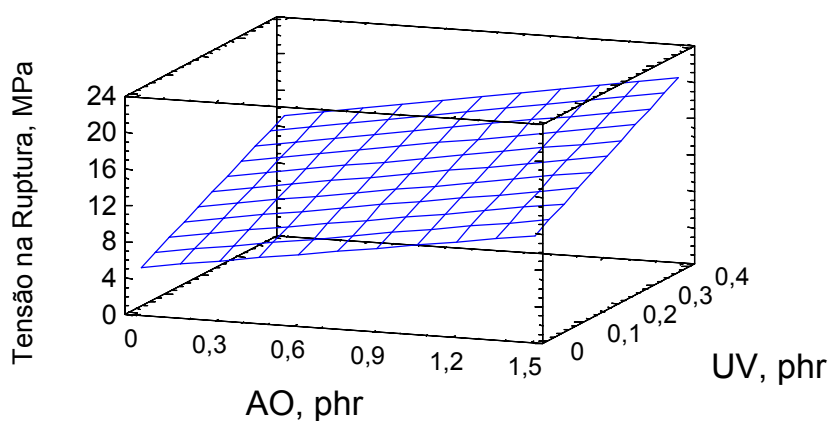
---



---

Figura 4.62 - Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos a 150°C por 336 horas).

---



---

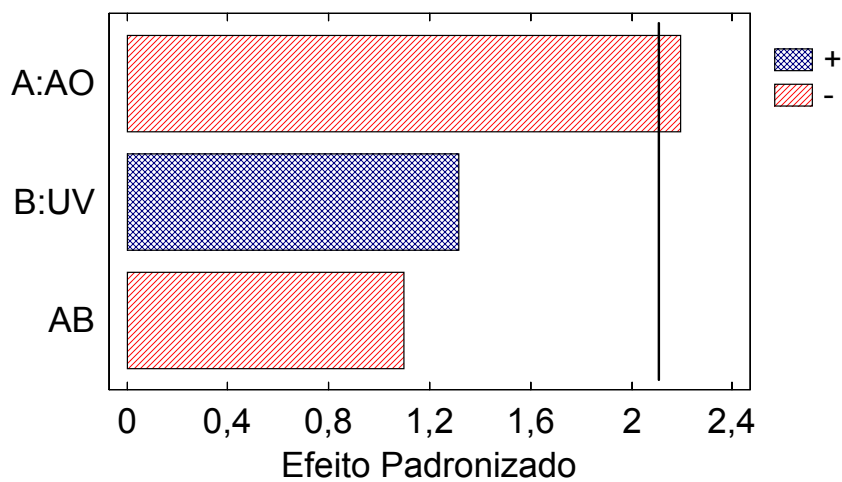
Figura 4.63 - Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos a 150°C por 840 horas).

---

Na temperatura de 150°C, os estabilizantes UV e AO apresentaram um efeito positivo e significativo, tanto após 336 horas como após 840 horas de envelhecimento térmico. Todavia, as intensidades destes efeitos são em escala inferiores aos verificados nas análises fatoriais para o alongamento na ruptura e para o OOT e muito próximos ao erro inerente ao do método de análise. A interação entre os estabilizantes é significativa e negativa a 336 horas, novamente indicando que esta blenda de aditivos apresenta um efeito antagônico. Contudo, após 840 horas de envelhecimento, este efeito deixa de ser significativo, indicando novamente que as concentrações dos estabilizantes influenciam diretamente no antagonismo ou sinergismo do sistema.

No gráfico de superfície após 840 horas de envelhecimento térmico em estufa, figura 4.63, confirma o apresentando no gráfico de Pareto, figura 4.61, a superfície é um plano inclinado, sem distorções, onde o aumento da tensão na ruptura está relacionado diretamente com o aumento da concentração dos estabilizantes AO e UV, sendo este último mais efetivo. O gráfico de superfície após 336 horas de envelhecimento, figura 4.62, apresenta um perfil similar ao gráfico de superfície após envelhecimento a 140°C por 840 horas, figura 4.59, com distorções mais evidentes nos altos níveis de concentrações dos estabilizantes AO e UV. Ou seja, mantendo a concentração do estabilizante UV em níveis mais elevados, os valores de tensão são mantidos ou diminuem quando do aumento da concentração do estabilizante AO; ou inversamente, mantendo o estabilizante AO a níveis mais elevados, a tensão na ruptura não apresenta alteração significativa ou diminui com o aumento da concentração do estabilizante UV.

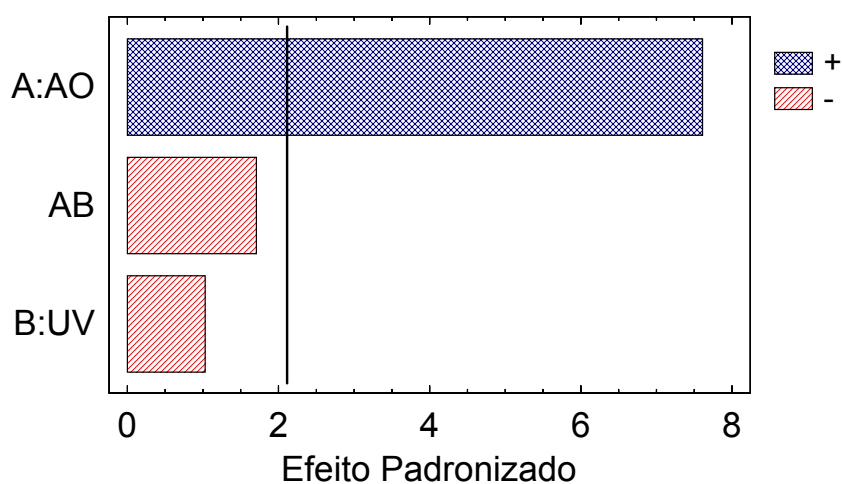
Na temperatura de 160°C após 168 horas de envelhecimento térmico em estufa, ambos os estabilizantes não apresentam efeitos significativos sobre os valores de tensão na ruptura (figuras 4.64 e 4.66). A interação entre ambos também não é significativa. Após 336 horas de envelhecimento, o estabilizante AO passa a ter um efeito significativo e o estabilizante UV e as interações entre aditivos não são significativos (figuras 4.65 e 4.67). Novamente esta diferença de comportamento deve estar relacionada com as concentrações dos aditivos como também com o estágio degradativo do sistema.



---

Figura 4.64 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos não envelhecidos termicamente a 160°C por 168 horas.

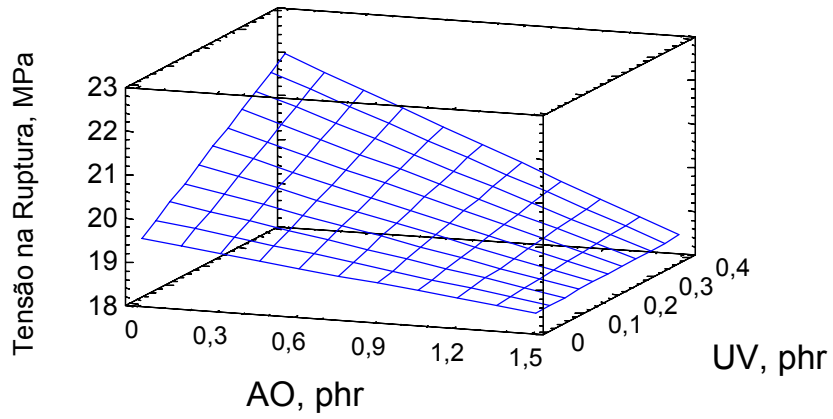
---



---

Figura 4.65 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos não envelhecidos termicamente a 160°C por 336 horas.

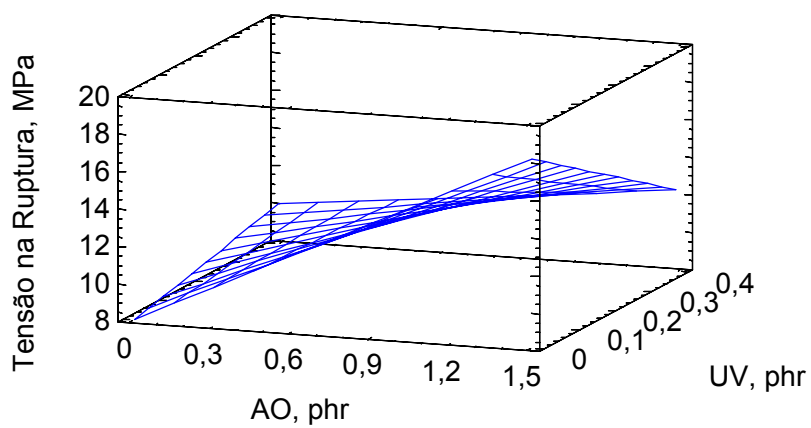
---



---

Figura 4.66 - Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos a 160°C por 168 horas).

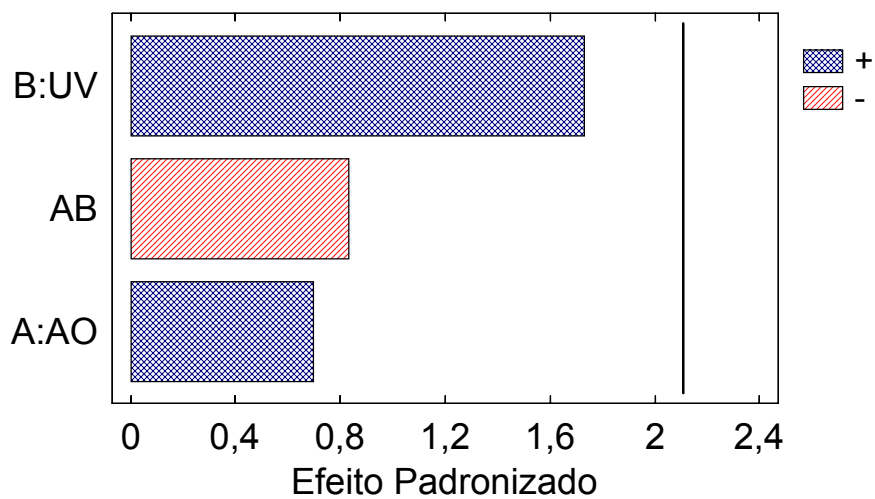
---



---

Figura 4.67 - Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos a 160°C por 336 horas).

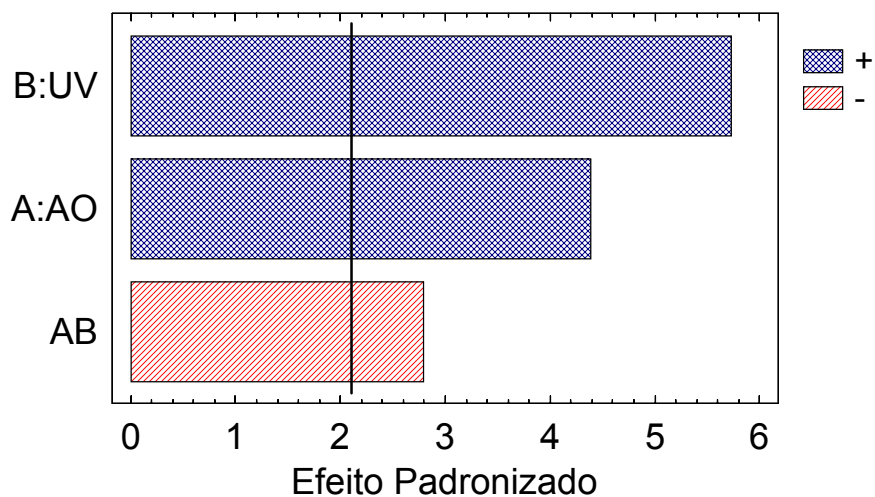
---



---

Figura 4.68 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos não envelhecidos em WOM por 1000 horas.

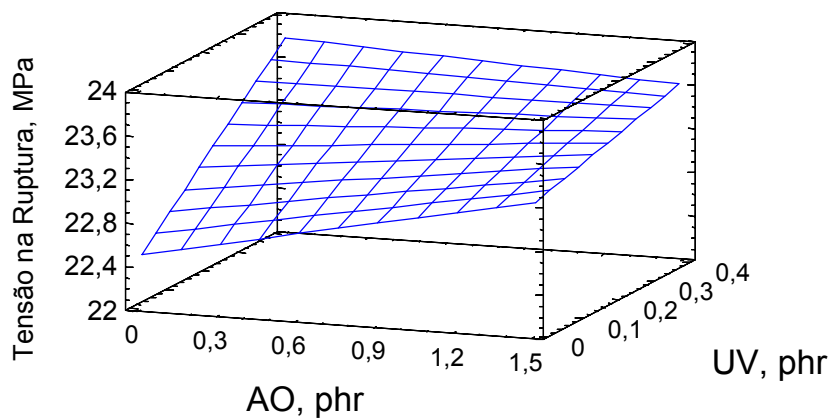
---



---

Figura 4.69 - Gráfico de Pareto para avaliação de fatores significativos em relação aos valores de tensão na ruptura dos compostos não envelhecidos em WOM por 3000 horas.

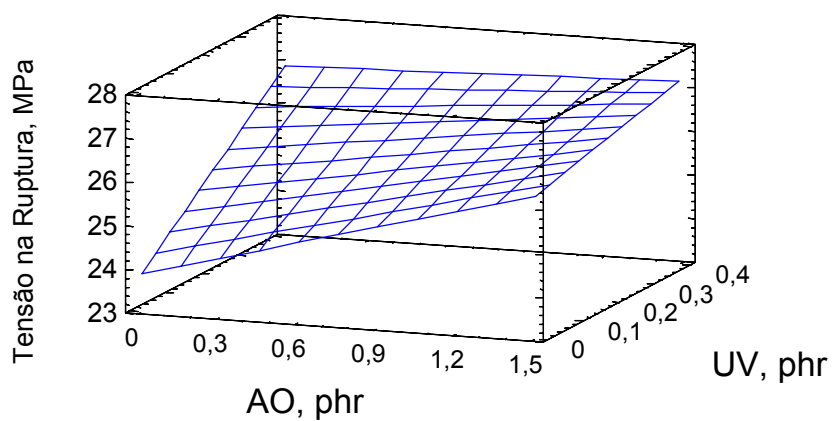
---



---

Figura 4.70 - Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos em WOM por 1000 horas).

---



---

Figura 4.71 - Gráfico de Superfície da tensão na ruptura em função das concentrações dos estabilizantes AO e UV (compostos envelhecidos em WOM por 3000 horas).

---



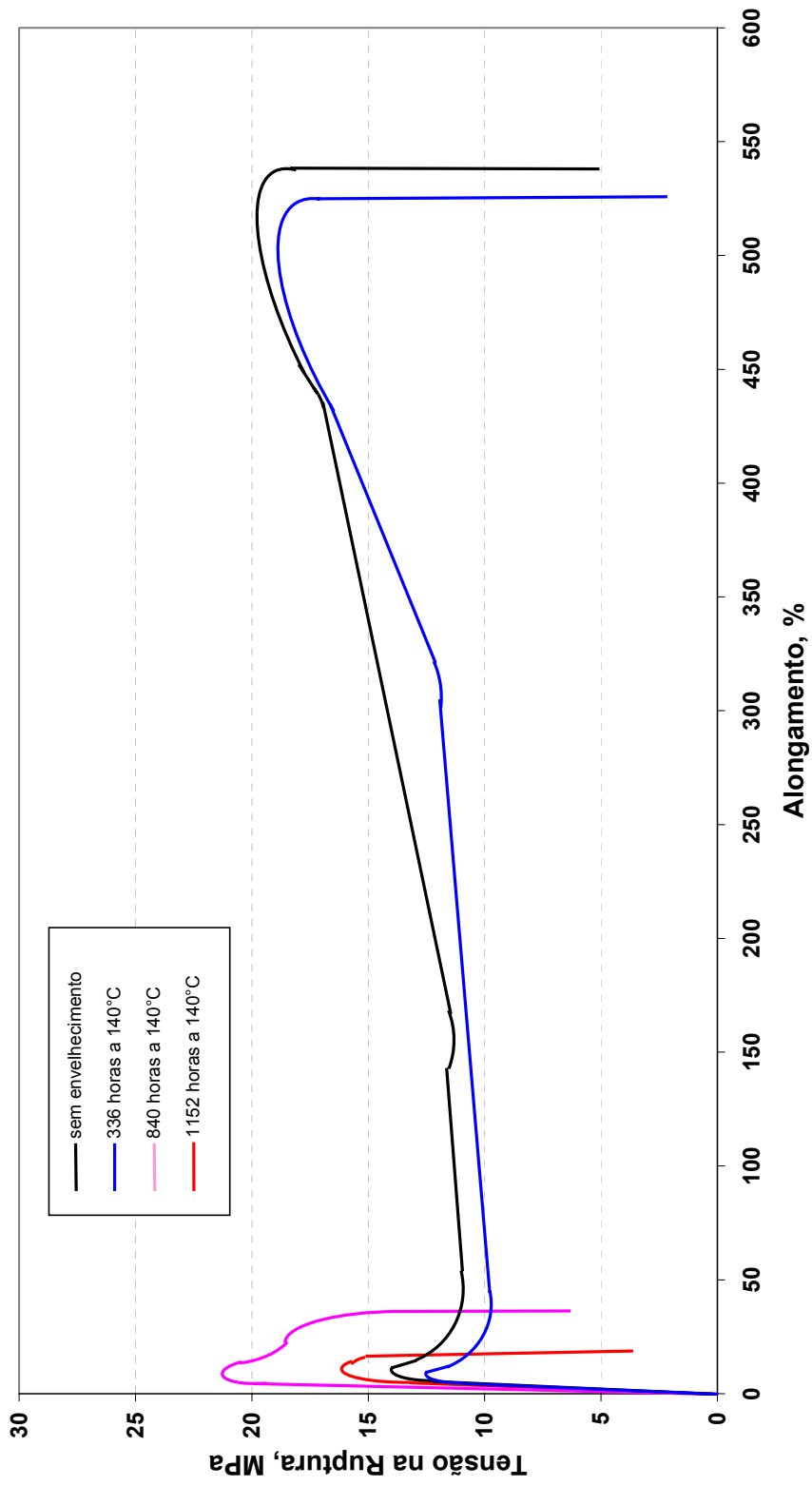


Figura 4.72 - Gráfico de tensão-deformação do composto D não envelhecido e envelhecido a 140°C.

Nas figuras 4.68 a 4.71 estão graficamente apresentados os resultados das análises fatoriais dos envelhecimentos em Weather-ometer após 1000 horas e 3000 horas de exposição.

Os efeitos dos aditivos, estabilizantes AO e UV, como a interação entre ambos não são significativos na análise fatorial após 1000 horas de exposição em Weather-ometer. No gráfico de superfície, figura 4.70, as variações de tensão na ruptura são pequenas e estão dentro do intervalo de confiança de 95% assumido para a análise. Similarmente aos casos mencionados anteriormente, após 3000 horas de envelhecimento em Weather-ometer, os efeitos dos estabilizantes AO e UV passam a ser significativos e positivos sobre os valores de tensão na ruptura. A interação, que também não era significativa após 1000 horas de envelhecimento, passa a ser significativa com caráter negativo (antagonismo), porém com baixa intensidade. No gráfico de superfície, figura 4.71, a distorção devido a este efeito antagônico, é perceptível a níveis elevados de estabilizantes AO e UV.

Resumindo podemos observar que a tensão na ruptura é um parâmetro menos sensível em relação ao alongamento na ruptura para avaliação dos desempenhos destes compostos sob envelhecimento acelerado. As variações entre valores são pequenas após envelhecimento acelerado são pequenas e muitas vezes estão dentro do intervalo de confiança utilizado para análise, podendo desta forma, inferir nos resultados finais das análises fatoriais. Este efeito é visível quando se compara as curvas de tensão-deformação em tempos de envelhecimento distintos. Os valores de tensão são similares, variando somente a deformação (figura 4.72).

Como verificado nas análises fatoriais para o alongamento na ruptura, o estabilizante AO apresentou uma alta eficiência na estabilização dos compostos quanto à termoxidação a altas temperaturas. A mesma eficiência de estabilização não foi verificada quando o tipo de degradação passa a ser fotoxidativo. O estabilizante UV apresentou boa eficiência de estabilização termoxidativa nas baixas temperaturas, diminuindo significativamente esta eficiência com o aumento da temperatura. Quanto à estabilização fotoxidativa,

este estabilizante, como esperado, foi sensivelmente eficiente em relação ao estabilizante AO, que apresentou baixa eficiência.

### **4.3 Expectativa de Vida dos Compostos**

#### **4.3.24.3.1 Alongamento na Ruptura**

Considerando como máximo valor admissível de perda de alongamento na ruptura, para não que o composto não comprometa o desempenho do produto final, o valor de 50% em relação ao inicial, os tempos de “vida” obtidos seguem a mesma tendência descrita na avaliação dos compostos quanto à variação do alongamento em função do tempo e temperatura de envelhecimento, conforme valores da tabela 4.1. Na temperatura de 140°C de envelhecimento térmico, o composto C, sem estabilizante UV, apresentou o maior valor, (3267 ± 55) horas, seguido do composto B com (2338 ± 24) horas. Em sequência decrescente o composto A, E e D. Como verificado anteriormente, com o aumento da temperatura de envelhecimento, o composto B apresentou uma perda significativa de desempenho, apresentando uma estabilidade muito próxima ao composto D, não aditivado, na temperatura de envelhecimento de 160°C. Valores concordantes com os encontrados por Langlois e colaboradores [52] no estudo de consumo de estabilizantes e determinação de tempo de vida de polietileno de baixa densidade linear reticulado.

Utilizando os dados da tabela 4.1, equação de Arrhenius e o ponto de falha a perda de 50% do valor original no alongamento na ruptura, pode-se construir a curva de vida de Arrhenius (figura 4.73). Os tratamentos estatísticos dos dados estão apresentados nas tabelas dos apêndices E e F.

Para a estabilização térmica em altas temperaturas, o composto C apresenta o melhor desempenho. O composto B, que apresenta somente o estabilizante UV, para baixas temperaturas tem um desempenho superior aos demais compostos, mesmo comparando com os compostos A e E, que têm na suas composições ambos os estabilizantes. Para uma temperatura de operação de 90°C, a qual estes compostos são submetidos durante aplicação,

o tempo de vida estimado apresenta uma variação grande entre os compostos, conforme apresentado na tabela 4.2. .

Tabela 4.1 – Valores de Tempo para perda de 50% do valor de alongamento na ruptura inicial em compostos envelhecidos termicamente em estufa a ar.

Temperatura de Envelhecimento Térmico	Compostos				
	A(◆)	B(●)	C(▲)	D(▲)	E(■)
	Tempo, horas				
<b>140°C</b>					
Média	2090	2338	3267	496	1418
Intervalo de confiança	50	24	56	53	57
<b>150°C</b>					
Média	1027	536	1034	200	818
Intervalo de Confiança	65	91	149	10	80
<b>160°C</b>					
Média	346	191	871	177	329
Intervalo de Confiança	30	23	10	10	6

Tabela 4.2 – Expectativa de vida dos compostos, considerando operação contínua a 90°C e a perda de 50% do alongamento na ruptura como parâmetro de controle.

Compostos	Expectativa de Vida sob operação contínua a 90°C, anos	
	Valor Médio	Valor Mínimo
A (◆)	54	23
B (●)	453	159
C (▲)	17	3
D (▲)	1	0.3
E (■)	13	6

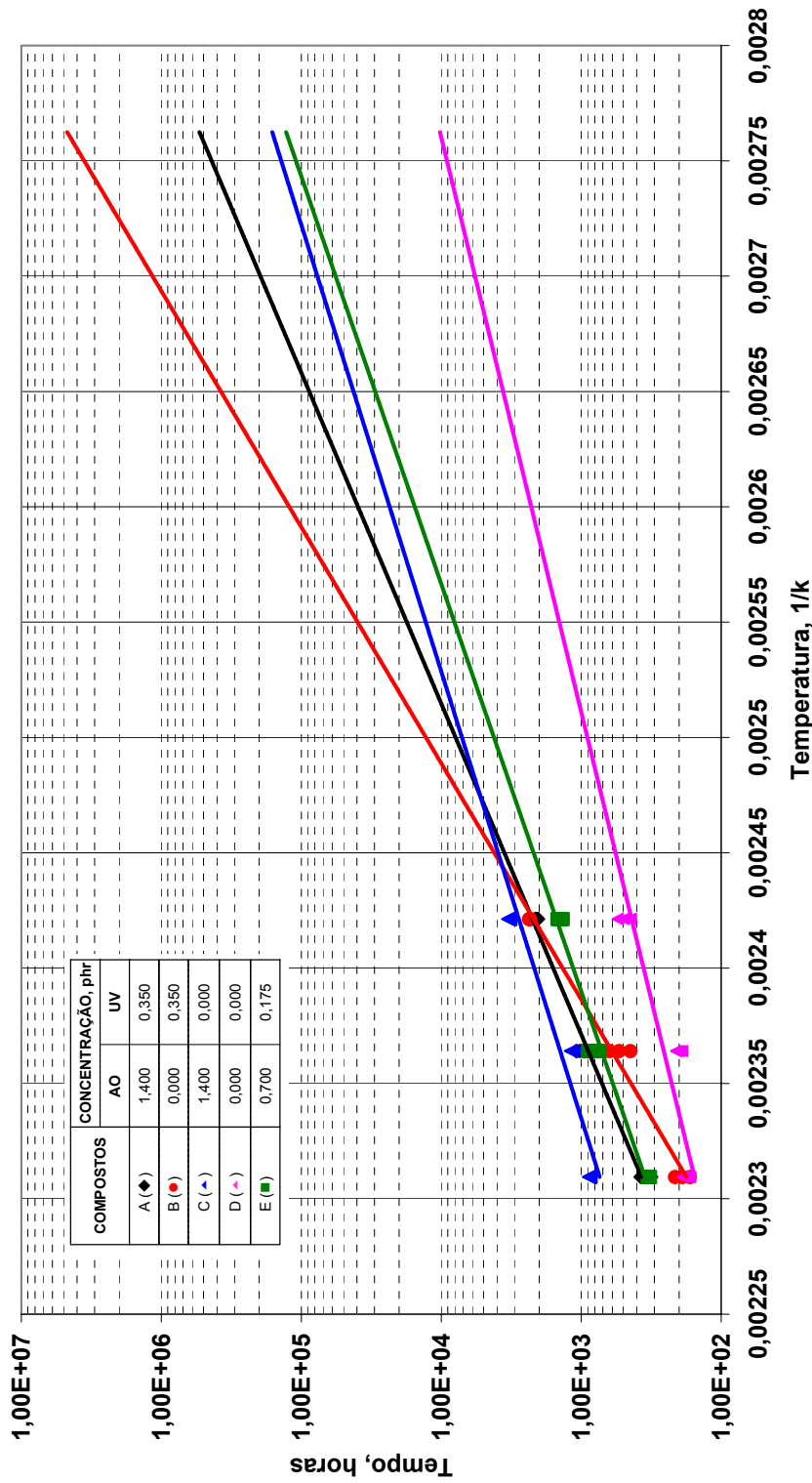


Figura 4.73 – Curva de Vida relacionada com alongamento na ruptura dos compostos A(◆), B(●), C(▲), D (▼), e E(■) submetidos ao envelhecimento térmico.

Como a vida útil desejada para este tipo de produto deva ser superior a 20 anos, somente o composto A e B apresentaram valores compatíveis e superiores. O composto D, sem aditivação apresentou uma expectativa de vida em torno de 1 ano. O composto C, que nas temperaturas avaliadas apresentavam o melhor desempenho, devido à inclinação da reta, nas temperaturas mais baixas a eficiência de estabilização torna-se inferior aos do composto A e C e muito parecida com o composto E. Na faixa de 135°C a 137°C, o desempenho dos compostos A, B e C é similar, conforme observado na figura 4.73. As inclinações das curvas, excetuando a do composto B, são muito similares, indicando pouca alteração na energia de ativação da degradação e na cinética de degradação. Os deslocamentos das curvas devem estar basicamente correlacionados com a concentração dos estabilizantes, que aumenta o tempo de indução inicial a degradação, tempo no quais os aditivos são consumidos gradativamente, com o aumento da concentração dos estabilizantes. No composto B, ocorre uma alteração significativa na inclinação da curva, indicando uma alteração na energia de ativação e cinética de reação.

#### **4.3.34.3.2 Tensão na Ruptura**

Empregando o mesmo conceito acima, tendo como máximo valor admissível de perda de tensão na ruptura, para não que o composto não comprometa o desempenho do produto final, o valor de 50% em relação ao inicial, os tempos de “vida” obtidos seguem a mesma tendência descrita na avaliação conforme valores da tabela 4.3. Nas três temperaturas de envelhecimento, o composto C apresentou o melhor desempenho em relação aos demais compostos e o composto D foi o que apresentou o pior desempenho. O composto B apresentou um desempenho muito parecido com o composto A, porém em temperaturas mais elevadas, com visto anteriormente, a sua eficiência teve uma queda significativa. O composto E apresentou um comportamento inferior ao compoto A e ao composto B a 140°C, porém nas temperaturas de 150°C e 160°C de envelhecimento, sua eficiência de estabilização foi superior ao do composto B e muito próxima do composto A.

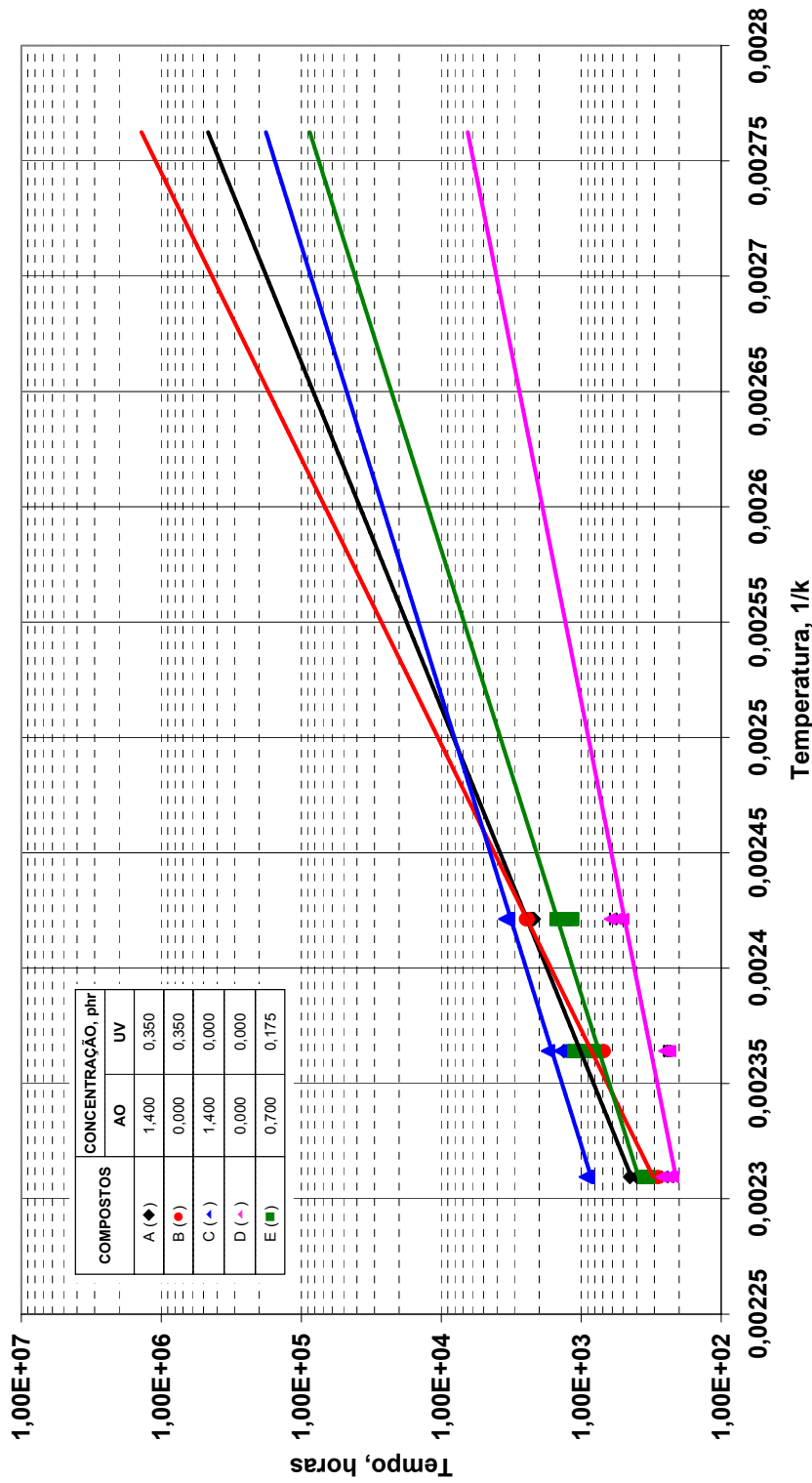


Figura 4.74 – Curva de Vida relacionada com a tensão na ruptura dos compostos A(◆), B(●), C(▲), D (▼), e E(■) submetidos ao envelhecimento térmico.

Como mencionado para o caso anterior, as inclinações das curvas dos composto são muito parecidas, excetuando a do composto B que apresenta uma maior inclinação, porém mais contida quando comparada com a observada no caso do alongamento na ruptura. Os compostos A, B e C apresentam eficiências de estabilização muito próximas na faixa de temperatura entre 132°C e 134°C (figura 4.74).

Tabela 4.3 – Valores de Tempo para perda de 50% do valor de tensão na ruptura inicial em compostos envelhecidos termicamente em estufa a ar.

Temperatura de Envelhecimento Térmico	Compostos				
	A(◆)	B(●)	C(▲)	D(▲)	E(■)
	Tempo, horas				
<b>140°C</b>					
Média	2242	2248	3410	561	1300
Intervalo de confiança	55	35	83	61	174
<b>150°C</b>					
Média	1220	857	1406	243	964
Intervalo de Confiança	116	167	288	12	153
<b>160°C</b>					
Média	399	308	913	241	343
Intervalo de Confiança	46	23	17	22	11

Na tabela 4.4 estão informados as expectativas de vida calculada para cada composto, também considerando, uma temperatura de operação de 90°C e a perda de 50% do valor inicial da tensão na ruptura. Os valores obtidos apresentam a mesma tendência em relação ao observado para o alongamento na ruptura. Todavia os valores obtidos são em geral inferiores e para alguns casos com diferenças muito significativas. Os composto A, C, D e E apresentam valores inferiores aos encontrados no alongamento, porém estatisticamente estas diferenças não podem ser consideradas significativas. Para o composto B, a diferença encontrada entre as duas análises é



estatisticamente significativa e deve estar correlacionada com a sensibilidade de cada propriedade avaliada, pois como observado anteriormente, o alongamento na ruptura foi mais sensível ao envelhecimento térmico em relação à tensão na ruptura.

Tabela 4.4 – Expectativa de vida dos compostos, considerando operação contínua a 90°C e a perda de 50% da tensão na ruptura como parâmetro de controle.

Compostos	Expectativa de Vida sob operação contínua a 90°C, anos	
	Valor Médio	Valor Mínimo
A (◆)	47	15
B (●)	138	64
C (▲)	19	7
D (▲)	1	0.1
E (■)	9	2

#### 4.4 Correlação entre Alongamento na Ruptura e OOT

Nas figuras 4.75 a 4.78 estão os gráficos de retenção de OOT e alongamento na ruptura em função do envelhecimento acelerado, com intuito de verificar a existência de alguma correlação entre as duas características, como evidenciado no estudo de Munaro e Souza [44], onde eles comparam a tendência das curvas de alongamento na ruptura com a da temperatura de oxidação, ambos em função do tempo de envelhecimento, e observam que possuem o mesmo comportamento e sugerem a possibilidade de acompanhar as variações morfológicas do material, mostrado no ensaio de alongamento, com o ensaio de OOT. No envelhecimento térmico a 140°C, observa-se que as variações dos valores de OOT de todas as amostras são contidas e muito inferiores às variações obtidas no alongamento na ruptura. Todavia, o comportamento das curvas de retenção de OOT em função do tempo observado para os compostos B e C apresenta uma similaridade em relação ao comportamento das curvas de alongamento na ruptura. Quando analisamos

os gráficos de envelhecimento a 150°C e 160°C, o comportamento entre as curvas de retenção para OOT e alongamento na ruptura passa a ser completamente distinto, onde a variação do OOT é muito pequena e contida em relação ao alongamento na ruptura. O mesmo comportamento é verificado no envelhecimento em WOM, porém apresentando também um comportamento, entre as curvas, muito distinto.

