

**Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de
Materiais**

Autor: Nelson Mituo Matsumoto

“Planejamento e Otimização na Formulação de Material
Polimérico (Tintas)”

M429p

32342/BC

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

“Planejamento e Otimização na Formulação de Material
Polimérico (Tintas)”

Autor: Nelson Mituo Matsumoto

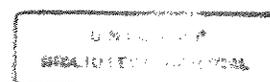
Tese submetida à Comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do Grau de “Mestre em Engenharia Química”.

Orientadora: Profa. Dra. Lúcia Helena I. Mei

Co-orientador: Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

Campinas, São Paulo, Brasil

Maio/97



UNIDADE	BC		
N.º CHAMADA	T/UNICAMP		
	M429p		
V.	Ex.		
TOMBO BC	32342		
PROC.	281197		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00		
DATA	29/11/97		
N.º CPD			

CM-00103569-B

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M429p Matsumoto, Nelson Mituo
Planejamento e otimização na formulação de material polimérico (Tintas). / Nelson Mituo Matsumoto.-- Campinas, SP: [s.n.], 1997.

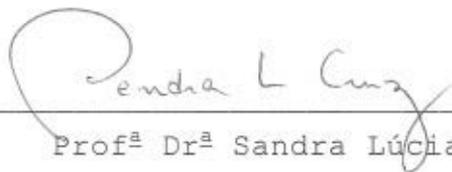
Orientadores: Lúcia Helena I. Mei, Sergio Persio Ravagnani
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Tintas. 2. Materiais de pintura. 3. Polímeros - Testes. I. Mei, Lúcia Helena I.. II. Ravagnani, Sergio Persio. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Tese aprovada em 26 de maio de 1997 pela Banca Examinadora
constituída pelos Professores Doutores :



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Co-Orientador



Prof^a Dr^a Sandra Lúcia da Cruz



Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

Aos meus pais e
antepassados.

Agradecimentos.

À Professora Doutora Lúcia Helena Innocentini Mei, pela valiosa e dedicada orientação a realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Sergio Persio Ravagnani, pela valiosa e dedicada orientação a realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Roy Edward Bruns, pelas aulas inspiradoras de quimiometria e valiosas sugestões.

À todos os profissionais e Empresas que compõem a Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, em especial ao Dr. Jorge M.R. Fazenda, organizador da obra “Tintas e Vernizes - Ciência e Tecnologia”, no qual este trabalho se baseou.

Ao Chefe do Laboratório de Desenvolvimento de Tintas Líquidas -ICI Paints - Tintas Coral Ltda , Sr. Nélio Pocai pela chance desse trabalho.

Ao Gerente Técnico de Tintas Líquidas - ICI Paints - Tintas Coral Ltda, Sr. Nelson Picoli pelo incentivo e apoio.

À todos os colegas de trabalho da Tintas Coral pela amizade, apoio e dedicação.

À todos meus familiares e amigos que direta ou indiretamente contribuíram para que esse trabalho se tornasse possível.

À todos os professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas pela colaboração e ajuda.

RESUMO

Este trabalho otimiza uma formulação de tintas, a partir de três resinas do tipo poliéster modificado. Cada uma destas por sua vez possuem propriedades físico-químicas distintas.

As tintas experimentais foram preparadas em laboratório tomando-se como base uma fórmula padrão de um primer acabamento de secagem ao ar, utilizadas nas indústrias de auto peças. Foram utilizadas resinas puras e misturas destas. As propriedades físico-químicas das tintas experimentais (seis no total) são caracterizadas pelas normas ASTM, e os resultados inseridos nos programas MIXREG e MIXPLOT.

Devido a formulação de tintas ainda ser essencialmente empírica, essa técnica facilita as atividades do químico de tintas, minimizando gastos de tempo em experimentos desnecessários.

Obteve-se resultados qualitativos expressivos, no qual possibilitou a seleção das resinas ou misturas delas, de forma direcionada ao resultado desejado.

Sumário

Tópicos

Capítulo 1 - Introdução	1-1
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....	2-1
2.1 - Composição básica.....	2-2
2.1.1 - Importância.....	2-2
2.1.2 - Componentes básicos.....	2-3
2.2 - Seleção de Resinas.....	2-4
2.2.1 - Propriedades das resinas.....	2-5
2.2.2 - Cuidado nas misturas.....	2-6
2.3 - Seleção dos solventes.....	2-7
2.3.1 - Propriedades dos solventes.....	2-7
2.4 - Seleção dos pigmentos e cargas.....	2-8
2.4.1 - Fatores de seleção.....	2-9
2.4.2 - Concentração volumétrica de pigmentos.....	2-9
2.4.3 - Concentração volumétrica de pigmentos crítica....	2-10
2.4.4 - PVC e CPVC.....	2-12
2.5- Processo de fabricação.....	2-13
2.5.1- Pré-mistura.....	2-14
2.5.2- Reologia da Base de moagem	2-15
2.5.3- Formulação da base de moagem.....	2-16
2.5.4- Processo de moagem.....	2-16
2.5.5- Completagem.....	2-17

2.6- Modelagem de misturas.....	2-20
2.6.1- Misturas de duas resinas.....	2-23
2.6.2- Mistura de três resinas.....	2-27
Capítulo 3 - Materiais e Métodos.....	3-1
3.1-Pré-mistura e Moagem da Tinta.....	3-2
3.1.1-Matéria prima/ fornecedores.....	3-2
3.1.2-Equipamentos.....	3-3
3.1.3-Procedimento Experimental.....	3-4
3.2-Completagem das tintas	3-5
3.2.1-Matéria prima/fornecedores.....	3-5
3.2.2-Equipamentos.....	3-5
3.2.3-Procedimento.....	3-5
3.3- Caracterização das tintas.....	3-6
3.3.1-Determinação da viscosidade.....	3-6
3.3.2-Determinação da dureza Konig.....	3-9
3.3.3-Determinação do Brilho	3-11
3.3.4-Determinação da Resistência a câmara úmida.....	3-13
3.3.5-Determinação da Resistência a Imersão em fluidos diversos.....	3-15
3.3.6-Determinação Resistência a Luz ultravioleta com umidade.....	3-17

Capítulo 4 - Resultados e Discussões.....	4-1
4.1-Otimização de “Dureza”.....	4-2
4.2-Otimização de Brilho inicial	4-8
4.3-Otimização de Resistência a Q.U.V.	4-13
4.4-Otimização de Resistência a umidade.....	4-18
4.5-Otimização de Resistência a imersão em óleo sae 30.....	4-23
4.6-Otimização de Resistência a imersão em óleo diesel.....	4-28
4.7-Otimização de Resistência a imersão em água.....	4-33
Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões.....	5-1
Referências Bibliográficas.....	i

Capítulo 1

Introdução

A evolução dos processos de polimerização ⁽¹⁾ e dos sistemas de catálise trouxe consigo o aparecimento de uma série enorme de novos polímeros comercialmente disponíveis. O desenvolvimento comercial de novos polímeros se tornou tamanho que a variedade de monômeros para a produção destes polímeros parecia interminável ⁽²⁾. Neste mesmo período, descobriu-se que também seria tecnologicamente e economicamente vantajoso o desenvolvimento de técnicas para modificar alguns polímeros até então existentes. A primeira técnica de modificação desenvolvida foi a de copolimerização, ou seja, a polimerização conjunta de dois ou mais tipos diferentes de monômeros. No decorrer da década de 70 até os dias de hoje tem se verificado uma desaceleração na produção comercial de novos polímeros (homopolímeros), acompanhada de um aumento acentuado no número de técnicas de modificação de polímeros já existentes.

Além do processo de copolimerização, recentemente tem-se utilizado de uma outra tecnologia de modificação muito importante, utilizado não só nas indústrias de tintas, que são as chamadas blendas poliméricas. Estas são materiais poliméricos originados da mistura física de dois ou mais polímeros.

Esta tese otimiza as características finais da tinta tomando como base estas misturas físicas de polímeros que serão avaliadas pelos métodos de estatística multivariada ⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾. São técnicas já conhecidas, utilizadas e comprovadas pelos muitos pesquisadores que se resumem ao planejamento e otimização, bem como na análise de dados obtidos a partir desses planejamentos ⁽⁷⁾⁽⁸⁾. O planejamento realizado antes do início das etapas necessárias para sua execução é sem dúvida o tempo mais produtivo gasto

em qualquer tarefa. Podemos até afirmar que o bom plano reduz o tempo total para a solução do problema. O planejamento se resume na definição clara do objetivo, seguida da pesquisa e levantamento de toda a informação relevante e, em se tratando de uma formulação, da compreensão das relações entre fatos e as suas variáveis. A resina ou as possíveis combinações entre elas representam o componente-chave em qualquer tinta. Algumas propriedades como dureza, flexibilidade, resistências químicas e físicas são governadas basicamente pela resina ou pela mistura delas. Algumas variações menores dessas propriedades podem ser conseguidas pela modificação de outros componentes da formulação, mas cabe ao sistema de resinas ⁽⁹⁾ a maior influência. O sistema (mistura) de resinas responde ainda pelas condições de cura do sistema, e modificações promovidas por misturas de solventes ou aditivos não chegarão a alterar significativamente a performance básica de secagem e cura previamente estabelecidas pelo conjunto de resinas ⁽¹⁰⁾.

Supondo que um químico formulador deseja otimizar a performance das características finais de uma tinta, e que essa formulação ⁽¹¹⁾ é avaliada por duas variáveis (mistura de duas resinas distintas). Adotaremos uma nomenclatura onde a propriedade de interesse é chamada de “resposta”. As variáveis (resinas distintas na formulação) que a princípio influenciam na resposta são os fatores, e a função que descreve essa influência é chamada de superfície de resposta ⁽¹²⁾. Otimizar o sistema de formulação significa descobrir qual a dosagem de cada resina que resulta nas melhores características finais. A princípio poderíamos pensar em fixar um dos fatores num certo valor (resina “A” numa certa porcentagem) e variarmos o outro (resina “B”) até descobrirmos qual o valor que produz as melhores características finais da tinta. Poderíamos pensar que variando só um dos

fatores estaremos garantindo que qualquer mudança na resposta (características finais da tinta) será devido àquele fator. Depois, mantendo esse fator no valor ótimo encontrado poderíamos pensar em variar o nível do primeiro fator (resina “A”) até descobrir o valor (porcentagem) que também produz as melhores características. Esse pode ser o senso comum, mas certamente não é bom senso. O procedimento correto consiste em fazer variar, ao contrário do que se poderia pensar, todas as variáveis ao mesmo tempo ⁽¹³⁾. As variáveis podem se influenciar mutuamente, e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Esse comportamento, chamado de “Interação entre variáveis”, é um fenômeno que ocorre com muita frequência. Nas indústrias de tintas aparecem problemas em que é preciso investigar várias propriedades ao mesmo tempo e estas, por sua vez, são afetadas por uma dúzia ou mais de fatores experimentais ⁽¹⁴⁾. Como investigar os efeitos desses fatores sobre as propriedades minimizando o esforço experimental e o tempo necessários, e conseqüentemente o custo dos experimentos? Como se pode melhorar a qualidade global de uma tinta? Que fatores experimentais devem ser controlados para se manter a qualidade de uma tinta? O objetivo desta tese é mostrar como o emprego de alguns conhecimentos de estatística podem ajudar a responder essas perguntas de forma racional e econômica. Fazendo-se planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos esperamos extrair o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos .

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. -COMPOSIÇÃO BÁSICA

2.1.1- Importância

No contexto da realidade atual, uma das formas mais felizes de expressar a importância das tintas foi descrito por Marco Wismar, vice presidente da PPG Industries, Divisão de Pesquisa e Desenvolvimento - Tintas e Resinas⁽¹⁵⁾ :

“O valor da tecnologia de tintas e vernizes tem sido altamente subestimado em todos os sentidos; a grande maioria das pessoas que não esteja de alguma forma relacionada com tintas e correlatos, seguramente não se dá conta de que esta tecnologia envolve muitas ciências tais como: química orgânica e inorgânica, química dos polímeros, eletroquímica, química de superfície, físico-química, química dos colóides, etc. .O porte da indústria no mundo ocidental é de US\$22 bilhões. Nós protegemos e embelezamos casas e edifícios, carros, eletrodomésticos, além de uma variedade imensa de produtos industriais. Sob o binômio custo-benefício, as tintas constituem provavelmente o material mais efetivo no nosso mundo. Por exemplo, uma tinta com espessura de 75 micrômetros representa somente 0,8% do valor total de um carro médio e ainda assim o protege da corrosão, provê cor e aspecto glamouroso. Uma tinta com a espessura de um décimo de um fio de cabelo humano protege a lata de alimento da corrosão, mantém o sabor, embeleza a lata, tudo a custo não superior a 0,4% do custo total de venda ao consumidor da lata com seu conteúdo.”

2.1.2. Componentes básicos (2)(16)

Tinta é uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Esse filme tem a finalidade de proteger e embelezar as superfícies. Os componentes básicos da tinta são:

2.1.2.1. Resina (9)(10)(17)(18)

Resina é a parte não volátil da tinta, que serve para aglomerar as partículas de pigmentos. A resina também denomina o tipo de tinta ou revestimento empregado. Assim por exemplo, temos as tintas acrílicas, alquídicas, epoxídicas, etc..Todas levam o nome da resina básica que as compõem. Antigamente as resinas tinham por base os compostos naturais, vegetais ou animais. Hoje em dia são obtidas através da indústria química ou petroquímica por meio de reações complexas, originando polímeros que conferem às tintas propriedades de resistência e durabilidade muito superiores às antigas. A formação do filme de tinta está relacionada com o mecanismo de reações químicas do sistema polimérico.

2.1.2.2. Pigmento (19)(20)(21)(22)

Material sólido finamente dividido, insolúvel no meio. Utilizados para conferir cor, opacidade, certas características de consistência e outros efeitos. São divididos em pigmentos coloridos (conferem cor), não coloridos e

anticorrosivos (conferem proteção aos metais). O índice de refração (I.R.) está diretamente relacionado ao poder de cobertura (propriedade da tinta cobrir o substrato), sendo que os pigmentos coloridos devem possuir I.R. superiores a 1,5 (I.R. médio das resinas utilizadas em tintas). As cargas possuem I.R. iguais ou ligeiramente superiores a 1,5, sendo portanto transparentes ou quase transparentes (23).

2.1.2.3. Aditivo⁽²⁴⁾

Ingrediente que, adicionado às tintas, proporciona características especiais às mesmas ou melhoria nas suas propriedades. Utilizado para auxiliar nas diversas fases de fabricação e conferir características necessárias à aplicação. Existe uma variedade enorme de aditivos usados na indústria de tintas e vernizes, a saber: secantes, anti-sedimentantes, niveladores, anti-pele, antiespumante, etc.

2.1.2.4. Solvente⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾

Líquido volátil, geralmente de baixo ponto de ebulição, utilizado nas tintas e correlatos para dissolver a resina. São classificados em: solventes ativos ou verdadeiros, latentes e inativos.

2.2. SELEÇÃO DE RESINAS

A resina ou as possíveis combinações de misturas de resinas representam o componente-chave em qualquer tinta.

2.2.1. Propriedades das resinas (23)

Propriedades da tinta como dureza, flexibilidade, resistência a abrasão, resistência a álcali e adesão são governados basicamente pela resina. Algumas variações menores dessas propriedades podem ser conseguidas pela modificação de outros componentes da formulação, mas cabe ao sistema de resinas a maior influência.

O sistema de resinas responde ainda pelas condições de cura do sistema, e modificações promovidas por misturas de solventes ou aditivos não chegarão a alterar significativamente a performance básica de secagem e cura previamente estabelecidas pelo conjunto de resinas. A durabilidade do sistema de resinas também funciona como fator limitante da durabilidade da tinta e merece especial atenção na seleção dos pigmentos que deverão compor a fórmula devido ao custo final do produto.

Esquemáticamente, podemos resumir as propriedades básicas da tinta conferidas pelo sistema de resinas como sendo:

- Aplicabilidade
- Secagem e cura
- Durabilidade
- Adesão
- Resistências químicas
- Resistência a abrasão / riscos
- Flexibilidade e dureza

O conhecimento prévio dos parâmetros de solubilidade das resinas candidatas a serem misturadas é boa ferramenta e deve ser levado em consideração para prevenir problemas de má compatibilização, que se manifestariam na forma de baixo brilho, turbidez, falta de fluidez, etc.

2.2.2. Cuidado nas misturas⁽²³⁾

Problemas diversos como falta de estabilidade, pouco brilho, crateras e outros são facilmente evitados quando se procede à mistura de resinas antes de introduzir a pigmentação. O verniz obtido pode ser avaliado quanto à variação de viscosidade, separação em fases, desenvolvimento de névoa, pontos ou outras imperfeições. Misturas límpidas no estado líquido podem se apresentar leitosas durante ou após a evaporação dos solventes, o que sugere problemas no filme seco. A avaliação da limpidez da solução a temperaturas próximas de 0°C permite ter-se uma boa idéia da compatibilidade e solubilidade da mistura resina/solventes. A execução desses testes na concentração dos sólidos de aplicação empregando-se o redutor a ser utilizado é muito importante para prevenir problemas. A elaboração desses passos é indicada sempre que se operarem misturas de componentes desconhecidos ou pouco conhecidos. O estabelecimento da qualidade- padrão permite a avaliação comparativa dos resultados obtidos.

Não há dúvidas quanto ao fato de que a adequada seleção do veículo responde por cerca de 90% das propriedades do produto acabado. Face às inúmeras opções de polímeros hoje disponíveis, a seleção ideal não é muito fácil de se obter, exigindo do formulador uma atenção especial às características de secagem, resistências diversas, brilho, custo e propriedades como estabilidade, durabilidade e aplicabilidade, que serão diretamente

decorrentes desta etapa do trabalho de formulação. Detalhes do sistema de aplicação, das condições de secagem, manuseio e embalagem do produto pintado fazem a diferença entre a boa e a má adequação da tinta, o que pode representar uma demora demasiada no trabalho de seleção ou em testes experimentais até que se consiga uma boa definição do sistema de misturas de resinas a ser utilizado. A fim de que este tempo seja abreviado, o formulador deve dispor de todos os detalhes para selecionar, ajustar e planejar os testes de triagem dos sistemas candidatos a veículo.

2.3. SELEÇÃO DOS SOLVENTES ⁽²³⁾

Apesar de caber às resinas o papel mais importante da performance do sistema, a má seleção dos solventes pode comprometê-la significativamente. Generalizando, pode-se dizer que os solventes respondem por grande parte das propriedades de aplicabilidade das tintas, estando relacionados com nivelamento, escorrimento e grau de reticulação de uma tinta e dureza de uma laca, o que nos leva a considerar a taxa de evaporação como um dos fatores de escolha.

2.3.1. Propriedades dos solventes

A volatilidade é o fator-chave para a correta seleção de um solvente. Assim, a observação da taxa de evaporação durante o estágio inicial da secagem é tão importante quanto conhecer-se as taxas de evaporação nos estágios intermediários e finais, pois o solvente contribui significativamente para a umectação dos substratos. A pressão de vapor de qualquer solvente é a propriedade que melhor traduz sua volatilidade e, muito embora alguns

formuladores ainda relacionem a volatilidade ao ponto de ebulição, essa prática tem sido abandonada por não oferecer nenhuma segurança ao usuário.

Se tomarmos o butanol como exemplo, seu ponto de ebulição é 118°C, ou 9°C abaixo do acetato de butila (127°C), e sua taxa de evaporação é cerca de 30% maior. Podemos considerar, portanto, que essa discrepância sugere a necessidade de critérios mais exatos e precisos para caracterizar a taxa de evaporação. A taxa de evaporação passou a ser medida diretamente com o emprego do evaporômetro, o que permitiu a coleta de dados comparativos entre os diferentes solventes e misturas. Convencionou-se que o acetato de butila é o padrão cuja taxa de evaporação (Te) é igual a 1,0, ou seja, o tempo gasto pelo acetato de butila para evaporar 90% de sua massa sob condições-padrão é de cerca de 470 +/- 10 segundos e, a partir desse dado, são calculadas as taxas de evaporação relativas para os demais solventes.

$$Te = \frac{t(\text{acetato.n-butila})}{t(\text{solvente.teste})}$$

2.4. SELEÇÃO DOS PIGMENTOS E CARGAS ⁽²³⁾

Aos pigmentos primários cabe o controle da coloração e da opacidade do filme de tinta; pigmentos funcionais, por outro lado gerenciam outras características da formulação em questão, dependendo da finalidade do produto a ser formulado. Nesta fase, olha-se a fórmula como um todo, já se sabe qual ou quais veículos são candidatos e é preciso completar o produto definido os próximos componentes, que naturalmente serão pigmentos

primários e secundários. Para tanto, o esquema a seguir mostra o que deve ser considerado nessa avaliação a fim de promover a uma boa escolha.

2.2.1. Fatores de seleção

Pigmentos Primários

Resistência ao intemperismo

Poder de tingimento

Poder de cobertura

Dispersibilidade

A seleção ideal consiste em se trabalhar com um número de três a quatro opções de pigmentos primários para obtenção da cor desejada.

Como se sabe, a resistência ao intemperismo é governada pelas resinas. Portanto, a seleção de um pigmento de extra-resistência ao intemperismo numa formulação que não tenha tal exigência ou compromisso, só se justificaria por razões específicas, como o custo final da cor. Propriedades de dispersibilidade, poder de tingimento e cobertura são fortemente afetados pelos diferentes tipos de veículos e, no caso de estar trabalhando com misturas de resinas, deve-se buscar selecionar aquela que garanta as melhores condições para o processo de dispersão dos pigmentos que comporão o produto.

2.4.2. Concentração Volumétrica de pigmentos (PVC)⁽²³⁾

Um dos mais úteis parâmetros empregados na descrição da composição de uma tinta é a concentração volumétrica de pigmentos (PVC)

que é a fração volumétrica (percentual) do pigmento sobre o volume total de sólidos do filme seco. Assim, matematicamente:

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_v} \times 100 \quad (2.1)$$

Onde,

V_p = volume de pigmento

V_v = volume de veículo sólido

Esta razão simples tem sido constantemente revista para desenvolvimento de conceitos relacionados a interações entre pigmentos e resinas.

2.4.3. Concentração Volumétrica de Pigmentos Crítica (CPVC)⁽²³⁾

Conceitualmente, é instrutivo considerar as mudanças que ocorrem quando o veículo é adicionado progressivamente ao pigmento até se atingir uma situação de excesso de veículo. Durante o processo de adição do veículo, será atingido um ponto onde o veículo preenche todos os vazios (o PVC crítico ou CPVC) e onde ocorre uma transição das propriedades do filme de tinta. Podemos calcular o CPVC segundo a expressão abaixo :

$$CPVC = \frac{V_p}{V_p + V_{va}} \times 100 \quad (2.2)$$

2.4.4. PVC E CPVC₍₂₃₎

Tintas com baixo PVC apresentam brilho, ao passo que primers e acabamentos foscos ou semi-foscos têm seus PVCs mais altos. O conhecimento do PVC indica a expectativa do brilho esperado e é comum o emprego do PVC como abcissa na representação gráfica de outras propriedades avaliadas, valioso emprego da relação PVC/CPVC, mesmo quando a composição esteja formulada abaixo do CPVC.

Alguns autores simbolizam a relação PVC/CPVC pela expressão :

$$\Lambda = \frac{PVC}{CPVC} \quad (2.3)$$

A tabela a seguir demonstra as faixas de Λ para diferentes tintas e algumas das propriedades em função dessas características:

Tinta	Valores de Λ	Propriedades esperadas
Acabamentos automotivos	0,05 a 0,15	Alto brilho e aspecto vítreo
Acabamentos industriais	0,20 a 0,30	Bom brilho, custos compatíveis
Acabamentos sintéticos imobiliários	0,35 a 0,55	Semi-brilho, custos compatíveis
Acabamentos estruturais	0,60 a 0,85	Resistência a empolamento, atrito e risco
Acabamentos arquiteturais		Resistência a lavagens e custo baixo
.Exterior	0,90 a 1,00	
.Interior	1,00 a 1,10	
Primers de manutenção	0,75 a 0,95	Resistência à corrosão e ao empolamento
Primers Surface	1,05 a 1,10	Bom nivelamento e poder de enchimento, boa ancoragem, lixabilidade
Madeira/ Revenda	0,60 a 0,70	Boa penetração no substrato(adesão). ancoragem dos acabamentos.

Tabela 2.1 - Valores de Λ para diferentes tintas (23)

2.5. PROCESSO DE FABRICAÇÃO ⁽²³⁾

O processo de fabricação de tintas é apresentado esquematicamente na figura 2.2. O Propósito dos processos de dispersão dos pigmentos é sua umectação e separação das partículas primárias ou unitárias de seus aglomerados, provocando a seguir a estabilização no veículo escolhido. Todos os estágios do processo são importantes e afetam consideravelmente a produtividade, a concentração do pigmento e outras propriedades no produto final. Visando evitar os ajustes durante e após a dispersão, é fundamental que a fórmula esteja nas relações de pigmento, resina e solvente corretas. O processo de dispersão é freqüentemente chamado de moagem e se caracteriza pela aplicação de forças de cisalhamento nos agregados de pigmento. A durabilidade de certos pigmentos sensíveis às forças de cisalhamento, além do poder de tingimento e a limpeza da cor final dos concentrados, são

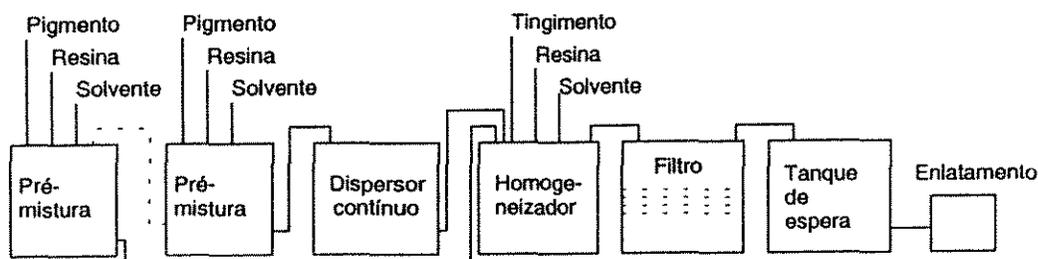


Figura 2.2 - Processo de fabricação de tintas

extremamente afetadas pela capacidade de umectação do veículo, que por sua vez altera também os tempos de processamento. Essa capacidade de umectação é melhorada com o uso de dispersantes, pois pigmentos apresentam elementos indesejáveis como ar, umidade e gases adsorvidos de difícil remoção. A umectação dos veículos de moagem depende do peso molecular das resinas, estrutura química e presença de radicais como: carboxilas, hidroxilas, aminas ou ésteres.

2.5.1. Pré-mistura⁽²³⁾

O objetivo da dispersão de pigmentos é a incorporação de partículas de pó num veículo, gerando uma mistura com certas propriedades como homogeneidade e estabilidade. Do ponto de vista da engenharia de tintas, “moagem” não tem sua conotação usual, ou seja, a pulverização ou ruptura de um material sólido em pequenas partículas de pó. A melhor definição de moagem de um pigmento está restrita à sua incorporação ao veículo para produzir uma dispersão de partículas primárias. As partículas dos pigmentos entregues nas indústrias de tintas geralmente apresentam aglomerados, e essas aglomerações podem desenvolver-se por diversas razões:

- Depósitos intersticiais remanescentes da evaporação das águas de cristalização do pigmento (processo de fabricação do mesmo).
- Por sinterização de partículas durante o método de preparação (altas temperaturas de processo)
- Pressão de forças de compactação desenvolvidas quando os sacos de pigmento são empilhados uns sobre os outros.

Dispersão e homogeneização não são sinônimos, pois condições de processo adequadas para uma mistura podem não ser adequadas para a dispersão, e vice-versa. Uma tinta pode ser melhor definida como uma

dispersão de partículas de pigmento em um veículo, ao invés de uma simples mistura de pigmentos e veículo. Mistura implica em agitação conjunta ou homogeneização, e a mistura resultante pode ser mais grosseira; dispersão implica em dissipar, separar as partículas até uma última distribuição de partículas primárias cujas dimensões são relativamente pequenas. Assim o propósito da dispersão é quebrar os aglomerados mecanicamente, sendo a superfície interna de cada partícula umectada. Partículas aglomeradas ou empacotadas de pigmento devem ser quebradas e suas faces internas expostas a essa ação de umectação.

Uma vez obtida a umectação, o próximo estágio consiste em cercar cada partícula com veículo suficiente, prevenindo o contato de partículas contra partículas. Quando as partículas tendem a se aglomerar novamente o efeito é chamado de floculação.

2.5.2. Reologia da Base de moagem ⁽²³⁾

Existem duas ações de dispersão: o impacto e o atrito. O disco dispersor é considerado um equipamento híbrido, isto é, produz os dois tipos de ação descritos. A dispersão de pigmentos em uma base de moagem por atrito é atingida por um fluxo laminar. Qualquer ocorrência de turbulência simplesmente prejudica o atrito e as partículas do pigmento tendem a girar em torno delas, ao invés de se agredirem entre si.

Os fluidos em movimento apresentam dois padrões distintos de fluxo. Se a força de cisalhamento produzida no escoamento for suficientemente baixa, as camadas do líquido deslizam sobre si mesmas em ordem, caracterizando um fluxo laminar. Com a força de cisalhamento aumentada, atinge-se um ponto crítico onde o movimento subitamente torna-se caótico

(turbulento). Nesse momento, a força laminar é vencida, e em seu lugar aparece um movimento turbulento, onde as lâminas do líquido buscam qualquer direção possível ao movimento.

2.5.3. Formulação da base de moagem ⁽²³⁾

O ponto ideal é aquele onde se observa um filme fino remanescente na bagueta com as últimas gotículas caindo a intervalos de 1 a 2 segundos e apresentando características elásticas no momento de ruptura.

2.5.4. Processo de moagem

O processo de dispersão em moinho de arcia consiste basicamente em bombear-se uma mistura homogênea de pigmentos/veículo (base de moagem) através de uma câmara cilíndrica contendo areia e sujeita a intensa agitação (figura 2.3).

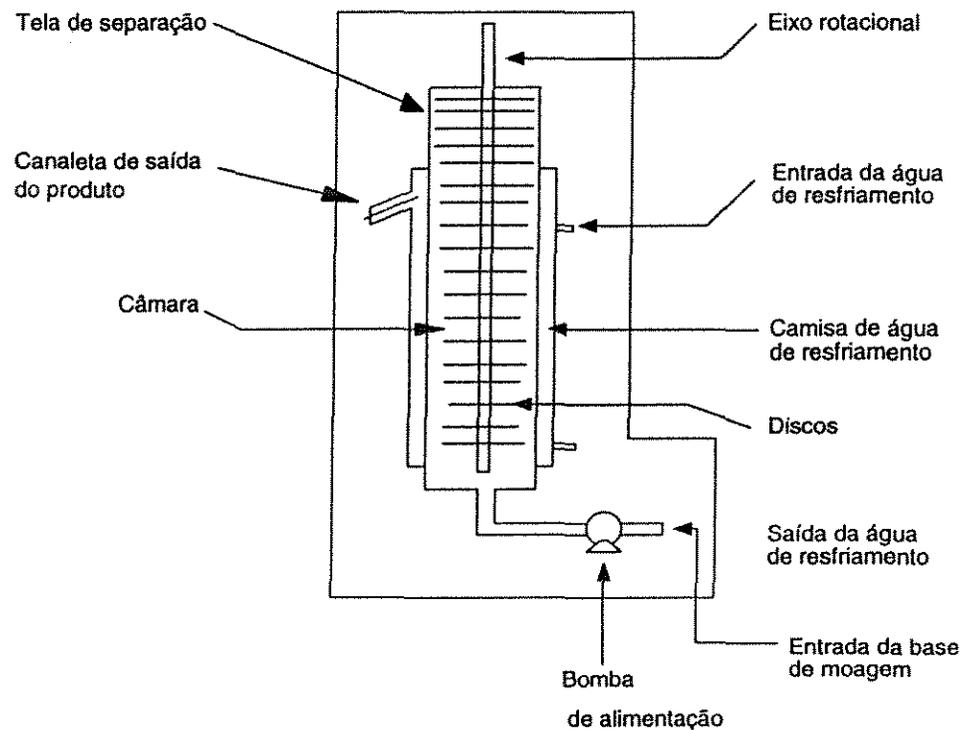


Figura 2.3 - Diagrama do moinho vertical

Durante a passagem ascendente através da zona de agitação, a base de moagem é retida e moída entre partículas de areia, onde uma forte ação de cisalhamento efetua a dispersão do pigmento no veículo. Ao emergir da zona ativa, a base dispersa atravessa uma tela, que permite a passagem do líquido enquanto retém o agente de moagem.

O disperso pode ser convenientemente bombeado para um tanque de estocagem ou ser reciclado de volta para o tanque de moagem, caso haja necessidade de redispersões. A agitação das partículas de areia é produzida por discos que revolvem a altas velocidades a mistura areia/base de moagem, onde as partículas de areia e a base de moagem adjacentes à superfície dos discos são lançadas contra as paredes do moinho. O cisalhamento é o principal mecanismo pelo qual a dispersão é efetuada. As forças de cisalhamento são geradas pelo movimento das partículas de areia umas contra as outras. Estas forças de cisalhamento atuam na mistura líquido/pigmento e partículas de areia, causando o rompimento dos aglomerados.

2.5.5. **Completagem** (23)

Na produção de uma tinta identificamos três estágios distintos: Pré-dispersão, a dispersão (moagem) e a completagem. O estágio de completagem implica na redução da base com solvente, resinas ou veículo para dar à tinta as condições satisfatórias de aplicação. Dos estágios de preparação da tinta, a diluição é provavelmente o estágio menos compreendido. Certamente seus aspectos têm sido negligenciados ao longo do tempo sendo seu cálculo transformado em uma rotina obtida por diferença do que se deve adicionar à base de moagem para se obter no produto final uma aplicação satisfatória. Este método não é indicado, pois envolve

implicações técnicas que freqüentemente causam sérios problemas como floculação, sedimentação, etc., arruinando totalmente o processo.

Dificuldades durante a completagem podem ocorrer não só pela presença de diferentes veículos mas também por diferenças de viscosidade, tensão superficial, temperatura e outros aspectos. O objetivo maior na preparação das tintas é alcançar uma uniformidade na mistura. Isso implica não somente um bom sistema de dispersão do pigmento, mas também uma boa homogeneização no veículo de completagem.

Um efeito comum que pode ocorrer é a precipitação da resina causada por erros na técnica de completagem. A composição da base de moagem em resina alquídica (67% sólidos em xilol) tolera diluição com solvente mineral até 27% de sólidos ⁽²³⁾.

Para evitar este tipo de situação apresentamos algumas alternativas:

- a- Ordem de adição reversa: O solvente deve ser adicionado sobre a base a ser completada com forte agitação, evitando o perigo da precipitação. A forte agitação deve e deve ser bem utilizada para assegurar que uma pequena adição de solvente seja imediatamente absorvida pela massa a ser completada.
- b- Por simples formulação, na base de moagem e no veículo da completagem devem ser assegurados esses limites de tolerância, evitando-se a precipitação da resina.

Em resumo, para evitar ou minimizar os problemas de completagem, deve-se adicionar o solvente ou o veículo à base de moagem sobre vigorosa agitação e formular (base de moagem e a completagem) respeitando-se sempre os limites de tolerância das resinas aos solventes empregados.

2.5.5.1. Separação da resina

A separação da resina de um pigmento aumenta em situações onde a maior quantidade (de solvente) ou veículo da completagem rico em solvente é inadvertidamente colocado em contato com uma menor quantidade de base de moagem rica em resina. Nesta situação, o solvente penetra na base rica em resina, envolvendo as partículas de pigmento e, por redução drástica do veículo da base, quebra a eficiência da dispersão. Assim, a estabilidade do pigmento é prejudicada e ele flocula. A solução para este problema é inverter a ordem de adição, adicionando-se o solvente vagarosamente sobre a base de moagem com vigorosa agitação. Deste modo o solvente não chega a atingir a concentração limite para causar a separação das partículas de pigmento do veículo. Outra técnica consiste em pré-misturar a resina com o solvente antes de adicioná-lo à base de moagem.

2.5.5.2. Separação por solvente

Quando um veículo rico em solvente entra em contato com um veículo pobre em solvente, ocorre uma migração e interdifusão imediatas, formando uma única fase uniforme de composição intermediária em conteúdo de solvente. Durante o processo de completagem, deve-se visualizar que há um rápido movimento do solvente do veículo rico para o veículo pobre, o que consiste em um risco potencial de operação, podendo ocorrer floclação. Para se evitar essa tendência à floclação, deve-se utilizar solventes de alto peso molecular (solventes de maior peso molecular possuem menor difusão, conseqüentemente há menor chance de uma partícula de pigmento unir-se a outra). Outras alternativas consistem na formulação das

bases de moagem e veículo de completagem de modo a aproximar suas características, ou adequar a seqüência de completagem por etapas, adicionando o veículo de forma lenta com agitação vigorosa.

2.5.5.3. Sedimentação

A ocorrência de sedimentação pode ser evitada por simples uso na seqüência de diluição de uma ordem de adição de material, em que a base de completagem é adicionada à base de moagem sobre condições vigorosas de agitação. Isso feito, a base de moagem torna-se capaz de continuamente aceitar pequenos incrementos de veículo de completagem rico em resina, que devido à adição vagarosa não chegam a comprometer a operação. Como resultado, a separação por solvente é evitada e o perigo da sedimentação é automaticamente eliminado. A sedimentação se apresenta quando a quebra de estabilidade da dispersão ocorre de forma acentuada, o que pode ocorrer em qualquer dos dois casos comentados anteriormente.

2.6. MODELAGEM DE MISTURAS ⁽²⁷⁾

As propriedades de uma mistura de resinas de uma determinada tinta são determinadas pelas proporções de seus ingredientes, e não pela sua quantidade total. As proporções dos diversos componentes de uma tinta não são independentes. A somatória de todas elas deverá ser sempre 100%. Considerando uma mistura de q componentes podemos escrever:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (2.4)$$

x_i = proporção do i -ésimo componente numa escala em que 100% corresponde a 1.

Para uma tinta formada por duas resinas distintas a equação (2.4) reduz-se a $x_1+x_2=1$. Esta equação será representada pela reta $x_2 = 1-x_1$. As possíveis composições dessas duas resinas distintas corresponderão aos pontos localizados sobre esta reta.

Se as quantidades das duas resinas fossem variáveis independentes, todos os valores de x_1 e x_2 poderia ser investigado experimentalmente. No nosso estudo, porém, o espaço experimental limitar-se-á aos pontos da reta.

Se trabalhássemos com a mistura de três resinas distintas será possível investigar as várias proporções de cada uma, onde obteríamos a equação $x_1+x_2+x_3=1$. Esta equação corresponde geometricamente a um triângulo equilátero inscrito no cubo, conforme representado na figura 2.4 ⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾

Os vértices correspondem aos componentes puros (resinas sem misturas com outras resinas). Os lados correspondem a misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representa as possíveis misturas de três componentes.

A variação de uma dada propriedade final da tinta, (como por exemplo, brilho, secagem, dureza etc) poderá ser representada por uma superfície de resposta desenhada acima do triângulo, conforme figura 2.5. Por sua vez poderemos representar essa superfície por suas curvas de nível apresentadas na figura 2.6 ⁽³⁰⁾⁽³¹⁾.

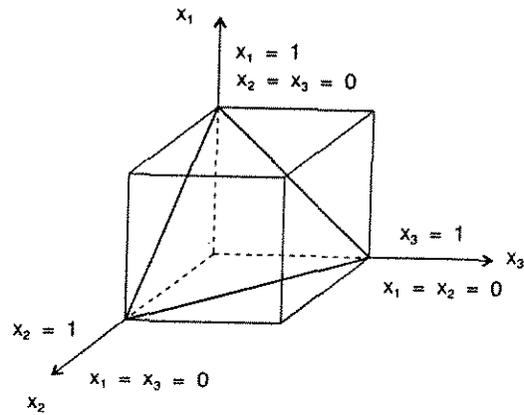


Figura 2.4- Espaço experimental para três resinas restringe-se aos pontos pertencentes ao triângulo

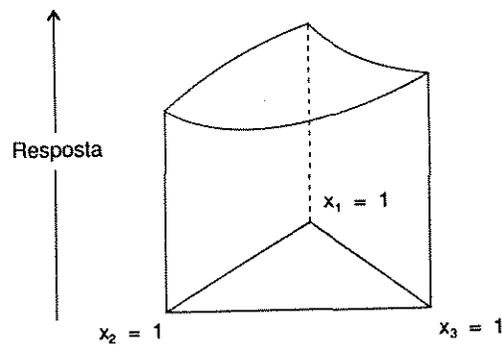


Figura 2.5 - Uma superfície de resposta para todas as possíveis misturas das resinas 1, 2 e 3

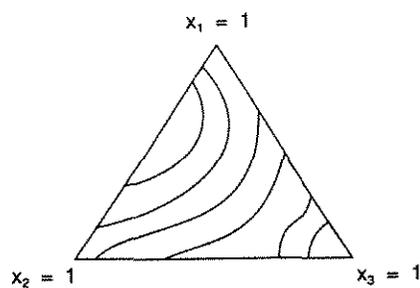


Figura 2.6- Curvas de nível dessa superfície de resposta

2.6.1. Misturas de duas resinas ⁽³²⁾

Podemos iniciar nosso estudo postulando um ou mais modelos para descrever as propriedades de interesse (características finais da tinta) em função da composição da mistura de resinas. Em seguida tentaremos um planejamento experimental, especificando as composições das misturas a serem estudadas.