Como mencionado anteriormente, o OOT, como o OIT, é uma medida que fornece resultados correlacionados com a concentração de antioxidantes e fornece uma indicação razoável do tempo de indução da termodegradação. Após o consumo total do antioxidante, inicia-se a termodegradação do material, onde a medida somente de OOT não tem sensibilidade para detectar. Desta forma, a análise dos valores de OOT devem ser realizada com muito critério.

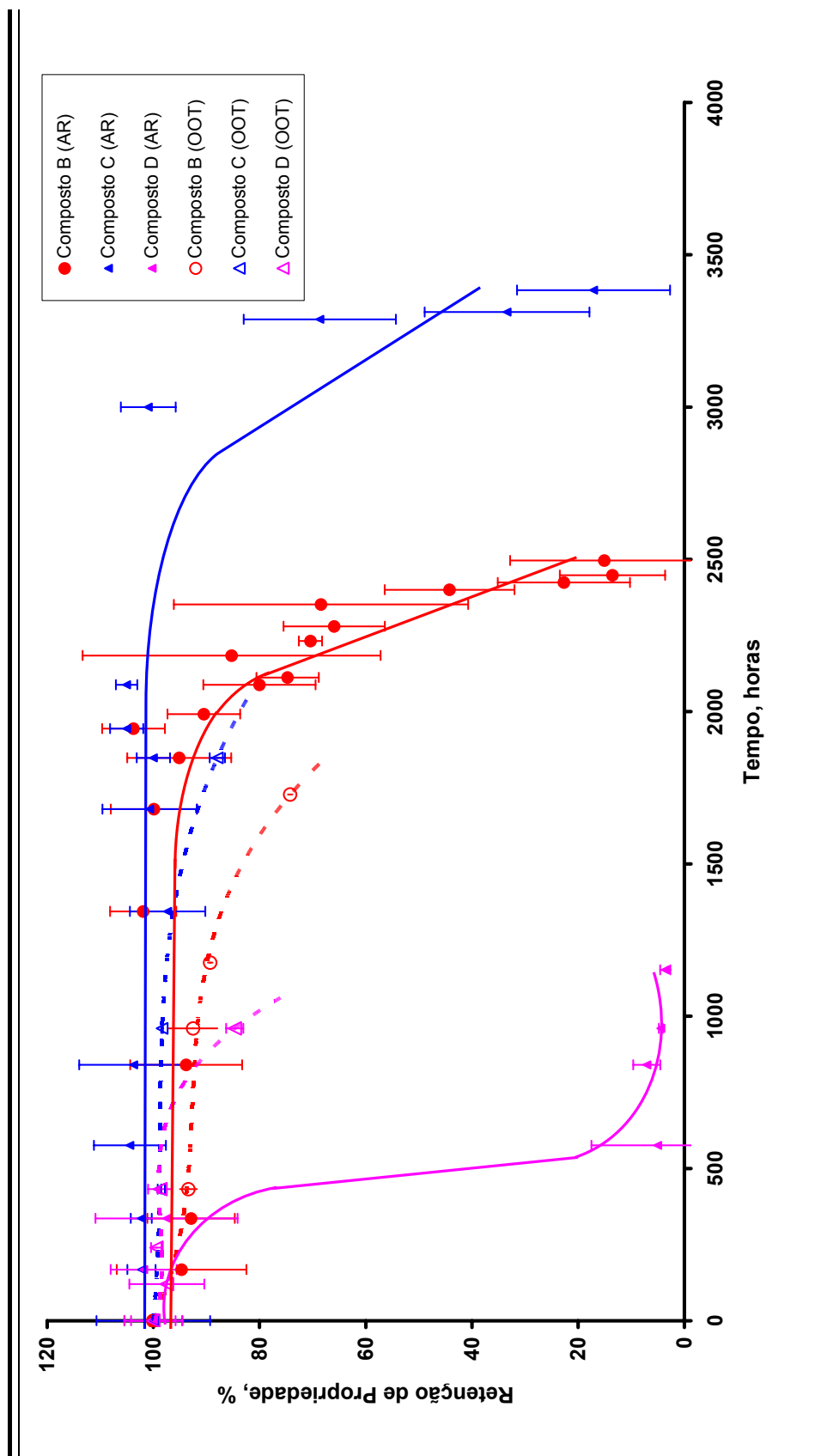


Figura 4.75 - Gráfico de retenção de OOT e alongamento na ruptura em função do envelhecimento térmico a 140°C dos compostos B(●), C(▲) e D (▼).

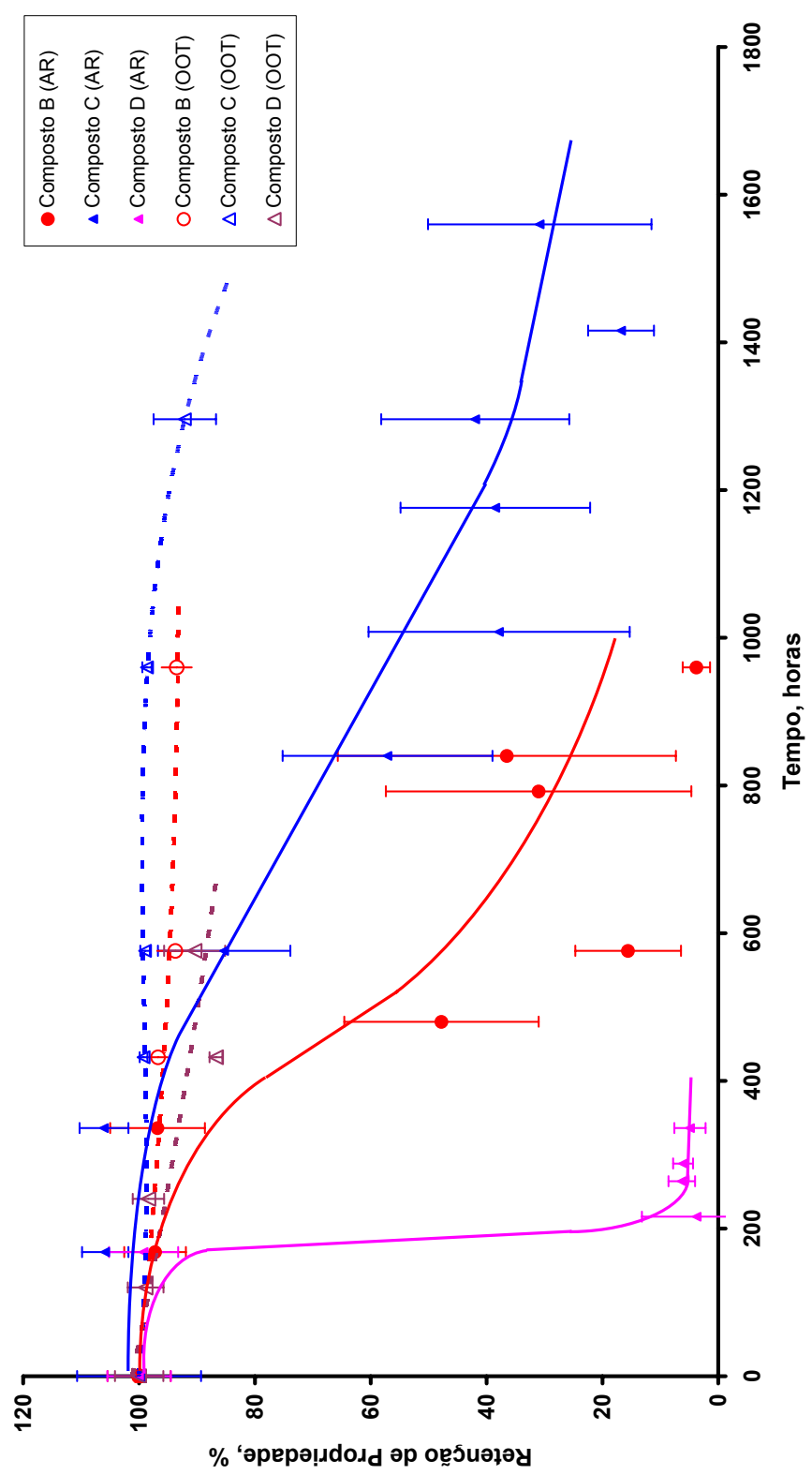


Figura 4.76 - Gráfico de retenção de OOT e alongamento na ruptura em função do envelhecimento térmico a 150°C dos compostos B(●), C(▲) e D (▲).

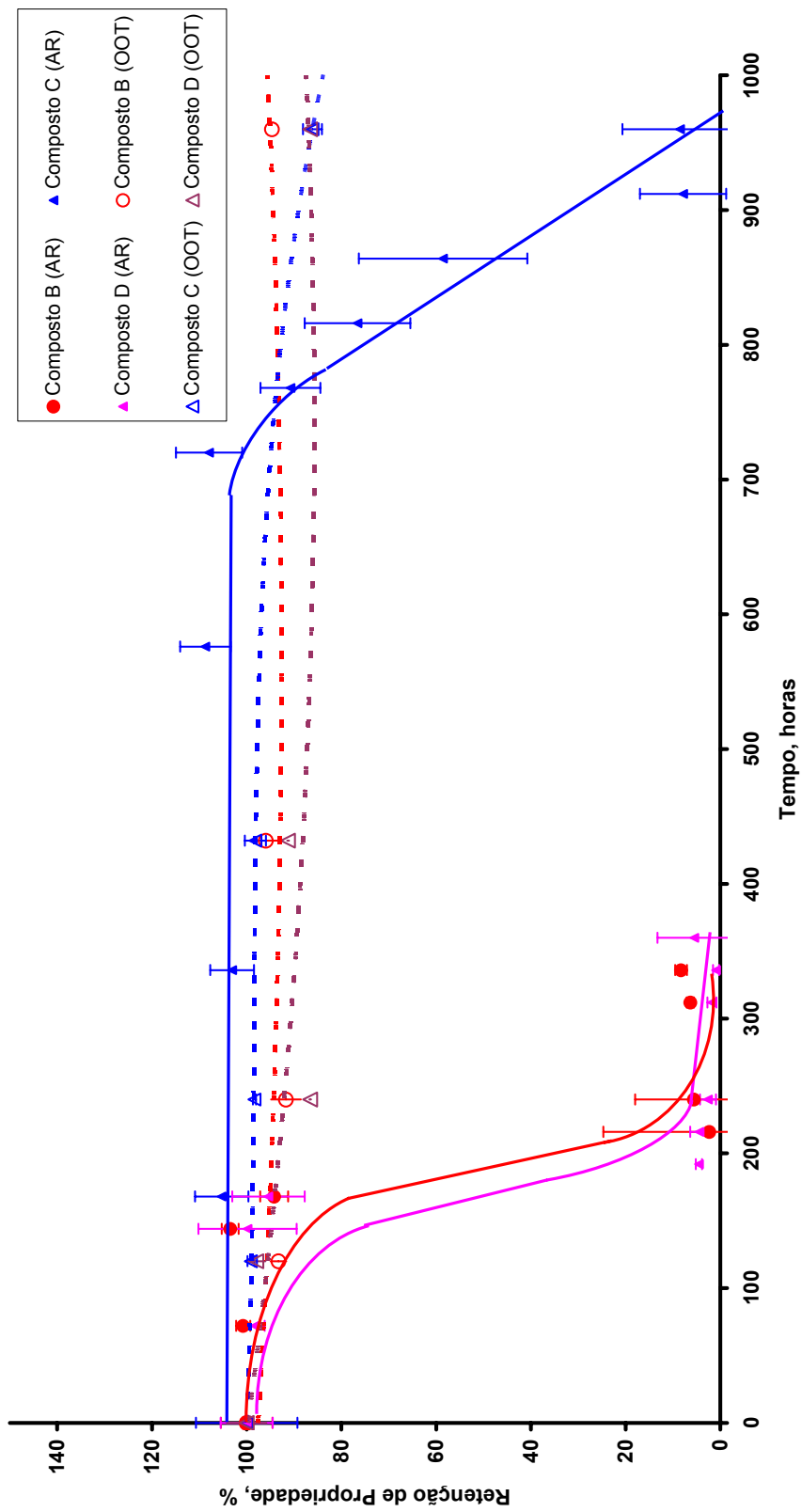


Figura 4.77 - Gráfico de retenção de OOT e alongamento na ruptura em função do envelhecimento térmico a 160°C dos compostos B(●), C(▲) e D (▲).

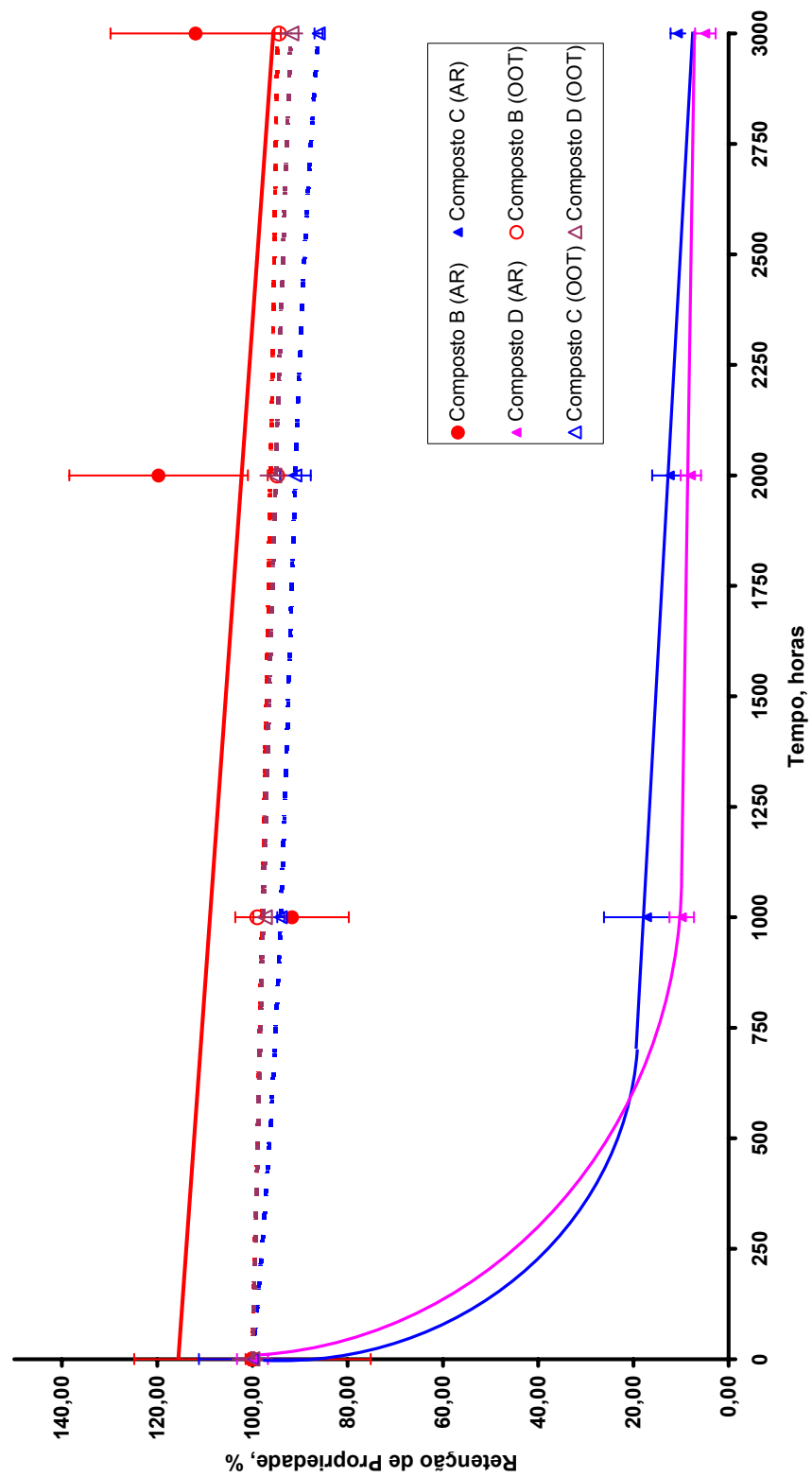


Figura 4.78 - Gráfico de retenção de OOT e alongamento na ruptura em função do envelhecimento em WOM dos compostos B(●), C(▲) e D (▲).

## 5 CONCLUSÕES

O método de OOT não foi sensível e/ou adequado para avaliar a presença de HALS empregado neste trabalho (Chimassorb 944), pois a análise dos dados indica que este aditivo não contribuiu de maneira efetiva nos valores de temperatura de oxidação. Quando são analisadas as propriedades mecânicas, é observada a contribuição efetiva deste estabilizante a termoestabilização.

Não foi observado observada uma evidência clara de correlação entre os dados e OOT e alongamento em função do envelhecimento acelerado, térmico ou em Weather-ometer, para este sistema estabilizante e matriz polimérica.

O composto C, somente com antioxidante a base de fenol impedido, apresentou o melhor desempenho na termoestabilização nas temperaturas ensaiadas. A sua eficiência na fotoestabilização é praticamente nula, tendo um desempenho próximo ao do composto não estabilizado.

O composto B, somente com estabilizante a luz a base de amina polimérica impedida, apresentou um bom desempenho na termoestabilização a baixa temperatura e, como esperado, um excelente desempenho na fotoestabilização.

A mistura física destes dois estabilizantes, Irganox 1010 e Chimassorb 944, apresentou um antagonismo significativo, principalmente durante a termodegradação relacionado possivelmente com as alterações de concentrações dos aditivos e/ou proporção entre eles, interações entre estabilizantes e subprodutos da degradação, temperatura de avaliação e estado de degradação da matriz polimérica.

Com uso prático do sistema estabilizante na cobertura de cabos aéreos, tanto o composto C, somente com o estabilizante a luz a base de amina impedida, como o composto A, mistura dos estabilizantes a base de fenol impedido e amina impedida, apresentaram desempenho compatível com os requisitos de especificações para estes tipos de produto.





## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar novos experimentos e ensaios visando correlacionar a concentração residual dos aditivos com as propriedades avaliadas em função do tempo de envelhecimento;
- Realizar este experimento submetendo o produto acabado, o cabo, para correlacionar os dados obtidos experimentalmente em placas com os dados em cabos, geometria mais complexa, porém mais próximo da realidade.
- Realizar novos experimentos fatoriais considerando outros aditivos que são adicionados ao composto, como carga mineral e catalisadores;
- Avaliar novas blendas de aditivos com concentrações inferiores, para obtenção de efeitos sinérgicos em ambos os tipos de envelhecimento acelerado, sem alterações de propriedades físicas, químicas e elétricas necessárias à aplicação deste tipo de composto;
- Estudar em temperaturas menores a possibilidade de correlação entre variação do alongamento e da temperatura de oxidação (OOT) sob envelhecimento acelerado e sobre a determinação da expectativa de vida segundo Arrhenius;



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [ 1] GONZALEZ, A.V., CERVANTES, J.M., VELEVA, L, Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene; I. Accelerated chamber exposure test. *Polymer Degradation and Stability*. 63(1999):p. 253-260.
- [ 2] HAIDER, N., KARLSSON, S., Loss of Chimassorb 944 from LDPE and identification of additive degradation products after exposure to water, air and compost. *Polymer Degradation and Stability*. 74(2001):p. 103-112.
- [ 3] KELEN,T., *Polymer Degradation*; 1ed. 1983; New York; Van Nostrand Reinhold Company, 211 p.
- [ 4] BILLINGHAM, N.C., CALVERT, P.D., The physical chemistry of oxidation and stabilisation of polyolefins. *Developments in Polymer Stabilisation*. 1 ed. 1980, vol.3; London ; Applied Science Publishers, p. 139-190.
- [ 5] HOEKSTRA, H.D., SPOORMAKER, J.L., BREEN, J., AUDOUIN, L.,; VERDU, J., UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico-chemical characterization. *Polymer Degradation and Stability*. 49(1995):p. 251-261.
- [ 6] GIJSMAN, P., DOZEMAN, A., Comparison of UV-degradation chemistry of unstabilized and HALS-stabilized polyethylene and polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*. 53(1996): p. 45-50.
- [ 7] EPACHER, E., TOLVÉTH, J., KRÖHNKE, C., PUKÁNSZKY, B., Processing stability of high density polyethylene: effect of adsorbed and dissolved oxygen. *Polymer* . 41(2000): p. 8401-8408.
- [ 8] HAN , S.O., LEE, D.W., HAN, O.H., Thermal degradation of crosslinked high-density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. 63(1999): p. 237-243.
- [ 9] HLANGOTHI, S.P., KRUPA, I., DJOKOVIC, V., LUYT, A.S., Thermal and mechanical properties of cross-linked and uncross-linked low-density polyethylene-wax blends. *Polymer Degradation and Stability*. 79(2003): p. 53-59.

- [10] ALLEN, S.N., HONG, E., LIAUW, C.M., EDGE, M., FONTAN, E., Influence of processing aids on the thermal and photostabilisation of HDPE with antioxidant blends. *Polymer Degradation and Stability*. 72(2001): p. 367-376.
- [11] SATOTO, R., SUBOWO, W.S., YUSIASIH, R., TAKANE, Y., WATANABE, Y., HATAKEYAMA, T., Weathering of high-density polyethylene in different latitudes. *Polymer Degradation and Stability*. 56(1997): p. 275-279.
- [12] LIU, M., HORROCKS, A.R., HALL, M.E., Correlation of physicochemical changes in UV-exposed low density polyethylene films containing various UV stabilisers. *Polymer Degradation and Stability*. 49(1995): p. 151-161.
- [13] EPACHER, E., FEKETE, E., GAHLEITNER, M., PUKÁNSZKY, B., Chemical reactions during the processing of stabilized PE: 1. Discolouration and stabilizer consumption. *Polymer Degradation and Stability*. 63(1999): p. 489-497.
- [14] MUELLER, W., JAKOB, I., Oxidative resistance of high-density polyethylene geomembranes. *Polymer Degradation and Stability*. 79(2003): p. 161-172.
- [15] SHLYAPINTOKH, V.Y., IVANOV, V.B., Antioxidant action of sterically hindered amines and related compounds. *Developments in Polymer Stabilisation*. 1ed. 1982, vol.5; London ; Applied Science Publishers, p. 41-70.
- [16] VINK, P., Loss of U.V. stabilisers from polyolefins during photo-oxidation. *Developments in Polymer Stabilisation*. 1ed. 1980, vol.3; London ; Applied Science Publishers, p 117-138.
- [17] GUGUMUS, F., Developments in the U.V. stabilisation of polymers. *Developments in Polymer Stabilisation*. 1ed. 1979, vol.1; London ; Applied Science Publishers, p 261-303.
- [18] HAIDER, N., KARLSSON, S., Migration and release profile of Chimassorb 944 from low-density polyethylene film (LDPE) in simulated landfills. *Polymer Degradation and Stability*. 64(1999): p. 321-328.

- [19] SANTOS, A.S.F.; AGNELLI, J.A.M.; TREVISAN, S.M. Degradation and stabilization of polyolefins from municipal plastic waste during extrusions under different reprocessing conditions. *Polymer Degradation and Stability*. 77(2002): p. 441-447.
- [20] CELINA, M., GEORGE, G.A., Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. 48(1995): p. 297-312.
- [21] GIJSMAN, P., MEIJERS, G., VITARELLI, G., Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability*. 65(1999): p. 433-441.
- [22] PEÑA, J.M., ALLEN, N.S., EDGE, M., LIAUW, C.M., VALANGE, B., Interactions between carbon black and stabilisers in LDPE thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*. 72(2001): p. 163-174.
- [23] KHABBAZ, F., ALBERTSSON, A.C., KARLDDON, S., Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films to thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*. 63(1999): p. 127-138.
- [24] GUGUMUS, F., Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. part 2: homogeneous and heterogeneous aspects of thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*. 52(1996): p.145-157.
- [25] Pospisil, J., Horak, Zkrulis, Z., Nespurek, S., Kuroda, S., Degradation and aging of polymers blends. I Thermomechanical and thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 65(1999): p. 405-414.
- [26] SANTOS, M.S., *Análise Instrumental*. 2ed. 1974; Lisboa; Fundação Calouste Gulbenkian, 986 p.
- [27] GUGUMUS, F., LELLI, N., Light stabilization of metallocene polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*. 72(2001): p. 407-421.
- [28] VOIGT, W., TODESCO, R., New approaches to the melt stabilization of polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*. 77(2002): p. 397-402.

- [29] OHKATSU, Y., KAJIYAMA, T. e ARAI, Y., Antioxidant activities of tocopherols. *Polymer Degradation and Stability*. 72(2001): p. 303-311.
- [30] MURTY, M.V.S., GRULKE, E.A., BHATTACHATYIA, D., Influence of metallic additives on thermal degradation and liquefaction of high density polyethylene (HDPE). *Polymer Degradation and Stability*. 61(1998): p. 421-430.
- [31] ORTIZ, R.A., LARA, A.E., ALLEN, N.S., Thermal and photostabilization behaviour of a novel naphthalene-HALS derivative in HDPE and PP films. *Polymer Degradation and Stability*. 64(1999): p. 49-54.
- [32] ALLEN, S.N., KATAMI, H., Comparison of various thermal and photoageing conditions on the oxidation of titanium dioxide pigmented linear low density polyethylene films. *Polymer Degradation and Stability*. 52(1996): p. 311-320.
- [33] GUGUMUS, F., Aspects of impact of stabilizer mass on performance in polymers. 3. Performance of HALS in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*. 69(2000): p. 93-104.
- [34] GODIENKO, V.P., DMITRIEV, A., The degradation and stability of polyethylene with additions of metal oxides under UV-irradiation. *Polymer Degradation and Stability*. 53(1996): p. 79-87.
- [35] GUGUMUS, F., Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins. 1. HALS in polyolefins *Polymer Degradation and Stability*. 75(2002): p. 295-308.
- [36] GIJSMAN, P., New synergists for hindered amine light stabilizers. *Polymer*. 43(2002): p. 1573-1579.
- [37] FAZANO, C.A.T.V., Aspectos básicos sobre fontes luminosas usadas no intemperismo artificial de materiais. *REVISTA TINTAS & VERNIZES*. setembro-outubro, 1990. p. 27-33.
- [38] INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. Guide for the determination of thermal endurance properties of electrical insulating materials. *IEC 216*. Genebra, 1990.
- [39] GREENWOOD, J.H., Life Prediction in Polymers. *Report 97-0782R*; 1997; Surrey ; ERA THECNOLOGY LTD, 111p.

- [40] NIELSEN, L.E., LANDEL R.F., Mechanical Properties of polymer and composites; 2ed. 1994; New York; Marcel Decker Inc., 513 p.
- [41] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for oxidative-induction time of polyolefins by differential scanning calorimetry. D 3895. *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken, PA, USA 2004.
- [42] FEARON, P.K., et al., A new approach to quantitatively assessing the effects of polymer additives. *Polymer*. 43(2002): p. 4611-4618.
- [43] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for oxidation onset temperature of hydrocarbons by differential scanning calorimetry. E 2009-99. *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken, PA, USA 1999.
- [44] MUNARO, M., SOUZA, G.P., Comportamento da degradação do polietileno avaliado por estabilidade térmica. *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polimeros/ IX International Macromolecular Colloquim*. (2001): p. 717-720.
- [45] ROSA, D.S., SARTI, J., MEI, L.H.I., FILHO, M.M., SILVEIRA, S., A study of parameters interfering in oxidative induction time (OIT) results obtained by differential scanning calorimetry in polyolefin. *Polymer Testing*. 19(2000): p. 523-531.
- [46] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NORMA BRASILEIRA REGISTRADA. Fios e Cabos Elétricos - Ensaio de determinação de grau de reticulação – Método de Ensaio. *NBR 7292*, Rio de Janeiro 1982.
- [47] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NORMA BRASILEIRA REGISTRADA. Parte1: métodos para aplicação geral – capítulo 1: medição de espessuras e dimensões externas – Ensaio para a determinação das propriedades mecânicas. *NBR NM-IEC 60811-1-1*, Rio de Janeiro 2001

- [48] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for operating xenon arc light apparatus for exposure of non-metallic materials. G 155-00. *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken, PA, USA 2000.
- [49] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for exposing nonmetallic materials. G 151-00. *Annual Book of ASTM Standards*. West Conshohocken, PA, USA 2000.
- [50] LIAUW, C.M., CHILDS, A., ALLEN, N.S., EDGE, M., FRANKLIN, K.R., COLLOPY, D.G., Effect of interactions between stabilizers and silica used for anti-blocking applications on uv and thermal stability of polyolefin film. 2. Degradation studies. *Polymer Degradation and Stability*. 65(1999): p. 207-215.
- [51] GUGUMUS, F., Critical antioxidant concentrations in polymer oxidation - II. Experimental 'proofs'. *Polymer Degradation and Stability*. 65(1998): p. 99-117.
- [52] ] NETO, B.B, SCARMINIO, I.S, BRUNS, R.E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*. 1ed. 1995; Campinas; Editora da UNICAMP, 299 p.
- [53] LANGLOIS, V., AUDOUIN, L., VERDU, J., COURTOIS, P. , Termooxidative ageing of crosslinked linear polyethylene: stabiliser consumption and lifetime prediction. *Polymer Degradation and Stability*. 40(1993): p. 399-409.



## APÊNDICE A

Tabela A.1. – Resultados obtidos na caracterização inicial das misturas para avaliação do nível de reticulação .

<b>Propriedades</b>	<b>Alongamento à Quente</b>	<b>Deformação Permanente</b>
<b>Amostra</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>
<b>A</b>	60 ± 3	1 ± 1
<b>B</b>	62 ± 2	1 ± 1
<b>C</b>	65 ± 3	1 ± 1
<b>D</b>	64 ± 3	1 ± 1
<b>E</b>	64 ± 2	1 ± 1
<b>Referência</b>	175 máx.	15 máx.



## APÊNDICE B

Tabela B.1 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra A envelhecida a 140°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	7310,86	3	2436,95	793,56	0,0000
Within groups	33,78	11	3,07091		
Total (Corr.)	7344,64	14			

Table of Means for OOT_A_140 by Tempo_A_140 with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_A_140	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	262,433	0,455826	261,262	263,605
432	3	216,133	0,290593	214,883	217,384
960	3	215,7	0,585947	213,179	218,221
1848	3	220,7	2,04042	211,921	229,479
Total	15	235,48			

Multiple Range Tests for OOT_A_140 by Tempo_A_140			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_A_140	Count	Mean	Homogeneous Groups
960	3	215,7	X
432	3	216,133	X
1848	3	220,7	X
0	6	262,433	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 432	*46,3	2,72732
0 - 960	*46,7333	2,72732
0 - 1848	*41,7333	2,72732
432 - 960	0,433333	3,14924
432 - 1848	*-4,56667	3,14924
960 - 1848	*-5,0	3,14924

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.2 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra A envelhecida a 150°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	7276,29	3	2425,43	147,02	0,0000
Within groups	181,467	11	16,497		
Total (Corr.)	7457,75	14			

Table of Means for OOT_A_150 by Tempo_A_150 with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_A_150	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	262,433	0,455826	261,262	263,605
432	3	220,033	5,13496	197,939	242,127
576	3	218,8	0,51316	216,592	221,008
960	3	214,133	1,60451	207,23	221,037
Total	15	235,567			

Multiple Range Tests for OOT_A_150 by Tempo_A_150			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_A_150	Count	Mean	Homogeneous Groups
960	3	214,133	X
576	3	218,8	X
432	3	220,033	X
0	6	262,433	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 432	*42,4	6,32128
0 - 576	*43,6333	6,32128
0 - 960	*48,3	6,32128
432 - 576	1,23333	7,29919
432 - 960	5,9	7,29919
576 - 960	4,66667	7,29919

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.3 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra A envelhecida a 160°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	5807,24	4	1451,81	528,47	0,0000
Within groups	35,7133	13	2,74718		
Total (Corr.)	5842,95	17			

**Table of Means for OOT\_A\_160 by Tempo\_A\_160 with 95,0 percent confidence intervals**

Tempo_A_160	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	262,433	0,455826	261,262	263,605
120	3	233,1	1,16762	228,076	238,124
240	3	234,733	0,938675	230,695	238,772
432	3	227,267	1,2441	221,914	232,62
960	3	213,567	1,05883	209,011	218,122
Total	18	238,922			

**Multiple Range Tests for OOT\_A\_160 by Tempo\_A\_160**

Method: 95,0 percent LSD

Tempo_A_160	Count	Mean	Homogeneous Groups
960	3	213,567	X
432	3	227,267	X
120	3	233,1	X
240	3	234,733	X
0	6	262,433	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 120	*29,3333	2,53196
0 - 240	*27,7	2,53196
0 - 432	*35,1667	2,53196
0 - 960	*48,8667	2,53196
120 - 240	-1,63333	2,92366
120 - 432	*5,83333	2,92366
120 - 960	*19,5333	2,92366
240 - 432	*7,46667	2,92366
240 - 960	*21,1667	2,92366
432 - 960	*13,7	2,92366

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.4 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra B envelhecida a 140°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	787,055	2	393,528	39,20	0,0000
Within groups	90,355	9	10,0394		
Total (Corr.)	877,41	11			

Table of Means for OOT_B_140 by Tempo_B_140 with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_B_140	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	229,017	1,29831	225,679	232,354
432	3	213,9	0,85049	210,241	217,559
960	3	211,867	2,43059	201,409	222,325
Total	12	220,95			

Multiple Range Tests for OOT_B_140 by Tempo_B_140			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_B_140	Count	Mean	Homogeneous Groups
960	3	211,867	X
432	3	213,9	X
0	6	229,017	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 432	*15,1167	5,06832
0 - 960	*17,15	5,06832
432 - 960	2,03333	5,85239

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.5 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra B envelhecida a 150°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1005,04	3	335,015	44,02	0,0000
Within groups	83,7083	11	7,60985		
Total (Corr.)	1088,75	14			

Table of Means for OOT_B_150 by Tempo_B_150 with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_B_150	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	229,017	1,29831	225,679	232,354
432	3	211,067	0,883805	207,264	214,869
576	3	212,067	1,67962	204,84	219,293
960	3	214,167	1,38604	208,203	220,13
Total	15	219,067			

Multiple Range Tests for OOT_B_150 by Tempo_B_150			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_B_150	Count	Mean	Homogeneous Groups
432	3	211,067	X
576	3	212,067	X
960	3	214,167	X
0	6	229,017	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 432	*17,95	4,2933
0 - 576	*16,95	4,2933
0 - 960	*14,85	4,2933
432 - 576	-1,0	4,95747
432 - 960	-3,1	4,95747
576 - 960	-2,1	4,95747

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.6 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra B envelhecida a 160°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	688,025	4	172,006	26,88	0,0000
Within groups	83,175	13	6,39808		
Total (Corr.)	771,2	17			

Table of Means for OOT_B_160 by Tempo_B_160 with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_B_160	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	229,017	1,29831	225,679	232,354
120	3	219,2	1,88768	211,078	227,322
240	3	211,5	0,568624	209,053	213,947
432	3	221,5	0,321455	220,117	222,883
960	3	218,167	1,20185	212,996	223,338
Total	18	221,4			

Multiple Range Tests for OOT_B_160 by Tempo_B_160			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_B_160	Count	Mean	Homogeneous Groups
240	3	211,5	X
960	3	218,167	X
120	3	219,2	X
432	3	221,5	X
0	6	229,017	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 120	*9,81667	3,86401
0 - 240	*17,5167	3,86401
0 - 432	*7,51667	3,86401
0 - 960	*10,85	3,86401
120 - 240	*7,7	4,46178
120 - 432	-2,3	4,46178
120 - 960	1,03333	4,46178
240 - 432	*-10,0	4,46178
240 - 960	*-6,66667	4,46178
432 - 960	3,33333	4,46178

\* denotes a statistically significant difference.



Tabela B.7 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra C envelhecida a 140°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2181,93	3	727,31	468,23	0,0000
Within groups	17,0867	11	1,55333		
Total (Corr.)	2199,02	14			

Table of Means for OOT_C_140 by Tempo_C_140 with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_C_140	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	263,033	0,63753	261,395	264,672
432	3	259,967	0,202759	259,094	260,839
960	3	258,7	0,1	258,27	259,13
1848	3	231,333	0,874325	227,571	235,095
Total	15	255,213			

Multiple Range Tests for OOT_C_140 by Tempo_C_140			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_C_140	Count	Mean	Homogeneous Groups
1848	3	231,333	X
960	3	258,7	X
432	3	259,967	X
0	6	263,033	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 432	*3,06667	1,9397
0 - 960	*4,33333	1,9397
0 - 1848	*31,7	1,9397
432 - 960	1,26667	2,23978
432 - 1848	*28,6333	2,23978
960 - 1848	*27,3667	2,23978

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.8 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra C envelhecida a 150°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	946,524	4	236,631	37,78	0,0000
Within groups	81,4267	13	6,26359		
Total (Corr.)	1027,95	17			

Table of Means for OOT_C_150 by Tempo_C_150 with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_C_150	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	263,033	0,63753	261,395	264,672
432	3	261,0	0,404145	259,261	262,739
576	3	260,3	0,503322	258,134	262,466
960	3	259,467	0,491031	257,354	261,579
1296	3	242,233	3,29865	228,04	256,426
Total	18	258,178			

Multiple Range Tests for OOT_C_150 by Tempo_C_150			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_C_150	Count	Mean	Homogeneous Groups
1296	3	242,233	X
960	3	259,467	X
576	3	260,3	X
432	3	261,0	X
0	6	263,033	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 432	2,03333	3,82319
0 - 576	2,73333	3,82319
0 - 960	3,56667	3,82319
0 - 1296	*20,8	3,82319
432 - 576	0,7	4,41464
432 - 960	1,53333	4,41464
432 - 1296	*18,7667	4,41464
576 - 960	0,833333	4,41464
576 - 1296	*18,0667	4,41464
960 - 1296	*17,2333	4,41464

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.9 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra C envelhecida a 160°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2727,11	4	681,777	263,78	0,0000
Within groups	33,6	13	2,58462		
Total (Corr.)	2760,71	17			

Table of Means for OOT_C_160 by Tempo_C_160 with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_C_160	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	263,033	0,63753	261,395	264,672
120	3	260,7	0,450925	258,76	262,64
240	3	258,767	0,202759	257,894	259,639
432	3	258,2	1,35769	252,358	264,042
960	3	228,1	1,21655	222,866	233,334
Total	18	255,306			

Multiple Range Tests for OOT_C_160 by Tempo_C_160			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_C_160	Count	Mean	Homogeneous Groups
960	3	228,1	X
432	3	258,2	X
240	3	258,767	X
120	3	260,7	XX
0	6	263,033	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 120	2,33333	2,45591
0 - 240	*4,26667	2,45591
0 - 432	*4,83333	2,45591
0 - 960	*34,9333	2,45591
120 - 240	1,93333	2,83584
120 - 432	2,5	2,83584
120 - 960	*32,6	2,83584
240 - 432	0,566667	2,83584
240 - 960	*30,6667	2,83584
432 - 960	*30,1	2,83584

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.10 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra D envelhecida a 140°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2501,2	4	625,301	17,69	0,0000
Within groups	459,64	13	35,3569		
Total (Corr.)	2960,84	17			

Table of Means for OOT_D_140 by Tempo_D_140 with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_D_140	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	216,067	3,5146	207,032	225,101
120	3	210,567	3,55074	195,289	225,844
240	3	214,833	0,491031	212,721	216,946
432	3	213,233	1,15662	208,257	218,21
960	3	182,933	0,811035	179,444	186,423
Total	18	208,95			

Multiple Range Tests for OOT_D_140 by Tempo_D_140			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_D_140	Count	Mean	Homogeneous Groups
960	3	182,933	X
120	3	210,567	X
432	3	213,233	X
240	3	214,833	X
0	6	216,067	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 120	5,5	9,08345
0 - 240	1,23333	9,08345
0 - 432	2,83333	9,08345
0 - 960	*33,1333	9,08345
120 - 240	-4,26667	10,4887
120 - 432	-2,66667	10,4887
120 - 960	*27,6333	10,4887
240 - 432	1,6	10,4887
240 - 960	*31,9	10,4887
432 - 960	*30,3	10,4887

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.11 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra D envelhecida a 150°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2282,67	4	570,668	16,87	0,0000
Within groups	439,853	13	33,8349		
Total (Corr.)	2722,52	17			

Table of Means for OOT_D_150 by Tempo_D_150 with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_D_150	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	216,067	3,5146	207,032	225,101
120	3	213,667	1,55063	206,995	220,338
240	3	212,6	1,36504	206,727	218,473
432	3	187,367	0,54569	185,019	189,715
576	3	195,367	2,64218	183,998	206,735
Total	18	206,856			

Multiple Range Tests for OOT_D_150 by Tempo_D_150			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_D_150	Count	Mean	Homogeneous Groups
432	3	187,367	X
576	3	195,367	X
240	3	212,6	X
120	3	213,667	X
0	6	216,067	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 120	2,4	8,88579
0 - 240	3,46667	8,88579
0 - 432	*28,7	8,88579
0 - 576	*20,7	8,88579
120 - 240	1,06667	10,2604
120 - 432	*26,3	10,2604
120 - 576	*18,3	10,2604
240 - 432	*25,2333	10,2604
240 - 576	*17,2333	10,2604
432 - 576	-8,0	10,2604

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.12 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra D envelhecida a 160°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1963,75	3	654,583	19,14	0,0001
Within groups	376,167	11	34,197		
Total (Corr.)	2339,92	14			

Table of Means for OOT_D_160 by Tempo_D_160 with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_D_160	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	216,067	3,5146	207,032	225,101
120	3	212,933	0,956266	208,819	217,048
240	3	187,933	0,0881917	187,554	188,313
432	3	197,2	0,1	196,77	197,63
Total	15	206,04			

Multiple Range Tests for OOT_D_160 by Tempo_D_160			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_D_160	Count	Mean	Homogeneous Groups
240	3	187,933	X
432	3	197,2	X
120	3	212,933	X
0	6	216,067	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 120	3,13333	9,10116
0 - 240	*28,1333	9,10116
0 - 432	*18,8667	9,10116
120 - 240	*25,0	10,5091
120 - 432	*15,7333	10,5091
240 - 432	-9,26667	10,5091

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.13 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra E envelhecida a 140°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	4229,15	4	1057,29	25,19	0,0000
Within groups	545,602	13	41,9694		
Total (Corr.)	4774,76	17			

Table of Means for OOT_E_140 by Tempo_E_140 with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_E_140	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	254,217	1,20649	251,115	257,318
120	3	255,3	1,90351	247,11	263,49
432	3	232,1	3,56417	216,765	247,435
960	3	226,133	7,58427	193,501	258,766
1440	3	217,267	3,13174	203,792	230,741
Total	18	239,872			

Multiple Range Tests for OOT_E_140 by Tempo_E_140			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_E_140	Count	Mean	Homogeneous Groups
1440	3	217,267	X
960	3	226,133	XX
432	3	232,1	X
0	6	254,217	X
120	3	255,3	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 120	-1,08333	9,89646
0 - 432	*22,1167	9,89646
0 - 960	*28,0833	9,89646
0 - 1440	*36,95	9,89646
120 - 432	*23,2	11,4275
120 - 960	*29,1667	11,4275
120 - 1440	*38,0333	11,4275
432 - 960	5,96667	11,4275
432 - 1440	*14,8333	11,4275
960 - 1440	8,86667	11,4275

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.14 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra E envelhecida a 150°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	3015,57	3	1005,19	103,48	0,0000
Within groups	106,848	11	9,71348		
Total (Corr.)	3122,42	14			

Table of Means for OOT_E_150 by Tempo_E_150 with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_E_150	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	254,217	1,20649	251,115	257,318
432	3	230,267	0,371184	228,67	231,864
576	3	228,067	0,352767	226,549	229,584
960	3	220,033	3,20434	206,246	233,82
Total	15	237,36			

Multiple Range Tests for OOT_E_150 by Tempo_E_150			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_E_150	Count	Mean	Homogeneous Groups
960	3	220,033	X
576	3	228,067	X
432	3	230,267	X
0	6	254,217	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 432	*23,95	4,85055
0 - 576	*26,15	4,85055
0 - 960	*34,1833	4,85055
432 - 576	2,2	5,60093
432 - 960	*10,2333	5,60093
576 - 960	*8,03333	5,60093

\* denotes a statistically significant difference.



Tabela B.15 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra E envelhecida a 160°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	7447,86	3	2482,62	158,26	0,0000
Within groups	172,562	11	15,6874		
Total (Corr.)	7620,42	14			

Table of Means for OOT_E_160 by Tempo_E_160 with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_E_160	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	254,217	1,20649	251,115	257,318
120	3	239,233	1,26798	233,778	244,689
432	3	221,5	1,23423	216,19	226,81
960	3	195,433	4,28382	177,002	213,865
Total	15	232,92			

Multiple Range Tests for OOT_E_160 by Tempo_E_160			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_E_160	Count	Mean	Homogeneous Groups
960	3	195,433	X
432	3	221,5	X
120	3	239,233	X
0	6	254,217	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 120	*14,9833	6,16423
0 - 432	*32,7167	6,16423
0 - 960	*58,7833	6,16423
120 - 432	*17,7333	7,11784
120 - 960	*43,8	7,11784
432 - 960	*26,0667	7,11784

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.16 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra A envelhecida em WOM.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1328,43	6	221,404	39,73	0,0000
Within groups	94,7267	17	5,57216		
Total (Corr.)	1423,15	23			

Table of Means for OOT_A_WOM by Tempo_A_WOM with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_AB_WOM	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	262,433	0,455826	261,262	263,605
1000	3	260,533	2,62064	249,258	271,809
2000	3	256,5	2,36925	246,306	266,694
3000	3	251,1	1,30128	245,501	256,699
4000	3	247,667	0,166667	246,95	248,384
6000	3	245,5	0,288675	244,258	246,742
8000	3	242,5	0,680686	239,571	245,429
Total	24	253,583			

Multiple Range Tests for OOT_A_WOM by Tempo_A_WOM			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_AB_WOM	Count	Mean	Homogeneous Groups
8000	3	242,5	X
6000	3	245,5	XX
4000	3	247,667	XX
3000	3	251,1	X
2000	3	256,5	X
1000	3	260,533	XX
0	6	262,433	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 1000	1,9	3,52162
0 - 2000	*5,93333	3,52162
0 - 3000	*11,3333	3,52162
0 - 4000	*14,7667	3,52162
0 - 6000	*16,9333	3,52162
0 - 8000	*19,9333	3,52162
1000 - 2000	4,03333	4,06641
1000 - 3000	*9,43333	4,06641
1000 - 4000	*12,8667	4,06641
1000 - 6000	*15,0333	4,06641
1000 - 8000	*18,0333	4,06641
2000 - 3000	*5,4	4,06641
2000 - 4000	*8,83333	4,06641
2000 - 6000	*11,0	4,06641
2000 - 8000	*14,0	4,06641
3000 - 4000	3,43333	4,06641
3000 - 6000	*5,6	4,06641
3000 - 8000	*8,6	4,06641
4000 - 6000	2,16667	4,06641
4000 - 8000	*5,16667	4,06641
6000 - 8000	3,0	4,06641

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.17 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra B envelhecida em WOM.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1230,86	6	205,144	53,59	0,0000
Within groups	65,075	17	3,82794		
Total (Corr.)	1295,94	23			

Table of Means for OOT_B_WOM by Tempo_B_WOM with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_AB_WOM	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	229,017	1,29831	225,679	232,354
1000	3	226,667	0,463081	224,674	228,659
2000	3	217,1	1,06927	212,499	221,701
3000	3	216,233	0,504425	214,063	218,404
4000	3	215,0	0,288675	213,758	216,242
6000	3	212,833	0,600925	210,248	215,419
8000	3	209,667	0,600925	207,081	212,252
Total	24	219,442			

Multiple Range Tests for OOT_B_WOM by Tempo_B_WOM			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_AB_WOM	Count	Mean	Homogeneous Groups
8000	3	209,667	X
6000	3	212,833	XX
4000	3	215,0	XX
3000	3	216,233	X
2000	3	217,1	X
1000	3	226,667	X
0	6	229,017	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 1000	2,35	2,91886
0 - 2000	*11,9167	2,91886
0 - 3000	*12,7833	2,91886
0 - 4000	*14,0167	2,91886
0 - 6000	*16,1833	2,91886
0 - 8000	*19,35	2,91886
1000 - 2000	*9,56667	3,37041
1000 - 3000	*10,4333	3,37041
1000 - 4000	*11,6667	3,37041
1000 - 6000	*13,8333	3,37041
1000 - 8000	*17,0	3,37041
2000 - 3000	0,866667	3,37041
2000 - 4000	2,1	3,37041
2000 - 6000	*4,26667	3,37041
2000 - 8000	*7,43333	3,37041
3000 - 4000	1,23333	3,37041
3000 - 6000	*3,4	3,37041
3000 - 8000	*6,56667	3,37041
4000 - 6000	2,16667	3,37041
4000 - 8000	*5,33333	3,37041
6000 - 8000	3,16667	3,37041

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.18 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra C envelhecida em WOM.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2974,86	3	991,619	284,50	0,0000
Within groups	38,34	11	3,48545		
Total (Corr.)	3013,2	14			

Table of Means for OOT_C_WOM by Tempo_C_WOM with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_CDE_WOM	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	263,033	0,63753	261,395	264,672
1000	3	247,4	0,450925	245,46	249,34
2000	3	239,3	1,96977	230,825	247,775
3000	3	226,467	0,523874	224,213	228,721
Total	15	247,847			

Multiple Range Tests for OOT_C_WOM by Tempo_C_WOM			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_CDE_WOM	Count	Mean	Homogeneous Groups
3000	3	226,467	X
2000	3	239,3	X
1000	3	247,4	X
0	6	263,033	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 1000	*15,6333	2,90558
0 - 2000	*23,7333	2,90558
0 - 3000	*36,5667	2,90558
1000 - 2000	*8,1	3,35507
1000 - 3000	*20,9333	3,35507
2000 - 3000	*12,8333	3,35507

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.19 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra D envelhecida em WOM.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	663,376	3	221,125	6,15	0,0104
Within groups	395,633	11	35,9667		
Total (Corr.)	1059,01	14			

Table of Means for OOT_D_WOM by Tempo_D_WOM with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_CDE_WOM	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	216,067	3,5146	207,032	225,101
1000	3	210,4	0,85049	206,741	214,059
2000	3	206,2	1,45258	199,95	212,45
3000	3	198,4	1,15902	193,413	203,387
Total	15	209,427			

Multiple Range Tests for OOT_D_WOM by Tempo_D_WOM			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_CDE_WOM	Count	Mean	Homogeneous Groups
3000	3	198,4	X
2000	3	206,2	XX
1000	3	210,4	XX
0	6	216,067	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 1000	5,66667	9,33369
0 - 2000	*9,86667	9,33369
0 - 3000	*17,6667	9,33369
1000 - 2000	4,2	10,7776
1000 - 3000	*12,0	10,7776
2000 - 3000	7,8	10,7776

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.20 – Análise estatística dos valores obtidos de OOT para a amostra E envelhecida em WOM.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1314,25	3	438,084	74,16	0,0000
Within groups	64,9817	11	5,90742		
Total (Corr.)	1379,23	14			

Table of Means for OOT_E_WOM by Tempo_E_WOM with 95,0 percent confidence intervals					
Tempo_CDE_WOM	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	6	254,217	1,20649	251,115	257,318
1000	3	241,733	0,811035	238,244	245,223
2000	3	236,867	1,63741	229,821	243,912
3000	3	230,8	0,46188	228,813	232,787
Total	15	243,567			

Multiple Range Tests for OOT_E_WOM by Tempo_E_WOM			
Method: 95,0 percent LSD			
Tempo_CDE_WOM	Count	Mean	Homogeneous Groups
3000	3	230,8	X
2000	3	236,867	X
1000	3	241,733	X
0	6	254,217	X

Contrast	Difference	+/- Limits
0 - 1000	*12,4833	3,7827
0 - 2000	*17,35	3,7827
0 - 3000	*23,4167	3,7827
1000 - 2000	*4,86667	4,36789
1000 - 3000	*10,9333	4,36789
2000 - 3000	*6,06667	4,36789

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.21 – Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras sem envelhecimento acelerado.

Estimated effects for OOT					
average	= 242,4	+/- 1,85981			
A:AO	= 44,8333	+/- 4,15866			
B:UV	= 8,16667	+/- 4,15866			
AB	= -9,16667	+/- 4,15866			
block	= 0,0	+/- 5,26033			
block	= -1,6	+/- 5,26033			
-----					
Standard errors are based on total error with 9 d.f.					
Analysis of Variance for OOT					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO	6030,08	1	6030,08	116,22	0,0000
B:UV	200,083	1	200,083	3,86	0,0812
AB	252,083	1	252,083	4,86	0,0550
blocks	6,4	2	3,2	0,06	0,9406
Total error	466,95	9	51,8833		
-----					
Total (corr.)	6955,6	14			
R-squared = 93,2867 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 91,4558 percent					
Standard Error of Est. = 7,20301					
Mean absolute error = 4,24					
Durbin-Watson statistic = 2,46148 (P=0,0738)					
Lag 1 residual autocorrelation = -0,232361					
Regression coeffs. for OOT_ORIGINAL					
OOT_ORIGINAL = 211,317 + 38,5714*AO + 49,5238*UV - 37,415*AO*UV					
Estimation Results for OOT_ORIGINAL					
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean	
1	211,0	212,117	201,186	223,047	
2	263,0	266,117	255,186	277,047	
3	256,0	243,2	235,913	250,487	
4	225,0	229,45	218,519	240,381	
5	261,0	265,117	254,186	276,047	
6	207,0	211,317	200,386	222,247	
7	262,0	265,317	254,386	276,247	
8	255,0	242,4	235,113	249,687	
9	227,0	228,65	217,719	239,581	
10	261,0	264,317	253,386	275,247	
11	208,0	210,517	199,586	221,447	
12	263,0	264,517	253,586	275,447	
13	248,0	241,6	234,313	248,887	
14	226,0	227,85	216,919	238,781	
15	263,0	263,517	252,586	274,447	
-----					
Average of 3 centerpoints = 253,0					
Average of model predictions at center = 242,4					
Optimize Response					
-----					
Goal: maximize OOT_ORIGINAL					
Optimum value = 265,317					
Factor	Low	High	Optimum		
AO	0,0	1,4	1,4		
UV	0,0	0,35	0,0		

Tabela B.22 – Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas a 140°C por 432 horas.

Estimated effects for OOT						
average	=	227,267	+/-	1,04946		
A:AO	=	24,1667	+/-	2,34666		
B:UV	=	-21,5	+/-	2,34666		
AB	=	-22,1667	+/-	2,34666		
block	=	2,66667	+/-	2,96831		
block	=	0,666667	+/-	2,96831		
-----						
Standard errors are based on total error with 9 d.f.						
Analysis of Variance for OOT						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO		1752,08	1	1752,08	106,06	0,0000
B:UV		1386,75	1	1386,75	83,94	0,0000
AB		1474,08	1	1474,08	89,23	0,0000
blocks		23,3333	2	11,6667	0,71	0,5189
Total error		148,683	9	16,5204		
-----						
Total (corr.)		4784,93	14			
R-squared = 96,8927 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 96,0452 percent						
Standard Error of Est. = 4,06453						
Mean absolute error = 2,19111						
Durbin-Watson statistic = 2,3894 (P=0,0965)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,206322						
Regression coeffs. for OOT						
OOT = 214,85 + 33,0952*AO + 1,90476*UV - 90,4762*AO*UV						
Estimation Results for OOT						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean		
1	213,0	213,183	207,015	219,351		
2	260,0	259,517	253,349	265,685		
3	225,0	225,6	221,488	229,712		
4	213,0	213,85	207,682	220,018		
5	217,0	215,85	209,682	222,018		
6	216,0	216,183	210,015	222,351		
7	260,0	262,517	256,349	268,685		
8	235,0	228,6	224,488	232,712		
9	216,0	216,85	210,682	223,018		
10	216,0	218,85	212,682	225,018		
11	212,0	215,183	209,015	221,351		
12	260,0	261,517	255,349	267,685		
13	236,0	227,6	223,488	231,712		
14	214,0	215,85	209,682	222,018		
15	216,0	217,85	211,682	224,018		
-----						
Average of 3 centerpoints = 232,0						
Average of model predictions at center = 227,267						
Optimize Response						
Goal: maximize OOT						
Optimum value = 261,183						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	1,4			
UV	0,0	0,35	0,0			



Tabela B.23 – Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas a 140°C por 960 horas.

Estimated effects for OOT						
average	=	219,2	+/-	1,99592		
A:AO	=	40,0	+/-	4,46302		
B:UV	=	-7,0	+/-	4,46302		
AB	=	-36,0	+/-	4,46302		
block	=	1,2	+/-	5,64532		
block	=	-3,2	+/-	5,64532		
-----						
Standard errors are based on total error with 9 d.f.						
Analysis of Variance for OOT_140_960						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO		4800,0	1	4800,0	80,33	0,0000
B:UV		147,0	1	147,0	2,46	0,1512
AB		3888,0	1	3888,0	65,07	0,0000
blocks		19,6	2	9,8	0,16	0,8512
Total error		537,8	9	59,7556		
-----						
Total (corr.)		9392,4	14			
R-squared = 94,2741 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 92,7125 percent						
Standard Error of Est. = 7,73017						
Mean absolute error = 4,49333						
Durbin-Watson statistic = 2,63611 (P=0,0351)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,331536						
Regression coeffs. for OOT_140_960						
OOT_140_960 = 184,7 + 54,2857*AO + 82,8571*UV - 146,939*AO*UV						
Estimation Results for OOT_140_960						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean		
1	182,0	185,7	173,969	197,431		
2	259,0	261,7	249,969	273,431		
3	235,0	220,2	212,38	228,02		
4	210,0	214,7	202,969	226,431		
5	215,0	218,7	206,969	230,431		
6	183,0	185,3	173,569	197,031		
7	259,0	261,3	249,569	273,031		
8	232,0	219,8	211,98	227,62		
9	209,0	214,3	202,569	226,031		
10	216,0	218,3	206,569	230,031		
11	184,0	183,1	171,369	194,831		
12	259,0	259,1	247,369	270,831		
13	211,0	217,6	209,78	225,42		
14	217,0	212,1	200,369	223,831		
15	217,0	216,1	204,369	227,831		
-----						
Average of 3 centerpoints = 226,0						
Average of model predictions at center = 219,2						
Optimize Response						
Goal: maximize OOT_140_960						
Optimum value = 260,7						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	1,4			
UV	0,0	0,35	0,0			

Tabela B.24 – Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas a 150°C por 432 horas.

<b>Estimated effects for OOT</b>						
average	=	222,067	+/-	1,70142		
A:AO	=	41,3333	+/-	3,80448		
B:UV	=	-8,66667	+/-	3,80448		
AB	=	-32,6667	+/-	3,80448		
block	=	1,86667	+/-	4,81233		
block	=	-3,73333	+/-	4,81233		
-----						
Standard errors are based on total error with 9 d.f.						
<b>Analysis of Variance for OOT_150_432</b>						
-----						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
-----						
A:AO		5125,33	1	5125,33	118,03	0,0000
B:UV		225,333	1	225,333	5,19	0,0487
AB		3201,33	1	3201,33	73,73	0,0000
blocks		26,1333	2	13,0667	0,30	0,7473
Total error		390,8	9	43,4222		
-----						
Total (corr.)		8968,93	14			
-----						
R-squared = 95,6427 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 94,4544 percent						
Standard Error of Est. = 6,58955						
Mean absolute error = 3,90222						
Durbin-Watson statistic = 2,20419 (P=0,1751)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,24217						
-----						
Regression coeffs. for OOT_150_432						
OOT_150_432 = 189,4 + 52,8571*AO + 68,5714*UV - 133,333*AO*UV						
-----						
<b>Estimation Results for OOT_150_432</b>						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean		
-----						
1	188,0	190,333	180,334	200,333		
2	261,0	264,333	254,334	274,333		
3	230,0	223,0	216,334	229,666		
4	210,0	214,333	204,334	224,333		
5	226,0	223,0	213,0	233,0		
6	186,0	190,333	180,334	200,333		
7	262,0	264,333	254,334	274,333		
8	230,0	223,0	216,334	229,666		
9	213,0	214,333	204,334	224,333		
10	224,0	223,0	213,0	233,0		
11	188,0	187,533	177,534	197,533		
12	261,0	261,533	251,534	271,533		
13	231,0	220,2	213,534	226,866		
14	211,0	211,533	201,534	221,533		
15	210,0	220,2	210,2	230,2		
-----						
Average of 3 centerpoints = 230,333						
Average of model predictions at center = 222,067						
-----						
<b>Optimize Response</b>						
-----						
Goal: maximize OOT_150_432						
Optimum value = 263,4						
Factor	Low	High	Optimum			
-----						
AO	0,0	1,4	1,4			
UV	0,0	0,35	0,0			

Tabela B.25 – Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas a 150°C por 960 horas.

<b>Estimated effects for OOT</b>					
average	= 219,133	+/-	0,818007		
A:AO	= 36,0	+/-	1,82912		
B:UV	= -9,33333	+/-	1,82912		
AB	= -36,3333	+/-	1,82912		
block	= -0,666667	+/-	2,31367		
block	= -1,06667	+/-	2,31367		
-----					
Standard errors are based on total error with 9 d.f.					
<b>Analysis of Variance for OOT_150_960</b>					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO	3888,0	1	3888,0	387,37	0,0000
B:UV	261,333	1	261,333	26,04	0,0006
AB	3960,33	1	3960,33	394,57	0,0000
blocks	5,73333	2	2,86667	0,29	0,7581
Total error	90,3333	9	10,037		
-----					
Total (corr.)	8205,73	14			
R-squared = 98,8991 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 98,5989 percent					
Standard Error of Est. = 3,16813					
Mean absolute error = 1,65333					
Durbin-Watson statistic = 2,3218 (P=0,1217)					
Lag 1 residual autocorrelation = -0,189889					
Regression coeffs. for OOT_150_960					
OOT_150_960 = 187,633 + 51,6667*AO + 77,1429*UV - 148,299*AO*UV					
<b>Estimation Results for OOT_150_960</b>					
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean	
1	188,0	188,5	183,692	193,308	
2	260,0	260,833	256,026	265,641	
3	220,0	220,0	216,795	223,205	
4	217,0	215,5	210,692	220,308	
5	215,0	215,167	210,359	219,974	
6	186,0	187,3	182,492	192,108	
7	259,0	259,633	254,826	264,441	
8	226,0	218,8	215,595	222,005	
9	212,0	214,3	209,492	219,108	
10	211,0	213,967	209,159	218,774	
11	188,0	187,1	182,292	191,908	
12	260,0	259,433	254,626	264,241	
13	215,0	218,6	215,395	221,805	
14	214,0	214,1	209,292	218,908	
15	216,0	213,767	208,959	218,574	
-----					
Average of 3 centerpoints = 220,333					
Average of model predictions at center = 219,133					
<b>Optimize Response</b>					
Goal: maximize OOT_150_960					
Optimum value = 259,967					
Factor	Low	High	Optimum		
AO	0,0	1,4	1,4		
UV	0,0	0,35	0,0		

Tabela B.26 – Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas a 160°C por 432 horas

Estimated effects for OOT_160_432					
average	=	225,133	+/-	0,686375	
A:AO	=	33,6667	+/-	1,53478	
B:UV	=	-3,33333	+/-	1,53478	
AB	=	-27,6667	+/-	1,53478	
block	=	2,53333	+/-	1,94136	
block	=	-1,06667	+/-	1,94136	
-----					
Standard errors are based on total error with 9 d.f.					
Analysis of Variance for OOT_160_432					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO	3400,33	1	3400,33	481,18	0,0000
B:UV	33,3333	1	33,3333	4,72	0,0579
AB	2296,33	1	2296,33	324,95	0,0000
blocks	12,1333	2	6,06667	0,86	0,4558
Total error	63,6	9	7,06667		
-----					
Total (corr.)	5805,73	14			
R-squared = 98,9045 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 98,6058 percent					
Standard Error of Est. = 2,65832					
Mean absolute error = 1,76					
Durbin-Watson statistic = 2,42446 (P=0,0849)					
Lag 1 residual autocorrelation = -0,239203					
Regression coeffs. for OOT_160_432					
OOT_160_432 = 196,133 + 43,8095*AO + 69,5238*UV - 112,925*AO*UV					
Estimation Results for OOT_160_432					
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean	
1	197,0	195,4	191,366	199,434	
2	256,0	256,733	252,699	260,767	
3	220,0	224,4	221,711	227,089	
4	222,0	219,733	215,699	223,767	
5	227,0	225,733	221,699	229,767	
6	197,0	197,4	193,366	201,434	
7	260,0	258,733	254,699	262,767	
8	224,0	226,4	223,711	229,089	
9	221,0	221,733	217,699	225,767	
10	230,0	227,733	223,699	231,767	
11	197,0	195,6	191,566	199,634	
12	259,0	256,933	252,899	260,967	
13	221,0	224,6	221,911	227,289	
14	221,0	219,933	215,899	223,967	
15	225,0	225,933	221,899	229,967	
-----					
Average of 3 centerpoints = 221,667					
Average of model predictions at center = 225,133					
Optimize Response					
-----					
Goal: maximize OOT					
Optimum value = 257,467					
Factor	Low	High	Optimum		
AO	0,0	1,4	1,4		
UV	0,0	0,35	0,0		

Tabela B.27 – Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas a 160°C por 960 horas

Estimated effects for OOT					
average	= 210,6	+/-	2,60351		
A:AO	= 13,0	+/-	5,82163		
B:UV	= 3,66667	+/-	5,82163		
AB	= -18,0	+/-	5,82163		
block	= -2,4	+/-	7,36384		
block	= -3,2	+/-	7,36384		
-----					
Standard errors are based on total error with 9 d.f.					
Analysis of Variance for OOT_160_960					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO	507,0	1	507,0	4,99	0,0524
B:UV	40,3333	1	40,3333	0,40	0,5445
AB	972,0	1	972,0	9,56	0,0129
blocks	59,2	2	29,6	0,29	0,7542
Total error	915,067	9	101,674		
-----					
Total (corr.)	2493,6	14			
R-squared = 63,3034 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 53,2952 percent					
Standard Error of Est. = 10,0834					
Mean absolute error = 5,97333					
Durbin-Watson statistic = 2,47273 (P=0,0707)					
Lag 1 residual autocorrelation = -0,254388					
Regression coeffs. for OOT_160_960					
OOT_160_960 = 193,267 + 22,1429*AO + 61,9048*UV - 73,4694*AO*UV					
Estimation Results for OOT_160_960					
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean	
1	197,0	196,067	180,765	211,368	
2	230,0	227,067	211,765	242,368	
3	204,0	213,4	203,199	223,601	
4	221,0	217,733	202,432	233,035	
5	215,0	212,733	197,432	228,035	
6	197,0	192,067	176,765	207,368	
7	226,0	223,067	207,765	238,368	
8	194,0	209,4	199,199	219,601	
9	218,0	213,733	198,432	229,035	
10	212,0	208,733	193,432	224,035	
11	197,0	191,667	176,365	206,968	
12	228,0	222,667	207,365	237,968	
13	189,0	209,0	198,799	219,201	
14	217,0	213,333	198,032	228,635	
15	214,0	208,333	193,032	223,635	
-----					
Average of 3 centerpoints = 195,667					
Average of model predictions at center = 210,6					
Optimize Response					
Goal: maximize OOT_160_960					
Optimum value = 224,267					
Factor	Low	High	Optimum		
AO	0,0	1,4	1,4		
UV	0,0	0,35	0,0		

Tabela B.28 – Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas em WOM por 1000 horas.

Estimated effects for OOT						
average	=	237,347	+/-	0,888158		
A:AO	=	35,4333	+/-	1,98598		
B:UV	=	14,7	+/-	1,98598		
AB	=	-1,56667	+/-	1,98598		
block	=	3,06667	+/-	2,51209		
block	=	-1,41333	+/-	2,51209		
-----						
Standard errors are based on total error with 9 d.f.						
Analysis of Variance for OOT_WOM_1000						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO		3766,56	1	3766,56	318,33	0,0000
B:UV		648,27	1	648,27	54,79	0,0000
AB		7,36333	1	7,36333	0,62	0,4505
blocks		17,6693	2	8,83467	0,75	0,5012
Total error		106,491	9	11,8324		
-----						
Total (corr.)		4546,36	14			
R-squared = 97,6577 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 97,0188 percent						
Standard Error of Est. = 3,43982						
Mean absolute error = 2,21067						
Durbin-Watson statistic = 2,18511 (P=0,1850)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,198538						
Regression coeffs. for OOT_WOM_1000						
OOT_WOM_1000 = 211,497 + 26,4286*AO + 46,4762*UV - 6,39456*AO*UV						
Estimation Results for OOT_WOM_1000						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean		
1	208,7	210,67	205,45	215,89		
2	246,5	247,67	242,45	252,89		
3	240,4	236,52	233,04	240,0		
4	227,5	226,937	221,717	232,157		
5	259,5	260,803	255,583	266,023		
6	211,2	213,03	207,81	218,25		
7	247,9	250,03	244,81	255,25		
8	243,2	238,88	235,4	242,36		
9	226,6	229,297	224,077	234,517		
10	265,5	263,163	257,943	268,383		
11	211,3	210,79	205,57	216,01		
12	247,8	247,79	242,57	253,01		
13	241,6	236,64	233,16	240,12		
14	225,9	227,057	221,837	232,277		
15	256,6	260,923	255,703	266,143		
-----						
Average of 3 centerpoints = 241,733						
Average of model predictions at center = 237,347						
Optimize Response						
-----						
Goal: maximize OOT_WOM_1000						
Optimum value = 261,63						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	1,4			
UV	0,0	0,35	0,35			

Tabela B.29 – Análise fatorial dos valores obtidos de OOT para as amostras envelhecidas em WOM por 3000 horas.