O planejamento vai objetivar determinar os parâmetros do modelo com o mínimo de erro. Finalmente, o ajuste do modelo aos resultados experimentais é avaliado e comparado com os resultados de modelagens alternativas.

O modelo mais simples para uma mistura de dois componentes (duas resinas) é o modelo aditivo, ou linear:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 \quad (2.5)$$

y = valor experimental de uma propriedade de interesse.

b_0 , b_1 e b_2 = estimativas dos parâmetros do modelo.

x_1 e x_2 = variáveis codificadas.

Esta expressão permite estimar a resposta média (valor médio da propriedade de interesse) em função da composição da mistura.

Como a soma $x_1 + x_2$ é sempre igual a um, podemos introduzi-la como coeficiente de b_0 na equação 2.5.

$$y = b_0(x_1 + x_2) + b_1x_1 + b_2x_2$$

Rearranjando:

$$y = (b_0 + b_1)x_1 + (b_0 + b_2)x_2 = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 \quad (2.6)$$

onde $b_i^* = b_0 + b_i$

Este artifício faz com que o modelo passe a ter apenas dois coeficientes a serem determinados, b_1^* e b_2^* ao invés dos três que aparecem na equação original. Logo, serão necessários somente dois ensaios distintos. Se $x_1=1$ e $x_2=0$ a equação 2.6 fica como $y = b_1^* = y_1$ onde y_1 é a resposta observada para o componente 1 puro (resina 1). Do mesmo modo quando $x_1=0$ e $x_2=1$ temos $y = b_2^* = y_2$. Logo, os dois coeficientes do modelo aditivo são idênticos as respostas dos respectivos componentes puros. Caso o modelo seja válido, pode-se prever as propriedades finais da tinta sem ter que preparar nenhuma mistura. Isto está representado geometricamente na figura 2.4. A superfície de resposta₍₃₈₎₍₃₉₎, que nesse caso é unidimensional, é simplesmente a reta unindo os valores y_1 e y_2 . Para esse modelo em particular, a resposta para uma mistura qualquer deve ser a média ponderada das respostas observadas para os componentes puros (figura 2.7)

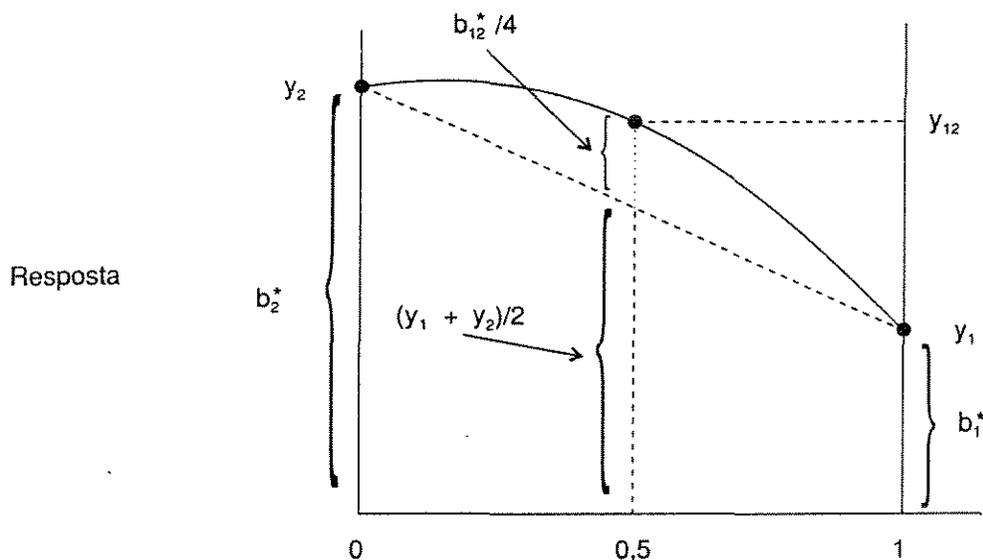


Figura 2.7. (Representação do modelo quadrático - curva sólida)

Necessitamos realizar experimentos com misturas binárias (duas resinas distintas) para verificar se o modelo é realmente adequado. Se os efeitos da

composição da mistura nos valores da resposta forem mais complicados, o modelo linear não será suficiente, e um modelo mais sofisticado será necessário. O modelo quadrático é a mais simples extensão do modelo linear.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (2.7)$$

mas se $x_1 + x_2 = 1$

$$\text{então } x_1^2 = x_1(1-x_2)$$

$$x_2^2 = x_2(1-x_1)$$

$$y = b_0(x_1 + x_2) + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1(1-x_2) + b_{22}x_2(1-x_1) + b_{12}x_1x_2 \quad (2.8)$$

Reunindo os termos em x_1 e x_2 :

$$y = (b_0 + b_1 + b_{11})x_1 + (b_0 + b_2 + b_{22})x_2 + (b_{12} - b_{11} - b_{22})x_1x_2 \quad (2.9)$$

resultamos em:

$$y = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_{12}^* x_1x_2 \quad (2.10)$$

$$b_i^* = b_0 + b_i + b_{ii} \quad \text{para } i=1, 2 \text{ e}$$

$$b_{12}^* = b_{12} - b_{11} - b_{22}$$

Temos apenas um coeficiente a mais que o modelo linear. Um planejamento experimental empregando um número mínimo de ensaios pode ser obtido simplesmente acrescentando-se, aos dois valores utilizados para determinar o modelo linear, uma outra medida feita numa mistura de composição qualquer. Estatisticamente uma mistura contendo partes iguais dos dois

componentes (1:1) seria a mais adequada. O valor da resposta observada para essa mistura, que designaremos y_{12} , corresponde a

$$x_1 = x_2 = 1/2$$

Substituindo esses valores na equação (2.10) temos

$$y_{12} = b_1^* (1/2) + b_2^* (1/2) + b_{12}^* (1/4) \quad (2.11)$$

Também nesse caso temos $b_1^* = y_1$ e $b_2^* = y_2$ como no modelo linear. Com essas identidades obtemos a expressão do coeficiente que falta b_{12}^* :

$$b_{12}^* = 4y_{12} - 2(y_1 + y_2)$$

Em termos de matrizes, a equação (2.10) que define o modelo:

$$y(x_1, x_2) = \begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_1x_2 \end{vmatrix} \mathbf{x} \begin{vmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_{12}^* \end{vmatrix}$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{b}^* \quad (2.12)$$

Usando para x_1 e x_2 os valores correspondentes aos componentes puros e à mistura (1:1):

$$\begin{vmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_{12} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/4 \end{vmatrix} \mathbf{x} \begin{vmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_3^* \end{vmatrix}$$

Pré-multiplicando essa equação pela inversa da matriz X obtemos o vetor contendo os valores dos coeficientes.

$$\begin{vmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_{12}^* \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \mathbf{x} \begin{vmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_{12} \end{vmatrix}$$

Um modelo quadrático hipotético é representado na figura 2.7 por uma curva sólida situada acima da reta correspondente ao modelo linear. A diferença entre os valores pelos dois modelos varia com a composição da mistura. Quando b_{12}^* é positivo significa que os dois componentes da mistura apresentam um efeito sinérgico, ou interação sinérgicamente. No caso contrário, quando b_{12}^* é negativo, as previsões do modelo quadrático são sempre inferiores às do modelo linear. Dizemos que os componentes interagem antagonisticamente.

2.6.2. Mistura de três resinas ⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾

Modelos de misturas de três componentes (ou misturas de três resinas) podem ser desenvolvidos de maneira análoga à usada para as misturas binárias. O modelo linear é dado por

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (2.13)$$

A soma das percentagens dos constituintes é sempre 100%:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (2.14)$$

Substituindo a identidade $b_0 = 1xb_0(x_1 + x_2 + x_3)$ na equação (2.13) e agrupando os termos em x_i temos

$$y = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 \quad (2.15)$$

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

A interpretação dos coeficientes b_i^* é a mesma que no caso de dois componentes. Quando $x_i=1$, e portanto $x_{j \neq i} = x_{k \neq i} = 0$, $y_i = b_i^*$, para $i=1,2$ e 3. Por exemplo, quando $x_1=1$, $x_2=x_3=0$ e $y_1 = b_1^*$. Os coeficientes do modelo linear continuam podendo ser determinados sem se fazer nenhuma mistura. Da mesma maneira, pode-se obter estimativas mais precisas utilizando-se respostas médias de ensaios repetidos.

Uma superfície para um modelo linear de três componentes é mostrada na figura 2.8

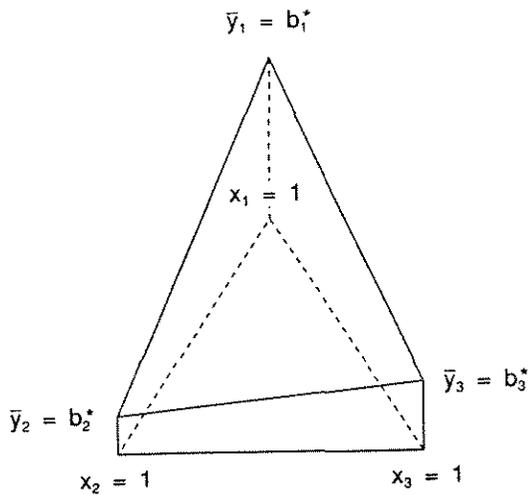


Figura 2.8-

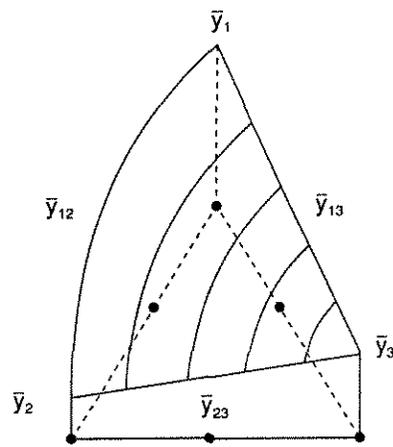


Figura 2.9

Neste exemplo a superfície é um plano inclinado, com $b_1^* > b_3^* > b_2^*$. Caso o modelo linear não se mostre satisfatório, o próximo passo é o ajuste de um modelo quadrático, como já vimos. A expressão geral do modelo quadrático para três componentes contém dez coeficientes:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (2.16)$$

Substituindo as relações $1 \times b_0 = (x_1+x_2+x_3)b_0$ e $b_{11}x_1^2 = b_{11}x_1(1-x_2-x_3)$, além de expressões análogas para $b_{22}x_2^2$ e $b_{33}x_3^2$, temos

$$y = b_0(x_1+x_2+x_3) + b_{11}x_1 + b_{22}x_2 + b_{33}x_3 + b_{11}x_1(1-x_2-x_3) + b_{22}x_2(1-x_1-x_3) + b_{33}x_3(1-x_1-x_2) + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (2.17)$$

Agrupando os termos obtemos finalmente

$$y = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 + b_{12}^* x_1x_2 + b_{13}^* x_1x_3 + b_{23}^* x_2x_3 \quad (2.18)$$

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

Os dez coeficientes da equação (2.16) agora estão reduzidos a seis (equação 2.18). Para determinar seus valores precisamos de um planejamento experimental contendo pelo menos seis ensaios distintos. Realizando ensaios com os componentes puros obtemos os valores dos três coeficientes lineares:

$$y_i = b_i^* \quad (2.19)$$

para $i=1,2$ e 3 , como no modelo linear. Os três ensaios que faltam podem ser feitos com as três possíveis misturas binárias contendo os componentes em partes iguais. Para essas misturas podemos escrever

$$y_{ij} = 1/2b_i^* + 1/2b_j^* + b_{ij}^*(1/2)(1/2) \quad (2.20)$$

para $i,j=1,2,3$ e $i \neq j$. Também estas expressões nada mais são que uma expressão da equação (2.11) para o caso de três componentes.

Podemos reunir as seis equações representadas por (2.19) e (2.20) numa única equação matricial $y = Xb^*$. Escrevendo-a por extenso temos

$$\begin{array}{c|c|cccccc|c|c}
 y_1 & & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_1^* \\
 y_2 & & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_2^* \\
 y_3 & = & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & b_3^* \\
 y_{12} & & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{4} & 0 & 0 & b_{12}^* \\
 y_{13} & & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{4} & 0 & b_{13}^* \\
 y_{23} & & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{4} & b_{23}^*
 \end{array}
 \quad \mathbf{x}$$

Resolvendo essa equação obtemos os valores dos seis coeficientes:

$$\mathbf{b}^* = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{y} \quad \text{ou}$$

$$\begin{array}{c|c|cccccc|c|c}
 b_1^* & & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & y_1 \\
 b_2^* & & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & y_2 \\
 b_3^* & = & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & y_3 \\
 b_{12}^* & & -2 & -2 & 0 & 4 & 0 & 0 & y_{12} \\
 b_{13}^* & & -2 & 0 & -2 & 0 & 4 & 0 & y_{13} \\
 b_{23}^* & & 0 & -2 & -2 & 0 & 0 & 4 & y_{23}
 \end{array}
 \quad \mathbf{x}$$

Individualmente os coeficientes são determinados pelo conjunto de equações

$$\begin{array}{ll}
 b_1^* = y_1 & b_{12}^* = 4y_{12} - 2(y_1 + y_2) \\
 b_2^* = y_2 & b_{13}^* = 4y_{13} - 2(y_1 + y_3) \\
 b_3^* = y_3 & b_{23}^* = 4y_{23} - 2(y_2 + y_3)
 \end{array}
 \quad (2.21)$$

Estas relações são semelhantes às equações deduzidas para misturas de dois componentes. Os coeficientes b_i^* são determinados pelas respostas medidas para os componentes puros, enquanto os valores de b_{ij}^* são obtidos com base em ensaios feitos com dois componentes puros e com uma mistura binária de composição 50% - 50%. O modelo fica completamente determinado sem que

haja necessidade de fazer nenhuma experiência com misturas ternárias. Se desejarmos obter valores mais precisos dos coeficientes, procedemos como antes, realizando ensaios repetidos em cada composição. Com isso, ao resolvermos as equações (2.21) empregamos respostas médias, ao invés de valores individuais.

Uma superfície de resposta para um modelo quadrático com $b_1^* > b_3^* > b_2^* > 0$, $b_{12}^* > 0$ e $b_{13}^* = b_{23}^* = 0$ é ilustrada nas figuras 2.8 e 2.9. Os limites da superfície situados acima dos lados do triângulo (e que portanto se referem a misturas binárias) são semelhantes às curvas de resposta da figura 2.7. Como nesse exemplo $b_{13}^* = b_{23}^* = 0$, as curvas representando as misturas binárias dos componentes 1 e 3 (e 2 e 3) são retas, mostrando como a resposta para essas misturas varia linearmente com as proporções dos dois componentes envolvidos. Já a curva localizada sobre a aresta que representa as misturas binárias dos componentes 1 e 2 é semelhante à curva sólida da figura 2.27 porque esses componentes interagem sinergicamente (isto é, $b_{12}^* > 0$). A interpretação da superfície para misturas ternárias, que são representadas por pontos no interior do triângulo, é mais complicada. O valor da resposta é a soma das contribuições lineares devidas aos componentes puros com as contribuições das misturas binárias. O planejamento experimental representado pelos seis pontos da figura 2.9 é usado com frequência suficiente para merecer um nome próprio. Na literatura sobre misturas ele é comumente chamado de planejamento em rede simplex.⁽³³⁾⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E

MÉTODOS

3.1. PRÉ-MISTURA E MOAGEM DA TINTA (Primer Acabamento)

O procedimento na pré-mistura e a moagem do Primer Acabamento para as seis amostras foram exatamente idênticas . No procedimento consta como “resina em estudo” , mas entende-se como “seis amostras” as seguintes resinas e misturas delas:

1-Resina Éster de epóxi

2-Resina alquídica (para fundos)

3-Resina alquídica (secagem rápida)

4-Mistura de resina éster de epóxi / alquídica p/ fundos 1:1

5-Mistura de resina éster de epóxi / alquídica secagem rápida 1:1

6-Mistura de resina alquídica p/ fundos / alquídica secagem rápida 1:1

As quantidades das matérias primas foram extraídas de uma fórmula padrão de Primer Acabamento autorizado por Tintas Coral Ltda.

3.1.1 - Matérias primas / fornecedores

-Resina em estudo / Tintas Coral - Laboratório de resinas

-Surfactantes aniônicos (Alquilsulfonato ou Alquilsulfato) / Tintas Coral

-Pigmento vermelho Graftol BBL / Sandoz , Ciba

-dióxido de titânio / Tibras

-Sílica / Degussa

-Fosfato de zinco / BASF

-Solução estabilizadora de secagem / Tintas Coral

-Cromato molibdato de chumbo / BASF

-sulfato de bário/ Minebra

3.1.2 - Equipamentos

A figura 3.1 mostra o esquema utilizado para a pré-mistura. O moinho utilizado é um moinho vertical em escala de laboratório, que pode ser representado também pela figura 2.3.

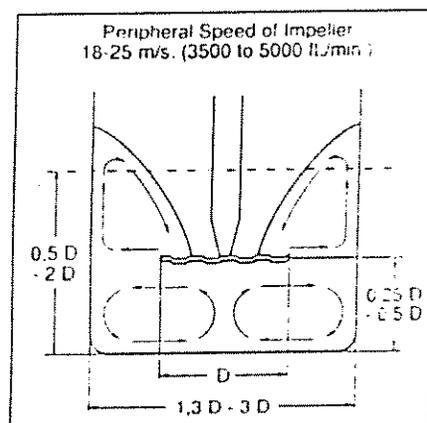
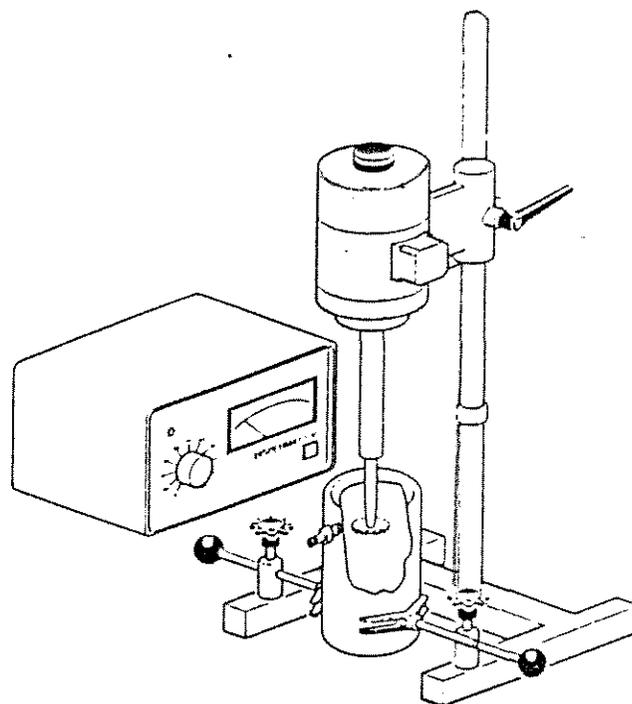


Figura 3.1 - Equipamento de pré-mistura de tintas

3.1.3 - Procedimento Experimental

Em um recipiente metálico de 2 litros pesou-se 625,0 g da resina em estudo e 51,0 g de solução de surfactantes aniônicos (tipo alquilsulfonato ou alquilsulfato).

Após a homogeneização do sistema, adicionou-se lentamente pela ordem 119,0 g de vermelho graftol BBL, 13,0 g de dióxido de titânio, 42,5 g de sílica e 127,5 g de fosfato de zinco .

Em um recipiente metálico distinto, também de 2 litros pesou-se 425,0 g de resina em estudo, 51,0 g de solução de surfactantes aniônicos(para atuar como aditivos dispersantes) e 38,0 g de solução estabilizadora de secagem .

Após a homogeneização do sistema, adicionou-se lentamente pela ordem 297,5 g de cromato molibdato de chumbo, 212,5 g de sulfato de bário.