Estimated effects for OOT						
average	=	224,6	+/-	1,09157		
A:AO	=	31,4667	+/-	2,44082		
B:UV	=	21,2333	+/-	2,44082		
AB	=	3,4	+/-	2,44082		
block	=	0,32	+/-	3,08742		
block	=	-1,68	+/-	3,08742		
-----						
Standard errors are based on total error with 9 d.f.						
Analysis of Variance for OOT_WOM_3000						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO		2970,45	1	2970,45	166,20	0,0000
B:UV		1352,56	1	1352,56	75,68	0,0000
AB		34,68	1	34,68	1,94	0,1971
blocks		5,968	2	2,984	0,17	0,8488
Total error		160,855	9	17,8728		
-----						
Total (corr.)		4524,52	14			
-----						
R-squared = 96,4448 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 95,4752 percent						
Standard Error of Est. = 4,22763						
Mean absolute error = 2,52311						
Durbin-Watson statistic = 2,46543 (P=0,0727)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,266825						
-----						
Regression coeffs. for OOT WOM 3000						
OOT_WOM_3000 = 199,95 + 20,0476*AO + 50,9524*UV + 13,8776*AO*UV						
-----						
Estimation Results for OOT_WOM_3000						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean		
1	200,5	200,63	194,215	207,045		
2	225,8	228,697	222,281	235,112		
3	231,6	225,28	221,003	229,557		
4	216,0	218,463	212,048	224,879		
5	252,5	253,33	246,915	259,745		
6	198,2	200,11	193,695	206,525		
7	226,1	228,177	221,761	234,592		
8	230,0	224,76	220,483	229,037		
9	217,2	217,943	211,528	224,359		
10	252,3	252,81	246,395	259,225		
11	196,5	199,11	192,695	205,525		
12	227,5	227,177	220,761	233,592		
13	230,8	223,76	219,483	228,037		
14	215,5	216,943	210,528	223,359		
15	248,5	251,81	245,395	258,225		
-----						
Average of 3 centerpoints = 230,8						
Average of model predictions at center = 224,6						
-----						
Optimize Response						
-----						
Goal: maximize OOT_WOM_3000						
Optimum value = 252,65						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	1,4			
UV	0,0	0,35	0,35			

Tabela B.30 – Análise de Variância de temperatura de oxidação para avaliação de sinergismo conforme Gugumus[35] dos compostos sem envelhecimento.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	4730,47	4	1182,62	219,82	0,0000
Within groups	134,5	25	5,38		
Total (Corr.)	4864,97	29			

Table of Means for OOT_GERAL by Amostra_Geral with 95,0 percent confidence intervals					
Amostra_Geral	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
A	6	262,5	0,5	261,215	263,785
B	6	228,833	1,32707	225,422	232,245
C	6	263,167	0,654047	261,485	264,848
E	6	254,333	1,28236	251,037	257,63
T	6	256,0	0,632456	254,374	257,626
Total	30	252,967			

Multiple Range Tests for OOT_GERAL by Amostra_Geral			
Method: 95,0 percent LSD			
Amostra_Geral	Count	Mean	Homogeneous Groups
B	6	228,833	X
E	6	254,333	X
T	6	256,0	X
A	6	262,5	X
C	6	263,167	X

Contrast	Difference	+/- Limits
A - B	*33,6667	2,75804
A - C	-0,666667	2,75804
A - E	*8,16667	2,75804
A - T	*6,5	2,75804
B - C	*-34,3333	2,75804
B - E	*-25,5	2,75804
B - T	*-27,1667	2,75804
C - E	*8,83333	2,75804
C - T	*7,16667	2,75804
E - T	-1,66667	2,75804

\* denotes a statistically significant difference.



Tabela B.31 – Análise de Variância de temperatura de oxidação para avaliação de sinergismo conforme Gugumus[35] dos compostos envelhecidos a 140°C por 432 horas.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	4995,6	4	1248,9	157,42	0,0000
Within groups	79,3333	10	7,93333		
Total (Corr.)	5074,93	14			

Table of Means for OOT_140_432 by AMOSTRA with 95,0 percent confidence intervals					
AMOSTRA	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
A	3	216,333	0,333333	214,899	217,768
B	3	214,333	0,881917	210,539	218,128
C	3	260,0	0,0	260,0	260,0
E	3	232,0	3,51188	216,89	247,11
T	3	251,0	0,0	251,0	251,0
Total	15	234,733			

Multiple Range Tests for OOT_140_432 by AMOSTRA			
Method: 95,0 percent LSD			
AMOSTRA	Count	Mean	Homogeneous Groups
B	3	214,333	X
A	3	216,333	X
E	3	232,0	X
T	3	251,0	X
C	3	260,0	X

Contrast	Difference	+/- Limits
A - B	2,0	5,12419
A - C	*-43,6667	5,12419
A - E	*-15,6667	5,12419
A - T	*-34,6667	5,12419
B - C	*-45,6667	5,12419
B - E	*-17,6667	5,12419
B - T	*-36,6667	5,12419
C - E	*28,0	5,12419
C - T	*9,0	5,12419
E - T	*-19,0	5,12419

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.32 – Análise de Variância de temperatura de oxidação para avaliação de sinergismo conforme Gugumus[35] dos compostos envelhecidos a 140°C por 960 horas.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	5161,07	4	1290,27	33,72	0,0000
Within groups	382,667	10	38,2667		
Total (Corr.)	5543,73	14			

Table of Means for OOT_140_960 by AMOSTRA with 95,0 percent confidence intervals					
AMOSTRA	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
A	3	216,0	0,57735	213,516	218,484
B	3	212,0	2,51661	201,172	222,828
C	3	259,0	0,0	259,0	259,0
E	3	226,0	7,54983	193,516	258,484
T	3	249,333	0,333333	247,899	250,768
Total	15	232,467			

Multiple Range Tests for OOT_140_960 by AMOSTRA			
Method: 95,0 percent LSD			
AMOSTRA	Count	Mean	Homogeneous Groups
B	3	212,0	X
A	3	216,0	XX
E	3	226,0	X
T	3	249,333	X
C	3	259,0	X

Contrast	Difference	+/- Limits
A - B	4,0	11,254
A - C	*-43,0	11,254
A - E	-10,0	11,254
A - T	*-33,3333	11,254
B - C	*-47,0	11,254
B - E	*-14,0	11,254
B - T	*-37,3333	11,254
C - E	*33,0	11,254
C - T	9,66667	11,254
E - T	*-23,3333	11,254

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.33 – Análise de Variância de temperatura de oxidação para avaliação de sinergismo conforme Gugumus[35] dos compostos envelhecidos a 150°C por 432 horas.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	5301,07	4	1325,27	83,53	0,0000
Within groups	158,667	10	15,8667		
Total (Corr.)	5459,73	14			

**Table of Means for OOT\_150\_432 by AMOSTRA with 95,0 percent confidence intervals**

AMOSTRA	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
A	3	220,0	5,03322	198,344	241,656
B	3	211,333	0,881917	207,539	215,128
C	3	261,333	0,333333	259,899	262,768
E	3	230,333	0,333333	228,899	231,768
T	3	251,333	0,333333	249,899	252,768
Total	15	234,867			

**Multiple Range Tests for OOT\_150\_432 by AMOSTRA**

Method: 95,0 percent LSD

AMOSTRA	Count	Mean	Homogeneous Groups
B	3	211,333	X
A	3	220,0	X
E	3	230,333	X
T	3	251,333	X
C	3	261,333	X

Contrast	Difference	+/- Limits
A - B	*8,66667	7,2467
A - C	*-41,3333	7,2467
A - E	*-10,3333	7,2467
A - T	*-31,3333	7,2467
B - C	*-50,0	7,2467
B - E	*-19,0	7,2467
B - T	*-40,0	7,2467
C - E	*31,0	7,2467
C - T	*10,0	7,2467
E - T	*-21,0	7,2467

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.34 – Análise de Variância de temperatura de oxidação para avaliação de sinergismo conforme Gugumus[35] dos compostos envelhecidos a 160°C por 960 horas.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	5620,27	4	1405,07	154,97	0,0000
Within groups	90,6667	10	9,06667		
Total (Corr.)	5710,93	14			

Table of Means for OOT_150_960 by AMOSTRA with 95,0 percent confidence intervals					
AMOSTRA	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
A	3	214,0	1,52753	207,428	220,572
B	3	214,333	1,45297	208,082	220,585
C	3	259,667	0,333333	258,232	261,101
E	3	220,333	3,1798	206,652	234,015
T	3	250,333	0,666667	247,465	253,202
Total	15	231,733			

Multiple Range Tests for OOT_150_960 by AMOSTRA					
Method: 95,0 percent LSD					
AMOSTRA	Count	Mean	Homogeneous Groups		
A	3	214,0	X		
B	3	214,333	X		
E	3	220,333	X		
T	3	250,333	X		
C	3	259,667	X		

Contrast	Difference	+/- Limits
A - B	-0,333333	5,47799
A - C	*-45,6667	5,47799
A - E	*-6,33333	5,47799
A - T	*-36,3333	5,47799
B - C	*-45,3333	5,47799
B - E	*-6,0	5,47799
B - T	*-36,0	5,47799
C - E	*39,3333	5,47799
C - T	*9,33333	5,47799
E - T	*-30,0	5,47799

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.35 – Análise de Variância de temperatura de oxidação para avaliação de sinergismo conforme Gugumus[35] dos compostos envelhecidos a 160°C por 432 horas.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	3658,27	4	914,567	249,43	0,0000
Within groups	36,6667	10	3,66667		
Total (Corr.)	3694,93	14			

**Table of Means for OOT\_160\_432 by AMOSTRA with 95,0 percent confidence intervals**

AMOSTRA	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
A	3	227,333	1,45297	221,082	233,585
B	3	221,333	0,333333	219,899	222,768
C	3	258,333	1,20185	253,162	263,504
E	3	221,667	1,20185	216,496	226,838
T	3	251,0	1,0	246,697	255,303
Total	15	235,933			

**Multiple Range Tests for OOT\_160\_432 by AMOSTRA**

Method: 95,0 percent LSD

AMOSTRA	Count	Mean	Homogeneous Groups
B	3	221,333	X
E	3	221,667	X
A	3	227,333	X
T	3	251,0	X
C	3	258,333	X

Contrast	Difference	+/- Limits
A - B	*6,0	3,48364
A - C	*-31,0	3,48364
A - E	*5,66667	3,48364
A - T	*-23,6667	3,48364
B - C	*-37,0	3,48364
B - E	-0,333333	3,48364
B - T	*-29,6667	3,48364
C - E	*36,6667	3,48364
C - T	*7,33333	3,48364
E - T	*-29,3333	3,48364

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.36 – Análise de Variância de temperatura de oxidação para avaliação de sinergismo conforme Gugumus[35] dos compostos envelhecidos a 160°C por 960 horas.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2007,6	4	501,9	34,38	0,0000
Within groups	146,0	10	14,6		
Total (Corr.)	2153,6	14			

Table of Means for OOT_160_960 by AMOSTRA					
with 95,0 percent confidence intervals					
AMOSTRA	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
A	3	213,667	0,881917	209,872	217,461
B	3	218,667	1,20185	213,496	223,838
C	3	228,0	1,1547	223,032	232,968
E	3	195,667	4,40959	176,694	214,64
T	3	226,0	1,1547	221,032	230,968
Total	15	216,4			

Multiple Range Tests for OOT_160_960 by AMOSTRA			
Method: 95,0 percent LSD			
AMOSTRA	Count	Mean	Homogeneous Groups
E	3	195,667	X
A	3	213,667	X
B	3	218,667	X
T	3	226,0	X
C	3	228,0	X

Contrast	Difference	+/- Limits
A - B	-5,0	6,95143
A - C	*-14,3333	6,95143
A - E	*18,0	6,95143
A - T	*-12,3333	6,95143
B - C	*-9,33333	6,95143
B - E	*23,0	6,95143
B - T	*-7,33333	6,95143
C - E	*32,3333	6,95143
C - T	2,0	6,95143
E - T	*-30,3333	6,95143

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.37 – Análise de Variância de temperatura de oxidação para avaliação de sinergismo conforme Gugumus[35] dos compostos sem envelhecidos em WOM por 1000 horas.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1791,73	4	447,933	86,14	0,0000
Within groups	52,0	10	5,2		
Total (Corr.)	1843,73	14			

Table of Means for OOT_WOM_1000 by AMOSTRA with 95,0 percent confidence intervals					
AMOSTRA	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
A	3	261,0	2,64575	249,616	272,384
B	3	227,0	0,57735	224,516	229,484
C	3	247,667	0,333333	246,232	249,101
E	3	241,667	0,881917	237,872	245,461
T	3	243,333	0,666667	240,465	246,202
Total	15	244,133			

Multiple Range Tests for OOT_WOM_1000 by AMOSTRA			
Method: 95,0 percent LSD			
AMOSTRA	Count	Mean	Homogeneous Groups
B	3	227,0	X
E	3	241,667	X
T	3	243,333	X
C	3	247,667	X
A	3	261,0	X

Contrast	Difference	+/- Limits
A - B	*34,0	4,14858
A - C	*13,3333	4,14858
A - E	*19,3333	4,14858
A - T	*17,6667	4,14858
B - C	*-20,6667	4,14858
B - E	*-14,6667	4,14858
B - T	*-16,3333	4,14858
C - E	*6,0	4,14858
C - T	*4,33333	4,14858
E - T	-1,66667	4,14858

\* denotes a statistically significant difference.

Tabela B.38 – Análise de Variância de temperatura de oxidação para avaliação de sinergismo conforme Gugumus[35] dos compostos envelhecidos em WOM por 3000 horas.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2058,27	4	514,567	350,84	0,0000
Within groups	14,6667	10	1,46667		
Total (Corr.)	2072,93	14			

Table of Means for OOT_WOM_3000 by AMOSTRA with 95,0 percent confidence intervals					
AMOSTRA	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
A	3	251,333	1,20185	246,162	256,504
B	3	216,333	0,333333	214,899	217,768
C	3	226,667	0,666667	223,798	229,535
E	3	231,0	0,57735	228,516	233,484
T	3	224,333	0,333333	222,899	225,768
Total	15	229,933			

Multiple Range Tests for OOT\_WOM\_3000 by AMOSTRA

Method: 95,0 percent LSD					
AMOSTRA	Count	Mean	Homogeneous Groups		
B	3	216,333	X		
T	3	224,333	X		
C	3	226,667	X		
E	3	231,0	X		
A	3	251,333	X		

Contrast	Difference	+/- Limits
A - B	*35,0	2,20325
A - C	*24,6667	2,20325
A - E	*20,3333	2,20325
A - T	*27,0	2,20325
B - C	*-10,3333	2,20325
B - E	*-14,6667	2,20325
B - T	*-8,0	2,20325
C - E	*-4,33333	2,20325
C - T	*2,33333	2,20325
E - T	*6,66667	2,20325

\* denotes a statistically significant difference.



## APÊNDICE C

Tabela C.1 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra A envelhecida a 140°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	3,26853E6	14	233466,0	25,96	0,0000
Within groups	548637,0	61	8994,05		
Total (Corr.)	3,81716E6	75			

Table of Means for A_140_AR by A_140_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
A_140_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	610,04	4,2237	598,313	621,767
168	5	642,6	5,90212	626,213	658,987
336	5	603,92	8,76706	579,579	628,261
840	5	638,6	7,49146	617,8	659,4
1344	5	652,04	14,1395	612,782	691,298
1680	5	552,8	30,2745	468,744	636,856
1848	5	615,48	33,6308	522,106	708,854
1944	5	455,14	17,9926	405,184	505,096
1992	5	295,06	36,3889	194,028	396,092
2016	5	258,38	37,27	154,902	361,858
2088	5	349,24	67,7953	161,009	537,471
2112	6	232,667	30,893	153,253	312,08
2184	5	142,38	21,592	82,4308	202,329
2352	5	150,26	122,828	-190,766	491,286
2496	5	49,4	19,5208	-4,79848	103,598
Total	76	414,114			

Multiple Range Tests for A_140_AR by A_140_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
A_140_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
2496	5	49,4	X
2184	5	142,38	XX
2352	5	150,26	XX
2112	6	232,667	XX
2016	5	258,38	XXX
1992	5	295,06	XX
2088	5	349,24	XX
1944	5	455,14	XX
1680	5	552,8	XX
336	5	603,92	X
0	5	610,04	X
1848	5	615,48	X
840	5	638,6	X
168	5	642,6	X
1344	5	652,04	X

Tabela C.2 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra A envelhecida a 150°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	4,6985E6	7	671215,0	109,29	0,0000
Within groups	350077,0	57	6141,69		
Total (Corr.)	5,04858E6	64			

Table of Means for A_150_AR by A_150_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
A_150_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	610,04	4,2237	598,313	621,767
168	5	599,1	4,7354	585,952	612,248
336	5	608,46	2,56078	601,35	615,57
600	10	526,34	57,5494	396,154	656,526
840	10	557,92	22,8781	506,166	609,674
1176	10	40,74	3,27934	33,3216	48,1584
1296	10	28,62	4,52025	18,3945	38,8455
1416	10	28,14	3,57955	20,0425	36,2375
Total	65	321,625			

Multiple Range Tests for A_150_AR by A_150_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
A_150_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
1416	10	28,14	X
1296	10	28,62	X
1176	10	40,74	X
600	10	526,34	X
840	10	557,92	X
168	5	599,1	X
336	5	608,46	X
0	5	610,04	X

Tabela C.3 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra A envelhecida a 160°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1,86273E6	6	310455,0	19,80	0,0000
Within groups	439007,0	28	15678,8		
Total (Corr.)	2,30174E6	34			

Table of Means for A_160_AR by A_160_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
A_160_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	610,04	4,2237	598,313	621,767
168	5	618,44	22,692	555,437	681,443
336	5	427,66	100,011	149,985	705,335
360	5	267,3	81,0191	42,3542	492,246
384	5	128,64	46,3596	-0,0752512	257,355
504	5	68,58	51,7452	-75,0882	212,248
600	5	26,06	4,95808	12,2941	39,8259
Total	35	306,674			

Multiple Range Tests for A_160_AR by A_160_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
A_160_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
600	5	26,06	X
504	5	68,58	X
384	5	128,64	XX
360	5	267,3	XX
336	5	427,66	X
0	5	610,04	X
168	5	618,44	X

Tabela C.4 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra B envelhecida a 140°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2,66568E6	18	148093,0	23,60	0,0000
Within groups	476854,0	76	6274,39		
Total (Corr.)	3,14253E6	94			

Table of Means for B_140_AR by B_140_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
B_140_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	580,4	11,3649	548,846	611,954
168	5	549,48	25,5055	478,665	620,295
336	5	539,1	17,2249	491,276	586,924
840	5	544,5	22,0245	483,35	605,65
1344	5	591,54	13,0328	555,355	627,725
1680	5	579,68	16,9918	532,503	626,857
1848	5	552,06	20,463	495,245	608,875
1944	5	602,08	12,358	567,769	636,391
1992	5	525,14	14,3192	485,383	564,897
2088	5	464,4	22,1124	403,006	525,794
2112	5	433,64	12,2959	399,501	467,779
2184	5	494,84	58,642	332,023	657,657
2232	5	408,6	4,57821	395,889	421,311
2280	5	382,7	19,9334	327,356	438,044
2352	5	397,16	115,825	75,5778	718,742
2400	5	256,6	25,5374	185,697	327,503
2424	5	131,6	26,0127	59,377	203,823
2448	5	78,5	20,7111	20,9966	136,003
2496	5	87,4	37,0899	-15,5784	190,378
Total	95	431,548			

Multiple Range Tests for B_140_AR by B_140_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
B_140_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
2448	5	78,5	X
2496	5	87,4	X
2424	5	131,6	X
2400	5	256,6	X
2280	5	382,7	X
2352	5	397,16	XX
2232	5	408,6	XX
2112	5	433,64	XXX
2088	5	464,4	XXXX
2184	5	494,84	XXXX
1992	5	525,14	XXXX
336	5	539,1	XXX
840	5	544,5	XXX
168	5	549,48	XXX
1848	5	552,06	XXX
1680	5	579,68	XX
0	5	580,4	XX
1344	5	591,54	XX
1944	5	602,08	X

Tabela C.5 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra B envelhecida a 150°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	4,6985E6	7	671215,0	109,29	0,0000
Within groups	350077,0	57	6141,69		
Total (Corr.)	5,04858E6	64			

Table of Means for A_150_AR by A_150_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
A_150_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	610,04	4,2237	598,313	621,767
168	5	599,1	4,7354	585,952	612,248
336	5	608,46	2,56078	601,35	615,57
600	10	526,34	57,5494	396,154	656,526
840	10	557,92	22,8781	506,166	609,674
1176	10	40,74	3,27934	33,3216	48,1584
1296	10	28,62	4,52025	18,3945	38,8455
1416	10	28,14	3,57955	20,0425	36,2375
Total	65	321,625			

Multiple Range Tests for A_150_AR by A_150_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
A_150_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
1416	10	28,14	X
1296	10	28,62	X
1176	10	40,74	X
600	10	526,34	X
840	10	557,92	X
168	5	599,1	X
336	5	608,46	X
0	5	610,04	X

Tabela C.6 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra B envelhecida a 160°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	3,06816E6	7	438308,0	994,71	0,0000
Within groups	14541,1	33	440,639		
Total (Corr.)	3,0827E6	40			

Table of Means for B_160_AR by B_160_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
B_160_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	580,4	11,3649	548,846	611,954
72	5	584,78	8,59653	560,912	608,648
144	5	600,62	10,2648	572,12	629,12
168	5	546,74	17,1559	499,107	594,373
216	6	13,5333	3,52909	4,46151	22,6052
240	5	32,54	5,81615	16,3917	48,6883
312	5	36,82	4,51136	24,2944	49,3456
336	5	48,2	7,17217	28,2868	68,1132
Total	41	298,334			

Multiple Range Tests for B_160_AR by B_160_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
B_160_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
216	6	13,5333	X
240	5	32,54	XX
312	5	36,82	XX
336	5	48,2	X
168	5	546,74	X
0	5	580,4	X
72	5	584,78	X
144	5	600,62	X

Tabela C.7 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra C envelhecida a 140°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1,98093E6	13	152379,0	53,67	0,0000
Within groups	161835,0	57	2839,22		
Total (Corr.)	2,14277E6	70			

Table of Means for C_140_AR by C_140_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
C_140_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	584,64	22,5274	522,094	647,186
168	5	597,6	5,59607	582,063	613,137
336	5	597,92	4,1477	586,404	609,436
576	5	610,44	14,2909	570,762	650,118
840	5	606,3	21,6255	546,258	666,342
1344	5	568,96	14,9671	527,405	610,515
1680	5	588,66	18,7209	536,682	640,638
1848	5	584,56	6,59178	566,258	602,862
1944	5	614,0	6,60023	595,675	632,325
2088	5	614,06	4,25095	602,257	625,863
3000	5	590,26	10,8767	560,061	620,459
3288	5	401,4	45,2831	275,674	527,126
3312	5	195,2	49,0188	59,1017	331,298
3384	6	100,0	32,7882	15,715	184,285
Total	71	512,254			

Multiple Range Tests for C_140_AR by C_140_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
C_140_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
3384	6	100,0	X
3312	5	195,2	X
3288	5	401,4	X
1344	5	568,96	X
1848	5	584,56	X
0	5	584,64	X
1680	5	588,66	X
3000	5	590,26	X
168	5	597,6	X
336	5	597,92	X
840	5	606,3	X
576	5	610,44	X
1944	5	614,0	X
2088	5	614,06	X

Tabela C.8 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra C envelhecida a 150°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2,12551E6	10	212551,0	14,45	0,0000
Within groups	647422,0	44	14714,1		
Total (Corr.)	2,77293E6	54			

Table of Means for C_150_AR by C_150_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
C_150_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	584,64	22,5274	522,094	647,186
168	5	618,78	8,45473	595,306	642,254
336	5	620,12	8,87533	595,478	644,762
576	5	498,8	24,0922	431,909	565,691
840	5	333,92	76,307	122,057	545,783
1008	5	221,28	94,9808	-42,4297	484,99
1176	5	225,08	68,9155	33,7393	416,421
1296	5	245,36	68,3919	55,4731	435,247
1416	5	98,1	11,9691	64,8683	131,332
1560	5	180,2	81,2942	-45,5095	405,909
1632	5	87,88	10,4897	58,7558	117,004
Total	55	337,651			

Multiple Range Tests for C_150_AR by C_150_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
C_150_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
1632	5	87,88	X
1416	5	98,1	XX
1560	5	180,2	XXX
1008	5	221,28	XXX
1176	5	225,08	XXX
1296	5	245,36	XX
840	5	333,92	X
576	5	498,8	X
0	5	584,64	X
168	5	618,78	X
336	5	620,12	X



Tabela C.9 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra C envelhecida a 160°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2,71236E6	9	301374,0	89,55	0,0000
Within groups	148076,0	44	3365,36		
Total (Corr.)	2,86044E6	53			

Table of Means for C_160_AR by C_160_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
C_160_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	584,64	22,5274	522,094	647,186
168	5	615,52	11,8702	582,563	648,477
336	5	602,64	9,76097	575,539	629,741
576	5	635,6	11,2427	604,385	666,815
720	5	631,02	14,7301	590,123	671,917
768	5	530,64	13,2992	493,715	567,565
816	5	447,8	23,5168	382,507	513,093
864	7	342,286	42,5003	238,291	446,28
912	6	46,0	20,744	-7,3242	99,3242
960	6	49,7667	27,6671	-21,3541	120,887
Total	54	429,813			

Multiple Range Tests for C_160_AR by C_160_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
C_160_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
912	6	46,0	X
960	6	49,7667	X
864	7	342,286	X
816	5	447,8	X
768	5	530,64	X
0	5	584,64	XX
336	5	602,64	XX
168	5	615,52	X
720	5	631,02	X
576	5	635,6	X

Tabela C.10 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra D envelhecida a 140°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2,22572E6	6	370953,0	535,10	0,0000
Within groups	19410,6	28	693,234		
Total (Corr.)	2,24513E6	34			

Table of Means for D_140_AR by D_140_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
D_140_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	537,58	10,6149	508,108	567,052
168	5	547,3	12,0591	513,818	580,782
336	5	524,16	25,8938	452,267	596,053
576	5	27,0	3,68985	16,7553	37,2447
840	5	38,02	4,94028	24,3035	51,7365
960	5	23,8	0,70214	21,8505	25,7495
1152	5	19,32	1,85132	14,1799	24,4601
Total	35	245,311			

Multiple Range Tests for D_140_AR by D_140_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
D_140_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
1152	5	19,32	X
960	5	23,8	X
576	5	27,0	X
840	5	38,02	X
336	5	524,16	X
0	5	537,58	X
168	5	547,3	X

Tabela C.11 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra D envelhecida a 150°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1,71617E6	5	343235,0	1352,54	0,0000
Within groups	6090,49	24	253,771		
Total (Corr.)	1,72227E6	29			

Table of Means for D_150_AR by D_150_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
D_150_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	537,58	10,6149	508,108	567,052
168	5	533,34	11,5421	501,294	565,386
216	5	20,02	0,767724	17,8885	22,1515
264	5	33,86	4,43516	21,546	46,174
288	5	32,6	3,33257	23,3473	41,8527
336	5	26,26	5,22136	11,7631	40,7569
Total	30	197,277			

Multiple Range Tests for D_150_AR by D_150_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
D_150_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
216	5	20,02	X
336	5	26,26	X
288	5	32,6	X
264	5	33,86	X
168	5	533,34	X
0	5	537,58	X

Tabela C.12 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra D envelhecida a 160°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	3,21505E6	9	357227,0	734,52	0,0000
Within groups	20426,3	42	486,341		
Total (Corr.)	3,23547E6	51			

Table of Means for D_160_AR by D_160_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
D_160_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	537,58	10,6149	508,108	567,052
72	5	528,3	3,99287	517,214	539,386
144	5	536,58	20,0587	480,888	592,272
168	5	512,92	14,7812	471,881	553,959
192	6	24,3833	1,36758	20,8678	27,8988
216	6	23,6333	4,16971	12,9147	34,3519
240	5	14,02	3,27558	4,92551	23,1145
312	5	9,64	1,8651	4,46163	14,8184
336	5	4,92	1,24073	1,47518	8,36482
360	5	29,58	15,0742	-12,2729	71,4329
Total	52	214,535			

Multiple Range Tests for D_160_AR by D_160_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
D_160_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
336	5	4,92	X
312	5	9,64	X
240	5	14,02	X
216	6	23,6333	X
192	6	24,3833	X
360	5	29,58	X
168	5	512,92	X
72	5	528,3	X
144	5	536,58	X
0	5	537,58	X

Tabela C.13 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra E envelhecida a 140°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	3,44075E6	11	312796,0	44,59	0,0000
Within groups	357800,0	51	7015,68		
Total (Corr.)	3,79855E6	62			

Table of Means for E_140_AR by E_140_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
E_140_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	556,74	12,5462	521,906	591,574
168	5	590,62	8,03003	568,325	612,915
336	5	582,82	9,74702	555,758	609,882
504	5	563,32	12,8082	527,759	598,881
576	5	564,72	14,6217	524,123	605,317
840	5	541,38	42,6808	422,879	659,881
1344	5	334,54	84,23	100,679	568,401
1512	5	307,96	67,9722	119,238	496,682
1560	5	229,0	59,4618	63,9072	394,093
1632	5	20,4	3,85487	9,69714	31,1029
1680	5	18,58	3,50947	8,83611	28,3239
1848	8	23,8	5,84942	9,96828	37,6317
Total	63	345,092			

Multiple Range Tests for E_140_AR by E_140_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
E_140_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
1680	5	18,58	X
1632	5	20,4	X
1848	8	23,8	X
1560	5	229,0	X
1512	5	307,96	X
1344	5	334,54	X
840	5	541,38	X
0	5	556,74	X
504	5	563,32	X
576	5	564,72	X
336	5	582,82	X
168	5	590,62	X

Tabela C.14 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra E envelhecida a 150°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2,11687E6	7	302410,0	33,62	0,0000
Within groups	314838,0	35	8995,36		
Total (Corr.)	2,43171E6	42			

Table of Means for E_150_AR by E_150_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
E_150_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	556,74	12,5462	521,906	591,574
168	5	580,76	2,97869	572,49	589,03
336	5	541,78	32,5703	451,35	632,21
504	5	516,9	24,408	449,132	584,668
576	5	320,64	67,5126	133,195	508,085
840	5	370,74	95,3787	105,926	635,554
960	5	31,76	11,6763	-0,658779	64,1788
1176	8	33,4375	6,75198	17,4716	49,4034
Total	43	345,677			

Multiple Range Tests for E_150_AR by E_150_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
E_150_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
960	5	31,76	X
1176	8	33,4375	X
576	5	320,64	X
840	5	370,74	X
504	5	516,9	X
336	5	541,78	X
0	5	556,74	X
168	5	580,76	X

Tabela C.15 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra E envelhecida a 160°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2,31405E6	8	289256,0	234,15	0,0000
Within groups	44472,1	36	1235,34		
Total (Corr.)	2,35852E6	44			

Table of Means for E_160_AR by E_160_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
E_160_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	556,74	12,5462	521,906	591,574
144	5	582,4	9,45717	556,143	608,657
168	5	578,74	7,47734	557,98	599,5
192	5	582,3	16,2001	537,321	627,279
216	5	610,4	17,1154	562,88	657,92
240	5	590,98	10,8099	560,967	620,993
312	5	572,16	29,5563	490,098	654,222
336	5	52,3	18,957	-0,333169	104,933
360	5	23,14	3,95924	12,1473	34,1327
Total	45	461,018			

Multiple Range Tests for E_160_AR by E_160_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
E_160_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
360	5	23,14	X
336	5	52,3	X
0	5	556,74	X
312	5	572,16	XX
168	5	578,74	XX
192	5	582,3	XX
144	5	582,4	XX
240	5	590,98	XX
216	5	610,4	X

Tabela C.16 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra A envelhecida em WOM.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1,18254E6	6	197090,0	6,93	0,0001
Within groups	796665,0	28	28452,3		
Total (Corr.)	1,9792E6	34			

Table of Means for A_WOM_AR by A_WOM_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
A_WOM_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	540,28	77,9479	323,861	756,699
1000	5	599,68	33,2312	507,415	691,945
2000	5	547,96	102,352	263,783	832,137
3000	5	334,7	31,5713	247,044	422,356
4000	5	354,48	90,9643	101,922	607,038
6000	5	231,48	112,339	-80,4226	543,383
8000	5	48,96	16,9072	2,01801	95,902
Total	35	379,649			

Multiple Range Tests for A_WOM_AR by A_WOM_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
A_WOM_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
8000	5	48,96	X
6000	5	231,48	XX
3000	5	334,7	XX
4000	5	354,48	XX
0	5	540,28	XX
2000	5	547,96	XX
1000	5	599,68	X



Tabela C.17 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra B envelhecida em WOM.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	505629,0	6	84271,5	2,20	0,0730
Within groups	1,07295E6	28	38319,6		
Total (Corr.)	1,57858E6	34			

Table of Means for B_WOM_AR by B_WOM_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
B_WOM_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	509,14	126,353	158,327	859,953
1000	5	466,82	60,6871	298,325	635,315
2000	5	609,44	95,5274	344,213	874,667
3000	5	569,86	91,0762	316,991	822,729
4000	5	498,58	78,2657	281,279	715,881
6000	5	445,86	93,6871	185,742	705,978
8000	5	207,68	40,942	94,0064	321,354
Total	35	472,483			

Multiple Range Tests for B_WOM_AR by B_WOM_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
B_WOM_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
8000	5	207,68	X
6000	5	445,86	XX
1000	5	466,82	X
4000	5	498,58	X
0	5	509,14	X
3000	5	569,86	X
2000	5	609,44	X

Tabela C.18 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra C envelhecida em WOM.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	797041,0	3	265680,0	96,13	0,0000
Within groups	44218,2	16	2763,64		
Total (Corr.)	841259,0	19			

Table of Means for C_WOM_AR by C_WOM_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
C_WOM_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	531,14	43,0473	411,621	650,659
1000	5	91,0	17,2683	43,0555	138,945
2000	5	65,62	7,12709	45,832	85,408
3000	5	56,5	2,97473	48,2408	64,7592
Total	20	186,065			

Multiple Range Tests for C_WOM_AR by C_WOM_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
C_WOM_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
3000	5	56,5	X
2000	5	65,62	X
1000	5	91,0	X
0	5	531,14	X

Tabela C.19 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra D envelhecida em WOM.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	903161,0	3	301054,0	2490,58	0,0000
Within groups	1934,03	16	120,877		
Total (Corr.)	905095,0	19			

Table of Means for D_WOM_AR by D_WOM_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
D_WOM_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	530,4	6,21136	513,154	547,646
1000	5	52,26	4,95132	38,5129	66,0071
2000	5	42,12	4,06391	30,8367	53,4033
3000	5	25,98	4,13393	14,5023	37,4577
Total	20	162,69			

Multiple Range Tests for D_WOM_AR by D_WOM_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
D_WOM_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
3000	5	25,98	X
2000	5	42,12	X
1000	5	52,26	X
0	5	530,4	X

Tabela C.20 – Análise estatística dos valores obtidos de alongamento na ruptura para a amostra E envelhecida em WOM.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	823653,0	3	274551,0	107,17	0,0000
Within groups	40989,5	16	2561,84		
Total (Corr.)	864642,0	19			

Table of Means for E_WOM_AR by E_WOM_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
E_WOM_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	537,42	11,1959	506,335	568,505
1000	5	486,28	28,7663	406,412	566,148
2000	5	115,42	27,8867	37,994	192,846
3000	5	100,06	17,8596	50,4738	149,646
Total	20	309,795			

Multiple Range Tests for E_WOM_AR by E_WOM_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
E_WOM_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
3000	5	100,06	X
2000	5	115,42	X
1000	5	486,28	X
0	5	537,42	X

Tabela C.21 – Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras não envelhecidas.

Estimated effects for AR_ORIGINAL						
average	=	573,84	+/-	5,5483		
A:AO	=	38,3	+/-	12,4064		
B:UV	=	34,1	+/-	12,4064		
AB	=	-8,7	+/-	12,4064		
block	=	42,72	+/-	22,1932		
block	=	-34,08	+/-	22,1932		
block	=	-28,08	+/-	22,1932		
block	=	-21,28	+/-	22,1932		
-----						
Standard errors are based on total error with 17 d.f.						
Analysis of Variance for AR_ORIGINAL						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO		7334,45	1	7334,45	9,53	0,0067
B:UV		5814,05	1	5814,05	7,55	0,0137
AB		378,45	1	378,45	0,49	0,4926
blocks		7357,36	4	1839,34	2,39	0,0915
Total error		13083,0	17	769,591		
-----						
Total (corr.)		33967,4	24			
-----						
R-squared = 61,4835 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 55,9811 percent						
Standard Error of Est. = 27,7415						
Mean absolute error = 17,984						
Durbin-Watson statistic = 2,32446 (P=0,0504)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,189505						
-----						
Regression coeffs. for AR_ORIGINAL						
AR_ORIGINAL = 533,29 + 33,5714*AO + 122,286*UV - 35,5102*AO*UV						
Estimation Results for AR_ORIGINAL						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean		
1	560,0	553,65	519,023	588,277		
2	606,0	600,65	566,023	635,277		
3	586,0	594,2	568,025	620,375		
4	617,0	626,05	591,423	660,677		
5	650,0	601,65	567,023	636,277		
6	579,0	595,2	569,025	621,375		
7	589,0	597,45	562,823	632,077		
9	611,0	627,05	592,423	661,677		
10	515,0	516,25	481,623	550,877		
11	572,0	563,25	528,623	597,877		
12	563,0	556,8	530,625	582,975		
13	537,0	559,05	524,423	593,677		
14	509,0	519,25	484,623	553,877		
15	583,0	566,25	531,623	600,877		
16	604,0	591,65	557,023	626,277		
17	557,0	522,65	488,023	557,277		
18	621,0	595,05	560,423	629,677		
-----						
Average of 5 centerpoints = 556,6						
Average of model predictions at center = 573,84						
Optimize Response						
-----						
Goal: maximize AR_ORIGINAL						
Optimum value = 605,69						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	1,4			
UV	0,0	0,35	0,35			

Tabela C.22 – Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas a 140°C por 336 horas.

---



---

**Estimated effects for AR\_140\_336**

-----  
 average = 569,6 +/- 6,99523  
 A:AO = 69,2 +/- 15,6418  
 B:UV = 10,2 +/- 15,6418  
 AB = -4,4 +/- 15,6418  
 block = -18,8 +/- 27,9809  
 block = 37,6 +/- 27,9809  
 block = -22,4 +/- 27,9809  
 block = -13,6 +/- 27,9809  
 -----

Standard errors are based on total error with 17 d.f.

**Analysis of Variance for AR\_140\_336**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO	23943,2	1	23943,2	19,57	0,0004
B:UV	520,2	1	520,2	0,43	0,5231
AB	96,8	1	96,8	0,08	0,7819
blocks	3437,2	4	859,3	0,70	0,6010
Total error	20796,6	17	1223,33		
-----					
Total (corr.)	48794,0	24			

R-squared = 57,3788 percent  
 R-squared (adjusted for d.f.) = 51,29 percent  
 Standard Error of Est. = 34,9761  
 Mean absolute error = 22,216  
 Durbin-Watson statistic = 2,0131 (P=0,1988)  
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,0314725

Regression coeffs. for AR\_140\_336  
 AR\_140\_336 = 527,7 + 52,5714\*AO + 41,7143\*UV - 17,9592\*AO\*UV

**Estimation Results for AR\_140\_336**

Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean
1	567,0	536,3	492,643	579,957
2	601,0	609,9	566,243	653,557
3	625,0	615,7	572,043	659,357
4	499,0	518,3	474,643	561,957
5	590,0	591,9	548,243	635,557
6	548,0	532,9	489,243	576,557
7	613,0	597,7	554,043	641,357
8	590,0	546,5	502,843	590,157
9	612,0	620,1	576,443	663,757
10	532,0	561,1	517,443	604,757
11	598,0	625,9	582,243	669,557
12	597,0	590,1	546,443	633,757
13	578,0	558,4	525,399	591,401
14	601,0	531,1	487,443	574,757
15	573,0	595,9	552,243	639,557
16	523,0	520,9	477,243	564,557
17	590,0	594,5	550,843	638,157
18	610,0	600,3	556,643	643,957

Average of 5 centerpoints = 582,8  
 Average of model predictions at center = 569,6

**Optimize Response**

-----  
 Goal: maximize AR\_140\_336  
 Optimum value = 607,1

Factor	Low	High	Optimum
AO	0,0	1,4	1,4
UV	0,0	0,35	0,35

---



---

Tabela C.23 – Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas a 140°C por 840 horas.

Estimated effects for AR_140_840						
average	=	473,92	+/-	13,878		
A:AO	=	331,2	+/-	31,0322		
B:UV	=	269,2	+/-	31,0322		
AB	=	-237,2	+/-	31,0322		
block	=	-24,64	+/-	55,5121		
block	=	-14,24	+/-	55,5121		
block	=	-20,64	+/-	55,5121		
block	=	39,36	+/-	55,5121		
-----						
Standard errors are based on total error with 17 d.f.						
Analysis of Variance for AR_140_840						
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	
A:AO	548467,0	1	548467,0	113,91	0,0000	
B:UV	362343,0	1	362343,0	75,25	0,0000	
AB	281319,0	1	281319,0	58,43	0,0000	
blocks	3989,44	4	997,36	0,21	0,9309	
Total error	81854,8	17	4814,99			
-----						
Total (corr.)	1,27797E6	24				
R-squared = 93,595 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 92,6799 percent						
Standard Error of Est. = 69,3901						
Mean absolute error = 43,984						
Durbin-Watson statistic = 2,57412 (P=0,0106)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,303						
Regression coeffs. for AR_140_840						
AR_140_840 = 55,12 + 406,0*AO + 1446,86*UV - 968,163*AO*UV						
Estimation Results for AR_140_840						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower	95,0% CL for Mean	Upper	95,0% CL for Mean
1	24,0	65,2		-21,4118		151,812
2	533,0	633,6		546,988		720,212
3	622,0	484,0		418,528		549,472
4	600,0	571,6		484,988		658,212
5	37,0	42,8		-43,8118		129,412
6	601,0	611,2		524,588		697,812
7	561,0	461,6		396,128		527,072
9	635,0	643,2		556,588		729,812
10	41,0	48,0		-38,6118		134,612
11	598,0	616,4		529,788		703,012
12	613,0	648,4		561,788		735,012
13	55,0	44,8		-41,8118		131,412
14	377,0	463,6		398,128		529,072
15	579,0	551,2		464,588		637,812
16	653,0	643,2		556,588		729,812
17	548,0	581,2		494,588		667,812
18	645,0	675,2		588,588		761,812
-----						
Average of 5 centerpoints = 541,6						
Average of model predictions at center = 473,92						
Optimize Response						
-----						
Goal: maximize AR_140_840						
Optimum value = 655,52						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	1,4			
UV	0,0	0,35	0,35			

Tabela C.24 – Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas a 150°C por 336 horas.

Estimated effects for AR_150_336						
average	=	471,84	+/-	10,7617		
A:AO	=	320,0	+/-	24,0639		
B:UV	=	261,8	+/-	24,0639		
AB	=	-273,6	+/-	24,0639		
block	=	-73,28	+/-	43,0468		
block	=	-0,88	+/-	43,0468		
block	=	8,72	+/-	43,0468		
block	=	55,12	+/-	43,0468		
-----						
Standard errors are based on total error with 17 d.f.						
-----						
Analysis of Variance for AR_150_336						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO		512000,0	1	512000,0	176,84	0,0000
B:UV		342696,0	1	342696,0	118,36	0,0000
AB		374285,0	1	374285,0	129,27	0,0000
blocks		10739,4	4	2684,84	0,93	0,4712
Total error		49221,0	17	2895,35		
-----						
Total (corr.)		1,28894E6	24			
-----						
R-squared = 96,1813 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 95,6358 percent						
Standard Error of Est. = 53,8085						
Mean absolute error = 31,856						
Durbin-Watson statistic = 2,4741 (P=0,0210)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,257245						
-----						
Regression coeffs. for AR_150_336						
AR_150_336 = 44,14 + 424,0*AO + 1529,71*UV - 1116,73*AO*UV						
-----						
Estimation Results for AR_150_336						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean		
1	33,0	49,3	-17,863	116,463		
2	563,0	477,0	426,23	527,77		
3	587,0	584,7	517,537	651,863		
4	13,0	7,5	-59,663	74,663		
5	424,0	435,2	384,43	485,97		
6	527,0	542,9	475,737	610,063		
7	20,0	43,7	-23,463	110,863		
8	632,0	637,3	570,137	704,463		
9	532,0	471,4	420,63	522,17		
10	567,0	579,1	511,937	646,263		
11	24,0	48,5	-18,663	115,663		
12	574,0	476,2	425,43	526,97		
13	520,0	583,9	516,737	651,063		
14	43,0	71,7	4,53698	138,863		
15	617,0	499,4	448,63	550,17		
16	612,0	653,5	586,337	720,663		
-----						
Average of 5 centerpoints = 542,0						
Average of model predictions at center = 471,84						
-----						
Optimize Response						
-----						
Goal: maximize AR_150_336						
Optimum value = 637,74						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	1,4			
UV	0,0	0,35	0,0			



Tabela C.25 – Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas a 150°C por 840 horas.

Estimated effects for AR_150_840						
average	=	300,28	+/-	32,8532		
A:AO	=	326,9	+/-	73,462		
B:UV	=	204,7	+/-	73,462		
AB	=	19,5	+/-	73,462		
block	=	-40,56	+/-	131,413		
block	=	-143,76	+/-	131,413		
block	=	-48,16	+/-	131,413		
block	=	343,04	+/-	131,413		
-----						
Standard errors are based on total error with 17 d.f.						
Analysis of Variance for AR_150_840						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO		534318,0	1	534318,0	19,80	0,0004
B:UV		209510,0	1	209510,0	7,76	0,0127
AB		1901,25	1	1901,25	0,07	0,7939
blocks		193164,0	4	48291,1	1,79	0,1775
Total error		458717,0	17	26983,4		
-----						
Total (corr.)		1,39761E6	24			
R-squared = 67,1785 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 62,4897 percent						
Standard Error of Est. = 164,266						
Mean absolute error = 108,724						
Durbin-Watson statistic = 2,87396 (P=0,0008)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,461808						
Regression coeffs. for AR_150_840						
AR_150_840 = 44,23 + 219,571*AO + 529,143*UV + 79,5918*AO*UV						
Estimation Results for AR_150_840						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower	95,0% CL for Mean	Upper	95,0% CL for Mean
1	33,0	-11,05		-216,085		193,985
2	356,0	296,35		91,3153		501,385
3	244,0	245,0		90,0083		399,992
4	13,0	174,15		-30,8847		379,185
5	13,0	23,95		-181,085		228,985
6	300,0	331,35		126,315		536,385
7	24,0	209,15		4,11527		414,185
8	20,0	-27,65		-232,685		177,385
9	106,0	279,75		74,7153		484,785
10	629,0	503,95		298,915		708,985
11	24,0	20,15		-184,885		225,185
12	86,0	276,2		121,208		431,192
13	517,0	205,35		0,315271		410,385
14	431,0	551,75		346,715		756,785
15	585,0	523,15		318,115		728,185
16	624,0	471,8		316,808		626,792
17	603,0	747,35		542,315		952,385
-----						
Average of 5 centerpoints = 370,8						
Average of model predictions at center = 300,28						
Optimize Response						
-----						
Goal: maximize AR_150_840						
Optimum value = 575,83						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	1,4			
UV	0,0	0,35	0,35			

Tabela C.26 – Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas a 160°C por 168 horas.

---



---

**Estimated effects for AR\_160\_168**

-----  
 average = 574,6 +/- 6,46297  
 A:AO = 87,1 +/- 14,4516  
 B:UV = 18,5 +/- 14,4516  
 AB = -15,5 +/- 14,4516  
 block = 12,0 +/- 25,8519  
 block = -1,2 +/- 25,8519  
 block = -62,8 +/- 25,8519  
 block = 34,8 +/- 25,8519  
 -----

Standard errors are based on total error with 17 d.f.

**Analysis of Variance for AR\_160\_168**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO	37932,1	1	37932,1	36,32	0,0000
B:UV	1711,25	1	1711,25	1,64	0,2177
AB	1201,25	1	1201,25	1,15	0,2985
blocks	6995,2	4	1748,8	1,67	0,2021
Total error	17752,3	17	1044,25		
-----					
Total (corr.)	65592,0	24			

R-squared = 72,9353 percent  
 R-squared (adjusted for d.f.) = 69,069 percent  
 Standard Error of Est. = 32,3149  
 Mean absolute error = 19,2  
 Durbin-Watson statistic = 2,74833 (P=0,0026)  
 Lag 1 residual autocorrelation = -0,379142

Regression coeffs. for AR\_160\_168  
 AR\_160\_168 = 514,05 + 73,2857\*AO + 97,1429\*UV - 63,2653\*AO\*UV

**Estimation Results for AR\_160\_168**

Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean
1	512,0	522,65	482,315	562,985
2	616,0	625,25	584,915	665,585
3	593,0	583,2	552,71	613,69
4	693,0	628,25	587,915	668,585
5	630,0	622,65	582,315	662,985
6	569,0	580,6	550,11	611,09
7	601,0	554,05	513,715	594,385
8	562,0	513,45	473,115	553,785
9	566,0	574,0	543,51	604,49
10	544,0	547,45	507,115	587,785
11	471,0	482,65	442,315	522,985
12	570,0	585,25	544,915	625,585
13	565,0	543,2	512,71	573,69
14	588,0	588,25	547,915	628,585
15	520,0	531,45	491,115	571,785
16	628,0	634,05	593,715	674,385
17	566,0	565,45	525,115	605,785
18	645,0	637,05	596,715	677,385

Average of 5 centerpoints = 578,8  
 Average of model predictions at center = 574,6

**Optimize Response**

-----  
 Goal: maximize AR\_160\_168  
 Optimum value = 619,65

Factor	Low	High	Optimum
AO	0,0	1,4	1,4
UV	0,0	0,35	0,35

---



---

Tabela C.27 – Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas a 160°C por 336 horas.

Estimated effects for AR_160_336					
average	=	227,16	+/-	28,7908	
A:AO	=	488,6	+/-	64,3781	
B:UV	=	-65,6	+/-	64,3781	
AB	=	-108,8	+/-	64,3781	
block	=	-83,52	+/-	115,163	
block	=	69,68	+/-	115,163	
block	=	20,48	+/-	115,163	
block	=	113,28	+/-	115,163	
-----					
Standard errors are based on total error with 17 d.f.					
Analysis of Variance for AR_160_336					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO	1,19365E6	1	1,19365E6	57,60	0,0000
B:UV	21516,8	1	21516,8	1,04	0,3225
AB	59187,2	1	59187,2	2,86	0,1093
blocks	49329,4	4	12332,3	0,60	0,6710
Total error	352286,0	17	20722,7		
-----					
Total (corr.)	1,67597E6	24			
-----					
R-squared = 78,9802 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 75,9773 percent					
Standard Error of Est. = 143,954					
Mean absolute error = 96,336					
Durbin-Watson statistic = 2,27942 (P=0,0637)					
Lag 1 residual autocorrelation = -0,221904					
-----					
Regression coeffs. for AR_160_336					
AR_160_336 = -38,74 + 426,714*AO + 123,429*UV - 444,082*AO*UV					
Estimation Results for AR_160_336					
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean	
1	3,0	-98,7	-278,381	80,9813	
2	579,0	498,7	319,019	678,381	
3	16,0	167,2	31,3737	303,026	
4	45,0	-55,5	-235,181	124,181	
5	193,0	324,3	144,619	503,981	
6	2,0	-80,5	-260,181	99,1813	
7	622,0	516,9	337,219	696,581	
8	41,0	-37,3	-216,981	142,381	
9	207,0	342,5	162,819	522,181	
10	30,0	39,3	-140,381	218,981	
11	5,0	-28,5	-208,181	151,181	
12	607,0	568,9	389,219	748,581	
13	447,0	394,5	214,819	574,181	
14	580,0	615,3	435,619	794,981	
15	659,0	440,9	261,219	620,581	
-----					
Average of 5 centerpoints = 52,2					
Average of model predictions at center = 227,16					
Optimize Response					
-----					
Goal: maximize AR_160_336					
Optimum value = 558,66					
Factor	Low	High	Optimum		
AO	0,0	1,4	1,4		
UV	0,0	0,35	0,0		

Tabela C.28 – Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas em WOM por 1000 horas.

Estimated effects for AR_WOM_1000					
average	=	339,208	+/-	23,4452	
A:AO	=	85,8	+/-	52,425	
B:UV	=	461,62	+/-	52,425	
AB	=	47,06	+/-	52,425	
block	=	-20,336	+/-	93,7807	
block	=	19,264	+/-	93,7807	
block	=	-87,176	+/-	93,7807	
block	=	88,744	+/-	93,7807	
-----					
Standard errors are based on total error with 17 d.f.					
Analysis of Variance for AR_WOM_1000					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO	36808,2	1	36808,2	2,68	0,1201
B:UV	1,06547E6	1	1,06547E6	77,53	0,0000
AB	11073,2	1	11073,2	0,81	0,3819
blocks	20325,1	4	5081,27	0,37	0,8269
Total error	233612,0	17	13741,9		
-----					
Total (corr.)	1,36728E6	24			
R-squared = 82,9141 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 80,4733 percent					
Standard Error of Est. = 117,226					
Mean absolute error = 76,0112					
Durbin-Watson statistic = 2,58631 (P=0,0097)					
Lag 1 residual autocorrelation = -0,30036					
Regression coeffs. for AR_WOM_1000					
AR_WOM_1000 = 89,028 + 27,6714*AO + 1184,46*UV + 192,082*AO*UV					
Estimation Results for AR_WOM_1000					
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean	
1	34,9	88,78	-57,5398	235,1	
2	55,4	127,52	-18,7998	273,84	
3	509,2	338,96	228,353	449,567	
4	607,4	503,34	357,02	649,66	
5	487,9	636,2	489,88	782,52	
7	68,5	117,6	-28,7198	263,92	
8	430,2	329,04	218,433	439,647	
9	504,8	493,42	347,1	639,74	
11	63,8	98,66	-47,6598	244,98	
12	68,0	137,4	-8,91976	283,72	
13	579,8	348,84	238,233	459,447	
15	675,4	646,08	499,76	792,4	
16	59,4	45,44	-100,88	191,76	
17	117,9	84,18	-62,1398	230,5	
19	294,4	460,0	313,68	606,32	
20	584,3	592,86	446,54	739,18	
22	145,2	172,14	25,8202	318,46	
23	490,1	383,58	272,973	494,187	
25	659,3	680,82	534,5	827,14	
-----					
Average of 5 centerpoints = 486,28					
Average of model predictions at center = 339,208					
Optimize Response					
-----					
Goal: maximize AR WOM 1000					
Optimum value = 636,448					
Factor	Low	High	Optimum		
-----					
AO	0,0	1,4	1,4		
UV	0,0	0,35	0,35		

Tabela C.29 – Análise fatorial dos valores obtidos de alongamento na ruptura para as amostras envelhecidas em WOM por 3000 horas.

Estimated effects for AR_WOM_3000						
average	=	217,42	+/-	23,6086		
A:AO	=	-102,32	+/-	52,7905		
B:UV	=	411,04	+/-	52,7905		
AB	=	-132,84	+/-	52,7905		
block	=	137,48	+/-	94,4344		
block	=	-86,68	+/-	94,4344		
block	=	8,36	+/-	94,4344		
block	=	21,96	+/-	94,4344		
-----						
Standard errors are based on total error with 17 d.f.						
Analysis of Variance for AR_WOM_3000						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO		52346,9	1	52346,9	3,76	0,0694
B:UV		844769,0	1	844769,0	60,63	0,0000
AB		88232,3	1	88232,3	6,33	0,0222
blocks		41933,4	4	10483,4	0,75	0,5701
Total error		236881,0	17	13934,2		
-----						
Total (corr.)		1,26416E6	24			
R-squared = 81,2619 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 78,585 percent						
Standard Error of Est. = 118,043						
Mean absolute error = 80,12						
Durbin-Watson statistic = 2,56787 (P=0,0111)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,3042						
Regression coeffs. for AR_WOM_3000						
AR_WOM_3000 = -3,36 + 21,8*AO + 1553,94*UV - 542,204*AO*UV						
Estimation Results for AR_WOM_3000						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean		
1	24,7	-43,92	-191,26	103,42		
2	49,3	-13,4	-160,74	133,94		
3	61,6	176,86	65,4816	288,238		
4	425,2	264,8	117,46	412,14		
5	66,0	95,9	-51,4397	243,24		
6	130,0	286,16	174,782	397,538		
7	385,0	374,1	226,76	521,44		
8	20,9	-46,7	-194,04	100,64		
9	76,4	174,08	62,7016	285,458		
10	400,9	497,18	349,84	644,52		
11	15,5	0,82	-146,52	148,16		
12	51,3	31,34	-116,0	178,68		
13	77,9	221,6	110,222	332,978		
14	304,0	309,54	162,2	456,88		
15	40,0	7,62	-139,72	154,96		
16	154,4	228,4	117,022	339,778		
17	246,4	316,34	169,0	463,68		
-----						
Average of 5 centerpoints = 100,06						
Average of model predictions at center = 217,42						
Optimize Response						
-----						
Goal: maximize AR_WOM_3000						
Optimum value = 540,52						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	0,0			
UV	0,0	0,35	0,35			



## APÊNDICE D

Tabela D.1 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra A envelhecida a 140°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2570,05	14	183,575	23,66	0,0000
Within groups	473,203	61	7,75743		
Total (Corr.)	3043,25	75			

Table of Means for A_140_TR by A_140_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
A_140_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	17,28	1,21548	13,9053	20,6547
168	5	19,46	0,27313	18,7017	20,2183
336	5	19,16	0,476025	17,8383	20,4817
840	5	20,52	0,649923	18,7155	22,3245
1344	5	25,2	1,10182	22,1409	28,2591
1680	5	19,2	2,03666	13,5453	24,8547
1848	5	20,12	0,274591	19,3576	20,8824
1944	5	12,18	1,25276	8,70178	15,6582
1992	5	12,02	0,655286	10,2006	13,8394
2016	5	11,92	0,671118	10,0567	13,7833
2088	5	8,04	1,44	4,04191	12,0381
2112	6	9,55	0,611964	7,97689	11,1231
2184	5	8,74	0,512445	7,31722	10,1628
2352	5	7,26	3,04164	-1,18498	15,705
2496	5	5,5	1,1929	2,18798	8,81202
Total	76	14,3461			

Multiple Range Tests for A_140_TR by A_140_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
A_140_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
2496	5	5,5	X
2352	5	7,26	XX
2088	5	8,04	XX
2184	5	8,74	XXX
2112	6	9,55	XX
2016	5	11,92	X
1992	5	12,02	X
1944	5	12,18	X
0	5	17,28	X
336	5	19,16	X
1680	5	19,2	X
168	5	19,46	X
1848	5	20,12	X
840	5	20,52	X
1344	5	25,2	X

Tabela D.2 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra A envelhecida a 150°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1253,81	7	179,115	10,52	0,0000
Within groups	544,696	32	17,0218		
Total (Corr.)	1798,5	39			

Table of Means for A_150_TR by A_150_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
A_150_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	17,28	1,21548	13,9053	20,6547
168	5	19,04	0,65238	17,2287	20,8513
336	5	17,54	1,26673	14,023	21,057
600	5	15,5	3,04352	7,04981	23,9502
840	5	18,0	3,04237	9,55301	26,447
1176	5	6,16	1,49084	2,02076	10,2992
1296	5	4,24	1,22336	0,843409	7,63659
1416	5	8,4	1,22025	5,01204	11,788
Total	40	13,27			

Multiple Range Tests for A_150_TR by A_150_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
A_150_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
1296	5	4,24	X
1176	5	6,16	X
1416	5	8,4	X
600	5	15,5	X
0	5	17,28	X
336	5	17,54	X
840	5	18,0	X
168	5	19,04	X



Tabela D.3 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra A envelhecida a 160°C em estufa a ar.

Analysis of Variance						
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	
Between groups	888,394	6	148,066	10,26	0,0000	
Within groups	403,896	28	14,4249			
Total (Corr.)	1292,29	34				

Table of Means for A\_160\_TR by A\_160\_HORAS  
with 95,0 percent confidence intervals

A_160_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	17,28	1,21548	13,9053	20,6547
168	5	18,92	1,1456	15,7393	22,1007
336	5	13,0	2,12532	7,09914	18,9009
360	5	8,3	2,05572	2,59238	14,0076
384	5	9,18	1,5641	4,83736	13,5226
504	5	6,2	2,25455	-0,0596561	12,4597
600	5	4,84	1,06424	1,8852	7,7948
Total	35	11,1029			

Multiple Range Tests for A\_160\_TR by A\_160\_HORAS

Method: 95,0 percent LSD

A_160_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
600	5	4,84	X
504	5	6,2	X
360	5	8,3	XX
384	5	9,18	XX
336	5	13,0	XX
0	5	17,28	XX
168	5	18,92	X

Tabela D.4 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra B envelhecida a 140°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2094,91	18	116,384	16,57	0,0000
Within groups	533,948	76	7,02563		
Total (Corr.)	2628,85	94			

Table of Means for B_140_TR by B_140_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
B_140_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	17,94	0,985698	15,2033	20,6767
168	5	19,94	1,03518	17,0659	22,8141
336	5	20,74	0,517301	19,3037	22,1763
840	5	21,22	0,632772	19,4631	22,9769
1344	5	20,16	0,496588	18,7812	21,5388
1680	5	20,36	0,314006	19,4882	21,2318
1848	5	21,22	0,424735	20,0407	22,3993
1944	5	20,5	0,869483	18,0859	22,9141
1992	5	19,02	0,356931	18,029	20,011
2088	5	17,06	0,756703	14,959	19,161
2112	5	15,62	0,650692	13,8134	17,4266
2184	5	17,4	1,43003	13,4296	21,3704
2232	5	14,6	0,512835	13,1761	16,0239
2280	5	15,02	0,465188	13,7284	16,3116
2352	5	12,64	3,44479	3,07569	22,2043
2400	5	10,78	1,45203	6,7485	14,8115
2424	5	9,74	0,614492	8,03389	11,4461
2448	5	7,14	1,33214	3,44137	10,8386
2496	5	6,24	1,71161	1,4878	10,9922
Total	95	16,1758			

Multiple Range Tests for B_140_TR by B_140_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
B_140_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
2496	5	6,24	X
2448	5	7,14	XX
2424	5	9,74	XX
2400	5	10,78	X
2352	5	12,64	XX
2232	5	14,6	XX
2280	5	15,02	XXX
2112	5	15,62	XXX
2088	5	17,06	XXX
2184	5	17,4	XXXX
0	5	17,94	XXXX
1992	5	19,02	XXX
168	5	19,94	XXX
1344	5	20,16	XXX
1680	5	20,36	XXX
1944	5	20,5	XX
336	5	20,74	X
1848	5	21,22	X
840	5	21,22	X

Tabela D.5 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra B envelhecida a 150°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1155,16	7	165,023	6,79	0,0001
Within groups	801,771	33	24,2961		
Total (Corr.)	1956,93	40			

Table of Means for B_150_TR by B_150_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
B_150_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	17,94	0,985698	15,2033	20,6767
168	5	20,14	1,05811	17,2022	23,0778
336	5	19,7	1,25658	16,2112	23,1888
480	5	11,62	1,59981	7,17819	16,0618
576	5	16,7	2,4077	10,0151	23,3849
792	5	8,46	2,80867	0,661871	16,2581
840	5	11,46	4,21765	-0,250119	23,1701
960	6	5,05	1,26089	1,80878	8,29122
Total	41	13,6683			

Multiple Range Tests for B_150_TR by B_150_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
B_150_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
960	6	5,05	X
792	5	8,46	XX
840	5	11,46	XX
480	5	11,62	XXX
576	5	16,7	XXX
0	5	17,94	XX
336	5	19,7	X
168	5	20,14	X

Tabela D.6 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra B envelhecida a 160°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1338,13	7	191,161	45,65	0,0000
Within groups	138,177	33	4,18719		
Total (Corr.)	1476,31	40			

Table of Means for B_160_TR by B_160_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
B_160_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	17,94	0,985698	15,2033	20,6767
72	5	19,6	0,634823	17,8374	21,3626
144	5	22,94	0,650077	21,1351	24,7449
168	5	21,6	0,917606	19,0523	24,1477
216	6	10,9333	1,02263	8,30456	13,5621
240	5	11,1	0,697854	9,16244	13,0376
312	5	6,46	1,42077	2,51529	10,4047
336	5	10,18	0,442041	8,95269	11,4073
Total	41	14,9927			

Multiple Range Tests for B_160_TR by B_160_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
B_160_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
312	5	6,46	X
336	5	10,18	X
216	6	10,9333	X
240	5	11,1	X
0	5	17,94	X
72	5	19,6	XX
168	5	21,6	XX
144	5	22,94	X

Tabela D.7 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra C envelhecida a 140°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1458,88	13	112,222	14,53	0,0000
Within groups	440,359	57	7,7256		
Total (Corr.)	1899,24	70			

Table of Means for C_140_TR by C_140_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
C_140_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	18,9	1,37368	15,086	22,714
168	5	18,24	1,22458	14,84	21,64
336	5	20,84	0,834626	18,5227	23,1573
576	5	18,8	0,878066	16,3621	21,2379
840	5	20,42	0,722772	18,4133	22,4267
1344	5	20,26	1,24362	16,8071	23,7129
1680	5	22,64	1,84895	17,5065	27,7735
1848	5	20,68	0,947312	18,0498	23,3102
1944	5	21,14	0,931987	18,5524	23,7276
2088	5	22,0	0,561249	20,4417	23,5583
3000	5	19,08	1,14079	15,9127	22,2473
3288	5	16,34	1,40378	12,4425	20,2375
3312	5	9,38	1,40086	5,49059	13,2694
3384	6	7,25	1,70504	2,86704	11,633
Total	71	18,1282			

Multiple Range Tests for C_140_TR by C_140_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
C_140_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
3384	6	7,25	X
3312	5	9,38	X
3288	5	16,34	X
168	5	18,24	XX
576	5	18,8	XXX
0	5	18,9	XXX
3000	5	19,08	XXX
1344	5	20,26	XXX
840	5	20,42	XXX
1848	5	20,68	XXX
336	5	20,84	XXX
1944	5	21,14	XXX
2088	5	22,0	XX
1680	5	22,64	X

Tabela D.8 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra C envelhecida a 150°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1342,71	10	134,271	10,37	0,0000
Within groups	569,972	44	12,9539		
Total (Corr.)	1912,68	54			

Table of Means for C_150_TR by C_150_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
C_150_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	18,9	1,37368	15,086	22,714
168	5	20,46	1,50153	16,2911	24,6289
336	5	21,3	0,814862	19,0376	23,5624
576	5	17,92	0,936696	15,3193	20,5207
840	5	10,18	3,21518	1,25319	19,1068
1008	5	9,78	2,01231	4,19291	15,3671
1176	5	8,96	1,24804	5,49488	12,4251
1296	5	12,52	1,43436	8,53755	16,5024
1416	5	9,12	0,377359	8,07228	10,1677
1560	5	10,48	2,03308	4,83526	16,1247
1632	5	7,5	0,733485	5,46351	9,53649
Total	55	13,3745			

Multiple Range Tests for C_150_TR by C_150_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
C_150_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
1632	5	7,5	X
1176	5	8,96	XX
1416	5	9,12	XX
1008	5	9,78	XX
840	5	10,18	XX
1560	5	10,48	XX
1296	5	12,52	X
576	5	17,92	X
0	5	18,9	X
168	5	20,46	X
336	5	21,3	X

Tabela D.9 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra C envelhecida a 160°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1337,42	9	148,602	17,48	0,0000
Within groups	374,063	44	8,50144		
Total (Corr.)	1711,48	53			

Table of Means for C_160_TR by C_160_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
C_160_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	18,9	1,37368	15,086	22,714
168	5	18,6	1,2341	15,1736	22,0264
336	5	17,74	1,79516	12,7558	22,7242
576	5	19,02	1,44928	14,9962	23,0438
720	5	21,38	1,42878	17,4131	25,3469
768	5	17,06	0,632139	15,3049	18,8151
816	5	16,08	0,885099	13,6226	18,5374
864	7	13,6857	0,909586	11,46	15,9114
912	6	6,86667	1,29555	3,53635	10,197
960	6	6,43333	1,28858	3,12092	9,74575
Total	54	15,1759			

Multiple Range Tests for C_160_TR by C_160_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
C_160_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
960	6	6,43333	X
912	6	6,86667	X
864	7	13,6857	X
816	5	16,08	XX
768	5	17,06	XX
336	5	17,74	XX
168	5	18,6	XX
0	5	18,9	XX
576	5	19,02	XX
720	5	21,38	X

Tabela D.10 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra D envelhecida a 140°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1898,75	6	316,459	110,66	0,0000
Within groups	80,076	28	2,85986		
Total (Corr.)	1978,83	34			

Table of Means for D_140_TR by D_140_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
D_140_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	19,2	1,16146	15,9752	22,4248
168	5	18,38	0,849353	16,0218	20,7382
336	5	19,38	1,13199	16,2371	22,5229
576	5	4,8	0,234521	4,14886	5,45114
840	5	3,72	0,437493	2,50532	4,93468
960	5	4,6	0,370135	3,57234	5,62766
1152	5	3,44	0,518266	2,00106	4,87894
Total	35	10,5029			

Multiple Range Tests for D_140_TR by D_140_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
D_140_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
1152	5	3,44	X
840	5	3,72	X
960	5	4,6	X
576	5	4,8	X
168	5	18,38	X
0	5	19,2	X
336	5	19,38	X



Tabela D.11 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra D envelhecida a 150°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1297,79	5	259,557	71,54	0,0000
Within groups	87,08	24	3,62833		
Total (Corr.)	1384,87	29			

Table of Means for D_150_TR by D_150_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
D_150_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	19,2	1,16146	15,9752	22,4248
168	5	21,98	0,442041	20,7527	23,2073
216	5	10,06	0,467547	8,76188	11,3581
264	5	8,48	0,505371	7,07686	9,88314
288	5	6,24	1,38369	2,39825	10,0818
336	5	4,3	0,648845	2,49851	6,10149
Total	30	11,71			

Multiple Range Tests for D_150_TR by D_150_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
D_150_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
336	5	4,3	X
288	5	6,24	XX
264	5	8,48	XX
216	5	10,06	X
0	5	19,2	X
168	5	21,98	X

Tabela D.12 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra D envelhecida a 160°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1696,11	9	188,457	46,55	0,0000
Within groups	170,032	42	4,04838		
Total (Corr.)	1866,14	51			

Table of Means for D_160_TR by D_160_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
D_160_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	19,2	1,16146	15,9752	22,4248
72	5	21,44	0,917932	18,8914	23,9886
144	5	18,78	1,57715	14,4011	23,1589
168	5	19,54	0,611228	17,843	21,237
192	6	10,6	0,597216	9,0648	12,1352
216	6	9,3	0,265832	8,61666	9,98334
240	5	8,18	0,927038	5,60612	10,7539
312	5	10,2	0,595819	8,54574	11,8543
336	5	8,34	0,879545	5,89798	10,782
360	5	4,2	0,905539	1,68581	6,71419
Total	52	12,8615			

Multiple Range Tests for D_160_TR by D_160_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
D_160_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
360	5	4,2	X
240	5	8,18	X
336	5	8,34	X
216	6	9,3	X
312	5	10,2	X
192	6	10,6	X
144	5	18,78	X
0	5	19,2	XX
168	5	19,54	XX
72	5	21,44	X

Tabela D.13 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra E envelhecida a 140°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	2135,02	11	194,092	27,55	0,0000
Within groups	359,359	51	7,04625		
Total (Corr.)	2494,37	62			

Table of Means for E_140_TR by E_140_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
E_140_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	21,66	0,577581	20,0564	23,2636
168	5	19,28	0,845222	16,9333	21,6267
336	5	20,96	1,00678	18,1647	23,7553
504	5	20,66	0,994284	17,8994	23,4206
576	5	19,46	0,593801	17,8113	21,1087
840	5	18,18	0,838689	15,8514	20,5086
1344	5	6,48	0,905759	3,9652	8,9948
1512	5	13,02	1,80039	8,0213	18,0187
1560	5	10,9	1,37222	7,09008	14,7099
1632	5	6,86	0,956347	4,20475	9,51525
1680	5	6,72	1,35661	2,95343	10,4866
1848	8	9,6625	1,35777	6,45187	12,8731
Total	63	14,2571			

Multiple Range Tests for E_140_TR by E_140_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
E_140_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
1344	5	6,48	X
1680	5	6,72	XX
1632	5	6,86	XX
1848	8	9,6625	XX
1560	5	10,9	XX
1512	5	13,02	X
840	5	18,18	X
168	5	19,28	XX
576	5	19,46	XX
504	5	20,66	XX
336	5	20,96	XX
0	5	21,66	X