Com a pré-mistura do primeiro recipiente efetuou-se a moagem 3 vezes (figura 2.3)

Com a pré-mistura do segundo recipiente, no mesmo moinho, efetuou-se a moagem (agora 2 vezes). Na segunda e última passada, recolheu-se o produto moído em um único recipiente.

Lavou-se o moinho com 127,5 g de resina em estudo.

3.2. COMPLETAGEM DAS TINTAS (PRIMER ACABAMENTO)

O procedimento na etapa da completagem das seis amostras foram exatamente idênticas. A completagem é uma sequência lógica da pré-mistura e moagem, utilizando como resina em estudo, a mesma utilizada na primeira etapa.

3.2.1. Matéria primas / fornecedores

- Resina em estudo / Tintas Coral - Laboratório de resinas
- Solução de octoato de chumbo 11% / Tintas Coral
- Solução de octoato de cobalto 2,5% / Tintas Coral
- Solução de octoato de cálcio 2,0% / Tintas Coral
- Metil etil cetoxima / Allied Signal
- n-butanol / Ipiranga
- xileno / Shell

3.2.2. Equipamentos

Foi utilizado um equipamento similar ao da figura 3.2.

3.2.3. Procedimento

Pesou-se 501,0 g da pré-mistura/moagem da respectiva etapa anterior. Sob agitação lenta em equipamento descrito no item 3.2.2, adicionou-se vagarosamente na ordem as seguintes matéria primas: 449,5 g de resina em estudo, 12,0 g de solução octoato de chumbo 11%(secante de profundidade), 8,0 g de solução de octoato de cobalto 2,5%(secante de superfície), 8,0 g de solução de octoato de cálcio 2,0% (secante auxiliar), 1,0g de metil etil cetoxima (aditivo anti-pele), 10 g de n-butanol e finalmente 10,5 g de xileno.

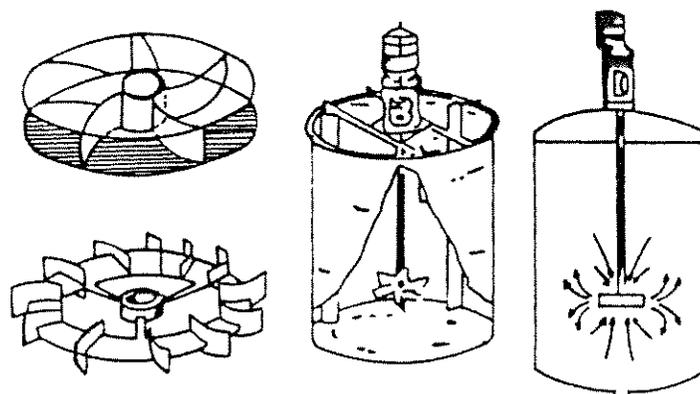


Figura 3.2 - Agitadores tipo turbina

3.3. - CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS

3.3.1. Determinação da viscosidade de tintas (copo de viscosidade ford)

3.3.1.1. Objetivo:

Este método tem por finalidade a determinação da viscosidade de tintas, vernizes e produtos afins, utilizando-se os copos de viscosidade Ford, conforme Norma ASTM D 1200.70.

3.3.1.2. Definição:

É o tempo expresso em segundos necessários para que o líquido contido no copo escoe totalmente do mesmo a uma temperatura especificada.

3.3.1.3. Aparelhagem necessária (figura 3.3.)

- Copo de viscosidade ford número 4 com suporte (tripé) apropriado.
- Cronômetro com precisão mínima de 1 segundo
- Termômetro graduado com divisões de 1 °C
- Bastão de vidro
- Placa de vidro
- Nível de bolha
- Dispositivo para acondicionamento da amostra e do copo para temperatura da medição (ex: banho-maria ou estufa).

3.3.1.4. Procedimento

Nivelou-se o viscosímetro através dos parafusos existentes no tripé, colocando sobre o copo uma placa de vidro e sobre esta um nível de bolha. Acondicionou-se o copo ao sistema, sendo que o mesmo apresentava-se à temperatura especificada para o produto em teste (25°C).

Vedou-se o orifício de escoamento do aparelho com um dos dedos e encheu-se o copo com a amostra da tinta previamente homogeneizada e estabilizada à temperatura especificada.

Removeu-se o excesso da amostra com o auxílio de um bastão de vidro, passando-o horizontalmente sobre o viscosímetro.

Retirou-se o dedo do orifício e simultaneamente acionou-se o cronômetro. Verificou-se a temperatura da amostra utilizando-se um

termômetro colocado em contato com o líquido que está sendo escoado do copo. Esta temperatura manteve-se a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, durante todo o tempo de escoamento. Parou-se o cronômetro assim que o fluxo interrompeu-se pela primeira vez, e anotou-se o tempo decorrido em segundos.

3.3.1.5.- Resultado

O resultado foi expresso em segundos, fazendo-se aproximações das decimais para a unidade mais próxima.

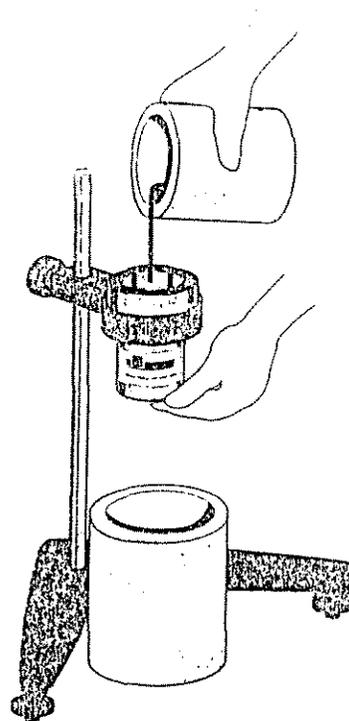


Figura 3.3. - Viscosímetro copo Ford nº4

3.3.2. Determinação da dureza Konig em películas de tinta

3.3.2.1. Objetivo:

Este método teve por finalidade fixar o procedimento para determinar a dureza das películas de tintas, utilizando o pêndulo Konig, conforme Norma Petrobrás N1373 e DIN 53157. Baseia-se no amortecimento das oscilações de um pêndulo, apoiado sobre duas esferas. Mede-se o tempo em segundos, desde a liberação do pêndulo a um ângulo de 6° até a passagem pela última vez ao ângulo de 3° .

3.3.2.2. Aparelhagem necessária:

- Pêndulo de Konig, esquematizado na figura 3.4
- Cronômetro
- Medidor de espessura de película seca.

3.3.2.3. Procedimento

3.3.2.3.1. Aferição do aparelho:

Aferiu-se o aparelho da seguinte maneira: Na parte inferior do aparelho existe uma mesa nivelável por meio de parafusos calantes, medindo 95 mm x 110 mm, com espessura mínima de 10 mm. Esta parte possui uma escala graduada de -12° a $+12^\circ$. O período de oscilações dentro desta escala graduada, sobre um painel de vidro polido que acompanha o aparelho, deve ser de 1,40 +/- 0,02 segundos e o tempo necessário para que ocorra um decréscimo da amplitude de 6° para 3° deve ser de 250 +/- 10 segundos. A massa total do pêndulo deve ser de 200,0 +/- 0,2 g.

3.3.2.3.2. Medição dos valores:

Aplicou-se os painéis para ensaio, com espessura pré-estabelecida de 30-40 micrometros, e deixou-se curar por 72 horas.

Colocou-se o painel pintado no suporte superior móvel, e com o auxílio da alavanca existente no aparelho, elevou-se o suporte do painel até o final do seu curso e aguardou-se estabilização.

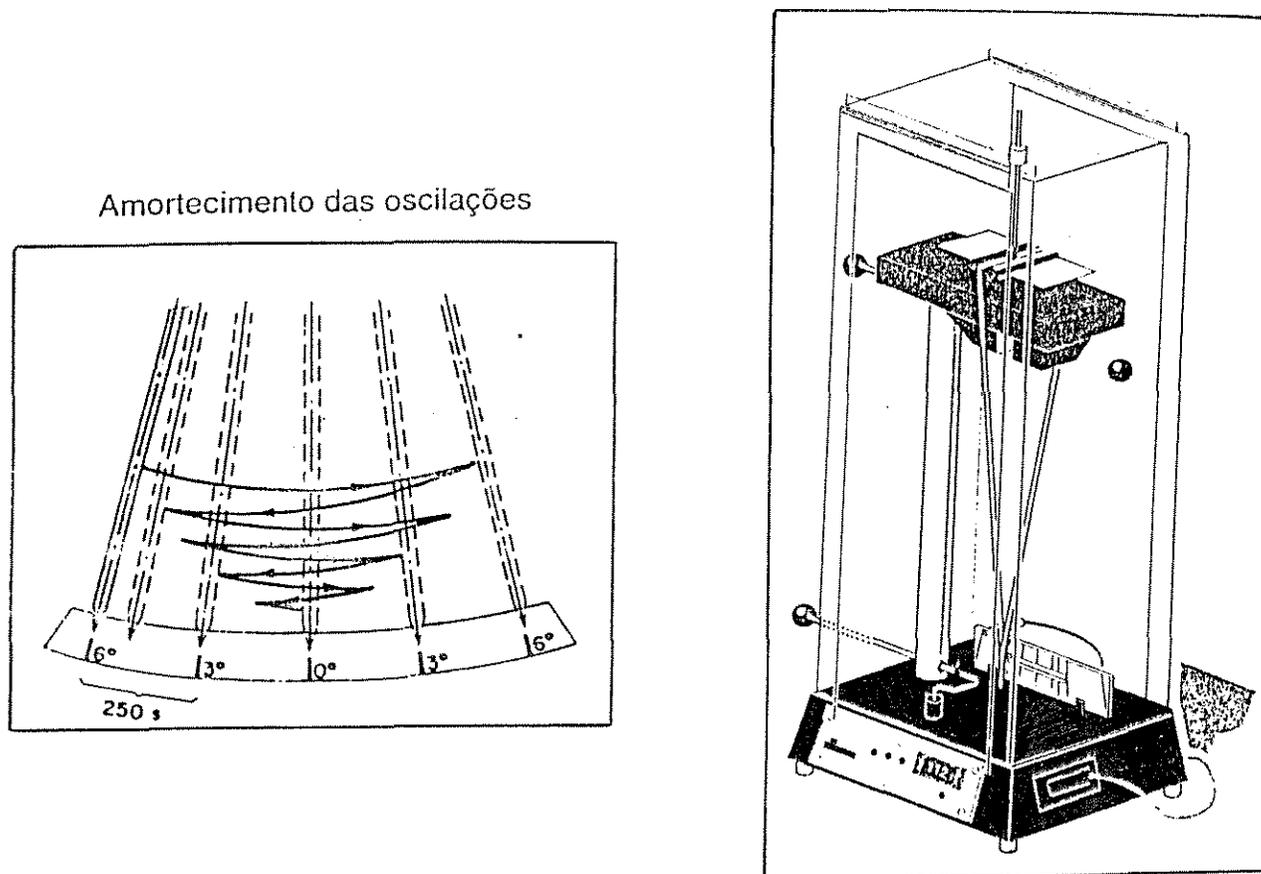


Figura 3.4. - aparelho de medir dureza König.

Deslocou-se o pêndulo até a posição de -6° e travou-se o pêndulo.

Destravou-se o pêndulo e acionou-se simultaneamente o cronômetro.

Quando o pêndulo atingiu pela primeira vez uma leitura igual ou inferior a -3° , parou-se o cronômetro e leu-se o tempo, em segundos.

Realizou-se o ensaio em três posições diferentes da película e calculou-se a média dos valores.

3.3.2.4. **Resultado**

Anotou-se como sendo a dureza Konig o valor obtido, expresso em segundos.

3.3.3. **Determinação do Brilho em películas de tinta (glossmeter)**

3.3.3.1. **Objetivo:**

Este método teve por finalidade a determinação do brilho através do aparelho “Glossmeter”, conforme Norma ASTM D523.

3.3.3.2. **Definições:**⁽²³⁾

APARELHO GLOSSMETER: Consiste resumidamente de uma fonte de luz incandescente que fornece um feixe de raios luminosos. O fotodetector situa-se a um ângulo de 60° em relação à perpendicular do plano do corpo de prova. O feixe de luz incidente na superfície do corpo de prova é refletido com o mesmo ângulo, como em um espelho, e é recebido no fotodetector.

PADRÃO BRILHANTE DE REFERÊNCIA: Consiste de uma placa de vidro plano, negro, altamente polido. Seu índice de refração deve ser de aproximadamente 1,567 e seu brilho especular próximo de 100.

PADRÃO SEMI-BRILHANTE DE REFERÊNCIA: Consiste de uma placa cerâmica, com superfície dura e uniforme. Seu brilho especular deve ser próximo de 40 .

3.3.3.3. Aparelhagem necessária

-Aparelho para medição de brilho - Glossmeter.(figura 3.5.)

3.3.3.4. Procedimento

3.3.3.4.1. Preparação do corpo de prova:

Aplicou-se a amostra a ser ensaiada resultando em uma chapa de espessura de filme constante e conhecida. O substrato deve possuir a superfície plana, de modo a obter uma película uniforme.

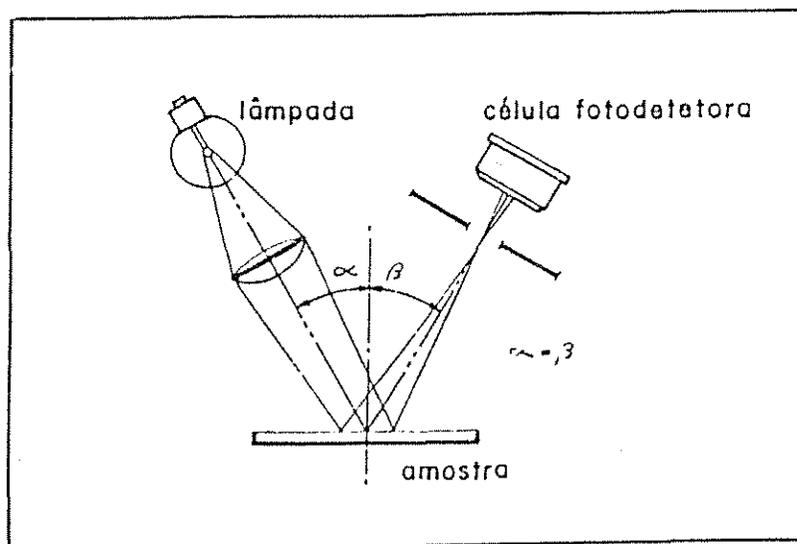


Figura 3.5. - Esquema do aparelho de brilho (glossmeter)

3.3.3.4.2. Calibração do aparelho :

Ajustou-se o aparelho para um ângulo de medição de 60 °. Colocou-se o aparelho sobre o padrão brilhante, na posição e orientação indicadas no mesmo. Com o auxílio do botão de ajuste, calibrou-se de acordo com o valor indicado. Efetuou-se a leitura de brilho no padrão semi-brilhante, tomando todos os cuidados quanto a posição, orientação e limpeza.

3.3.3.4.3. Determinação do brilho no corpo de prova:

Posicionou-se o aparelho no corpo de prova e efetuou-se três leituras em diferentes áreas. Havendo uma diferença maior do que três unidades, realizou-se novas leituras desprezando os resultados divergentes.

3.3.3.4.4. Resultado

O resultado expresso numericamente em unidades de brilho com até uma casa decimal foi obtido da medida de três leituras não divergentes.

3.3.4. Determinação da Resistência a câmara úmida

3.3.4.1. Objetivo:

Este método teve por finalidade verificar a resistência da película de uma tinta quando exposta à câmara de umidade, respeitadas às condições de aplicação e tempo de exposição constantes. Norma ASTM D 2247.

3.3.4.2. Aparelhagem necessária:

Câmara de umidade em condições de operação conforme norma ASTM D2247, mantida termostaticamente à 38°C +/- 1 com umidade

relativa de 100% e condensação contínua sobre os painéis em teste. (figura 3.6)

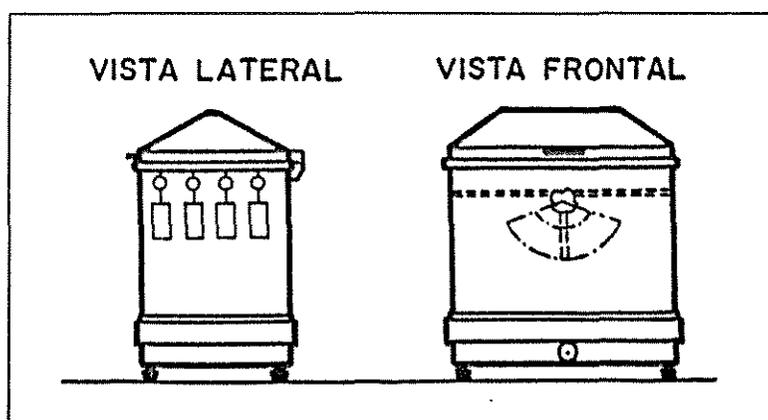


Figura 3.6. - Câmara de Umidade

3.3.4.3. Procedimento:

Aplicou-se os painéis numa espessura de 30-40 micrometros (camada seca) e deixou-se 72 horas para o início dos testes. A duração deste teste em específico foi de 100 horas.

O verso dos painéis, as bordas e as partes que ficaram em contato com as peças de sustentação foram protegidas por uma película às condições do teste.

Colocou-se os painéis dentro da câmara de forma que não houvesse contato entre os mesmos ou com outras partes metálicas.

Não permitiu-se interrupções durante o decorrer do ensaio.

Decorrido as 100 horas de tempo de exposição, retirou-se os painéis da câmara, enxaguou-se com água corrente (torneira) e enxugou-se as placas com cuidado.

Procedeu-se a avaliação dentro do intervalo de 1 hora, observando em especial para este caso o brilho final.

3.3.4.4. **Resultado:**

O resultado foi dado conforme leitura do brilho final após o teste de umidade, tendo como parâmetro de comparação o brilho inicial.

3.3.5. **Determinação da Resistência a Imersão em fluidos**

Na indústria de autopeças, a tinta deve necessariamente possuir resistência a imersão em alguns fluidos. Neste caso, o teste foi feito para as seguintes condições:

-Óleo SAE 30 - 24 horas a 80°C

-Óleo diesel - 24 horas a temperatura ambiente

-Água destilada - 24 horas a temperatura ambiente (Norma ASTM 870)

3.3.5.1. **Objetivo:**

Este método teve por finalidade testar a resistência da tinta, em condições de imersão em material agressivo.

3.3.5.2. Definição:

É a avaliação da película da tinta quando aplicada e curada conforme especificação quanto a perda de brilho após permanecer no teste durante o tempo e temperatura especificado.

3.3.5.3. Aparelhagem necessária:

- Becker de 500 ml
- Óleo SAE 30
- Óleo diesel
- Água destilada
- Papel absorvente
- Estufa com circulação interna

3.3.5.4. Procedimento:

Aplicou-se os painéis das tintas com resinas puras e misturas a uma espessura constante de 30-40 micrometros (camada seca). Deixou-se 72 horas em repouso para o início dos testes.

Colocou-se os painéis de maneira que ficassem $\frac{3}{4}$ partes do seu comprimento imerso no fluido em estudo. Deixou-se as corpos de prova no tempo e temperatura especificada.

Decorrido este tempo retirou-se e secou-se com papel absorvente.

3.3.5.5. Avaliação:

Fêz-se a leitura do brilho, imediatamente após a retirada dos painéis dos testes.

3.3.5.6. Resultado:

O resultado foi dado conforme leitura do brilho final após o teste de imersão, tendo como parâmetro de comparação o brilho inicial .

3.3.6. Determinação da Resistência a Luz ultravioleta com umidade (Q.U.V.)

3.3.6.1- Objetivo:

Este método teve por finalidade determinar a resistência de uma película de tinta, quando aplicada em um substrato e exposta durante um período de tempo pré-determinado sob os efeitos destruidores dos raios ultravioleta. Norma ASTM G53.

3.3.6.2. Definição:

Os corpos de prova ficam expostos à luz e à umidade. Um reservatório de água é aquecido e produz vapor que mantém a câmara com umidade relativa do ar de 100%. Os corpos de prova são montados formando as paredes laterais da câmara, ficando a face principal em contato com a luz e o vapor e a face reversa em contato com o meio ambiente. Essa diferença de temperatura nos corpos de prova propicia a condensação da umidade na face principal. Os efeitos destruidores da luz do sol são simulados por oito lâmpadas fluorescentes especiais. O aquecimento é controlado automaticamente e permite a aceleração do envelhecimento para melhor reproduzir os efeitos da natureza. Em poucos dias ou semanas o aparelho pode produzir a degradação que ocorreria em meses ou anos. O ciclos de luz, condensação e controle de temperatura são programáveis para repetição

automática, operando 24 horas por dia sem necessidade de assistência constante de um operador.

3.3.6.3. Aparelhagem necessária

-Aparelho de ultravioleta com umidade (C-UV da Comexim)

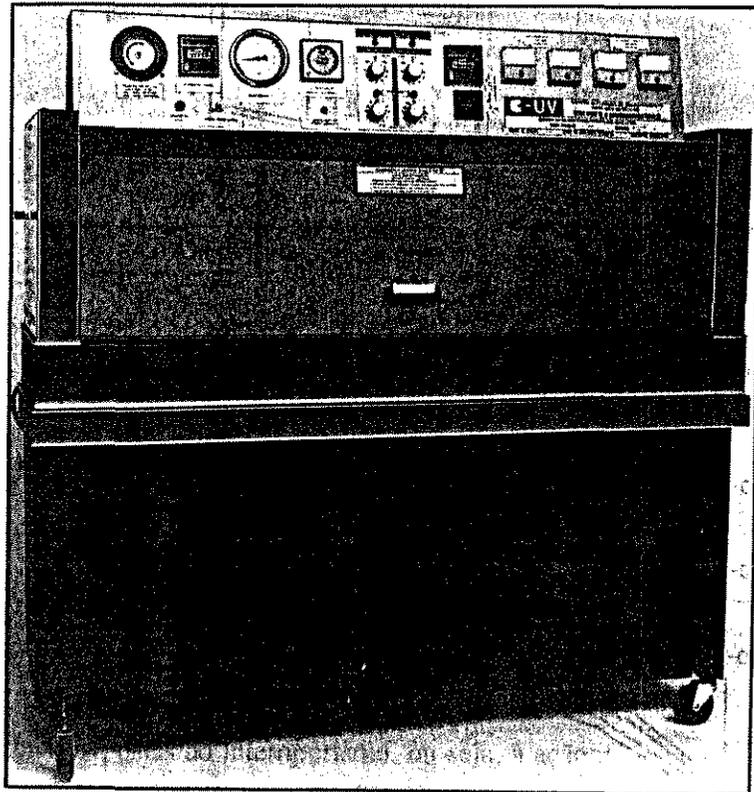


Figura 3.7 - Aparelho de ultravioleta com umidade (C-UV da Comexim)

3.3.6.4. **Procedimento:**

Os painéis foram aplicados com uma camada constante de 30-40 micrometros (camada seca) para todas as provas em chapas de alumínio de tamanho padrão para o equipamento. Deixou-se os painéis por 72 horas para o início dos testes. Os painéis foram acoplados no interior do equipamento, e deixou-se em teste por 240 horas ininterruptas. Após este período, retirou-se os painéis, enxaguou-se com água corrente e secou-se em condições ambiente.

3.3.6.5. **Resultado:**

O resultado foi dado conforme leitura do brilho final após o teste, tendo como parâmetro de comparação o brilho inicial .

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E

DISCUSSÕES

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todos os testes foram realizados em triplicata. Os resultados foram observados e utilizou-se para a análise dos resultados programas de microcomputador desenvolvidos por Bruns ⁽⁴⁰⁾. Seguem abaixo os resultados obtidos e análise de cada propriedade em questão. Para facilitar nossa visualização adotou-se a seguinte notação:

RESINA ÉSTER DE EPÓXI	=	RESINA 1
RESINA ALQUÍDICA (para fundos)	=	RESINA 2
RESINA ALQUÍDICA (secagem rápida)=		RESINA 3

4.1. ANÁLISE DOS RESULTADOS VISANDO OTIMIZAÇÃO DE “DUREZA” EM MISTURAS DE RESINAS

Segue abaixo os resultados obtidos em termos de dureza koenig dispostos na forma de matrizes.

ENSAIO	DUREZA	RESINA 1	RESINA 2	RESINA 3
1	40,0	1,0	0	0
2	38,0	1,0	0	0
3	43,0	1,0	0	0
4	61,0	0	1,0	0
5	57,0	0	1,0	0
6	64,0	0	1,0	0
7	35,0	0	0	1,0
8	37,0	0	0	1,0
9	32,0	0	0	1,0
10	42,0	0,5	0,5	0
11	45,0	0,5	0,5	0
12	39,0	0,5	0,5	0
13	33,0	0,5	0	0,5
14	28,0	0,5	0	0,5
15	34,0	0,5	0	0,5
16	54,0	0	0,5	0,5
17	55,0	0	0,5	0,5
18	50,0	0	0,5	0,5

Tabela 4.1 - Valores das durezas observadas e composição das misturas

As resinas 1 e 2 produziram sinais médios de 40,3 e 60,7 unidades de dureza. O sinal observado com uma mistura (1:1) dessas duas resinas foi de 42,0 unidades. Como esse valor é muito menor que a média das respostas obtidas com os componentes puros, concluiu-se que um modelo aditivo não seria adequado para descrever os resultados, e por isso um modelo quadrático foi postulado. Com isso obteve-se os seguintes resultados da modelagem:

ENSAIO	DUREZA K. OBTIDA	DUREZA K. PREVISTA	RESÍDUO
1	40,0	40,3	-0,3
2	38,0	40,3	-2,3
3	43,0	40,3	2,7
4	61,0	60,7	0,3
5	57,0	60,7	-3,7
6	64,0	60,7	3,3
7	35,0	34,7	0,3
8	37,0	34,7	2,3
9	32,0	34,7	-2,7
10	42,0	42,0	0,0
11	45,0	42,0	3,0
12	39,0	42,0	-3,0
13	33,0	31,7	1,3
14	28,0	31,7	-3,7
15	34,0	31,7	2,3
16	54,0	53,0	1,0
17	55,0	53,0	2,0
18	50	53	-3,0

Tabela 4.2 - Resultados da modelagem

Coefficientes obtidos na modelagem:

$$b_1^* = 40,33$$

$$b_2^* = 60,67$$

$$b_3^* = 34,67$$

$$b_{12}^* = -34,00$$

$$b_{13}^* = -23,33$$

$$b_{23}^* = 21,33$$

Os valores negativos dos coeficientes b_{12}^* e b_{13}^* sugeriram imediatamente uma interação antagônica entre as resinas 1 e 2 e entre 1 e 3. Já o valor positivo do coeficiente b_{23}^* sugere uma interação sinérgica entre as resinas 2 e 3 no que diz respeito a propriedade de dureza do filme da tinta.

O programa forneceu também a matriz $(X^tX)^{-1}$ para o cálculo dos erros.

0,33333	0,000000	0,000000	-0,666667	-0,666667	0,000000
0,000000	0,333333	0,000000	-0,666667	0,000000	-0,666667
0,000000	0,000000	0,333333	0,000000	-0,666667	-0,666667
-0,666667	-0,666667	0,000000	8,000000	1,333333	1,333333
-0,666667	0,000000	-0,666667	1,333333	8,000000	1,333333
0,000000	-0,666667	-0,666667	1,333333	1,333333	8,000000

TABELA 4.3 - matriz $(X^tX)^{-1}$ para o cálculo dos erros - DUREZA

Com essa matriz pôde-se calcular os erros nos coeficientes do modelo. Empregando a equação $V(b) = (X^tX)^{-1}s^2$. Utilizou-se o valor da média quadrática residual como o valor de s^2 . Pela raiz quadrada dos elementos da diagonal de $V(b)$ obteve-se os erros padrão dos coeficientes. A equação completa do modelo foi obtida:

$$Y = 40,33x_1 + 60,67x_2 + 34,67x_3 - 34,00x_1x_2 - 23,33x_1x_3 + 21,33x_2x_3$$

$(\pm 1,69)$ $(\pm 1,69)$ $(\pm 1,69)$ $(\pm 8,27)$ $(\pm 8,27)$ $(\pm 8,27)$

Analisando a estimativa dos erros padrão dos coeficientes observamos que os valores de todos os coeficientes têm valores muito mais significativos do que seus erros padrão. O programa também faz uma análise da variância:

FONTE DE VARIÇÃO	SOMA QUADRÁTICA	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA	TESTE F
REGRESSÃO	1844,93	5	368,98	
RESÍDUOS	102,67	12	8,55	43,12
TOTAL	1947,61	17		

% DE VARIÂNCIA EXPLICADA = 94,72

TABELA 4.4 - ANÁLISE DA VARIÂNCIA - DUREZA

Fazendo-se uma análise se a equação de regressão é estatisticamente significativa, ou seja, se a razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos (MQ_R e MQ_r) segue uma distribuição F:

$$MQ_R/MQ_r \approx F_{5,12}$$

Comparando o valor obtido de $MQ_R/MQ_r = 43,1$ com o valor tabelado de F no nível de confiança 95%, verificou-se que MQ_R/MQ_r é maior que o valor de F. Ou seja, pegando-se o valor tabelado de $F_{5,12}$ no nível de confiança de 95% na interseção da coluna correspondendo a $v_1=5$ com a linha correspondente a $v_2=12$, o valor procurado é 3,11. Isso quer dizer que será necessário que $MQ_R/MQ_r > 3,11$ para que possamos dizer que nossa regressão é estatisticamente significativa. Pelos valores obtidos temos $MQ_R/MQ_r = 368,98 / 8,55 = 43,1$ o que mostra que nossa equação é altamente significativa.

Pode acontecer, porém, que uma regressão, embora significativa do ponto de vista do teste F, não seja útil para realizar previsões, por cobrir uma faixa de variação pequena dos fatores estudados. A literatura⁽⁴⁰⁾ sugere que para isso não ocorra, isto é, para que uma regressão seja não apenas estatisticamente significativa mas também útil para fins preditivos, o valor da razão MQ_R/MQ_r deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor de F. Essa condição também é satisfeita nos dados obtidos.

Obteve-se pelo programa o gráfico dos resíduos contra as respostas previstas. Analisando o gráfico dos resíduos contra as respostas previstas, notou-se uma distribuição normal dos resíduos, ou seja, o gráfico dos resíduos se distribuem de forma aleatória. (figura 4.1).

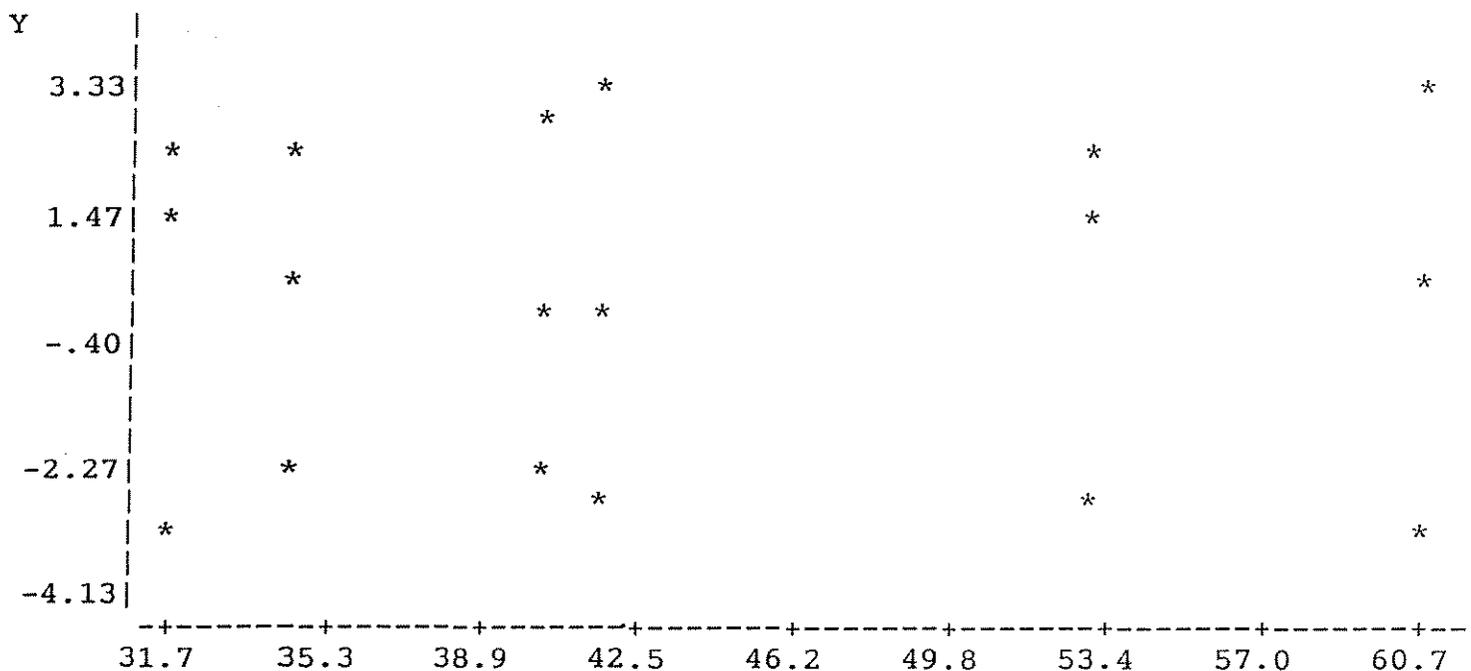


FIGURA 4.1 - GRÁFICO DOS RESÍDUOS CONTRA AS RESPOSTAS PREVISTAS (dureza)

Analisando a superfície de resposta (figura 4.2) concluiu-se que a participação da resina 2 pura é a que mais contribui para a propriedade de dureza. Nota-se também uma interação sinérgica entre as resinas 2 e 3 .

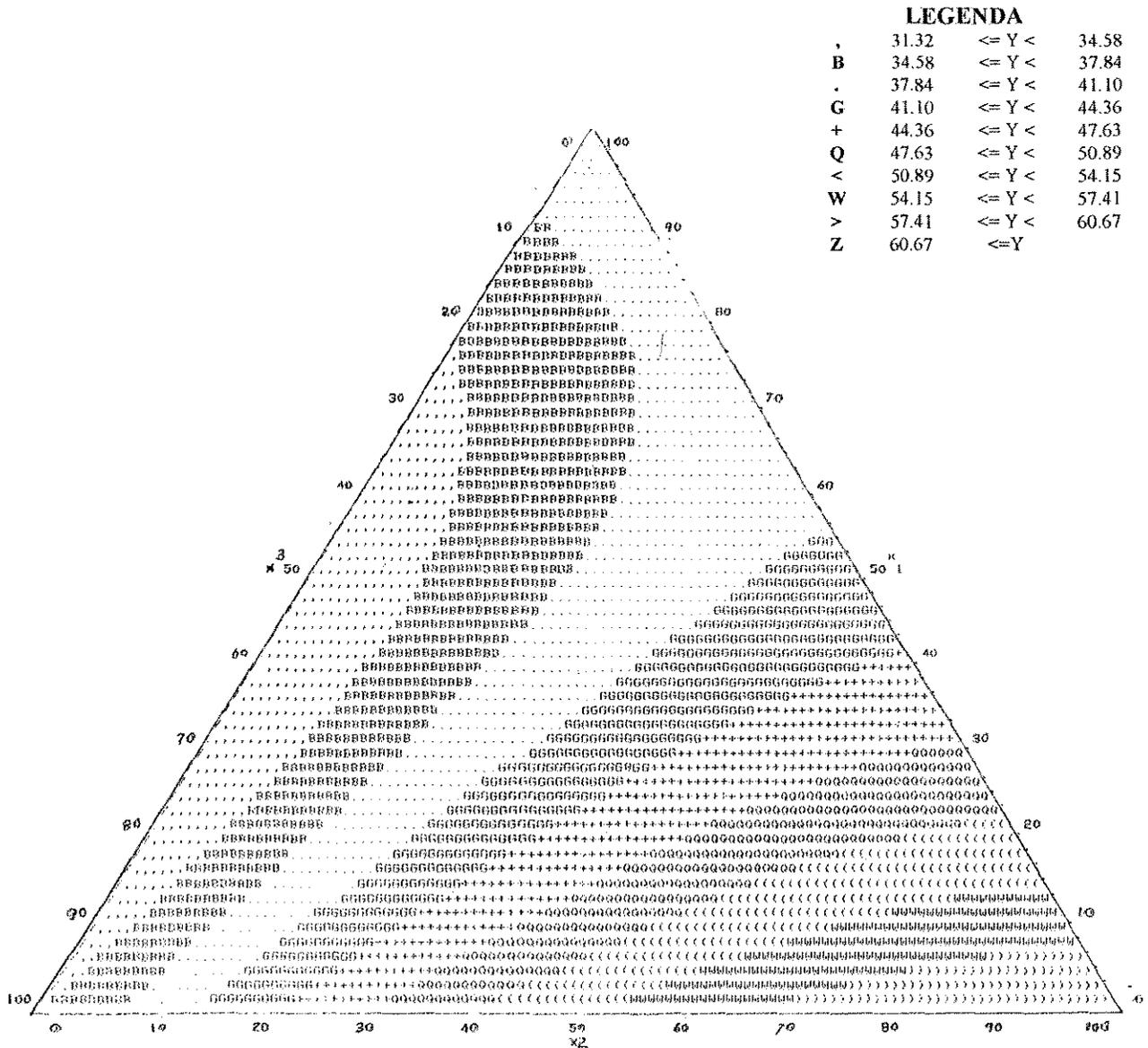


FIGURA 4.2. - CURVAS DE NÍVEL DO MODELO DE MISTURAS (DUREZA)

4.2. ANÁLISE DOS RESULTADOS VISANDO OTIMIZAÇÃO DE “BRILHO INICIAL” EM MISTURAS DE RESINAS

Segue abaixo os resultados obtidos em termos de brilho inicial (glossmeter) dispostos na forma de matriz.

ENSAIO	BRILHO INICIAL	RESINA 1	RESINA 2	RESINA 3
1	96,0	1,0	0	0
2	95,0	1,0	0	0
3	96,0	1,0	0	0
4	96,0	0	1,0	0
5	96,0	0	1,0	0
6	93,0	0	1,0	0
7	94,0	0	0	1,0
8	95,0	0	0	1,0
9	90,0	0	0	1,0
10	96,0	0,5	0,5	0
11	93,0	0,5	0,5	0
12	94,0	0,5	0,5	0
13	80,0	0,5	0	0,5
14	78,0	0,5	0	0,5
15	83,0	0,5	0	0,5
16	91,0	0	0,5	0,5
17	94,0	0	0,5	0,5
18	95,0	0	0,5	0,5

Tabela 4.5 - Valores de brilho inicial observados e composição das misturas

As resinas 1 e 2 produziram valores médios de 95,7ub e 95,0ub (ub= unidades de brilho) respectivamente. O sinal observado com uma mistura (1:1) dessas duas resinas foi de 94,3ub. Esse valor é um pouco menor que a média das respostas obtidas com os componentes puros. Neste caso qualquer conclusão seria um pouco precipitada pois a diferença entre o valor da média dos componentes puros e o valor observado com a mistura (1:1) analisada por um aparelho de brilho é insignificante. Mesmo assim, por efeitos numéricos postulou-se um modelo quadrático. O mesmo raciocínio foi feito entre as resinas 2 e 3. Já uma análise entre as resinas 1 e 3 verificou-se que os sinais médios com os componentes puros foram de 95,0

ub e 93,0 ub respectivamente. Se adotássemos um modelo linear poderíamos esperar uma mistura (1:1) dessas duas resinas um valor próximo de 94,0 ub. Porém experimentalmente obteve-se um valor médio de 80,3ub. Postulou-se naturalmente neste caso um modelo quadrático. Obteve-se os seguintes resultados da modelagem:

ENSAIO	BRILHO INICIAL OBTIDO	BRILHO INICIAL PREVISTO	RESÍDUO
1	96,0	95,7	0,3
2	95,0	95,7	-0,7
3	96,0	95,7	0,3
4	96,0	95,0	1,0
5	96,0	95,0	1,0
6	93,0	95,0	-2,0
7	94,0	93,0	1,0
8	95,0	93,0	2,0
9	90,0	93,0	-3,0
10	96,0	94,3	1,7
11	93,0	94,3	-1,3
12	94,0	94,3	-0,3
13	80,0	80,3	-0,3
14	78,0	80,3	-2,3
15	83,0	80,3	2,7
16	91,0	93,3	-2,3
17	94,0	93,3	0,7
18	95,0	93,3	1,7

Tabela 4.6- Resultados da modelagem "BRILHO INICIAL"

Coefficientes obtidos na modelagem:

$$b_1^* = 95,67$$

$$b_2^* = 95,00$$

$$b_3^* = 93,00$$

$$b_{12}^* = -4,00$$

$$b_{13}^* = -56,00$$

$$b_{23}^* = -2,67$$

O alto valor negativo do coeficiente b_{13}^* sugere uma interação antagônica entre as resinas 1 e 3 no que diz respeito a propriedade de brilho inicial da

tinta. Pelo mesmo modo do item anterior obteve-se através da matriz $(X^tX)^{-1}$ o cálculo dos erros nos coeficientes do modelo.