Tabela D.14 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra E envelhecida a 150°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1112,8	7	158,971	10,72	0,0000
Within groups	518,921	35	14,8263		
Total (Corr.)	1631,72	42			

Table of Means for E_150_TR by E_150_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
E_150_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	21,66	0,577581	20,0564	23,2636
168	5	19,6	1,35683	15,8328	23,3672
336	5	18,9	0,760263	16,7892	21,0108
504	5	18,7	0,67897	16,8149	20,5851
576	5	12,06	1,9861	6,54568	17,5743
840	5	15,2	3,61262	5,16974	25,2303
960	5	6,68	1,28156	3,1218	10,2382
1176	8	9,3875	1,20926	6,52806	12,2469
Total	43	14,8628			

Multiple Range Tests for E_150_TR by E_150_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
E_150_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
960	5	6,68	X
1176	8	9,3875	XX
576	5	12,06	XX
840	5	15,2	XX
504	5	18,7	XX
336	5	18,9	XX
168	5	19,6	XX
0	5	21,66	X

Tabela D.15 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra E envelhecida a 160°C em estufa a ar.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	1078,41	8	134,802	8,07	0,0000
Within groups	601,556	36	16,7099		
Total (Corr.)	1679,97	44			

Table of Means for E_160_TR by E_160_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
E_160_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	21,66	0,577581	20,0564	23,2636
144	5	20,96	1,35816	17,1891	24,7309
168	5	18,92	1,02196	16,0826	21,7574
192	5	18,68	0,985089	15,9449	21,4151
216	5	19,88	0,449889	18,6309	21,1291
240	5	21,1	0,819146	18,8257	23,3743
312	5	18,92	0,872582	16,4973	21,3427
336	5	11,46	4,60788	-1,33358	24,2536
360	5	6,28	1,73707	1,45712	11,1029
Total	45	17,54			

Multiple Range Tests for E_160_TR by E_160_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
E_160_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
360	5	6,28	X
336	5	11,46	X
192	5	18,68	X
168	5	18,92	X
312	5	18,92	X
216	5	19,88	X
144	5	20,96	X
240	5	21,1	X
0	5	21,66	X

Tabela D.16 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra A envelhecida em WOM.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	63,8874	6	10,6479	9,88	0,0000
Within groups	30,168	28	1,07743		
Total (Corr.)	94,0554	34			

Table of Means for A_WOM_TR by A_WOM_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
A_WOM_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	24,72	0,168523	24,2521	25,1879
1000	5	23,78	0,538888	22,2838	25,2762
2000	5	23,34	0,180555	22,8387	23,8413
3000	5	26,84	0,231517	26,1972	27,4828
4000	5	25,62	0,269072	24,8729	26,3671
6000	5	25,66	0,411825	24,5166	26,8034
8000	5	27,22	0,928116	24,6431	29,7969
Total	35	25,3114			

Multiple Range Tests for A_WOM_TR by A_WOM_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
A_WOM_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
2000	5	23,34	X
1000	5	23,78	XX
0	5	24,72	XX
4000	5	25,62	XX
6000	5	25,66	XX
3000	5	26,84	XX
8000	5	27,22	X

Tabela D.17 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra B envelhecida WOM.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	63,7097	6	10,6183	13,30	0,0000
Within groups	22,352	28	0,798286		
Total (Corr.)	86,0617	34			

Table of Means for B_WOM_TR by B_WOM_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
B_WOM_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	23,76	0,468615	22,4589	25,0611
1000	5	23,84	0,283901	23,0518	24,6282
2000	5	22,5	0,308221	21,6442	23,3558
3000	5	26,34	0,203961	25,7737	26,9063
4000	5	24,72	0,168523	24,2521	25,1879
6000	5	24,3	0,288097	23,5001	25,0999
8000	5	26,58	0,754586	24,4849	28,6751
Total	35	24,5771			

Multiple Range Tests for B_WOM_TR by B_WOM_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
B_WOM_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
2000	5	22,5	X
0	5	23,76	X
1000	5	23,84	X
6000	5	24,3	X
4000	5	24,72	X
3000	5	26,34	X
8000	5	26,58	X

Tabela D.18 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra C envelhecida WOM.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	32,276	3	10,7587	44,00	0,0000
Within groups	3,912	16	0,2445		
Total (Corr.)	36,188	19			

Table of Means for C_WOM_TR by C_WOM_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
C_WOM_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	23,58	0,367967	22,5584	24,6016
1000	5	23,38	0,115758	23,0586	23,7014
2000	5	22,48	0,188149	21,9576	23,0024
3000	5	25,92	0,106771	25,6236	26,2164
Total	20	23,84			

Multiple Range Tests for C_WOM_TR by C_WOM_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
C_WOM_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
2000	5	22,48	X
1000	5	23,38	X
0	5	23,58	X
3000	5	25,92	X



Tabela D.19 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra D envelhecida WOM.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	13,4815	3	4,49383	16,25	0,0000
Within groups	4,424	16	0,2765		
Total (Corr.)	17,9055	19			

Table of Means for D_WOM_TR by D_WOM_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
D_WOM_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	22,38	0,263439	21,6486	23,1114
1000	5	22,7	0,254951	21,9921	23,4079
2000	5	21,38	0,0734847	21,176	21,584
3000	5	23,68	0,285307	22,8879	24,4721
Total	20	22,535			

Multiple Range Tests for D_WOM_TR by D_WOM_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
D_WOM_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
2000	5	21,38	X
0	5	22,38	X
1000	5	22,7	X
3000	5	23,68	X

Tabela D.20 – Análise estatística dos valores obtidos de tensão na ruptura para a amostra E envelhecida WOM.

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	53,83	3	17,9433	26,46	0,0000
Within groups	10,852	16	0,67825		
Total (Corr.)	64,682	19			

Table of Means for E_WOM_TR by E_WOM_HORAS with 95,0 percent confidence intervals					
E_WOM_HORAS	Count	Mean	Std. error (individual)	Lower limit	Upper limit
0	5	23,7	0,311448	22,8353	24,5647
1000	5	22,42	0,502394	21,0251	23,8149
2000	5	22,94	0,203961	22,3737	23,5063
3000	5	26,66	0,389358	25,579	27,741
Total	20	23,93			

Multiple Range Tests for E_WOM_TR by E_WOM_HORAS			
Method: 95,0 percent LSD			
E_WOM_HORAS	Count	Mean	Homogeneous Groups
1000	5	22,42	X
2000	5	22,94	XX
0	5	23,7	X
3000	5	26,66	X

Tabela D.21 – Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras não envelhecidas.

Estimated effects for TR_ORIGINAL						
average	=	19,0	+/-	0,556988		
A:AO	=	-0,3	+/-	1,24546		
B:UV	=	-1,3	+/-	1,24546		
AB	=	-0,3	+/-	1,24546		
block	=	1,2	+/-	2,22795		
block	=	2,0	+/-	2,22795		
block	=	1,2	+/-	2,22795		
block	=	-4,0	+/-	2,22795		
-----						
Standard errors are based on total error with 17 d.f.						
Analysis of Variance for TR_ORIGINAL						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO		0,45	1	0,45	0,06	0,8125
B:UV		8,45	1	8,45	1,09	0,3112
AB		0,45	1	0,45	0,06	0,8125
blocks		28,8	4	7,2	0,93	0,4707
Total error		131,85	17	7,75588		
-----						
Total (corr.)		170,0	24			
-----						
R-squared = 22,4412 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 11,3613 percent						
Standard Error of Est. = 2,78494						
Mean absolute error = 1,808						
Durbin-Watson statistic = 2,5 (P=0,0177)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,286424						
-----						
Regression coeffs. for TR_ORIGINAL						
TR_ORIGINAL = 19,65 + 0,0*AO - 2,85714*UV - 1,22449*AO*UV						
Estimation Results for TR_ORIGINAL						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean		
1	20,0	19,45	15,9739	22,9261		
2	18,0	19,45	15,9739	22,9261		
3	23,0	18,8	16,1723	21,4277		
4	15,0	18,45	14,9739	21,9261		
5	18,0	17,85	14,3739	21,3261		
6	18,0	20,25	16,7739	23,7261		
7	24,0	20,25	16,7739	23,7261		
8	17,0	19,25	15,7739	22,7261		
9	22,0	20,65	17,1739	24,1261		
10	20,0	20,0	17,3723	22,6277		
11	18,0	19,05	15,5739	22,5261		
12	16,0	20,25	16,7739	23,7261		
13	20,0	19,25	15,7739	22,7261		
14	20,0	18,65	15,1739	22,1261		
15	17,0	17,65	14,1739	21,1261		
16	22,0	17,0	14,3723	19,6277		
17	13,0	16,05	12,5739	19,5261		
-----						
Average of 5 centerpoints = 21,6						
Average of model predictions at center = 19,0						
Optimize Response						
-----						
Goal: maximize TR_ORIGINAL						
Optimum value = 19,65						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	0,0			
UV	0,0	0,35	0,0			

Tabela D.22 – Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas a 140°C por 336 horas.

Estimated effects for TR_140_336					
average	=	20,28	+/-	0,397048	
A:AO	=	0,0	+/-	0,887826	
B:UV	=	-0,2	+/-	0,887826	
AB	=	-1,6	+/-	0,887826	
block	=	-1,76	+/-	1,58819	
block	=	1,84	+/-	1,58819	
block	=	0,64	+/-	1,58819	
block	=	-0,56	+/-	1,58819	
-----					
Standard errors are based on total error with 17 d.f.					
Analysis of Variance for TR_140_336					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO	0,0	1	0,0	0,00	1,0000
B:UV	0,2	1	0,2	0,05	0,8245
AB	12,8	1	12,8	3,25	0,0893
blocks	9,04	4	2,26	0,57	0,6856
Total error	67,0	17	3,94118		
-----					
Total (corr.)	89,04	24			
R-squared = 24,7529 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 14,0033 percent					
Standard Error of Est. = 1,98524					
Mean absolute error = 1,232					
Durbin-Watson statistic = 2,72806 (P=0,0032)					
Lag 1 residual autocorrelation = -0,374925					
Regression coeffs. for TR_140_336					
TR_140_336 = 19,58 + 1,14286*AO + 4,0*UV - 6,53061*AO*UV					
Estimation Results for TR_140_336					
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean	
1	19,0	19,5	17,0221	21,9779	
2	22,0	21,1	18,6221	23,5779	
3	20,0	20,2	18,3268	22,0732	
4	21,0	20,9	18,4221	23,3779	
5	19,0	19,3	16,8221	21,7779	
6	15,0	18,7	16,2221	21,1779	
7	19,0	19,4	17,5268	21,2732	
8	20,0	20,1	17,6221	22,5779	
9	20,0	18,5	16,0221	20,9779	
10	22,0	22,1	19,6221	24,5779	
11	22,0	21,9	19,4221	24,3779	
12	18,0	20,3	17,8221	22,7779	
13	21,0	19,9	17,4221	22,3779	
14	20,0	20,6	18,7268	22,4732	
15	22,0	21,3	18,8221	23,7779	
16	21,0	19,7	17,2221	22,1779	
17	19,0	20,9	18,4221	23,3779	
18	24,0	20,0	18,1268	21,8732	
19	18,0	19,1	16,6221	21,5779	
-----					
Average of 5 centerpoints = 21,0					
Average of model predictions at center = 20,28					
Optimize Response					
-----					
Goal: maximize TR_140_336					
Optimum value = 21,18					
Factor	Low	High	Optimum		
AO	0,0	1,4	1,4		
UV	0,0	0,35	0,0		

Tabela D.23 – Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas a 140°C por 840 horas.

Estimated effects for TR_140_840						
average	=	16,76	+/-	0,339723		
A:AO	=	8,1	+/-	0,759644		
B:UV	=	8,9	+/-	0,759644		
AB	=	-8,7	+/-	0,759644		
block	=	-0,32	+/-	1,35889		
block	=	0,08	+/-	1,35889		
block	=	-0,32	+/-	1,35889		
block	=	-0,72	+/-	1,35889		
Standard errors are based on total error with 17 d.f.						
Analysis of Variance for TR_140_840						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO		328,05	1	328,05	113,70	0,0000
B:UV		396,05	1	396,05	137,27	0,0000
AB		378,45	1	378,45	131,17	0,0000
blocks		2,96	4	0,74	0,26	0,9017
Total error		49,05	17	2,88529		
Total (corr.)		1154,56	24			
R-squared = 95,7516 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 95,1447 percent						
Standard Error of Est. = 1,69862						
Mean absolute error = 1,224						
Durbin-Watson statistic = 1,91611 (P=0,1526)						
Lag 1 residual autocorrelation = 0,0143731						
Regression coeffs. for TR_140_840						
TR_140_840 = 3,91 + 12,0*AO + 50,2857*UV - 35,5102*AO*UV						
Estimation Results for TR_140_840						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean		
1	3,0	4,55	2,42981	6,67019		
2	22,0	21,35	19,2298	23,4702		
3	20,0	17,4	15,7973	19,0027		
4	22,0	22,15	20,0298	24,2702		
5	20,0	21,55	19,4298	23,6702		
6	4,0	3,75	1,62981	5,87019		
7	20,0	20,55	18,4298	22,6702		
8	19,0	16,6	14,9973	18,2027		
9	20,0	21,35	19,2298	23,4702		
10	3,0	3,95	1,82981	6,07019		
11	20,0	20,75	18,6298	22,8702		
12	18,0	16,8	15,1973	18,4027		
13	20,0	20,95	18,8298	23,0702		
14	18,0	20,55	18,4298	22,6702		
15	21,0	21,35	19,2298	23,4702		
16	23,0	20,75	18,6298	22,8702		
17	20,0	20,55	18,4298	22,6702		
Average of 5 centerpoints = 18,0						
Average of model predictions at center = 16,76						
Optimize Response						
Goal: maximize TR_140_840						
Optimum value = 21,51						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	0,0			
UV	0,0	0,35	0,35			

Tabela D.24 – Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas a 150°C por 336 horas.

Estimated effects for TR_150_336						
average	=	16,4	+/-	0,558675		
A:AO	=	7,5	+/-	1,24924		
B:UV	=	5,9	+/-	1,24924		
AB	=	-9,7	+/-	1,24924		
block	=	-2,0	+/-	2,2347		
block	=	0,4	+/-	2,2347		
block	=	-0,8	+/-	2,2347		
block	=	1,2	+/-	2,2347		
-----						
Standard errors are based on total error with 17 d.f.						
Analysis of Variance for TR_150_336						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO		281,25	1	281,25	36,04	0,0000
B:UV		174,05	1	174,05	22,31	0,0002
AB		470,45	1	470,45	60,29	0,0000
blocks		9,6	4	2,4	0,31	0,8689
Total error		132,65	17	7,80294		
-----						
Total (corr.)		1068,0	24			
R-squared = 87,5796 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 85,8052 percent						
Standard Error of Est. = 2,79337						
Mean absolute error = 1,932						
Durbin-Watson statistic = 2,19544 (P=0,0952)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,198455						
Regression coeffs. for TR_150_336						
TR_150_336 = 4,85 + 12,2857*AO + 44,5714*UV - 39,5918*AO*UV						
Estimation Results for TR_150_336						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower	95,0% CL for Mean	Upper	95,0% CL for Mean
1	2,0	5,45		1,96335		8,93665
2	24,0	22,65		19,1633		26,1367
3	20,0	17,0		14,3643		19,6357
4	20,0	21,05		17,5633		24,5367
5	19,0	18,85		15,3633		22,3367
6	6,0	3,85		0,363348		7,33665
7	19,0	21,05		17,5633		24,5367
8	19,0	15,4		12,7643		18,0357
9	18,0	19,45		15,9633		22,9367
10	4,0	5,05		1,56335		8,53665
11	16,0	16,6		13,9643		19,2357
12	21,0	18,45		14,9633		21,9367
13	5,0	4,45		0,963348		7,93665
14	19,0	16,0		13,3643		18,6357
15	16,0	20,05		16,5633		23,5367
16	18,0	17,85		14,3633		21,3367
17	21,0	22,65		19,1633		26,1367
18	21,0	17,0		14,3643		19,6357
19	15,0	18,85		15,3633		22,3367
-----						
Average of 5 centerpoints = 19,0						
Average of model predictions at center = 16,4						
Optimize Response						
-----						
Goal: maximize TR_150_336						
Optimum value = 22,05						
Factor	Low	High		Optimum		
AO	0,0	1,4		1,4		
UV	0,0	0,35		0,0		

Tabela D.25 – Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas a 150°C por 840 horas.

Estimated effects for TR_150_840						
average	=	11,92	+/-	1,23807		
A:AO	=	6,3	+/-	2,76841		
B:UV	=	7,7	+/-	2,76841		
AB	=	0,3	+/-	2,76841		
block	=	-0,24	+/-	4,95229		
block	=	1,76	+/-	4,95229		
block	=	-7,44	+/-	4,95229		
block	=	14,96	+/-	4,95229		
-----						
Standard errors are based on total error with 17 d.f.						
Analysis of Variance for TR_150_840						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO		198,45	1	198,45	5,18	0,0361
B:UV		296,45	1	296,45	7,74	0,0128
AB		0,45	1	0,45	0,01	0,9150
blocks		455,04	4	113,76	2,97	0,0498
Total error		651,45	17	38,3206		
-----						
Total (corr.)		1601,84	24			
R-squared = 59,3311 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 53,5213 percent						
Standard Error of Est. = 6,19036						
Mean absolute error = 4,0						
Durbin-Watson statistic = 2,79006 (P=0,0018)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,398488						
Regression coeffs. for TR_150_840						
TR_150_840 = 5,07 + 4,28571*AO + 21,1429*UV + 1,22449*AO*UV						
Estimation Results for TR_150_840						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower	95,0% CL for Mean	Upper	95,0% CL for Mean
1	2,0	0,55		-7,17673		8,27673
2	5,0	6,55		-1,17673		14,2767
3	8,0	7,4		1,55914		13,2409
4	2,0	7,95		0,223274		15,6767
5	20,0	14,55		6,82327		22,2767
6	6,0	4,95		-2,77673		12,6767
7	9,0	10,95		3,22327		18,6767
8	22,0	11,8		5,95914		17,6409
9	2,0	12,35		4,62327		20,0767
10	20,0	18,95		11,2233		26,6767
11	4,0	5,95		-1,77673		13,6767
12	8,0	11,95		4,22327		19,6767
13	13,0	13,35		5,62327		21,0767
14	6,0	7,35		-0,376726		15,0767
15	5,0	8,2		2,35914		14,0409
16	4,0	12,55		4,82327		20,2767
17	25,0	26,55		18,8233		34,2767
-----						
Average of 5 centerpoints = 15,4						
Average of model predictions at center = 11,92						
Optimize Response						
-----						
Goal: maximize TR_150_840						
Optimum value = 19,07						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	1,4			
UV	0,0	0,35	0,35			

Tabela D.26 – Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas a 160°C por 168 horas.

Estimated effects for TR_160_168						
average	=	19,6	+/-	0,408728		
A:AO	=	-2,0	+/-	0,913944		
B:UV	=	1,2	+/-	0,913944		
AB	=	-1,0	+/-	0,913944		
block	=	-0,4	+/-	1,63491		
block	=	-2,4	+/-	1,63491		
block	=	-2,0	+/-	1,63491		
block	=	2,4	+/-	1,63491		
-----						
Standard errors are based on total error with 17 d.f.						
Analysis of Variance for TR_160_168						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO		20,0	1	20,0	4,79	0,0429
B:UV		7,2	1	7,2	1,72	0,2066
AB		5,0	1	5,0	1,20	0,2891
blocks		26,8	4	6,7	1,60	0,2189
Total error		71,0	17	4,17647		
-----						
Total (corr.)		130,0	24			
R-squared = 45,3846 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 37,5824 percent						
Standard Error of Est. = 2,04364						
Mean absolute error = 1,48						
Durbin-Watson statistic = 2,66338 (P=0,0054)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,377465						
Regression coeffs. for TR_160_168						
TR_160_168 = 19,5 - 0,714286*AO + 6,28571*UV - 4,08163*AO*UV						
Estimation Results for TR_160_168						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean		
1	19,0	20,7	18,1492	23,2508		
2	22,0	19,7	17,1492	22,2508		
3	21,0	20,8	18,8717	22,7283		
4	20,0	22,9	20,3492	25,4508		
5	22,0	19,9	17,3492	22,4508		
6	18,0	19,3	16,7492	21,8508		
7	19,0	18,3	15,7492	20,8508		
8	18,0	19,4	17,4717	21,3283		
9	21,0	21,5	18,9492	24,0508		
10	21,0	18,5	15,9492	21,0508		
11	20,0	18,3	15,7492	20,8508		
12	16,0	17,3	14,7492	19,8508		
13	23,0	20,5	17,9492	23,0508		
14	21,0	18,5	15,9492	21,0508		
15	20,0	20,7	18,1492	23,2508		
16	16,0	17,7	15,1492	20,2508		
17	20,0	19,7	17,1492	22,2508		
18	21,0	20,8	18,8717	22,7283		
19	18,0	19,9	17,3492	22,4508		
-----						
Average of 5 centerpoints = 19,2						
Average of model predictions at center = 19,6						
Optimize Response						
-----						
Goal: maximize TR_160_168						
Optimum value = 21,7						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	0,0			
UV	0,0	0,35	0,35			



Tabela D.27 – Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas a 160°C por 336 horas.

Estimated effects for AR_160_336						
average	=	227,16	+/-	28,7908		
A:AO	=	488,6	+/-	64,3781		
B:UV	=	-65,6	+/-	64,3781		
AB	=	-108,8	+/-	64,3781		
block	=	-83,52	+/-	115,163		
block	=	69,68	+/-	115,163		
block	=	20,48	+/-	115,163		
block	=	113,28	+/-	115,163		
-----						
Standard errors are based on total error with 17 d.f.						
Analysis of Variance for AR_160_336						
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value	
A:AO	1,19365E6	1	1,19365E6	57,60	0,0000	
B:UV	21516,8	1	21516,8	1,04	0,3225	
AB	59187,2	1	59187,2	2,86	0,1093	
blocks	49329,4	4	12332,3	0,60	0,6710	
Total error	352286,0	17	20722,7			
-----						
Total (corr.)	1,67597E6	24				
R-squared = 78,9802 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 75,9773 percent						
Standard Error of Est. = 143,954						
Mean absolute error = 96,336						
Durbin-Watson statistic = 2,27942 (P=0,0637)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,221904						
Regression coeffs. for AR_160_336						
AR_160_336 = -38,74 + 426,714*AO + 123,429*UV - 444,082*AO*UV						
Estimation Results for AR_160_336						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower	95,0% CL for Mean	Upper	95,0% CL for Mean
1	3,0	-98,7		-278,381		80,9813
2	579,0	498,7		319,019		678,381
3	16,0	167,2		31,3737		303,026
4	45,0	-55,5		-235,181		124,181
5	193,0	324,3		144,619		503,981
6	2,0	-80,5		-260,181		99,1813
7	622,0	516,9		337,219		696,581
8	55,0	185,4		49,5737		321,226
9	41,0	-37,3		-216,981		142,381
10	207,0	342,5		162,819		522,181
11	6,0	-3,9		-183,581		175,781
12	624,0	593,5		413,819		773,181
13	16,0	262,0		126,174		397,826
14	5,0	-28,5		-208,181		151,181
15	55,0	237,4		101,574		373,226
16	580,0	615,3		435,619		794,981
17	659,0	440,9		261,219		620,581
-----						
Average of 5 centerpoints = 52,2						
Average of model predictions at center = 227,16						
Optimize Response						
-----						
Goal: maximize AR_160_336						
Optimum value = 558,66						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	1,4			
UV	0,0	0,35	0,0			

Tabela D.28 – Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas em WOM por 1000 horas.

Estimated effects for TR_WOM_1000						
average	=	23,224	+/-	0,199473		
A:AO	=	0,31	+/-	0,446035		
B:UV	=	0,77	+/-	0,446035		
AB	=	-0,37	+/-	0,446035		
block	=	0,272	+/-	0,797891		
block	=	-0,448	+/-	0,797891		
block	=	-0,208	+/-	0,797891		
block	=	0,712	+/-	0,797891		
-----						
Standard errors are based on total error with 17 d.f.						
Analysis of Variance for TR_WOM_1000						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO		0,4805	1	0,4805	0,48	0,4964
B:UV		2,9645	1	2,9645	2,98	0,1024
AB		0,6845	1	0,6845	0,69	0,4183
blocks		1,1656	4	0,2914	0,29	0,8785
Total error		16,9105	17	0,994735		
-----						
Total (corr.)		22,2056	24			
R-squared = 23,8458 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 12,9666 percent						
Standard Error of Est. = 0,997364						
Mean absolute error = 0,6336						
Durbin-Watson statistic = 2,05743 (P=0,1690)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,120863						
Regression coeffs. for TR_WOM_1000						
TR_WOM_1000 = 22,499 + 0,485714*AO + 3,25714*UV - 1,5102*AO*UV						
Estimation Results for TR_WOM_1000						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean		
1	22,3	22,335	21,0901	23,5799		
2	23,6	23,015	21,7701	24,2599		
3	21,7	23,06	22,1189	24,0011		
4	23,6	23,475	22,2301	24,7199		
5	24,1	23,415	22,1701	24,6599		
6	22,5	22,635	21,3901	23,8799		
7	23,7	23,315	22,0701	24,5599		
8	23,5	23,775	22,5301	25,0199		
9	22,2	22,275	21,0301	23,5199		
10	22,0	23,0	22,0589	23,9411		
11	24,6	23,415	22,1701	24,6599		
12	23,6	22,395	21,1501	23,6399		
13	23,2	23,075	21,8301	24,3199		
14	23,1	23,535	22,2901	24,7799		
15	23,5	23,475	22,2301	24,7199		
16	23,1	23,535	22,2901	24,7799		
17	21,8	23,58	22,6389	24,5211		
18	25,7	23,935	22,6901	25,1799		
-----						
Average of 5 centerpoints = 22,42						
Average of model predictions at center = 23,224						
Optimize Response						
-----						
Goal: maximize TR_WOM_1000						
Optimum value = 23,639						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	0,0			
UV	0,0	0,35	0,35			

Tabela D.29 – Análise fatorial dos valores obtidos de tensão na ruptura para as amostras envelhecidas em WOM por 3000 horas.

Estimated effects for TR_WOM_3000						
average	=	25,888	+/-	0,140038		
A:AO	=	1,37	+/-	0,313134		
B:UV	=	1,79	+/-	0,313134		
AB	=	-0,87	+/-	0,313134		
block	=	0,664	+/-	0,560151		
block	=	-1,016	+/-	0,560151		
block	=	0,464	+/-	0,560151		
block	=	0,104	+/-	0,560151		
-----						
Standard errors are based on total error with 17 d.f.						
Analysis of Variance for TR_WOM_3000						
Source		Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:AO		9,3845	1	9,3845	19,14	0,0004
B:UV		16,0205	1	16,0205	32,68	0,0000
AB		3,7845	1	3,7845	7,72	0,0129
blocks		2,1824	4	0,5456	1,11	0,3828
Total error		8,3345	17	0,490265		
-----						
Total (corr.)		39,7064	24			
R-squared = 79,0097 percent						
R-squared (adjusted for d.f.) = 76,0111 percent						
Standard Error of Est. = 0,700189						
Mean absolute error = 0,42						
Durbin-Watson statistic = 2,56868 (P=0,0111)						
Lag 1 residual autocorrelation = -0,288746						
Regression coeffs. for TR_WOM_3000						
-----						
TR_WOM_3000 = 23,873 + 1,6*AO + 7,6*UV - 3,55102*AO*UV						
Estimation Results for TR_WOM_3000						
Row	Observed Value	Fitted Value	Lower 95,0% CL for Mean	Upper 95,0% CL for Mean		
1	23,6	23,765	22,891	24,639		
2	25,8	26,005	25,131	26,879		
3	26,2	25,78	25,1193	26,4407		
4	26,6	26,425	25,551	27,299		
5	26,7	26,925	26,051	27,799		
6	24,7	24,205	23,331	25,079		
7	25,7	26,445	25,571	27,319		
8	26,6	26,22	25,5593	26,8807		
9	27,0	26,865	25,991	27,739		
10	27,1	27,365	26,491	28,239		
11	23,1	23,365	22,491	24,239		
12	25,8	25,38	24,7193	26,0407		
13	26,2	26,025	25,151	26,899		
14	23,2	24,105	23,231	24,979		
15	27,1	27,265	26,391	28,139		
16	27,3	27,085	26,211	27,959		
-----						
Average of 5 centerpoints = 26,66						
Average of model predictions at center = 25,888						
Optimize Response						
-----						
Goal: maximize TR WOM_3000						
Optimum value = 27,033						
Factor	Low	High	Optimum			
AO	0,0	1,4	1,4			
UV	0,0	0,35	0,35			



## APÊNDICE E

Tabela E.1 – Regressão Polinomial do alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 140°C do composto A.

Dependent variable: <u>A_AR_140</u>					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	93,3096	5,79637	16,0979	0,0000	
T_A_140	0,0584578	0,0116648	5,01146	0,0000	
T_A_140^2	-0,0000378964	0,00000466834	-8,11775	0,0000	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	77340,0	2	38670,0	111,88	0,0000
Residual	25231,7	73	345,64		
Total (Corr.)					
	102572,0	75			
R-squared = 75,4009 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 74,7269 percent					
Standard Error of Est. = 18,5914					
Mean absolute error = 12,9758					
Durbin-Watson statistic = 1,59394 (P=0,0209)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,201421					
The output shows the results of fitting a second order polynomial model to describe the relationship between <u>A_AR_140</u> and <u>T_A_140</u> . The equation of the fitted model is					
$A\_AR\_140 = 93,3096 + 0,0584578 * T\_A\_140 - 0,0000378964 * T\_A\_140^2$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between <u>A_AR_140</u> and <u>T_A_140</u> at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_A_140	54563,0	1	54563,0	157,86	0,0000
T_A_140^2	22777,0	1	22777,0	65,90	0,0000
Model					
	77340,0	2			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	77340,0	2	38670,0	111,88	0,0000
Residual	25231,7	73	345,64		
Lack-of-Fit					
	10492,8	12	874,402	3,62	0,0004
Pure Error					
	14738,9	61	241,622		
Total (Corr.)					
	102572,0	75			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	93,3096	5,79637	81,7574	104,862	
T_A_140	0,0584578	0,0116648	0,0352098	0,0817058	
T_A_140^2	-0,0000378964	0,00000466834	-0,0000472004	-0,0000285924	

Tabela E.2 – Regressão Polinomial do alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 150°C do composto A.

Dependent variable: A_AR_150					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	98,6713	6,25453	15,776	0,0000	
T_A_150	0,0301077	0,0223935	1,34448	0,1870	
T_A_150^2	-0,00007544	0,0000150575	-5,01012	0,0000	

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	70165,6	2	35082,8	119,08	0,0000
Residual	10900,5	37	294,608		
Total (Corr.)	81066,2	39			

R-squared = 86,5536 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 85,8267 percent  
Standard Error of Est. = 17,1642  
Mean absolute error = 11,3713  
Durbin-Watson statistic = 1,52339 (P=0,0294)  
Lag 1 residual autocorrelation = 0,227347

The output shows the results of fitting a second order polynomial model to describe the relationship between A\_AR\_150 and T\_A\_150. The equation of the fitted model is

$$A\_AR\_150 = 98,6713 + 0,0301077 * T\_A\_150 - 0,00007544 * T\_A\_150^2$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between A\_AR\_150 and T\_A\_150 at the 99% confidence level.

**Further ANOVA for Variables in the Order Fitted**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_A_150	62770,6	1	62770,6	213,06	0,0000
T_A_150^2	7395,04	1	7395,04	25,10	0,0000
Model	70165,6	2			

**Analysis of Variance with Lack-of-Fit**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	70165,6	2	35082,8	119,08	0,0000
Residual	10900,5	37	294,608		
Lack-of-Fit	6183,86	5	1236,77	8,39	0,0000
Pure Error	4716,65	32	147,395		
Total (Corr.)	81066,2	39			

**95,0% confidence intervals for coefficient estimates**

Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit
CONSTANT	98,6713	6,25453	85,9984	111,344
T_A_150	0,0301077	0,0223935	-0,015266	0,0754814
T_A_150^2	-0,00007544	0,0000150575	-0,000105949	-0,0000449305

Tabela E.3 – Regressão Polinomial do alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 160°C do composto A.

Dependent variable: A_AR_160					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	99,5513	9,65847	10,3072	0,0000	
T_A_160	0,308361	0,164751	1,87168	0,0707	
T_A_160^2	-0,00202318	0,000680023	-2,97516	0,0056	
T_A_160^3	0,00000207778	7,2857E-7	2,85186	0,0077	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	47231,7	3	15743,9	33,41	0,0000
Residual	14608,3	31	471,234		
Total (Corr.)	61840,0	34			
R-squared = 76,3773 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 74,0912 percent					
Standard Error of Est. = 21,7079					
Mean absolute error = 13,8761					
Durbin-Watson statistic = 2,03397 (P=0,2649)					
Lag 1 residual autocorrelation = -0,0176702					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between A_AR_160 and T_A_160. The equation of the fitted model is					
$A\_AR\_160 = 99,5513 + 0,308361 * T\_A\_160 - 0,00202318 * T\_A\_160^2 + 0,00000207778 * T\_A\_160^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between A_AR_160 and T_A_160 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_A_160	42884,9	1	42884,9	91,01	0,0000
T_A_160^2	514,241	1	514,241	1,09	0,3043
T_A_160^3	3832,61	1	3832,61	8,13	0,0077
Model	47231,7	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	47231,7	3	15743,9	33,41	0,0000
Residual	14608,3	31	471,234		
Lack-of-Fit	2819,05	3	939,684	2,23	0,1065
Pure Error	11789,2	28	421,043		
Total (Corr.)	61840,0	34			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	99,5513	9,65847	79,8527	119,25	
T_A_160	0,308361	0,164751	-0,0276518	0,644374	
T_A_160^2	-0,00202318	0,000680023	-0,0034101	-0,000636262	
T_A_160^3	0,00000207778	7,2857E-7	5,91851E-7	0,00000356371	

Tabela E.4 – Regressão Polinomial do alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 140°C do composto B.

Dependent variable: B_AR_140					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	104,81	5,57636	18,7954	0,0000	
T_B_140	-0,0876979	0,0233074	-3,76267	0,0003	
T_B_140^2	0,00011812	0,0000209579	5,63608	0,0000	
T_B_140^3	-3,87634E-8	5,15197E-9	-7,52399	0,0000	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	72290,4	3	24096,8	104,52	0,0000
Residual	20979,9	91	230,549		
Total (Corr.)	93270,3	94			
R-squared = 77,5063 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 76,7648 percent					
Standard Error of Est. = 15,1838					
Mean absolute error = 10,1381					
Durbin-Watson statistic = 1,64868 (P=0,0202)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,174035					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between B_AR_140 and T_B_140. The equation of the fitted model is					
$B\_AR\_140 = 104,81 - 0,0876979 * T\_B\_140 + 0,00011812 * T\_B\_140^2 - 3,87634E-8 * T\_B\_140^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between B_AR_140 and T_B_140 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_B_140	29851,2	1	29851,2	129,48	0,0000
T_B_140^2	29387,7	1	29387,7	127,47	0,0000
T_B_140^3	13051,5	1	13051,5	56,61	0,0000
Model	72290,4	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	72290,4	3	24096,8	104,52	0,0000
Residual	20979,9	91	230,549		
Lack-of-Fit	6826,26	15	455,084	2,44	0,0058
Pure Error	14153,7	76	186,233		
Total (Corr.)	93270,3	94			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	104,81	5,57636	93,7328	115,886	
T_B_140	-0,0876979	0,0233074	-0,133995	-0,0414006	
T_B_140^2	0,00011812	0,0000209579	0,0000764899	0,000159751	
T_B_140^3	-3,87634E-8	5,15197E-9	-4,89971E-8	-2,85296E-8	



Tabela E.5 – Regressão Polinomial do alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 150°C do composto B.