A equação completa do modelo foi obtida:

$$Y = 95,67x_1 + 95,00x_2 + 93,00x_3 - 4,00x_1x_2 - 56,00x_1x_3 - 2,67x_2x_3$$

$$(\pm 1,14) \quad (\pm 1,14) \quad (\pm 1,14) \quad (\pm 5,58) \quad (\pm 5,58) \quad (\pm 5,58)$$

Observou-se que os coeficientes b_{12}^* e b_{23}^* não tem valores mais significativos do que seus erros padrão. Isto devido ao espalhamento dos dados, ou a não significância dos valores.

O programa também faz uma análise da variância:

FONTE DE VARIACÃO	SOMA QUADRÁTICA	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA	TESTE F
REGRESSÃO	500,22	5	100,04	
RESÍDUOS	46,71	12		25,69
TOTAL	546,94	17	3,89	

% DE VARIÂNCIA EXPLICADA = 91,45

TABELA 4.7- ANÁLISE DA VARIÂNCIA - BRILHO INICIAL

Ao testarmos se a equação de regressão é estatisticamente significativa, ou seja, se a razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos (MQ_R e MQ_r) segue uma distribuição F:

$$MQ_R / MQ_r \approx F_{5,12}$$

Comparando o valor obtido de $MQ_R/MQ_r = 25,7$ com o valor tabelado de F no nível de confiança de 95%, verificou-se que MQ_R/MQ_r é maior que o valor de F. Ou seja, pegando-se o valor tabelado de $F_{5,12}$, na interseção da coluna correspondendo a $v_1=5$ com a linha correspondente a $v_2=12$, o valor procurado é 3,11. Isso quer dizer que será necessário que $MQ_R/MQ_r > 3,11$ para que possamos dizer que nossa regressão é estatisticamente significativa. Pelos valores obtidos temos $MQ_R/MQ_r = 100,04/3,89 = 25,7$ o que mostra

que nossa equação é altamente significativa. Esta regressão embora significativa do ponto de vista do teste F, talvez não seja útil para realizar previsões. Para nos certificarmos disso, a literatura sugere que para uma regressão seja não apenas estatisticamente significativa mas também útil para fins preditivos, o valor da razão MQ_R/MQ_T deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor de F. Essa condição também é satisfeita nos dados obtidos.

Analisando o gráfico dos resíduos contra as respostas previstas notou-se uma distribuição normal dos resíduos, ou seja, o gráfico dos resíduos se distribuem de forma aleatória. (figura 4.3)

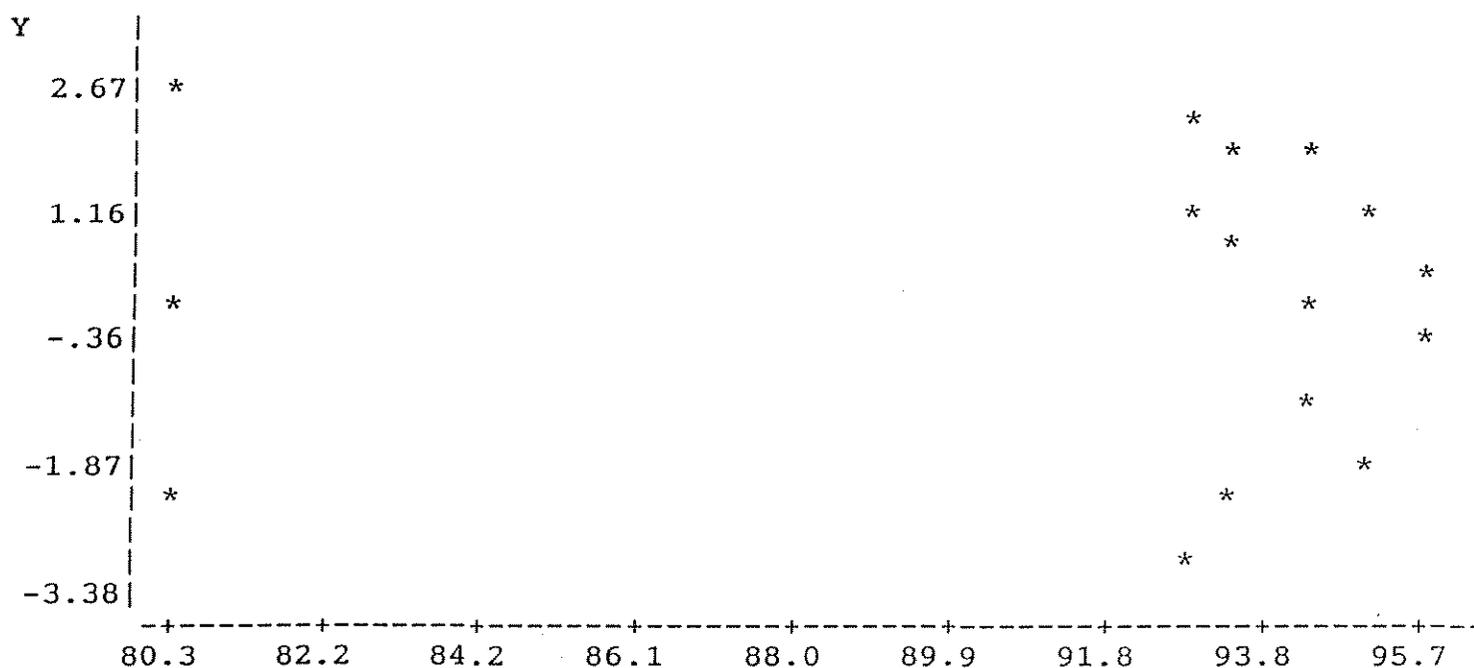


FIGURA 4.3 - GRÁFICO DOS RESÍDUOS CONTRA AS RESPOSTAS PREVISTAS (Brilho inicial)

Analisando a superfície de resposta (figura 4.4) podemos concluir que podemos ter altos valores de brilho nas resinas puras 2 e 1 e valores bastantes baixos na mistura das resinas 1 e 3, fato este também detectado pelo alto valor negativo do coeficiente b_{13}^* , sugerindo assim uma interação antagônica entre as resinas 1 e 3.

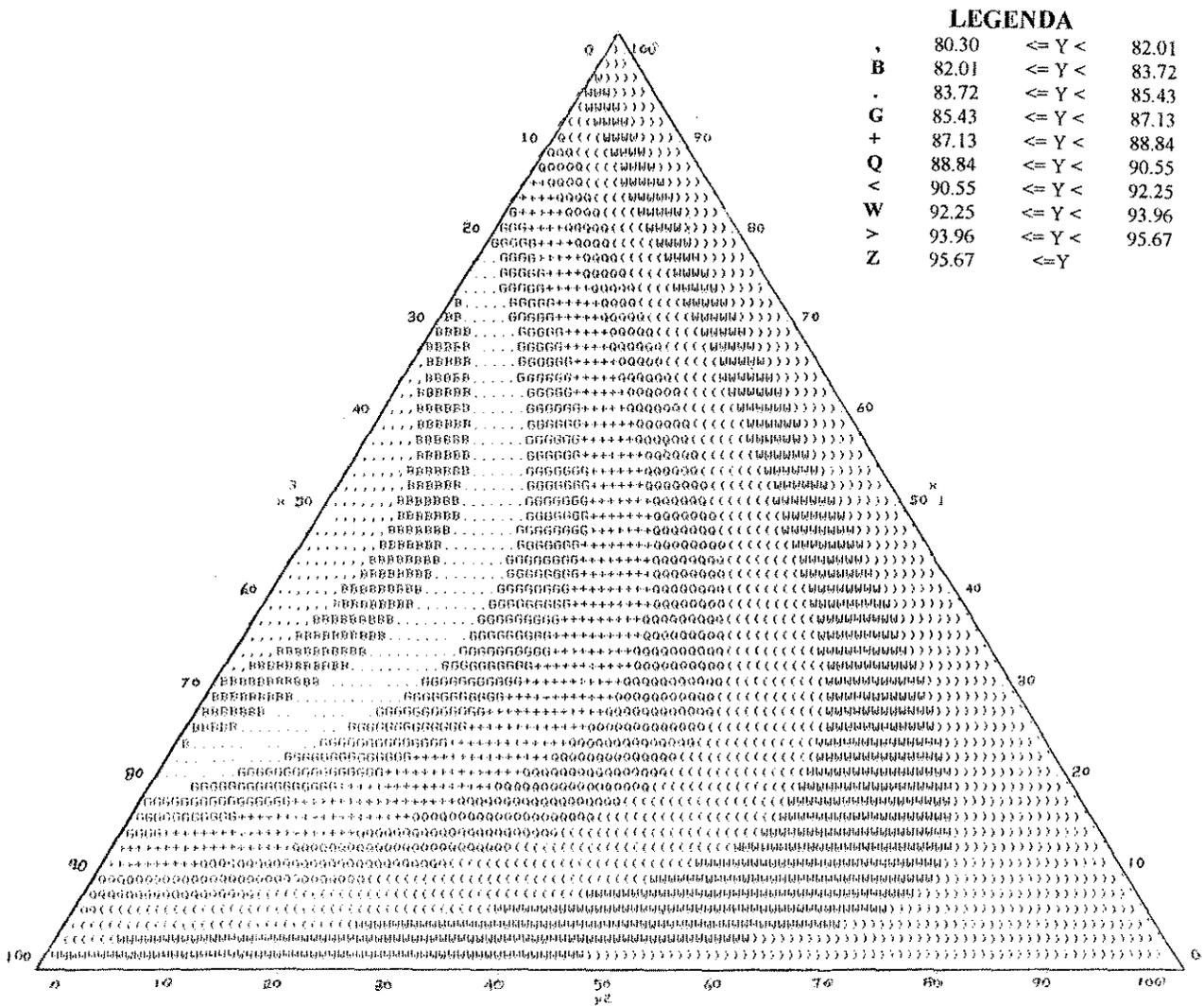


FIGURA 4.4 - CURVAS DE NÍVEL DO MODELO DE MISTURAS (Brilho inicial)

4.3. ANÁLISE DOS RESULTADOS VISANDO OTIMIZAÇÃO DE RESISTÊNCIA A Q.U.V. EM MISTURAS DE RESINAS.

Segue abaixo os resultados obtidos em termos de retenção de brilho dos corpos de prova após teste de intemperismo acelerado com umidade (Q.U.V).

ENSAIO	BRILHO APÓS Q.U.V. (240 HORAS)	RESINA 1	RESINA 2	RESINA 3
1	28,0	1,0	0	0
2	34,0	1,0	0	0
3	30,0	1,0	0	0
4	76,0	0	1,0	0
5	78,0	0	1,0	0
6	70,0	0	1,0	0
7	87,0	0	0	1,0
8	87,0	0	0	1,0
9	89,0	0	0	1,0
10	6,0	0,5	0,5	0
11	10,0	0,5	0,5	0
12	7,0	0,5	0,5	0
13	15,0	0,5	0	0,5
14	10,0	0,5	0	0,5
15	13,0	0,5	0	0,5
16	83,0	0	0,5	0,5
17	84,0	0	0,5	0,5
18	80,0	0	0,5	0,5

Tabela 4.8 - Valores de brilho após teste de Q.U.V. e composição das misturas

As resinas 1 e 2 produziram valores médios de brilho após teste de Q.U.V. de 30,7 ub e 74,7 ub respectivamente. Já o valor observado com uma mistura (1:1) dessas duas resinas foi de 7,7 ub. Um valor estupidamente baixo comparado a média dos valores de brilho com as resinas individualmente. Neste caso um modelo quadrático foi adotado.

Já analisando as resinas 1 e 3 produziram valores médios de brilho após teste de Q.U.V. de 30,7 ub e 87,7 ub respectivamente. O valor observado com a mistura 1:1 dessas duas resinas foi de 12,7 ub, um valor bem abaixo da média dos valores de brilho com as resinas individuais, que seria de 59,2 ub. Neste caso não adotou-se um modelo aditivo e novamente optou-se por um modelo quadrático. Obteve-se assim os seguintes resultados da modelagem:

ENSAIO	BRILHO OBTIDO APÓS Q.U.V. (240 HORAS)	BRILHO PREVISTO PELO MODELO	RESÍDUO
1	28,0	30,7	-2,7
2	34,0	30,7	3,3
3	30,0	30,7	-0,7
4	76,0	74,7	1,3
5	78,0	74,7	3,3
6	70,0	74,7	-4,7
7	87,0	87,7	-0,7
8	87,0	87,7	-0,7
9	89,0	87,7	1,3
10	6,0	7,7	-1,7
11	10,0	7,7	2,3
12	7,0	7,7	-0,7
13	15,0	12,7	2,3
14	10,0	12,7	-2,7
15	13,0	12,7	0,3
16	83,0	82,3	0,7
17	84,0	82,3	1,7
18	80,0	82,3	-2,3

Tabela 4.9- Resultados da modelagem "BRILHO APÓS Q.U.V."

Coeficientes obtidos na modelagem:

$$b_1^* = 30,67$$

$$b_2^* = 74,67$$

$$b_3^* = 87,67$$

$$b_{12}^* = -180,00$$

$$b_{13}^* = -186,00$$

$$b_{23}^* = 4,67$$

Os altos valores negativos dos coeficientes b_{12}^* e b_{13}^* indicaram uma interação antagônica entre as resinas 1 e 2 e entre 1 e 3 para esta propriedade em questão. Fato esse detectado também na análise visando otimização de dureza do item 4.1. Pelo mesmo modo do item anterior obteve-se através da matriz $(X^tX)^{-1}$ o cálculo dos erros nos coeficientes do modelo.

A equação completa do modelo foi obtida:

$$Y = 30,67x_1 + 74,67x_2 + 87,67x_3 - 180,00x_1x_2 - 186,00x_1x_3 + 4,67x_2x_3$$

$$(\pm 1,55) \quad (\pm 1,55) \quad (\pm 1,55) \quad (\pm 7,57) \quad (\pm 7,57) \quad (\pm 7,57)$$

Observou-se que o coeficiente b_{23}^* não tem valor mais significativo do que seu erro padrão. Isso devido ao espalhamento ou a não significância dos dados.

Analisando a variância temos:

FONTE DE VARIACÃO	SOMA QUADRÁTICA	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA	TESTE F
REGRESSÃO	19887,61	5	3977,52	
RESÍDUOS	86,00	12	7,16	554,96
TOTAL	19973,61	17		

% DE VARIÂNCIA EXPLICADA = 99,56

TABELA 4.10- ANÁLISE DA VARIÂNCIA - BRILHO APÓS Q.U.V.

Na verificação se a equação de regressão é estatisticamente significativa, obteve-se o valor de $MQ_R/MQ_r=554,9$. Analogamente aos casos anteriores, comparando esse valor com o valor tabelado de F no nível de confiança de 95% ($F_{5,12}=3,11$) verificou-se que nossa regressão é estatisticamente significativa. Analisando o gráfico dos resíduos contra as

respostas previstas notou-se uma distribuição normal dos resíduos. O gráfico dos resíduos também nesse caso se distribuem de forma aleatória. (figura 4.5)

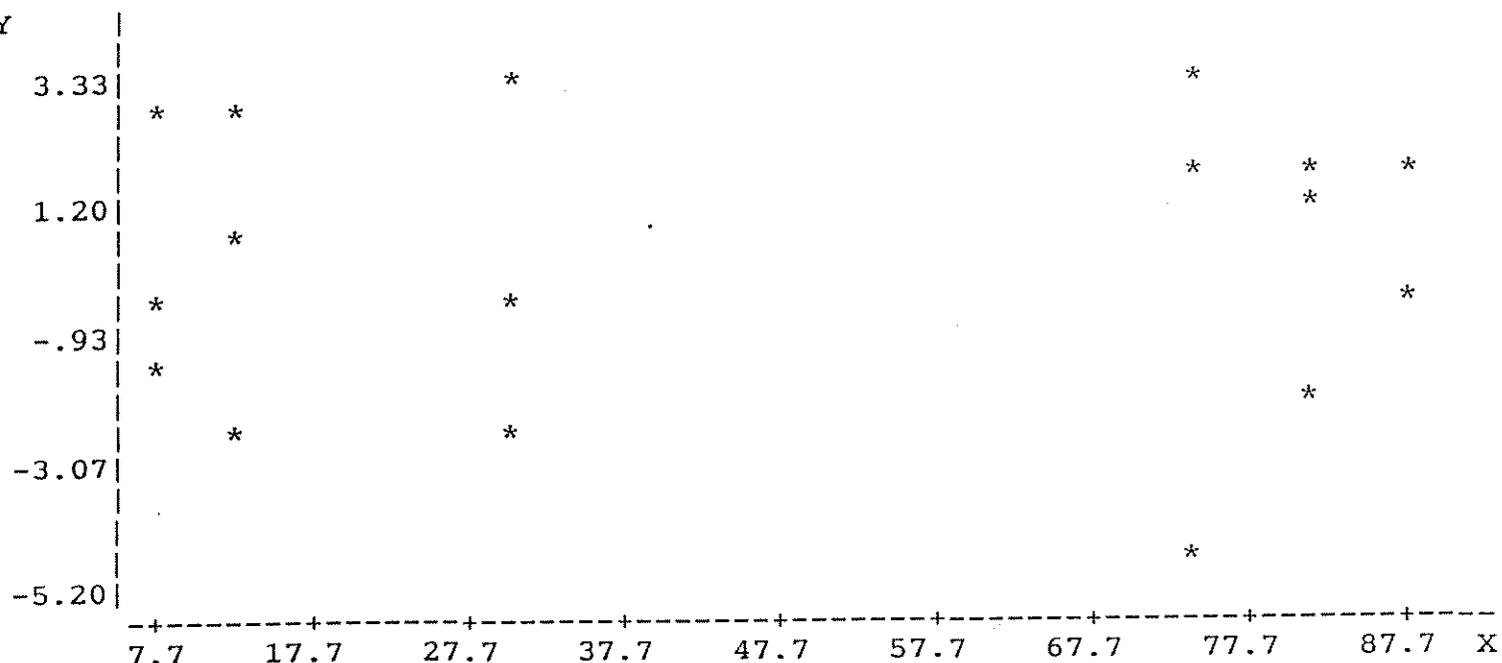


FIGURA 4.5 - GRÁFICO DOS RESÍDUOS CONTRA AS RESPOSTAS PREVISTAS (Brilho após Q.U.V)

Pela superfície de resposta resultante (figura 4.6) podemos concluir que quanto mais a mistura de resinas “tender” para o estado puro da resina 3, melhores serão os resultados para a resistência a Q.U.V. Notou-se também que misturas de resinas 1 e 3 e entre 1 e 2 (1:1) apresentam interações antagônicas.