---



---

**Dependent variable: B\_AR\_150**

---

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
CONSTANT	105,985	9,08958	11,6601	0,0000
T_B_150	-0,104419	0,0146839	-7,11113	0,0000

---

**Analysis of Variance**

---

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	45838,9	1	45838,9	50,57	0,0000
Residual	35352,6	39	906,478		
Total (Corr.)	81191,5	40			

R-squared = 56,4577 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 55,3413 percent  
Standard Error of Est. = 30,1078  
Mean absolute error = 22,1787  
Durbin-Watson statistic = 1,31061 (P=0,0068)  
Lag 1 residual autocorrelation = 0,34448

The output shows the results of fitting a first order polynomial model to describe the relationship between B\_AR\_150 and T\_B\_150. The equation of the fitted model is

$$B\_AR\_150 = 105,985 - 0,104419 * T\_B\_150$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between B\_AR\_150 and T\_B\_150 at the 99% confidence level.

**Further ANOVA for Variables in the Order Fitted**

---

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_B_150	45838,9	1	45838,9	50,57	0,0000
Model	45838,9	1			

**Analysis of Variance with Lack-of-Fit**

---

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	45838,9	1	45838,9	50,57	0,0000
Residual	35352,6	39	906,478		
Lack-of-Fit	16029,7	6	2671,62	4,56	0,0018
Pure Error	19322,9	33	585,543		
Total (Corr.)	81191,5	40			

**95,0% confidence intervals for coefficient estimates**

---

Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit
CONSTANT	105,985	9,08958	87,5996	124,371
T_B_150	-0,104419	0,0146839	-0,13412	-0,0747182

---



---

Tabela E.6 – Regressão Polinomial do alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 160°C do composto B.

Dependent variable: B_AR_160					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	120,396	8,58607	14,0222	0,0000	
T_B_160	-0,369452	0,0399919	-9,23818	0,0000	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	62820,2	1	62820,2	85,34	0,0000
Residual	28707,2	39	736,083		
Total (Corr.)	91527,4	40			
R-squared = 68,6354 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 67,8312 percent					
Standard Error of Est. = 27,1308					
Mean absolute error = 22,5857					
Durbin-Watson statistic = 0,290241 (P=0,0000)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,846793					
The output shows the results of fitting a first order polynomial model to describe the relationship between B_AR_160 and T_B_160. The equation of the fitted model is					
$B\_AR\_160 = 120,396 - 0,369452 * T\_B\_160$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between B_AR_160 and T_B_160 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_B_160	62820,2	1	62820,2	85,34	0,0000
Model	62820,2	1			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	62820,2	1	62820,2	85,34	0,0000
Residual	28707,2	39	736,083		
Lack-of-Fit	28275,4	6	4712,57	360,14	0,0000
Pure Error	431,821	33	13,0855		
Total (Corr.)	91527,4	40			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	120,396	8,58607	103,029	137,763	
T_B_160	-0,369452	0,0399919	-0,450344	-0,288561	

Tabela E.7 – Regressão Polinomial do alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 140°C do composto C.

Dependent variable: C_AR_140					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	109,239	5,22468	20,9083	0,0000	
T_C_140	-0,0483684	0,0169576	-2,85232	0,0058	
T_C_140^2	0,0000474345	0,0000125273	3,78648	0,0003	
T_C_140^3	-1,16849E-8	2,40372E-9	-4,86118	0,0000	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	47650,6	3	15883,5	70,89	0,0000
Residual	15011,6	67	224,054		
Total (Corr.)	62662,2	70			
R-squared = 76,0436 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 74,9709 percent					
Standard Error of Est. = 14,9684					
Mean absolute error = 10,5187					
Durbin-Watson statistic = 0,854027 (P=0,0000)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,526721					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between C_AR_140 and T_C_140. The equation of the fitted model is					
$C\_AR\_140 = 109,239 - 0,0483684 * T\_C\_140 + 0,0000474345 * T\_C\_140^2 - 1,16849E-8 * T\_C\_140^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between C_AR_140 and T_C_140 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_C_140	27618,4	1	27618,4	123,27	0,0000
T_C_140^2	14737,6	1	14737,6	65,78	0,0000
T_C_140^3	5294,63	1	5294,63	23,63	0,0000
Model	47650,6	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	47650,6	3	15883,5	70,89	0,0000
Residual	15011,6	67	224,054		
Lack-of-Fit	10274,9	10	1027,49	12,36	0,0000
Pure Error	4736,72	57	83,1003		
Total (Corr.)	62662,2	70			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	109,239	5,22468	98,8107	119,668	
T_C_140	-0,0483684	0,0169576	-0,0822159	-0,0145209	
T_C_140^2	0,0000474345	0,0000125273	0,0000224298	0,0000724393	
T_C_140^3	-1,16849E-8	2,40372E-9	-1,64828E-8	-6,88706E-9	

Tabela E.8 – Regressão Polinomial do alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 150°C do composto C.

Dependent variable: C_AR_150					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	112,375	7,33444	15,3215	0,0000	
T_C_150	-0,0618845	0,0210447	-2,94062	0,0049	
T_C_150^2	0,00000149805	0,0000122918	0,121874	0,9035	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	57413,5	2	28706,7	62,91	0,0000
Residual	23729,7	52	456,341		
Total (Corr.)	81143,2	54			
R-squared = 70,7557 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 69,6309 percent					
Standard Error of Est. = 21,3621					
Mean absolute error = 15,0429					
Durbin-Watson statistic = 2,04243 (P=0,3289)					
Lag 1 residual autocorrelation = -0,0346696					
The output shows the results of fitting a second order polynomial model to describe the relationship between C_AR_150 and T_C_150. The equation of the fitted model is					
$C\_AR\_150 = 112,375 - 0,0618845 * T\_C\_150 + 0,00000149805 * T\_C\_150^2$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between C_AR_150 and T_C_150 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_C_150	57406,7	1	57406,7	125,80	0,0000
T_C_150^2	6,77818	1	6,77818	0,01	0,9035
Model	57413,5	2			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	57413,5	2	28706,7	62,91	0,0000
Residual	23729,7	52	456,341		
Lack-of-Fit	4776,28	8	597,035	1,39	0,2293
Pure Error	18953,5	44	430,76		
Total (Corr.)	81143,2	54			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	112,375	7,33444	97,6573	127,093	
T_C_150	-0,0618845	0,0210447	-0,104114	-0,0196551	
T_C_150^2	0,00000149805	0,0000122918	-0,0000231673	0,0000261634	

Tabela E.9 – Regressão Polinomial do alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 160°C do composto C.

Dependent variable: C_AR_160					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	102,839	5,76771	17,8302	0,0000	
T_C_160	-0,116548	0,0549647	-2,12042	0,0390	
T_C_160 <sup>2</sup>	0,000597643	0,000131699	4,53795	0,0000	
T_C_160 <sup>3</sup>	-6,12834E-7	8,72083E-8	-7,02724	0,0000	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	74801,4	3	24933,8	140,29	0,0000
Residual	8886,45	50	177,729		
Total (Corr.)	83687,8	53			
R-squared = 89,3814 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 88,7443 percent					
Standard Error of Est. = 13,3315					
Mean absolute error = 9,4701					
Durbin-Watson statistic = 1,36063 (P=0,0021)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,306475					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between C_AR_160 and T_C_160. The equation of the fitted model is					
$C\_AR\_160 = 102,839 - 0,116548 * T\_C\_160 + 0,000597643 * T\_C\_160^2 - 6,12834E-7 * T\_C\_160^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between C_AR_160 and T_C_160 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_C_160	37022,1	1	37022,1	208,31	0,0000
T_C_160 <sup>2</sup>	29002,6	1	29002,6	163,18	0,0000
T_C_160 <sup>3</sup>	8776,63	1	8776,63	49,38	0,0000
Model	74801,4	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	74801,4	3	24933,8	140,29	0,0000
Residual	8886,45	50	177,729		
Lack-of-Fit	4554,12	6	759,02	7,71	0,0000
Pure Error	4332,33	44	98,4621		
Total (Corr.)	83687,8	53			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	102,839	5,76771	91,2545	114,424	
T_C_160	-0,116548	0,0549647	-0,226948	-0,00614793	
T_C_160 <sup>2</sup>	0,000597643	0,000131699	0,000333117	0,000862169	
T_C_160 <sup>3</sup>	-6,12834E-7	8,72083E-8	-7,87997E-7	-4,3767E-7	

Tabela E.10 – Regressão Polinomial do alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 140°C do composto D.

Dependent variable: D_AR_140					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	104,656	7,07277	14,797	0,0000	
T_D_140	0,0356502	0,0584997	0,609408	0,5467	
T_D_140^2	-0,00043909	0,000121947	-3,60067	0,0011	
T_D_140^3	2,92572E-7	6,91836E-8	4,22892	0,0002	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	69128,4	3	23042,8	83,45	0,0000
Residual	8559,96	31	276,128		
Total (Corr.)	77688,4	34			
R-squared = 88,9817 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 87,9154 percent					
Standard Error of Est. = 16,6171					
Mean absolute error = 12,2256					
Durbin-Watson statistic = 0,699596 (P=0,0000)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,647525					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between D_AR_140 and T_D_140. The equation of the fitted model is					
$D\_AR\_140 = 104,656 + 0,0356502 * T\_D\_140 - 0,00043909 * T\_D\_140^2 + 2,92572E-7 * T\_D\_140^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between D_AR_140 and T_D_140 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_D_140	61851,4	1	61851,4	224,00	0,0000
T_D_140^2	2338,8	1	2338,8	8,47	0,0066
T_D_140^3	4938,21	1	4938,21	17,88	0,0002
Model	69128,4	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	69128,4	3	23042,8	83,45	0,0000
Residual	8559,96	31	276,128		
Lack-of-Fit	7888,38	3	2629,46	109,63	0,0000
Pure Error	671,58	28	23,985		
Total (Corr.)	77688,4	34			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	104,656	7,07277	90,2305	119,081	
T_D_140	0,0356502	0,0584997	-0,083661	0,154961	
T_D_140^2	-0,00043909	0,000121947	-0,000687802	-0,000190378	
T_D_140^3	2,92572E-7	6,91836E-8	1,51471E-7	4,33674E-7	

Tabela E.11 – Regressão Polinomial do alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 150°C do composto D.

Dependent variable: D_AR_150					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	100,696	7,64403	13,1732	0,0000	
T_D_150	1,62311	0,327018	4,96335	0,0000	
T_D_150^2	-0,0149199	0,00246308	-6,0574	0,0000	
T_D_150^3	0,0000276765	0,00000462908	5,97883	0,0000	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	51996,7	3	17332,2	59,31	0,0000
Residual	7598,63	26	292,255		
Total (Corr.)	59595,3	29			
R-squared = 87,2496 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 85,7784 percent					
Standard Error of Est. = 17,0955					
Mean absolute error = 13,0586					
Durbin-Watson statistic = 0,54912 (P=0,0000)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,719152					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between D_AR_150 and T_D_150. The equation of the fitted model is					
$D\_AR\_150 = 100,696 + 1,62311 * T\_D\_150 - 0,0149199 * T\_D\_150^2 + 0,0000276765 * T\_D\_150^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between D_AR_150 and T_D_150 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_D_150	41237,9	1	41237,9	141,10	0,0000
T_D_150^2	311,713	1	311,713	1,07	0,3112
T_D_150^3	10447,1	1	10447,1	35,75	0,0000
Model	51996,7	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	51996,7	3	17332,2	59,31	0,0000
Residual	7598,63	26	292,255		
Lack-of-Fit	7387,9	2	3693,95	420,72	0,0000
Pure Error	210,724	24	8,78017		
Total (Corr.)	59595,3	29			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	100,696	7,64403	84,9836	116,409	
T_D_150	1,62311	0,327018	0,950909	2,2953	
T_D_150^2	-0,0149199	0,00246308	-0,0199828	-0,00985692	
T_D_150^3	0,0000276765	0,00000462908	0,0000181613	0,0000371917	

Tabela E.12 – Regressão Polinomial do alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 160°C do composto D.

Dependent variable: D_AR_160					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	96,5639	9,34488	10,3333	0,0000	
T_D_160	0,867168	0,241732	3,58732	0,0008	
T_D_160^2	-0,00962329	0,00167326	-5,75124	0,0000	
T_D_160^3	0,0000182965	0,00000304837	6,00207	0,0000	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	89861,9	3	29954,0	65,07	0,0000
Residual	22095,2	48	460,316		
Total (Corr.)	111957,0	51			
R-squared = 80,2646 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 79,0311 percent					
Standard Error of Est. = 21,455					
Mean absolute error = 16,6969					
Durbin-Watson statistic = 0,445248 (P=0,0000)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,773616					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between D_AR_160 and T_D_160. The equation of the fitted model is					
$D\_AR\_160 = 96,5639 + 0,867168 * T\_D\_160 - 0,00962329 * T\_D\_160^2 + 0,0000182965 * T\_D\_160^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between D_AR_160 and T_D_160 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_D_160	72471,9	1	72471,9	157,44	0,0000
T_D_160^2	807,137	1	807,137	1,75	0,1917
T_D_160^3	16582,8	1	16582,8	36,02	0,0000
Model	89861,9	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	89861,9	3	29954,0	65,07	0,0000
Residual	22095,2	48	460,316		
Lack-of-Fit	21388,2	6	3564,7	211,76	0,0000
Pure Error	707,004	42	16,8334		
Total (Corr.)	111957,0	51			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	96,5639	9,34488	77,7747	115,353	
T_D_160	0,867168	0,241732	0,381133	1,3532	
T_D_160^2	-0,00962329	0,00167326	-0,0129876	-0,00625897	
T_D_160^3	0,0000182965	0,00000304837	0,0000121674	0,0000244257	



Tabela E.13 – Regressão Polinomial do alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 140°C do composto E.

Dependent variable: E_AR_140					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	99,7886	5,72368	17,4343	0,0000	
T_E_140	0,0339631	0,0158082	2,14844	0,0357	
T_E_140^2	-0,0000487378	0,00000802677	-6,07191	0,0000	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	105190,0	2	52594,8	181,81	0,0000
Residual	17356,8	60	289,279		
Total (Corr.)	122546,0	62			
R-squared = 85,8366 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 85,3645 percent					
Standard Error of Est. = 17,0082					
Mean absolute error = 11,812					
Durbin-Watson statistic = 1,15968 (P=0,0001)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,418735					
The output shows the results of fitting a second order polynomial model to describe the relationship between E_AR_140 and T_E_140. The equation of the fitted model is					
$E_{AR\_140} = 99,7886 + 0,0339631 * T_{E\_140} - 0,0000487378 * T_{E\_140}^2$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between E_AR_140 and T_E_140 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_E_140	94524,5	1	94524,5	326,76	0,0000
T_E_140^2	10665,2	1	10665,2	36,87	0,0000
Model	105190,0	2			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	105190,0	2	52594,8	181,81	0,0000
Residual	17356,8	60	289,279		
Lack-of-Fit	5814,76	9	646,084	2,85	0,0084
Pure Error	11542,0	51	226,314		
Total (Corr.)	122546,0	62			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	99,7886	5,72368	88,3395	111,238	
T_E_140	0,0339631	0,0158082	0,00234184	0,0655844	
T_E_140^2	-0,0000487378	0,00000802677	-0,0000647938	-0,0000326819	

Tabela E.14 – Regressão Polinomial do alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 150°C do composto E.

Dependent variable: E_AR_150					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	105,281	8,03435	13,1038	0,0000	
T_E_150	-0,0176547	0,0309128	-0,571113	0,5711	
T_E_150^2	-0,0000609823	0,0000243155	-2,50796	0,0163	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	60162,8	2	30081,4	65,79	0,0000
Residual	18289,2	40	457,229		
Total (Corr.)	78451,9	42			
R-squared = 76,6874 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 75,5218 percent					
Standard Error of Est. = 21,3829					
Mean absolute error = 15,1908					
Durbin-Watson statistic = 1,88489 (P=0,2402)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,0513482					
The output shows the results of fitting a second order polynomial model to describe the relationship between E_AR_150 and T_E_150. The equation of the fitted model is					
$E\_AR\_150 = 105,281 - 0,0176547 * T\_E\_150 - 0,0000609823 * T\_E\_150^2$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between E_AR_150 and T_E_150 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_E_150	57286,8	1	57286,8	125,29	0,0000
T_E_150^2	2875,91	1	2875,91	6,29	0,0163
Model	60162,8	2			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	60162,8	2	30081,4	65,79	0,0000
Residual	18289,2	40	457,229		
Lack-of-Fit	8132,92	5	1626,58	5,61	0,0007
Pure Error	10156,2	35	290,178		
Total (Corr.)	78451,9	42			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	105,281	8,03435	89,0425	121,519	
T_E_150	-0,0176547	0,0309128	-0,0801319	0,0448225	
T_E_150^2	-0,0000609823	0,0000243155	-0,000110126	-0,0000118387	

Tabela E.15 – Regressão Polinomial do alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 160°C do composto E.

Dependent variable: E_AR_160					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	100,67	7,65191	13,1562	0,0000	
T_E_160	-0,707466	0,22359	-3,16412	0,0029	
T_E_160^2	0,00710855	0,00164282	4,32704	0,0001	
T_E_160^3	-0,0000164997	0,00000302089	-5,46185	0,0000	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	64059,4	3	21353,1	72,75	0,0000
Residual	12033,9	41	293,51		
Total (Corr.)	76093,3	44			
R-squared = 84,1853 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 83,0282 percent					
Standard Error of Est. = 17,1321					
Mean absolute error = 11,2024					
Durbin-Watson statistic = 0,690266 (P=0,0000)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,652642					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between E_AR_160 and T_E_160. The equation of the fitted model is					
$E\_AR\_160 = 100,67 - 0,707466 * T\_E\_160 + 0,00710855 * T\_E\_160^2 - 0,0000164997 * T\_E\_160^3$					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_E_160	30091,6	1	30091,6	102,52	0,0000
T_E_160^2	25211,9	1	25211,9	85,90	0,0000
T_E_160^3	8755,93	1	8755,93	29,83	0,0000
Model	64059,4	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	64059,4	3	21353,1	72,75	0,0000
Residual	12033,9	41	293,51		
Lack-of-Fit	10599,3	5	2119,85	53,19	0,0000
Pure Error	1434,65	36	39,8514		
Total (Corr.)	76093,3	44			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	100,67	7,65191	85,2168	116,124	
T_E_160	-0,707466	0,22359	-1,15902	-0,255915	
T_E_160^2	0,00710855	0,00164282	0,0037908	0,0104263	
T_E_160^3	-0,0000164997	0,00000302089	-0,0000226005	-0,0000103988	

Tabela E.16– Regressão Polinomial da tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 140°C do composto A.

<b>Dependent variable: A_TR_140</b>					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	97,1955	6,19768	15,6826	0,0000	
T_A_140	0,078542	0,0124725	6,29723	0,0000	
T_A_140^2	-0,0000444311	0,00000499155	-8,90126	0,0000	
<b>Analysis of Variance</b>					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	73137,8	2	36568,9	92,54	0,0000
Residual	28846,6	73	395,158		
Total (Corr.)	101984,0	75			
R-squared = 71,7147 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 70,9398 percent					
Standard Error of Est. = 19,8786					
Mean absolute error = 15,0758					
Durbin-Watson statistic = 1,42681 (P=0,0025)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,265211					
The output shows the results of fitting a second order polynomial model to describe the relationship between A_TR_140 and T_A_140. The equation of the fitted model is					
$A\_TR\_140 = 97,1955 + 0,078542 * T\_A\_140 - 0,0000444311 * T\_A\_140^2$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between A_TR_140 and T_A_140 at the 99% confidence level.					
<b>Further ANOVA for Variables in the Order Fitted</b>					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_A_140	41828,4	1	41828,4	105,85	0,0000
T_A_140^2	31309,3	1	31309,3	79,23	0,0000
Model	73137,8	2			
<b>Analysis of Variance with Lack-of-Fit</b>					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	73137,8	2	36568,9	92,54	0,0000
Residual	28846,6	73	395,158		
Lack-of-Fit	12995,8	12	1082,99	4,17	0,0001
Pure Error	15850,7	61	259,848		
Total (Corr.)	101984,0	75			
<b>95,0% confidence intervals for coefficient estimates</b>					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	97,1955	6,19768	84,8435	109,548	
T_A_140	0,078542	0,0124725	0,0536843	0,1034	
T_A_140^2	-0,0000444311	0,00000499155	-0,0000543793	-0,0000344829	

Tabela E.17– Regressão Polinomial da tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 150°C do composto A.

---



---

**Dependent variable: A\_TR\_150**

---

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
CONSTANT	103,817	9,73711	10,662	0,0000
T_A_150	0,0159238	0,0348624	0,45676	0,6505
T_A_150^2	-0,0000491877	0,0000234417	-2,0983	0,0428

---

**Analysis of Variance**

---

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	33819,1	2	16909,6	23,68	0,0000
Residual	26419,0	37	714,028		
Total (Corr.)	60238,1	39			

---

R-squared = 56,1423 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 53,7717 percent  
Standard Error of Est. = 26,7213  
Mean absolute error = 19,4881  
Durbin-Watson statistic = 2,17721 (P=0,1822)  
Lag 1 residual autocorrelation = -0,112919

The output shows the results of fitting a second order polynomial model to describe the relationship between A\_TR\_150 and T\_A\_150. The equation of the fitted model is

$$A\_TR\_150 = 103,817 + 0,0159238 * T\_A\_150 - 0,0000491877 * T\_A\_150^2$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between A\_TR\_150 and T\_A\_150 at the 99% confidence level.

**Further ANOVA for Variables in the Order Fitted**

---

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_A_150	30675,3	1	30675,3	42,96	0,0000
T_A_150^2	3143,77	1	3143,77	4,40	0,0428
Model	33819,1	2			

---

**Analysis of Variance with Lack-of-Fit**

---

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	33819,1	2	16909,6	23,68	0,0000
Residual	26419,0	37	714,028		
Lack-of-Fit	8210,58	5	1642,12	2,89	0,0292
Pure Error	18208,5	32	569,014		
Total (Corr.)	60238,1	39			

---

**95,0% confidence intervals for coefficient estimates**

---

Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit
CONSTANT	103,817	9,73711	84,0875	123,546
T_A_150	0,0159238	0,0348624	-0,0547144	0,0865619
T_A_150^2	-0,0000491877	0,0000234417	-0,0000966851	-0,00000169022

---



---

Tabela E.18 – Regressão Polinomial da tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 160°C do composto A.

Dependent variable: A_TR_160					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	100,522	9,73236	10,3286	0,0000	
T_A_160	0,291244	0,166012	1,75436	0,0893	
T_A_160^2	-0,00177559	0,000685226	-2,59125	0,0145	
T_A_160^3	0,00000182496	7,34144E-7	2,48583	0,0185	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	28472,7	3	9490,9	19,84	0,0000
Residual	14832,7	31	478,473		
Total (Corr.)	43305,4	34			
R-squared = 65,7487 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 62,434 percent					
Standard Error of Est. = 21,874					
Mean absolute error = 15,489					
Durbin-Watson statistic = 1,92893 (P=0,2295)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,000390604					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between A_TR_160 and T_A_160. The equation of the fitted model is					
$A\_TR\_160 = 100,522 + 0,291244 * T\_A\_160 - 0,00177559 * T\_A\_160^2 + 0,00000182496 * T\_A\_160^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between A_TR_160 and T_A_160 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_A_160	25131,4	1	25131,4	52,52	0,0000
T_A_160^2	384,682	1	384,682	0,80	0,3768
T_A_160^3	2956,65	1	2956,65	6,18	0,0185
Model	28472,7	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	28472,7	3	9490,9	19,84	0,0000
Residual	14832,7	31	478,473		
Lack-of-Fit	1317,76	3	439,253	0,91	0,4487
Pure Error	13514,9	28	482,675		
Total (Corr.)	43305,4	34			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	100,522	9,73236	80,6728	120,371	
T_A_160	0,291244	0,166012	-0,04734	0,629827	
T_A_160^2	-0,00177559	0,000685226	-0,00317312	-0,000378059	
T_A_160^3	0,00000182496	7,34144E-7	3,27659E-7	0,00000332226	

Tabela E.19 – Regressão Polinomial da tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 140°C do composto B.

Dependent variable: B_TR_140					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	108,689	5,56793	19,5205	0,0000	
T_B_140	-0,0221616	0,0232721	-0,952282	0,3435	
T_B_140^2	0,0000574323	0,0000209262	2,74452	0,0073	
T_B_140^3	-2,37618E-8	5,14418E-9	-4,61917	0,0000	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	60754,9	3	20251,6	88,11	0,0000
Residual	20916,6	91	229,852		
Total (Corr.)	81671,4	94			
R-squared = 74,3894 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 73,5451 percent					
Standard Error of Est. = 15,1609					
Mean absolute error = 10,6724					
Durbin-Watson statistic = 1,56597 (P=0,0068)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,214137					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between B_TR_140 and T_B_140. The equation of the fitted model is					
$B\_TR\_140 = 108,689 - 0,0221616 * T\_B\_140 + 0,0000574323 * T\_B\_140^2 - 2,37618E-8 * T\_B\_140^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between B_TR_140 and T_B_140 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_B_140	25775,6	1	25775,6	112,14	0,0000
T_B_140^2	30075,0	1	30075,0	130,84	0,0000
T_B_140^3	4904,29	1	4904,29	21,34	0,0000
Model	60754,9	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	60754,9	3	20251,6	88,11	0,0000
Residual	20916,6	91	229,852		
Lack-of-Fit	4334,65	15	288,977	1,32	0,2091
Pure Error	16581,9	76	218,183		
Total (Corr.)	81671,4	94			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	108,689	5,56793	97,6285	119,749	
T_B_140	-0,0221616	0,0232721	-0,068389	0,0240657	
T_B_140^2	0,0000574323	0,0000209262	0,0000158649	0,0000989996	
T_B_140^3	-2,37618E-8	5,14418E-9	-3,39801E-8	-1,35435E-8	

Tabela E.20– Regressão Polinomial da tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 150°C do composto B.

---



---

Dependent variable: B\_TR\_150

---

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
CONSTANT	104,963	11,2643	9,31824	0,0000
T_B_150	0,0150784	0,0527289	0,285962	0,7765
T_B_150^2	-0,0000960701	0,0000514463	-1,86739	0,0696

---

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	29678,2	2	14839,1	18,10	0,0000
Residual	31149,5	38	819,724		
Total (Corr.)	60827,7	40			

R-squared = 48,7906 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 46,0954 percent  
Standard Error of Est. = 28,6308  
Mean absolute error = 21,8318  
Durbin-Watson statistic = 1,85099 (P=0,2074)  
Lag 1 residual autocorrelation = 0,0638834

The output shows the results of fitting a second order polynomial model to describe the relationship between B\_TR\_150 and T\_B\_150. The equation of the fitted model is

$$B\_TR\_150 = 104,963 + 0,0150784 * T\_B\_150 - 0,0000960701 * T\_B\_150^2$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between B\_TR\_150 and T\_B\_150 at the 99% confidence level.

**Further ANOVA for Variables in the Order Fitted**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_B_150	26819,7	1	26819,7	32,72	0,0000
T_B_150^2	2858,48	1	2858,48	3,49	0,0696
Model	29678,2	2			

Analysis of Variance with Lack-of-Fit

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	29678,2	2	14839,1	18,10	0,0000
Residual	31149,5	38	819,724		
Lack-of-Fit	6287,46	5	1257,49	1,67	0,1696
Pure Error	24862,1	33	753,396		
Total (Corr.)	60827,7	40			

**95,0% confidence intervals for coefficient estimates**

Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit
CONSTANT	104,963	11,2643	82,1599	127,767
T_B_150	0,0150784	0,0527289	-0,0916658	0,121823
T_B_150^2	-0,0000960701	0,0000514463	-0,000200218	0,00000807775

---



---



Tabela E.21– Regressão Polinomial da tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 160°C do composto B.

Dependent variable: B_TR_160					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	93,6434	7,71829	12,1327	0,0000	
T_B_160	1,04708	0,219378	4,77295	0,0000	
T_B_160^2	-0,00838154	0,00161304	-5,1961	0,0000	
T_B_160^3	0,0000144848	0,00000311914	4,64382	0,0000	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	34466,0	3	11488,7	37,19	0,0000
Residual	11428,9	37	308,89		
Total (Corr.)	45894,9	40			
R-squared = 75,0976 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 73,0785 percent					
Standard Error of Est. = 17,5753					
Mean absolute error = 13,5398					
Durbin-Watson statistic = 0,984947 (P=0,0000)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,502837					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between B_TR_160 and T_B_160. The equation of the fitted model is					
$B\_TR\_160 = 93,6434 + 1,04708 * T\_B\_160 - 0,00838154 * T\_B\_160^2 + 0,0000144848 * T\_B\_160^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between B_TR_160 and T_B_160 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_B_160	22860,0	1	22860,0	74,01	0,0000
T_B_160^2	4944,75	1	4944,75	16,01	0,0003
T_B_160^3	6661,24	1	6661,24	21,57	0,0000
Model	34466,0	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	34466,0	3	11488,7	37,19	0,0000
Residual	11428,9	37	308,89		
Lack-of-Fit	7109,33	4	1777,33	13,58	0,0000
Pure Error	4319,59	33	130,897		
Total (Corr.)	45894,9	40			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	93,6434	7,71829	78,0046	109,282	
T_B_160	1,04708	0,219378	0,602578	1,49158	
T_B_160^2	-0,00838154	0,00161304	-0,0116499	-0,0051132	
T_B_160^3	0,0000144848	0,00000311914	0,00000816475	0,0000208048	

Tabela E.22 – Regressão Polinomial da tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 140°C do composto C.

Dependent variable: C_TR_140					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	104,574	5,93179	17,6295	0,0000	
T_C_140	-0,0253138	0,0192526	-1,31483	0,1931	
T_C_140^2	0,0000348175	0,0000142228	2,44801	0,0170	
T_C_140^3	-9,40918E-9	2,72904E-9	-3,4478	0,0010	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	33844,9	3	11281,6	39,06	0,0000
Residual	19349,9	67	288,804		
Total (Corr.)	53194,7	70			
R-squared = 63,6245 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 61,9957 percent					
Standard Error of Est. = 16,9942					
Mean absolute error = 12,5314					
Durbin-Watson statistic = 1,45221 (P=0,0030)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,265704					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between C_TR_140 and T_C_140. The equation of the fitted model is					
$C\_TR\_140 = 104,574 - 0,0253138 * T\_C\_140 + 0,0000348175 * T\_C\_140^2 - 9,40918E-9 * T\_C\_140^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between C_TR_140 and T_C_140 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_C_140	13669,6	1	13669,6	47,33	0,0000
T_C_140^2	16742,2	1	16742,2	57,97	0,0000
T_C_140^3	3433,11	1	3433,11	11,89	0,0010
Model	33844,9	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	33844,9	3	11281,6	39,06	0,0000
Residual	19349,9	67	288,804		
Lack-of-Fit	7025,17	10	702,517	3,25	0,0022
Pure Error	12324,7	57	216,223		
Total (Corr.)	53194,7	70			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	104,574	5,93179	92,7343	116,414	
T_C_140	-0,0253138	0,0192526	-0,0637422	0,0131146	
T_C_140^2	0,0000348175	0,0000142228	0,00000642868	0,0000632064	
T_C_140^3	-9,40918E-9	2,72904E-9	-1,48564E-8	-3,96199E-9	

Tabela E.23 – Regressão Polinomial da tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 150°C do composto C.

Dependent variable: C_TR_150					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	105,433	8,25465	12,7726	0,0000	
T_C_150	0,0287738	0,0481359	0,597761	0,5526	
T_C_150^2	-0,000131513	0,0000690876	-1,90358	0,0626	
T_C_150^3	5,74841E-8	2,71321E-8	2,11868	0,0390	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	32064,2	3	10688,1	25,34	0,0000
Residual	21510,2	51	421,769		
Total (Corr.)	53574,4	54			
R-squared = 59,8498 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 57,488 percent					
Standard Error of Est. = 20,537					
Mean absolute error = 15,8688					
Durbin-Watson statistic = 1,65146 (P=0,0405)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,16016					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between C_TR_150 and T_C_150. The equation of the fitted model is					
$C\_TR\_150 = 105,433 + 0,0287738 * T\_C\_150 - 0,000131513 * T\_C\_150^2 + 5,74841E-8 * T\_C\_150^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between C_TR_150 and T_C_150 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_C_150	29683,5	1	29683,5	70,38	0,0000
T_C_150^2	487,453	1	487,453	1,16	0,2874
T_C_150^3	1893,24	1	1893,24	4,49	0,0390
Model	32064,2	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	32064,2	3	10688,1	25,34	0,0000
Residual	21510,2	51	421,769		
Lack-of-Fit	5563,79	7	794,826	2,19	0,0532
Pure Error	15946,4	44	362,419		
Total (Corr.)	53574,4	54			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	105,433	8,25465	88,8612	122,005	
T_C_150	0,0287738	0,0481359	-0,0678632	0,125411	
T_C_150^2	-0,000131513	0,0000690876	-0,000270213	0,00000718593	
T_C_150^3	5,74841E-8	2,71321E-8	3,01414E-9	1,11954E-7	

Tabela E.24 – Regressão Polinomial da tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 160°C do composto C.

Dependent variable: C_TR_160				
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
CONSTANT	102,708	7,13404	14,3969	0,0000
T_C_160	-0,156198	0,0679855	-2,29752	0,0258
T_C_160^2	0,000606398	0,000162898	3,72257	0,0005
T_C_160^3	-5,46074E-7	1,07867E-7	-5,06246	0,0000

Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	34353,2	3	11451,1	42,11	0,0000
Residual	13595,4	50	271,908		
Total (Corr.)	47948,6	53			

R-squared = 71,6459 percent  
R-squared (adjusted for d.f.) = 69,9446 percent  
Standard Error of Est. = 16,4896  
Mean absolute error = 12,7892  
Durbin-Watson statistic = 1,88649 (P=0,1991)  
Lag 1 residual autocorrelation = 0,0526957

The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between C\_TR\_160 and T\_C\_160. The equation of the fitted model is

$$C\_TR\_160 = 102,708 - 0,156198 * T\_C\_160 + 0,000606398 * T\_C\_160^2 - 5,46074E-7 * T\_C\_160^3$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between C\_TR\_160 and T\_C\_160 at the 99% confidence level.

**Further ANOVA for Variables in the Order Fitted**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_C_160	14972,7	1	14972,7	55,07	0,0000
T_C_160^2	12411,9	1	12411,9	45,65	0,0000
T_C_160^3	6968,6	1	6968,6	25,63	0,0000
Model	34353,2	3			

**Analysis of Variance with Lack-of-Fit**

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	34353,2	3	11451,1	42,11	0,0000
Residual	13595,4	50	271,908		
Lack-of-Fit	3136,54	6	522,757	2,20	0,0610
Pure Error	10458,9	44	237,701		
Total (Corr.)	47948,6	53			

**95,0% confidence intervals for coefficient estimates**

Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit
CONSTANT	102,708	7,13404	88,3789	117,037
T_C_160	-0,156198	0,0679855	-0,292751	-0,0196446
T_C_160^2	0,000606398	0,000162898	0,000279208	0,000933588
T_C_160^3	-5,46074E-7	1,07867E-7	-7,62732E-7	-3,29416E-7

Tabela E.25 – Regressão Polinomial da tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 140°C do composto D.