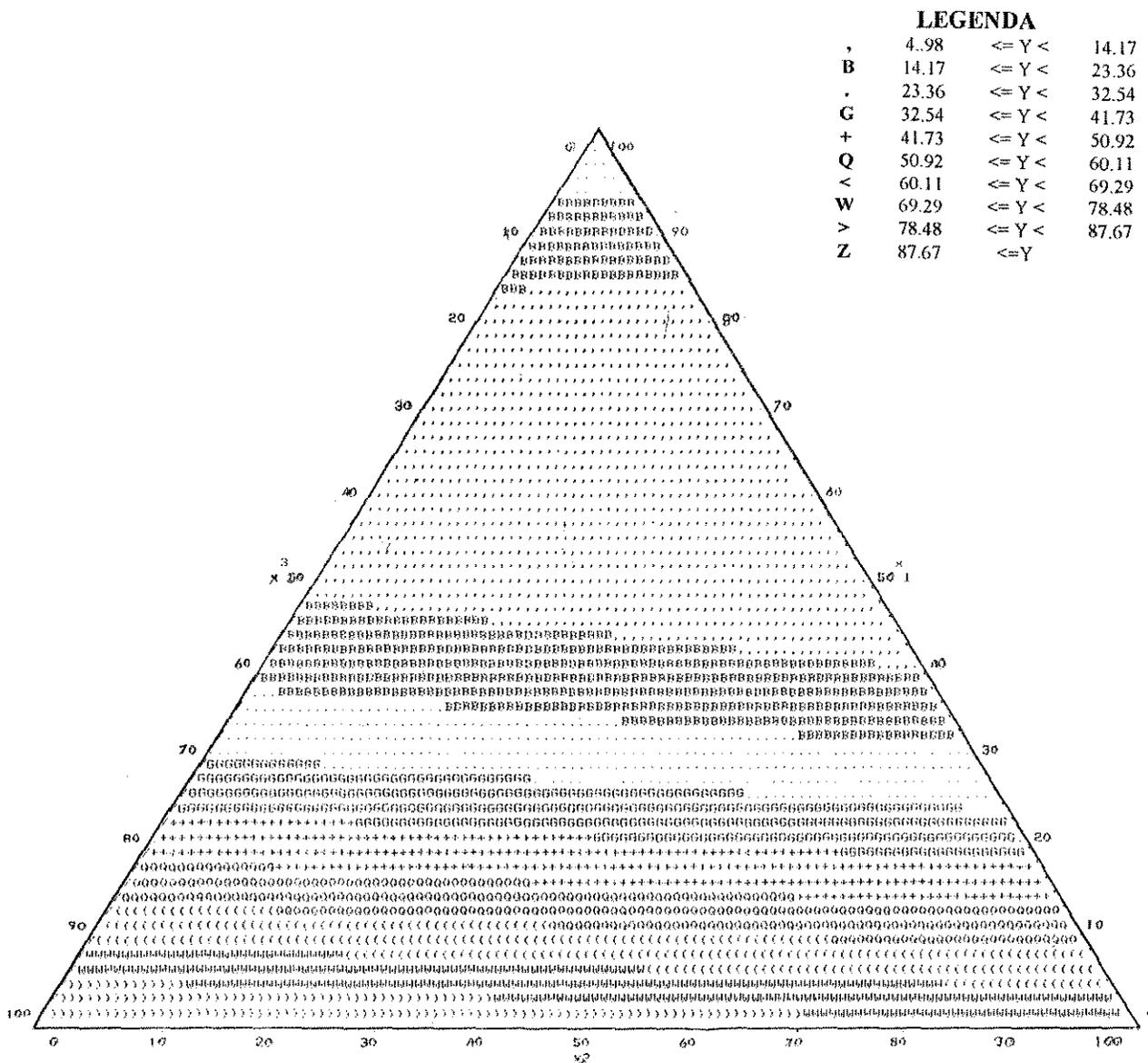


FIGURA 4.6. - CURVAS DE NÍVEL DO MODELO DE MISTURAS (Brilho após Q.U.V.)

4.4. ANÁLISE DOS RESULTADOS VISANDO OTIMIZAÇÃO DE RESISTÊNCIA A UMIDADE EM MISTURAS DE RESINAS.

Segue abaixo os resultados obtidos em termos de retenção de brilho dos corpos de prova após teste de câmara úmida (100 horas)

ENSAIO	BRILHO APÓS CÂMARA ÚMIDA 100 HORAS	COMPONENTE 1	COMPONENTE 2	COMPONENTE 3
1	86,0	1,0	0	0
2	80,0	1,0	0	0
3	83,0	1,0	0	0
4	7,0	0	1,0	0
5	15,0	0	1,0	0
6	10,0	0	1,0	0
7	44,0	0	0	1,0
8	46,0	0	0	1,0
9	49,0	0	0	1,0
10	53,0	0,5	0,5	0
11	55,0	0,5	0,5	0
12	58,0	0,5	0,5	0
13	60,0	0,5	0	0,5
14	63,0	0,5	0	0,5
15	67,0	0,5	0	0,5
16	27,0	0	0,5	0,5
17	34,0	0	0,5	0,5
18	23,0	0	0,5	0,5

Tabela 4.11 - Valores de brilho após teste na câmara úmida e composição das misturas

As resinas 1 e 2 produziram valores médios de brilho após testes de câmara úmida (100 horas) de 83,0 ub e 10,7 ub respectivamente. Já a mistura (1:1) dessas duas resinas resultou em 55,3ub. Este valor apresentou-se superior a média dos valores de brilho com as resinas individualmente. Logo, adotou-se um modelo quadrático. Obteve-se assim os seguintes resultados da modelagem:

ENSAIO	BRILHO OBTIDO APÓS CÂMARA ÚMIDA (100 HORAS)	BRILHO PREVISTO PELO MODELO	RESÍDUO
1	86,0	83,0	3,0
2	80,0	83,0	-3,0
3	83,0	83,0	0
4	7,0	10,7	-3,7
5	15,0	10,7	4,3
6	10,0	10,7	-0,7
7	44,0	46,3	-2,3
8	46,0	46,3	-0,3
9	49,0	46,3	2,7
10	53,0	55,3	-2,3
11	55,0	55,3	-0,3
12	58,0	55,3	2,7
13	60,0	63,3	-3,3
14	63,0	63,3	-0,3
15	67,0	63,3	3,7
16	27,0	28,0	-1,0
17	34,0	28,0	6,0
18	23,0	28,0	-5,0

Tabela 4.12- Resultados da modelagem “BRILHO APÓS CÂMARA ÚMIDA.”

Coefficientes obtidos na modelagem:

$$b_1^* = 83,00$$

$$b_2^* = 10,67$$

$$b_3^* = 46,33$$

$$b_{12}^* = 34,00$$

$$b_{13}^* = -5,33$$

$$b_{23}^* = -2,00$$

O valor positivo do coeficiente de b_{12}^* indica uma interação sinérgica entre as resinas 1 e 2 no que diz respeito a propriedade de resistência a umidade. Pelo mesmo modo do item anterior obteve-se através da matriz $(X^tX)^{-1}$ o cálculo dos erros nos coeficientes do modelo. A equação completa do modelo foi obtida:

$$Y = 83,00x_1 + 10,67x_2 + 46,33x_3 + 34,00x_1x_2 - 5,33x_1x_3 - 2,00x_2x_3$$

$$(\pm 2,13) \quad (\pm 2,13) \quad (\pm 2,13) \quad (\pm 10,41) \quad (\pm 10,41) \quad (\pm 10,41)$$

Analisando a variância temos:

FONTE DE VARIACÃO	SOMA QUADRÁTICA	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA	TESTE F
REGRESSÃO	9930,44	5	1986,08	
RESÍDUOS	162,66	12	13,55	146,51
TOTAL	10093,11	17		

% DE VARIÂNCIA EXPLICADA = 98,38

TABELA 4.13- ANÁLISE DA VARIÂNCIA - BRILHO APÓS CÂMARA ÚMIDA

Na verificação se a equação de regressão é estatisticamente significativa, obteve-se o valor $MQ_R/MQ_f = 146,5$. Igualmente aos casos anteriores, comparando esse valor com o valor tabelado de F no nível de confiança de 95% ($F_{5,12} = 3,11$) verificou-se que nossa regressão é estatisticamente significativa.

Analisando o gráfico dos resíduos contra as respostas previstas, notou-se uma distribuição normal dos resíduos. O gráfico dos resíduos também nesse caso, distribui-se de forma aleatória. Esta é mais uma evidência que o modelo quadrático é o mais indicado (figura 4.7).

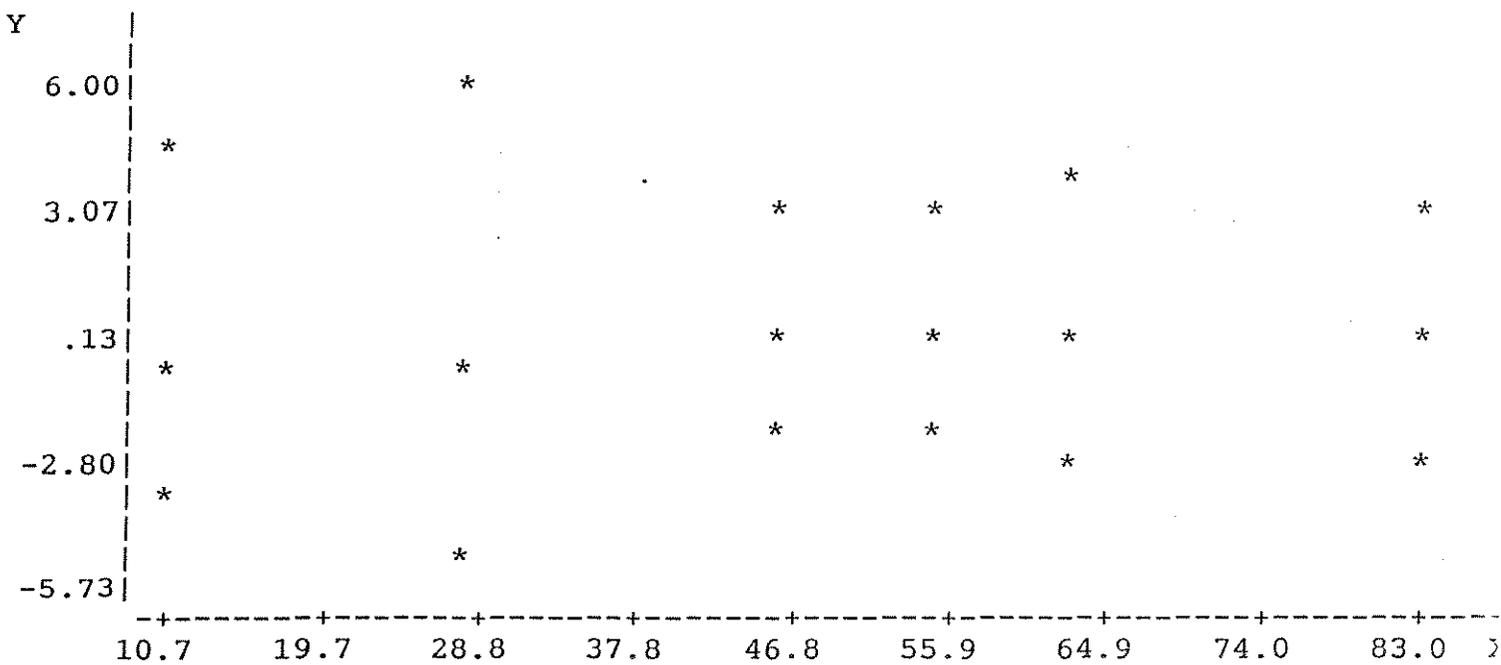


FIGURA 4.7 - GRÁFICO DOS RESÍDUOS CONTRA AS RESPOSTAS PREVISTAS (Brilho após câmara úmida)

Pela superfície de resposta (figura 4.8) verificou-se que quanto mais a mistura “tender” para o estado puro da resina I, melhores serão os resultados.

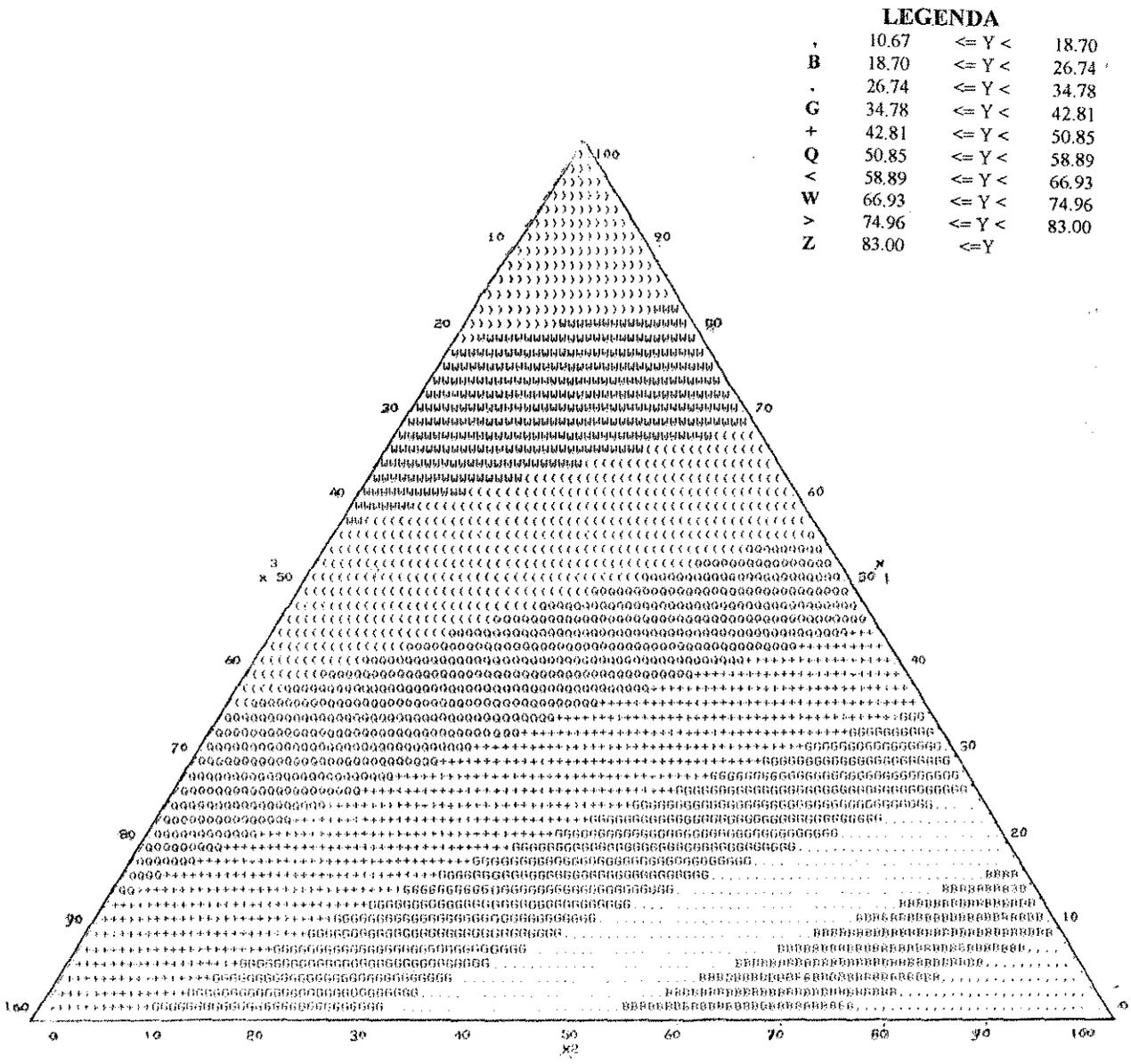


FIGURA 4.8. - CURVAS DE NÍVEL DO MODELO DE MISTURAS (Brilho após câmara úmida)

4.5. ANÁLISE DOS RESULTADOS VISANDO OTIMIZAÇÃO DE RESISTÊNCIA A IMERSÃO EM ÓLEO SAE 30 .

Segue abaixo os resultados obtidos em termos de retenção de brilho dos corpos de prova após teste de imersão a óleo SAE 30 , 24 horas a 80°C.

ENSAIO	BRILHO APÓS IMERSÃO EM ÓLEO SAE 30	RESINA 1	RESINA 2	RESINA 3
1	77,0	1,0	0	0
2	76,0	1,0	0	0
3	70,0	1,0	0	0
4	65,0	0	1,0	0
5	66,0	0	1,0	0
6	66,0	0	1,0	0
7	65,0	0	0	1,0
8	63,0	0	0	1,0
9	61,0	0	0	1,0
10	73,0	0,5	0,5	0
11	70,0	0,5	0,5	0
12	73,0	0,5	0,5	0
13	54,0	0,5	0	0,5
14	56,0	0,5	0	0,5
15	55,0	0,5	0	0,5
16	64,0	0	0,5	0,5
17	67,0	0	0,5	0,5
18	66,0	0	0,5	0,5

Tabela 4.14 - Valores de brilho após teste de imersão em óleo SAE 30 e composição das misturas

As resinas 1 e 3 produziram valores médios de brilho após imersão em óleo sae 30 (24 horas 80°C) de 74,3 ub e 63,0 ub respectivamente. Foi observado experimentalmente com a mistura (1:1) dessas duas resinas um brilho após teste de 55,0 ub, valor este bem inferior a média dos valores de brilho com as resinas individuais que seria de 68,7 ub. Adotou-se assim um modelo quadrático. Obteve-se assim os seguintes resultados da modelagem:

ENSAIO	BRILHO OBTIDO APÓS IMERSÃO EM ÓLEO SAE 30	BRILHO PREVISTO PELO MODELO	RESÍDUO
1	77,0	74,3	2,7
2	76,0	74,3	1,7
3	70,0	74,3	-4,3
4	65,0	65,7	-0,7
5	66,0	65,7	0,3
6	66,0	65,7	0,3
7	65,0	63,0	2,0
8	63,0	63,0	0
9	61,0	63,0	-2,0
10	73,0	72,0	1,0
11	70,0	72,0	-2,0
12	73,0	72,0	1,0
13	54,0	55,0	-1,0
14	56,0	55,0	1,0
15	55,0	55,0	0
16	64,0	65,7	-1,7
17	67,0	65,7	1,3
18	66,0	65,7	0,3

Tabela 4.15- Resultados da modelagem “BRILHO APÓS IMERSÃO EM ÓLEO SAE 30.”

Coefficientes obtidos na modelagem:

$$b_1^* = 74,33$$

$$b_2^* = 65,67$$

$$b_3^* = 63,00$$

$$b_{12}^* = 8,00$$

$$b_{13}^* = -54,67$$

$$b_{23}^* = 5,33$$

O valor negativo dos coeficientes b_{13}^* indica uma interação antagônica entre as resinas 1 e 3 para a propriedade em questão. Pelo mesmo modo do item anterior obteve-se através da matriz $(X^tX)^{-1}$ o cálculo dos erros nos coeficientes do modelo. A equação completa do modelo foi obtida:

$$Y = 74,33x_1 + 65,67x_2 + 63,00x_3 + 8,00x_1x_2 - 54,67x_1x_3 + 5,33x_2x_3$$

$$(\pm 1,18) \quad (\pm 1,18) \quad (\pm 1,18) \quad (\pm 5,77) \quad (\pm 5,77) \quad (\pm 5,77)$$

Analisando a variância temos:

FONTE DE VARIACÃO	SOMA QUADRÁTICA	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA	TESTE F
REGRESSÃO	706,94	5	141,38	
RESÍDUOS	50,00	12	4,16	33,93
TOTAL	756,94	17		

% DE VARIÂNCIA EXPLICADA = 93,39

TABELA 4.16- ANÁLISE DA VARIÂNCIA - BRILHO APÓS IMERSÃO EM ÓLEO SAE30

Verificando se a equação de regressão é estatisticamente significativa, obteve-se o valor de $MQ_R/MQ_F = 33,9$. Comparando esse valor com o tabelado de F no nível de confiança de 95% ($F_{5,12} = 3,11$) chegou-se a conclusão que nossa regressão é estatisticamente significativa. A relação MQ_R/MQ_F encontrada também é aproximadamente 10 vezes o valor de F. Pode-se assim esperar que essa regressão também é significativa para fins preditivos.

Analisando o gráfico dos resíduos contra as respostas previstas, notou-se uma distribuição normal dos resíduos, ou seja, o gráfico dos resíduos se distribuem de uma forma aleatória. (figura 4.9) Esta é mais uma evidência que o modelo quadrático adotado é o mais indicado.