Dependent variable: D_TR_140					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	102,049	6,6496	15,3467	0,0000	
T_D_140	0,0343554	0,0549996	0,624648	0,5368	
T_D_140^2	-0,000356948	0,00011465	-3,11336	0,0040	
T_D_140^3	2,32617E-7	6,50443E-8	3,57628	0,0012	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	46108,1	3	15369,4	62,97	0,0000
Residual	7566,31	31	244,075		
Total (Corr.)	53674,4	34			
R-squared = 85,9033 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 84,5391 percent					
Standard Error of Est. = 15,6229					
Mean absolute error = 11,736					
Durbin-Watson statistic = 1,14346 (P=0,0005)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,424663					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between D_TR_140 and T_D_140. The equation of the fitted model is					
$D\_TR\_140 = 102,049 + 0,0343554 * T\_D\_140 - 0,000356948 * T\_D\_140^2 + 2,32617E-7 * T\_D\_140^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between D_TR_140 and T_D_140 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_D_140	41909,6	1	41909,6	171,71	0,0000
T_D_140^2	1076,84	1	1076,84	4,41	0,0439
T_D_140^3	3121,67	1	3121,67	12,79	0,0012
Model	46108,1	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	46108,1	3	15369,4	62,97	0,0000
Residual	7566,31	31	244,075		
Lack-of-Fit	5386,59	3	1795,53	23,06	0,0000
Pure Error	2179,72	28	77,847		
Total (Corr.)	53674,4	34			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	102,049	6,6496	88,4875	115,611	
T_D_140	0,0343554	0,0549996	-0,0778173	0,146528	
T_D_140^2	-0,000356948	0,00011465	-0,00059078	-0,000123116	
T_D_140^3	2,32617E-7	6,50443E-8	9,99579E-8	3,65276E-7	

Tabela E.26 – Regressão Polinomial da tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 150°C do composto D.

Dependent variable: D_AR_150					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	100,696	7,64403	13,1732	0,0000	
T_D_150	1,62311	0,327018	4,96335	0,0000	
T_D_150^2	-0,0149199	0,00246308	-6,0574	0,0000	
T_D_150^3	0,0000276765	0,00000462908	5,97883	0,0000	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	51996,7	3	17332,2	59,31	0,0000
Residual	7598,63	26	292,255		
Total (Corr.)	59595,3	29			
R-squared = 87,2496 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 85,7784 percent					
Standard Error of Est. = 17,0955					
Mean absolute error = 13,0586					
Durbin-Watson statistic = 0,54912 (P=0,0000)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,719152					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between D_AR_150 and T_D_150. The equation of the fitted model is					
$D\_AR\_150 = 100,696 + 1,62311 * T\_D\_150 - 0,0149199 * T\_D\_150^2 + 0,0000276765 * T\_D\_150^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between D_AR_150 and T_D_150 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_D_150	41237,9	1	41237,9	141,10	0,0000
T_D_150^2	311,713	1	311,713	1,07	0,3112
T_D_150^3	10447,1	1	10447,1	35,75	0,0000
Model	51996,7	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	51996,7	3	17332,2	59,31	0,0000
Residual	7598,63	26	292,255		
Lack-of-Fit	7387,9	2	3693,95	420,72	0,0000
Pure Error	210,724	24	8,78017		
Total (Corr.)	59595,3	29			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	100,696	7,64403	84,9836	116,409	
T_D_150	1,62311	0,327018	0,950909	2,2953	
T_D_150^2	-0,0149199	0,00246308	-0,0199828	-0,00985692	
T_D_150^3	0,0000276765	0,00000462908	0,0000181613	0,0000371917	

Tabela E.27 – Regressão Polinomial da tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 160°C do composto D.

Dependent variable: D_TR_160					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	101,742	7,25886	14,0163	0,0000	
T_D_160	0,423112	0,187771	2,25334	0,0288	
T_D_160^2	-0,00461841	0,00129974	-3,55333	0,0009	
T_D_160^3	0,00000819121	0,0000023679	3,45928	0,0011	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	37364,2	3	12454,7	44,84	0,0000
Residual	13331,7	48	277,745		
Total (Corr.)	50695,9	51			
R-squared = 73,7025 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 72,0589 percent					
Standard Error of Est. = 16,6657					
Mean absolute error = 13,907					
Durbin-Watson statistic = 0,958865 (P=0,0000)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,516035					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between D_TR_160 and T_D_160. The equation of the fitted model is					
$D\_TR\_160 = 101,742 + 0,423112 * T\_D\_160 - 0,00461841 * T\_D\_160^2 + 0,00000819121 * T\_D\_160^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between D_TR_160 and T_D_160 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_D_160	33812,2	1	33812,2	121,74	0,0000
T_D_160^2	228,281	1	228,281	0,82	0,3692
T_D_160^3	3323,66	1	3323,66	11,97	0,0011
Model	37364,2	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	37364,2	3	12454,7	44,84	0,0000
Residual	13331,7	48	277,745		
Lack-of-Fit	8694,36	6	1449,06	13,12	0,0000
Pure Error	4637,38	42	110,414		
Total (Corr.)	50695,9	51			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	101,742	7,25886	87,1472	116,337	
T_D_160	0,423112	0,187771	0,0455724	0,800651	
T_D_160^2	-0,00461841	0,00129974	-0,00723172	-0,0020051	
T_D_160^3	0,00000819121	0,0000023679	0,00000343022	0,0000129522	

Tabela E.28 – Regressão Polinomial da tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 140°C do composto E.

Dependent variable: E_TR_140					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	94,0972	5,79288	16,2436	0,0000	
T_E_140	0,0432634	0,0272178	1,58952	0,1173	
T_E_140^2	-0,000108765	0,0000341917	-3,18102	0,0023	
T_E_140^3	3,80019E-8	1,21436E-8	3,12938	0,0027	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	40079,3	3	13359,8	60,37	0,0000
Residual	13057,2	59	221,308		
Total (Corr.)	53136,5	62			
R-squared = 75,4271 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 74,1776 percent					
Standard Error of Est. = 14,8764					
Mean absolute error = 11,5436					
Durbin-Watson statistic = 1,50094 (P=0,0076)					
Lag 1 residual autocorrelation = 0,226655					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between E_TR_140 and T_E_140. The equation of the fitted model is					
$E\_TR\_140 = 94,0972 + 0,0432634 * T\_E\_140 - 0,000108765 * T\_E\_140^2 + 3,80019E-8 * T\_E\_140^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between E_TR_140 and T_E_140 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_E_140	37838,6	1	37838,6	170,98	0,0000
T_E_140^2	73,4858	1	73,4858	0,33	0,5666
T_E_140^3	2167,28	1	2167,28	9,79	0,0027
Model	40079,3	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	40079,3	3	13359,8	60,37	0,0000
Residual	13057,2	59	221,308		
Lack-of-Fit	5408,09	8	676,011	4,51	0,0003
Pure Error	7649,09	51	149,982		
Total (Corr.)	53136,5	62			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	94,0972	5,79288	82,5057	105,689	
T_E_140	0,0432634	0,0272178	-0,0111995	0,0977263	
T_E_140^2	-0,000108765	0,0000341917	-0,000177182	-0,000040347	
T_E_140^3	3,80019E-8	1,21436E-8	1,37026E-8	6,23012E-8	



Tabela E.29 – Regressão Polinomial da tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 150°C do composto E.

Dependent variable: E_TR_150					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	101,034	5,54655	18,2157	0,0000	
T_E_150	-0,0529328	0,00761136	-6,95444	0,0000	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	18812,6	1	18812,6	48,36	0,0000
Residual	15948,1	41	388,978		
Total (Corr.)	34760,7	42			
R-squared = 54,1204 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 53,0013 percent					
Standard Error of Est. = 19,7225					
Mean absolute error = 15,6013					
Durbin-Watson statistic = 2,18626 (P=0,2182)					
Lag 1 residual autocorrelation = -0,097684					
The output shows the results of fitting a first order polynomial model to describe the relationship between E_TR_150 and T_E_150. The equation of the fitted model is					
$E_{TR_{150}} = 101,034 - 0,0529328 * T_{E_{150}}$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between E_TR_150 and T_E_150 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_E_150	18812,6	1	18812,6	48,36	0,0000
Model	18812,6	1			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	18812,6	1	18812,6	48,36	0,0000
Residual	15948,1	41	388,978		
Lack-of-Fit	4887,02	6	814,503	2,58	0,0357
Pure Error	11061,1	35	316,03		
Total (Corr.)	34760,7	42			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	101,034	5,54655	89,8328	112,236	
T_E_150	-0,0529328	0,00761136	-0,0683043	-0,0375613	

Tabela E.30 – Regressão Polinomial da tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento térmico a 160°C do composto E.

Dependent variable: E_TR_160					
Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value	
CONSTANT	100,859	8,49884	11,8674	0,0000	
T_E_160	-0,620412	0,248338	-2,49826	0,0166	
T_E_160^2	0,00517404	0,00182465	2,83563	0,0071	
T_E_160^3	-0,0000110612	0,00000335525	-3,29668	0,0020	
Analysis of Variance					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	20997,4	3	6999,13	19,33	0,0000
Residual	14845,2	41	362,077		
Total (Corr.)	35842,6	44			
R-squared = 58,5823 percent					
R-squared (adjusted for d.f.) = 55,5517 percent					
Standard Error of Est. = 19,0283					
Mean absolute error = 13,0246					
Durbin-Watson statistic = 2,63219 (P=0,0037)					
Lag 1 residual autocorrelation = -0,316292					
The output shows the results of fitting a third order polynomial model to describe the relationship between E_TR_160 and T_E_160. The equation of the fitted model is					
$E_{TR_160} = 100,859 - 0,620412 * T_{E_160} + 0,00517404 * T_{E_160}^2 - 0,0000110612 * T_{E_160}^3$					
Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between E_TR_160 and T_E_160 at the 99% confidence level.					
Further ANOVA for Variables in the Order Fitted					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
T_E_160	12101,5	1	12101,5	33,42	0,0000
T_E_160^2	4960,77	1	4960,77	13,70	0,0006
T_E_160^3	3935,1	1	3935,1	10,87	0,0020
Model	20997,4	3			
Analysis of Variance with Lack-of-Fit					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	20997,4	3	6999,13	19,33	0,0000
Residual	14845,2	41	362,077		
Lack-of-Fit	1990,41	5	398,082	1,11	0,3699
Pure Error	12854,8	36	357,076		
Total (Corr.)	35842,6	44			
95,0% confidence intervals for coefficient estimates					
Parameter	Estimate	Standard Error	Lower Limit	Upper Limit	
CONSTANT	100,859	8,49884	83,6957	118,023	
T_E_160	-0,620412	0,248338	-1,12194	-0,118883	
T_E_160^2	0,00517404	0,00182465	0,00148908	0,008859	
T_E_160^3	-0,0000110612	0,00000335525	-0,0000178373	-0,00000428512	

## APÊNDICE F

Tabela F.1 – Curva de Vida para envelhecimento térmico conforme Arrhenius do composto A (alongamento na ruptura).

### Analysis Summary

Percentiles: Composto A  
Temperatures: Temperatura

### Fitted model

Composto A =  $2,93708E-14 \cdot \exp(1,38334/k \cdot \text{Temperatura})$   
where k = Boltzmann's constant ( $8.617E-5$  EV/degrees K)

### Regression Statistics

Number of observations = 9  
Intercept = -31,1588  
Slope = 1,38334  
R-squared = 97,762%

### Prediction

Temperature: 363,0  
Estimated percentile: 472576,0  
Lower 95,0% limit: 201552,0  
Upper 95,0% limit: 1,10804E6

### The StatAdvisor

This procedure fits an Arrhenius model of the form  $P=A \cdot \exp(\Delta/kT)$  to a set of percentiles taken at 2 or more study temperatures. The fitted model can then be used to predict the corresponding percentile at a normal temperature. In this case, the fitted model is  $\text{Composto A} = 2,93708E-14 \cdot \exp(1,38334/k \cdot \text{Temperatura})$  where k = Boltzmann's constant ( $8.617E-5$  EV/degrees K). Extrapolating this model to a temperature of 363,0 degrees predicts a percentile equal to 472576,0. The 95,0% confidence limits for this percentile extend from 201552,0 to 1,10804E6.

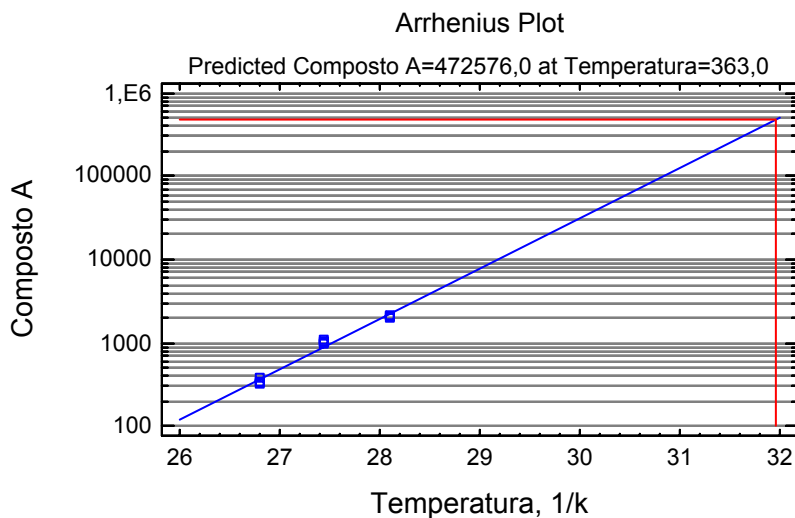


Tabela F.2 – Curva de Vida para envelhecimento térmico conforme Arrhenius do composto B (alongamento na ruptura).

---



---

**Analysis Summary**

Percentiles: Composto B  
Temperatures: Temperatura

**Fitted model**

Composto B =  $4,92E-21 \cdot \exp(1,93792/k \cdot \text{Temperatura})$   
where k = Boltzmann's constant (8.617E-5 EV/degrees K)

**Regression Statistics**

Number of observations = 9  
Intercept = -46,761  
Slope = 1,93792  
R-squared = 98,2758%

**Prediction**

Temperature: 363,0  
Estimated percentile: 3,96718E6  
Lower 95,0% limit: 1,39511E6  
Upper 95,0% limit: 1,12812E7

**The StatAdvisor**

-----  
This procedure fits an Arrhenius model of the form  $P=A \cdot \exp(\Delta/kT)$  to a set of percentiles taken at 2 or more study temperatures. The fitted model can then be used to predict the corresponding percentile at a normal temperature. In this case, the fitted model is Composto B =  $4,92E-21 \cdot \exp(1,93792/k \cdot \text{Temperatura})$  where k = Boltzmann's constant (8.617E-5 EV/degrees K). Extrapolating this model to a temperature of 363,0 degrees predicts a percentile equal to 3,96718E6. The 95,0% confidence limits for this percentile extend from 1,39511E6 to 1,12812E7.

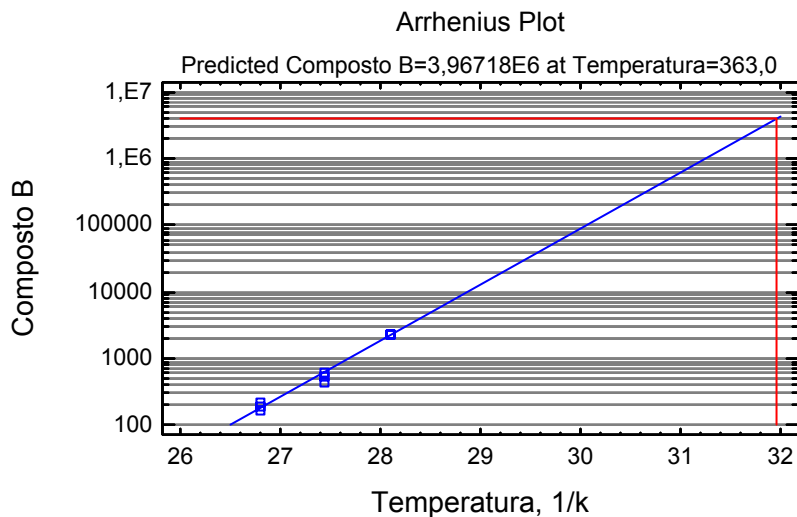


Tabela F.3 – Curva de Vida para envelhecimento térmico conforme Arrhenius do composto C (alongamento na ruptura).

---



---

**Analysis Summary**

Percentiles: Composto C  
 Temperatures: Temperatura

**Fitted model**  
 -----

Composto C =  $8,73679E-10 \cdot \exp(1,0247/k \cdot \text{Temperatura})$   
 where k = Boltzmann's constant (8.617E-5 EV/degrees K)

**Regression Statistics**  
 -----

Number of observations = 9  
 Intercept = -20,8583  
 Slope = 1,0247  
 R-squared = 84,0474%

**Prediction**  
 -----

Temperature: 363,0  
 Estimated percentile: 147427,0  
 Lower 95,0% limit: 23945,0  
 Upper 95,0% limit: 907695,0

**The StatAdvisor**  
 -----

This procedure fits an Arrhenius model of the form  $P=A \cdot \exp(\Delta/kT)$  to a set of percentiles taken at 2 or more study temperatures. The fitted model can then be used to predict the corresponding percentile at a normal temperature. In this case, the fitted model is  $\text{Composto C} = 8,73679E-10 \cdot \exp(1,0247/k \cdot \text{Temperatura})$  where k = Boltzmann's constant (8.617E-5 EV/degrees K). Extrapolating this model to a temperature of 363,0 degrees predicts a percentile equal to 147427,0. The 95,0% confidence limits for this percentile extend from 23945,0 to 907695,0.

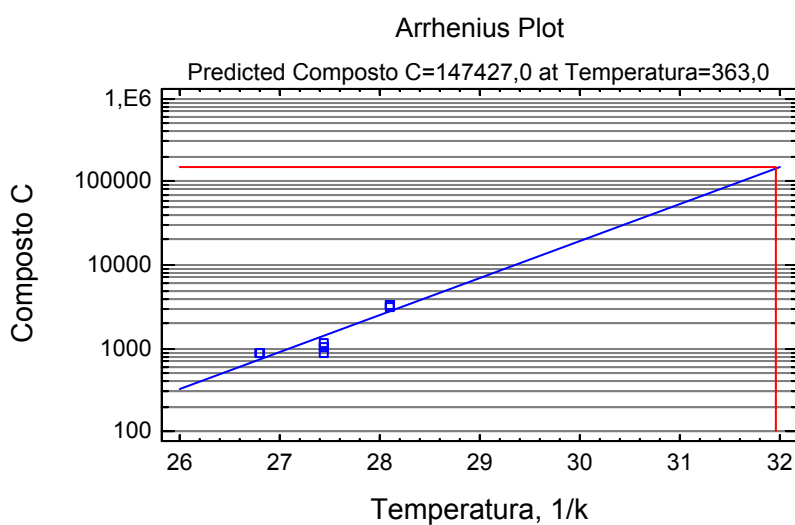


Tabela F.4 – Curva de Vida para envelhecimento térmico conforme Arrhenius do composto D (alongamento na ruptura).

---



---

**Analysis Summary**

Percentiles: Composto D  
Temperatures: Temperatura

**Fitted model**

Composto D =  $8,3538E-8 \cdot \exp(0,796373/k \cdot \text{Temperatura})$   
where k = Boltzmann's constant (8.617E-5 EV/degrees K)

**Regression Statistics**

Number of observations = 9  
Intercept = -16,298  
Slope = 0,796373  
R-squared = 83,2684%

**Prediction**

Temperature: 363,0  
Estimated percentile: 9525,9  
Lower 95,0% limit: 2226,91  
Upper 95,0% limit: 40748,2

**The StatAdvisor**

-----  
This procedure fits an Arrhenius model of the form  $P=A \cdot \exp(\Delta/kT)$  to a set of percentiles taken at 2 or more study temperatures. The fitted model can then be used to predict the corresponding percentile at a normal temperature. In this case, the fitted model is  $\text{Composto D} = 8,3538E-8 \cdot \exp(0,796373/k \cdot \text{Temperatura})$  where k = Boltzmann's constant (8.617E-5 EV/degrees K). Extrapolating this model to a temperature of 363,0 degrees predicts a percentile equal to 9525,9. The 95,0% confidence limits for this percentile extend from 2226,91 to 40748,2.

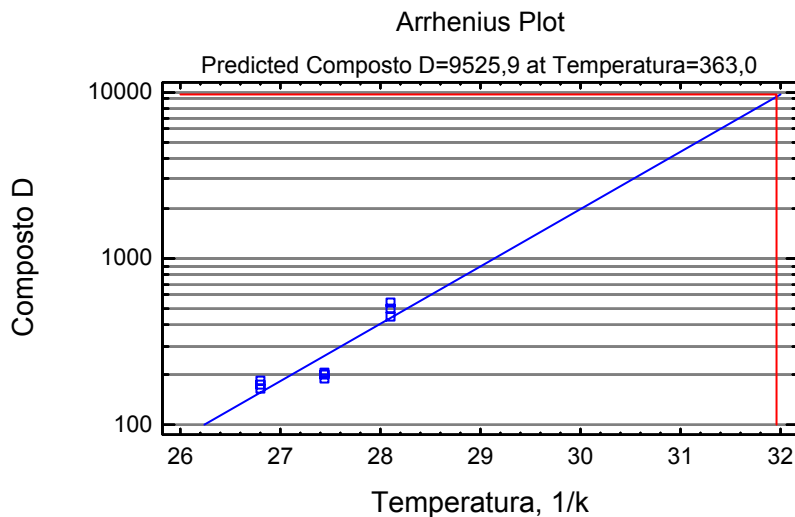


Tabela F.5 – Curva de Vida para envelhecimento térmico conforme Arrhenius do composto E (alongamento na ruptura).

---



---

**Analysis Summary**

Percentiles: Composto E  
 Temperatures: Temperatura

**Fitted model**  
 -----

Composto E =  $2,98929E-11 \cdot \exp(1,12287/k \cdot \text{Temperatura})$   
 where k = Boltzmann's constant ( $8.617E-5$  EV/degrees K)

**Regression Statistics**  
 -----

Number of observations = 9  
 Intercept = -24,2334  
 Slope = 1,12287  
 R-squared = 97,0119%

**Prediction**  
 -----

Temperature: 363,0  
 Estimated percentile: 116338,0  
 Lower 95,0% limit: 52152,7  
 Upper 95,0% limit: 259519,0

**The StatAdvisor**  
 -----

This procedure fits an Arrhenius model of the form  $P=A \cdot \exp(\Delta/kT)$  to a set of percentiles taken at 2 or more study temperatures. The fitted model can then be used to predict the corresponding percentile at a normal temperature. In this case, the fitted model is  $\text{Composto E} = 2,98929E-11 \cdot \exp(1,12287/k \cdot \text{Temperatura})$  where k = Boltzmann's constant ( $8.617E-5$  EV/degrees K). Extrapolating this model to a temperature of 363,0 degrees predicts a percentile equal to 116338,0. The 95,0% confidence limits for this percentile extend from 52152,7 to 259519,0.

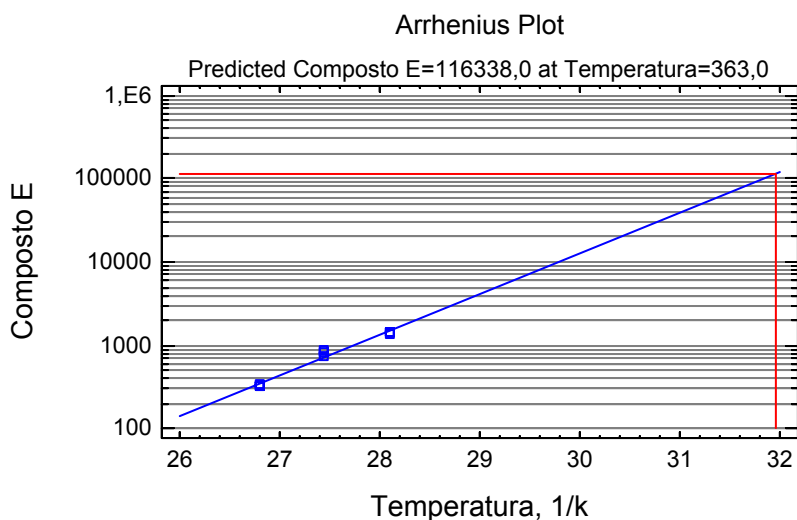


Tabela F.6 – Curva de Vida para envelhecimento térmico conforme Arrhenius do composto A (tensão na ruptura).

---



---

**Analysis Summary**

Percentiles: Composto A  
Temperatures: Temperatura

**Fitted model**

-----  
Composto A =  $1,6494E-13 \cdot \exp(1,32512/k \cdot \text{Temperatura})$   
where k = Boltzmann's constant (8.617E-5 EV/degrees K)

**Regression Statistics**

-----  
Number of observations = 9  
Intercept = -29,4332  
Slope = 1,32512  
R-squared = 95,894%

**Prediction**

-----  
Temperature: 363,0  
Estimated percentile: 412715,0  
Lower 95,0% limit: 135149,0  
Upper 95,0% limit: 1,26034E6

**The StatAdvisor**

-----  
This procedure fits an Arrhenius model of the form  $P=A \cdot \exp(\Delta/kT)$  to a set of percentiles taken at 2 or more study temperatures. The fitted model can then be used to predict the corresponding percentile at a normal temperature. In this case, the fitted model is Composto A =  $1,6494E-13 \cdot \exp(1,32512/k \cdot \text{Temperatura})$  where k = Boltzmann's constant (8.617E-5 EV/degrees K). Extrapolating this model to a temperature of 363,0 degrees predicts a percentile equal to 412715,0. The 95,0% confidence limits for this percentile extend from 135149,0 to 1,26034E6.

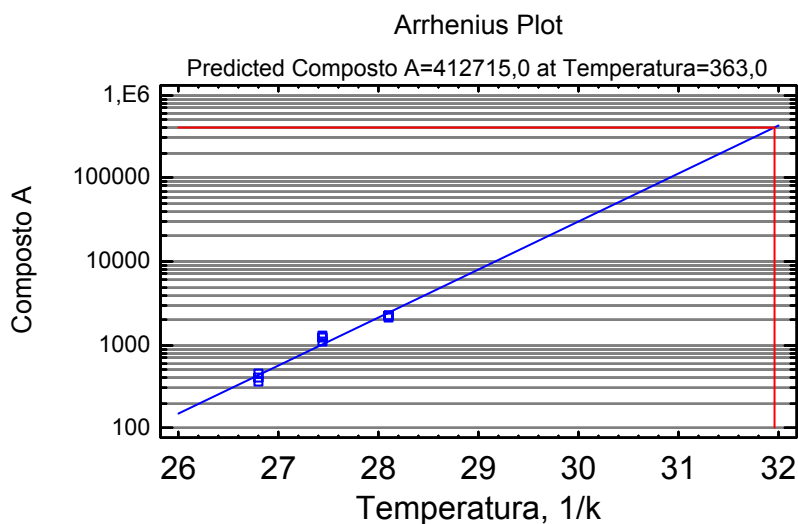




Tabela F.7 – Curva de Vida para envelhecimento térmico conforme Arrhenius do composto B (tensão na ruptura).

---



---

**Analysis Summary**

Percentiles: Composto B  
Temperatures: Temperatura

**Fitted model**

Composto B =  $7,00325E-17 \cdot \exp(1,6015/k \cdot \text{Temperatura})$   
where k = Boltzmann's constant ( $8.617E-5$  EV/degrees K)

**Regression Statistics**

Number of observations = 9  
Intercept = -37,1976  
Slope = 1,6015  
R-squared = 98,628%

**Prediction**

Temperature: 363,0  
Estimated percentile: 1,20474E6  
Lower 95,0% limit: 558353,0  
Upper 95,0% limit: 2,59944E6

**The StatAdvisor**

This procedure fits an Arrhenius model of the form  $P=A \cdot \exp(\Delta/kT)$  to a set of percentiles taken at 2 or more study temperatures. The fitted model can then be used to predict the corresponding percentile at a normal temperature. In this case, the fitted model is  $\text{Composto B} = 7,00325E-17 \cdot \exp(1,6015/k \cdot \text{Temperatura})$  where k = Boltzmann's constant ( $8.617E-5$  EV/degrees K). Extrapolating this model to a temperature of 363,0 degrees predicts a percentile equal to 1,20474E6. The 95,0% confidence limits for this percentile extend from 558353,0 to 2,59944E6.

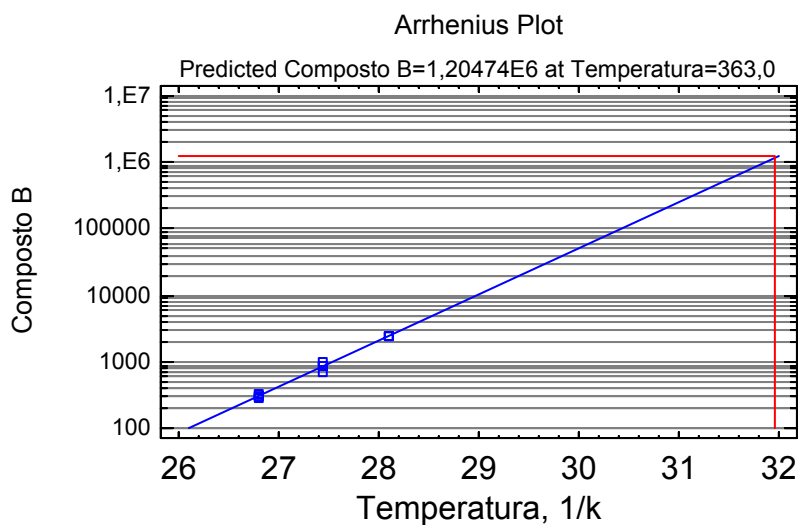


Tabela F.8 – Curva de Vida para envelhecimento térmico conforme Arrhenius do composto C (tensão na ruptura).

---



---

**Analysis Summary**

Percentiles: Composto C  
Temperatures: Temperatura

**Fitted model**

Composto C =  $1,21568E-9 \cdot \exp(1,01762/k \cdot \text{Temperatura})$   
where k = Boltzmann's constant (8.617E-5 EV/degrees K)

**Regression Statistics**

Number of observations = 9  
Intercept = -20,528  
Slope = 1,01762  
R-squared = 93,9253%

**Prediction**

Temperature: 363,0  
Estimated percentile: 163560,0  
Lower 95,0% limit: 57027,1  
Upper 95,0% limit: 469106,0

The StatAdvisor

-----  
This procedure fits an Arrhenius model of the form  $P=A \cdot \exp(\Delta/kT)$  to a set of percentiles taken at 2 or more study temperatures. The fitted model can then be used to predict the corresponding percentile at a normal temperature. In this case, the fitted model is  $\text{Composto C} = 1,21568E-9 \cdot \exp(1,01762/k \cdot \text{Temperatura})$  where k = Boltzmann's constant (8.617E-5 EV/degrees K). Extrapolating this model to a temperature of 363,0 degrees predicts a percentile equal to 163560,0. The 95,0% confidence limits for this percentile extend from 57027,1 to 469106,0.

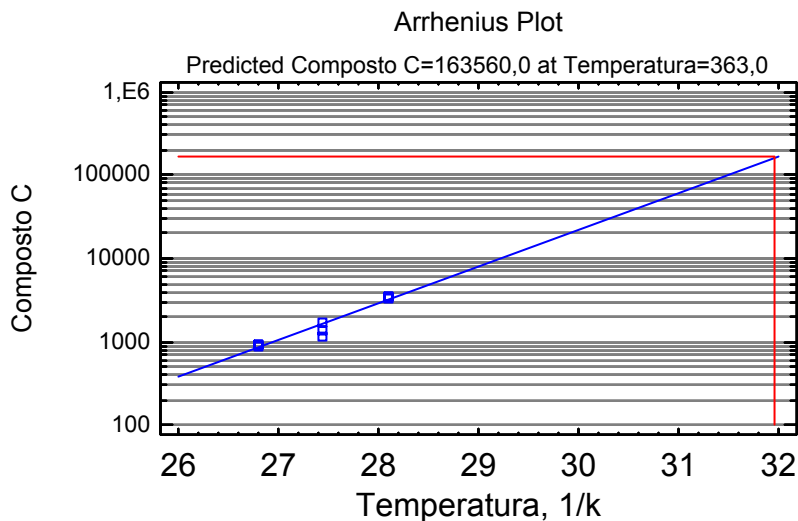


Tabela F.9 – Curva de Vida para envelhecimento térmico conforme Arrhenius do composto D (tensão na ruptura).

---



---

**Analysis Summary**

Percentiles: Composto D  
 Temperatures: Temperatura

**Fitted model**  
 -----

Composto D =  $0,00000550517 \cdot \exp(0,651466/k \cdot \text{Temperatura})$   
 where k = Boltzmann's constant (8.617E-5 EV/degrees K)

**Regression Statistics**  
 -----

Number of observations = 9  
 Intercept = -12,1098  
 Slope = 0,651466  
 R-squared = 74,2136%

**Prediction**  
 -----

Temperature: 363,0  
 Estimated percentile: 6107,54  
 Lower 95,0% limit: 1278,99  
 Upper 95,0% limit: 29165,3

**The StatAdvisor**  
 -----

This procedure fits an Arrhenius model of the form  $P=A \cdot \exp(\Delta/kT)$  to a set of percentiles taken at 2 or more study temperatures. The fitted model can then be used to predict the corresponding percentile at a normal temperature. In this case, the fitted model is  $\text{Composto D} = 0,00000550517 \cdot \exp(0,651466/k \cdot \text{Temperatura})$  where k = Boltzmann's constant (8.617E-5 EV/degrees K). Extrapolating this model to a temperature of 363,0 degrees predicts a percentile equal to 6107,54. The 95,0% confidence limits for this percentile extend from 1278,99 to 29165,3.

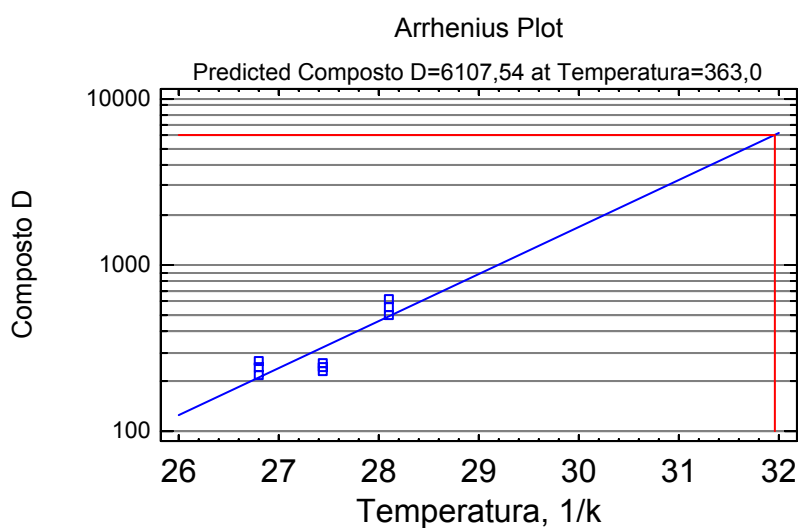


Tabela F.10 – Curva de Vida para envelhecimento térmico conforme Arrhenius do composto E (tensão na ruptura).

---



---

**Analysis Summary**

Percentiles: Composto E  
Temperatures: Temperatura

**Fitted model**

Composto E =  $4,0708E-10 \cdot \exp(1,02926/k \cdot \text{Temperatura})$   
where k = Boltzmann's constant ( $8.617E-5$  EV/degrees K)

**Regression Statistics**

Number of observations = 9  
Intercept = -21,622  
Slope = 1,02926  
R-squared = 88,0678%

**Prediction**

Temperature: 363,0  
Estimated percentile: 79473,1  
Lower 95,0% limit: 16995,3  
Upper 95,0% limit: 371630,0

**The StatAdvisor**

-----  
This procedure fits an Arrhenius model of the form  $P=A \cdot \exp(\Delta/kT)$  to a set of percentiles taken at 2 or more study temperatures. The fitted model can then be used to predict the corresponding percentile at a normal temperature. In this case, the fitted model is  $\text{Composto E} = 4,0708E-10 \cdot \exp(1,02926/k \cdot \text{Temperatura})$  where k = Boltzmann's constant ( $8.617E-5$  EV/degrees K). Extrapolating this model to a temperature of 363,0 degrees predicts a percentile equal to 79473,1. The 95,0% confidence limits for this percentile extend from 16995,3 to 371630,0.