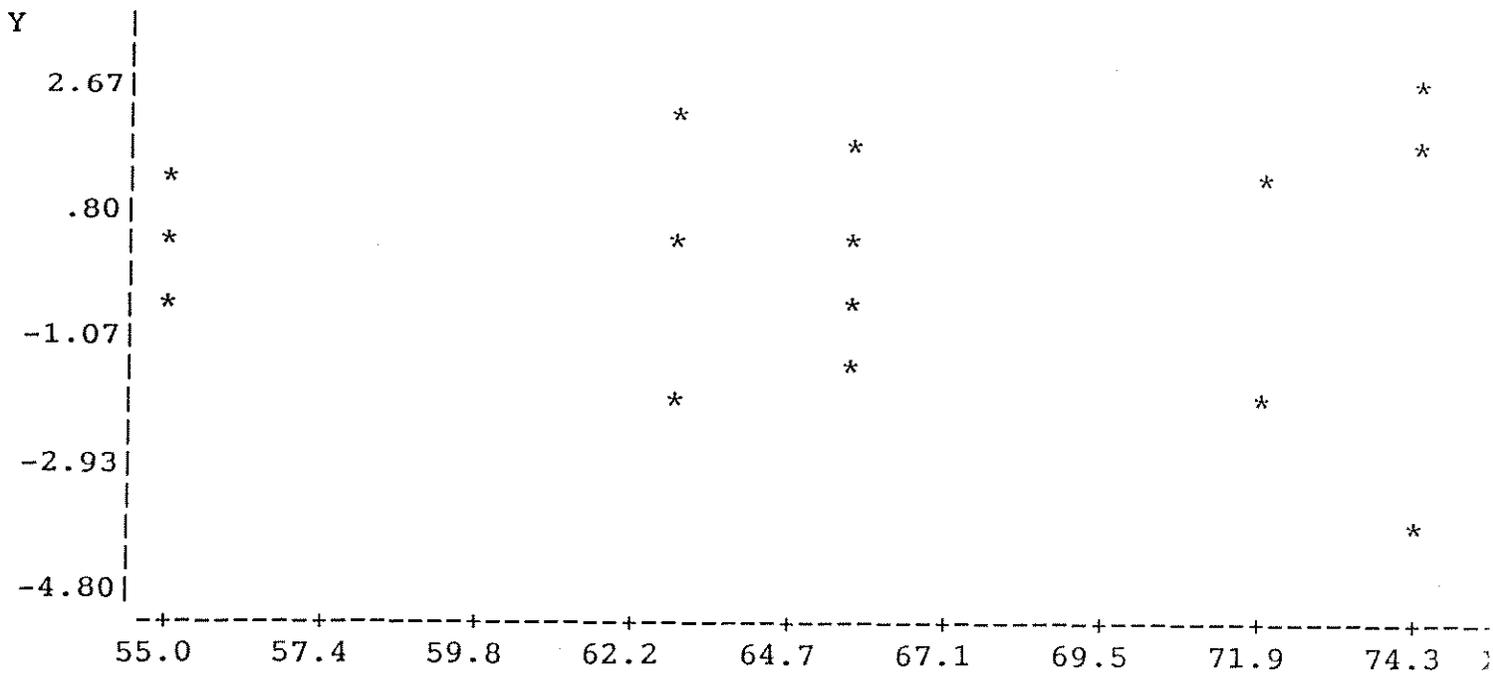


FIGURA 4.9- GRÁFICO DOS RESÍDUOS CONTRA AS RESPOSTAS PREVISTAS (Brilho após óleo sac 30)

Pela superfície de resposta (figura 4.10) pôde-se notar uma interação antagonônica na mistura da resina 1 e 3. Notou-se também uma pequena interação cinérgica entre as resinas 1 e 2, mas os melhores resultados “tendem” para o estado puro da resina 1.

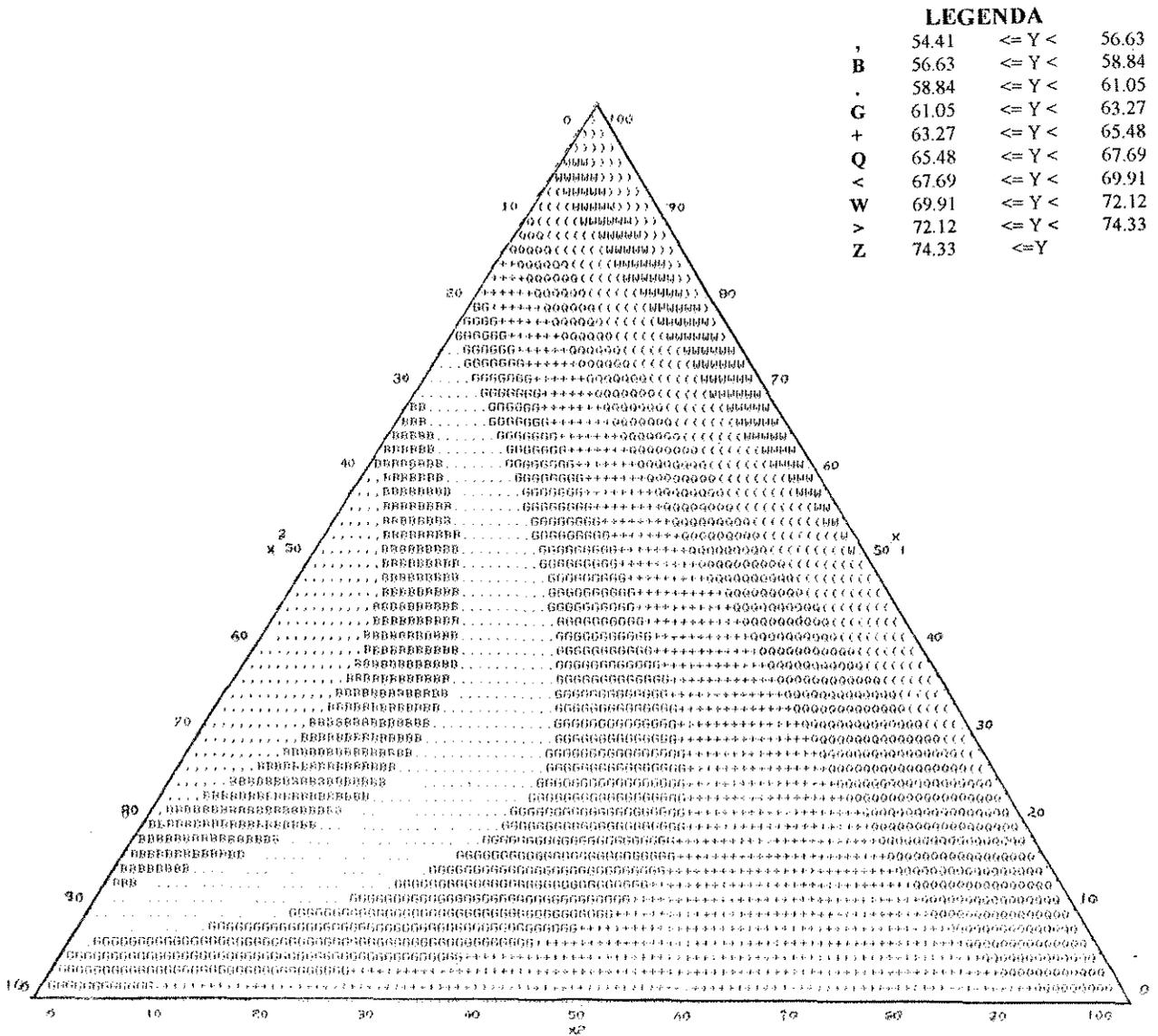


FIGURA 4.10 - CURVAS DE NÍVEL DO MODELO DE MISTURAS (Brilho após óleo sae 30)

4.6. ANÁLISE DOS RESULTADOS VISANDO OTIMIZAÇÃO DE RESISTÊNCIA A IMERSÃO EM ÓLEO DIESEL .

Segue abaixo os resultados obtidos em termos de retenção de brilho dos corpos de prova após teste de imersão a óleo diesel , 24 horas a temperatura ambiente.

ENSAIO	BRILHO APÓS IMERSÃO EM ÓLEO DIESEL	COMPONENTE 1	COMPONENTE 2	COMPONENTE 3
1	94,0	1,0	0	0
2	90,0	1,0	0	0
3	95,0	1,0	0	0
4	95,0	0	1,0	0
5	96,0	0	1,0	0
6	90,0	0	1,0	0
7	86,0	0	0	1,0
8	82,0	0	0	1,0
9	84,0	0	0	1,0
10	92,0	0,5	0,5	0
11	90,0	0,5	0,5	0
12	94,0	0,5	0,5	0
13	72,0	0,5	0	0,5
14	69,0	0,5	0	0,5
15	67,0	0,5	0	0,5
16	94,0	0	0,5	0,5
17	90,0	0	0,5	0,5
18	87,0	0	0,5	0,5

Tabela 4.17 - Valores de brilho após teste de imersão em óleo DIESEL e composição das misturas

As resinas 1 e 3 produziram valores médios de brilho após imersão em óleo diesel (24 horas a temperatura ambiente) de 93,0 ub e 84,0 ub respectivamente. Observou-se experimentalmente que com uma mistura (1:1) dessas duas resinas, o brilho após teste de 69,3 ub, valor esse bem inferior a média dos valores de brilho com as resinas individuais, que seria de 88,5 ub. Adotou-se para tanto um modelo quadrático. Obteve-se assim os seguintes resultados da modelagem:

ENSAIO	BRILHO OBTIDO APÓS IMERSÃO EM ÓLEO DIESEL	BRILHO PREVISTO PELO MODELO	RESÍDUO
1	94,0	93,0	1,0
2	90,0	93,0	-3,0
3	95,0	93,0	2,0
4	95,0	93,7	1,3
5	96,0	93,7	2,3
6	90,0	93,7	-3,7
7	86,0	84,0	2,0
8	82,0	84,0	-2,0
9	84,0	84,0	0
10	92,0	92,0	0
11	90,0	92,0	-2,0
12	94,0	92,0	2,0
13	72,0	69,3	2,7
14	69,0	69,3	-0,3
15	67,0	69,3	-2,3
16	94,0	90,3	3,7
17	90,0	90,3	-0,3
18	87,0	90,3	-3,3

Tabela 4.18- Resultados da modelagem "BRILHO APÓS IMERSÃO EM ÓLEO DIESEL."

Coefficientes obtidos na modelagem:

$$b_1^* = 93,00$$

$$b_2^* = 93,67$$

$$b_3^* = 84,00$$

$$b_{12}^* = -5,33$$

$$b_{13}^* = -76,67$$

$$b_{23}^* = 6,00$$

Também neste teste verificou-se um valor negativo dos coeficientes b_{13}^* indicando uma interação antagônica entre as resinas 1 e 3 para a propriedade em questão. Pelo mesmo modo do item anterior obteve-se através da matriz $(X^tX)^{-1}$ o cálculo dos erros nos coeficientes do modelo. A equação completa do modelo foi obtida:

$$Y = 93,00x_1 + 93,67x_2 + 84,00x_3 - 5,33x_1x_2 - 76,67x_1x_3 + 6,00x_2x_3$$

$$(\pm 1,56) \quad (\pm 1,56) \quad (\pm 1,56) \quad (\pm 7,66) \quad (\pm 7,66) \quad (\pm 7,66)$$

Analisando a variância temos:

FONTE DE VARIACÃO	SOMA QUADRÁTICA	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA	TESTE F
REGRESSÃO	1312,90	5	262,58	
RESÍDUOS	88,04	12	7,33	35,78
TOTAL	1400,94	17		

% DE VARIÂNCIA EXPLICADA = 93,71

TABELA 4.19- ANÁLISE DA VARIÂNCIA - BRILHO APÓS IMERSÃO EM ÓLEO DIESEL

Verificando se a equação de regressão é estatisticamente significativa, obteve-se o valor $MQ_R/MQ_T = 35,78$. Comparando esse valor com o tabelado de F no nível de confiança de 95% ($F_{5,12} = 3,11$) chegou-se a conclusão que nossa regressão é estatisticamente significativa. A relação MQ_R/MQ_T encontrada também é aproximadamente 10 vezes o valor de F. Pode-se assim esperar que essa regressão também é significativa para fins preditivos.

Analisando o gráfico dos resíduos (figura 4.11) contra as respostas previstas, notou-se uma distribuição normal dos resíduos, ou seja, o gráfico dos resíduos se distribuem de uma forma aleatória. Esta é mais uma evidência que o modelo quadrático adotado é o mais indicado.

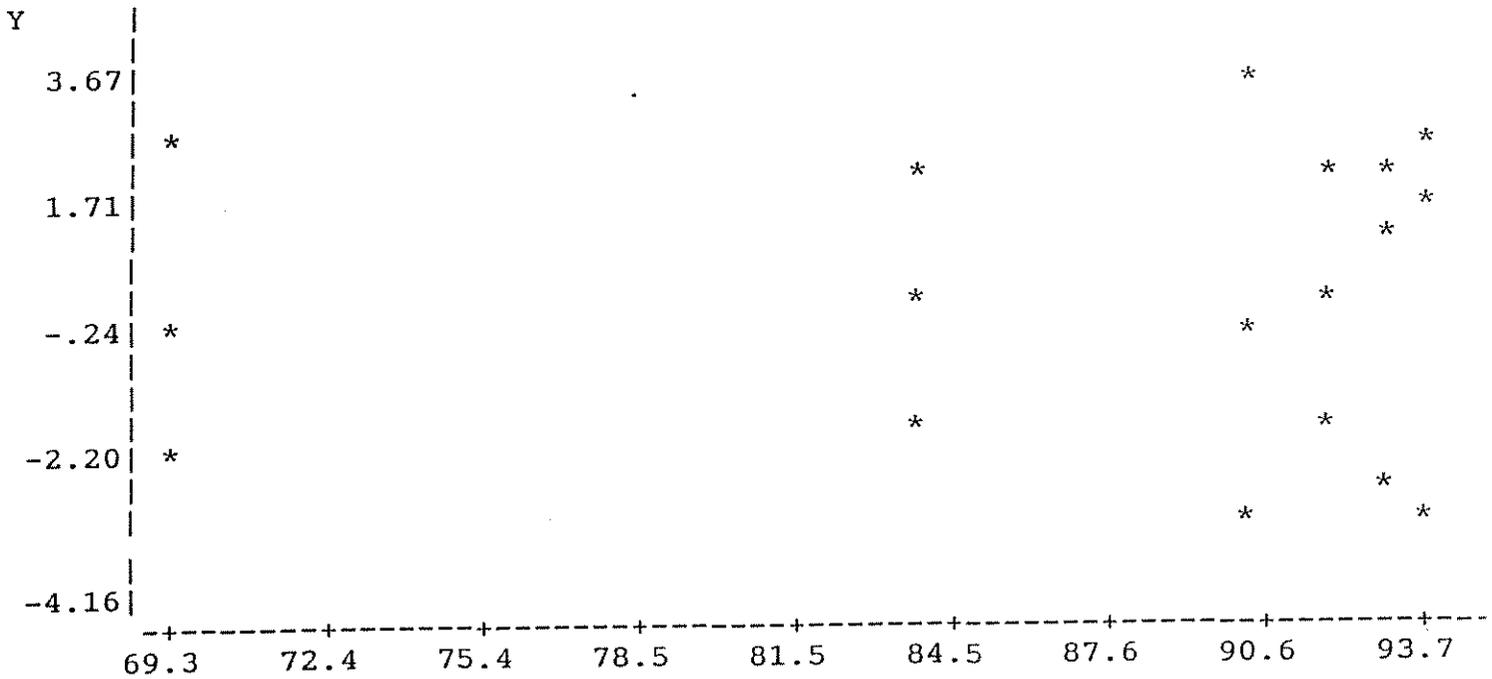


FIGURA4.11 - GRÁFICO DOS RESÍDUOS CONTRA AS RESPOSTAS PREVISTAS (Brilho após óleo DIESEL)

Pela superfície de resposta (figura 4.12) , pôde-se notar uma interação antagonônica na mistura das resinas 1 e 3.

Pela variação da superfície de resposta, notou-se que os melhores resultados podem ser esperados para a resistência a óleo diesel nas misturas de resinas 1 e 2, “tendenciando” para a resina 2 pura.

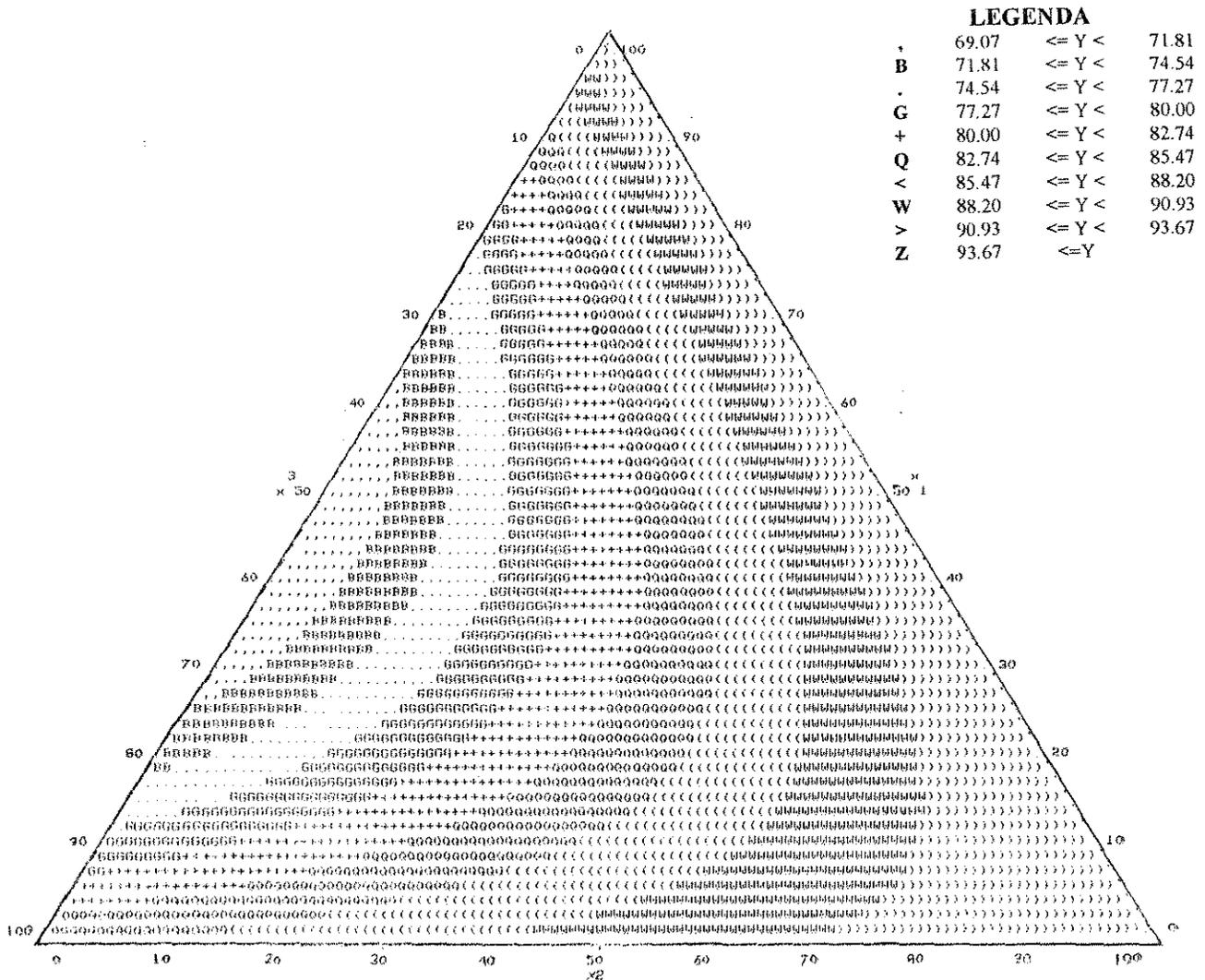


FIGURA 4.12 - CURVAS DE NÍVEL DO MODELO DE MISTURAS (Brilho após óleoDISEL)

4.7. ANÁLISE DOS RESULTADOS VISANDO OTIMIZAÇÃO DE RESISTÊNCIA A IMERSÃO EM ÁGUA .

Segue abaixo os resultados obtidos em termos de retenção de brilho dos corpos de prova após teste de imersão em água , 24 horas a temperatura ambiente.

ENSAIO	BRILHO APÓS IMERSÃO EM ÁGUA	RESINA 1	RESINA 2	RESINA 3
1	94,0	1,0	0	0
2	90,0	1,0	0	0
3	94,0	1,0	0	0
4	32,0	0	1,0	0
5	35,0	0	1,0	0
6	40,0	0	1,0	0
7	84,0	0	0	1,0
8	80,0	0	0	1,0
9	81,0	0	0	1,0
10	90,0	0,5	0,5	0
11	92,0	0,5	0,5	0
12	90,0	0,5	0,5	0
13	77,0	0,5	0	0,5
14	76,0	0,5	0	0,5
15	73,0	0,5	0	0,5
16	87,0	0	0,5	0,5
17	88,0	0	0,5	0,5
18	81,0	0	0,5	0,5

Tabela 4.20 - Valores de brilho após teste de imersão em ÁGUA e composição das misturas

As resinas 1 e 2 produziram valores médios de brilho após teste de imersão em água (24 horas a temperatura ambiente) de 92,6 ub e 35,6 ub respectivamente. Observou-se experimentalmente com a mistura (1:1) dessas duas resinas um brilho após teste de 90,6 ub, valor esse bem superior a média dos valores de brilho com as resinas individuais que seria de 64,10 ub.

Também as resinas 1 e 3 produziram valores médios de brilho após teste de 92,6 ub e 81,6 ub respectivamente. Experimentalmente obteve-se com a mistura (1:1) um brilho após teste de 75,3ub, valor esse bem abaixo

da média dos dois valores de brilho com as resinas individuais que seria de 87,1ub. Devido a esses fatores adotou-se também um modelo quadrático. Obteve-se assim os seguintes resultados da modelagem:

ENSAIO	BRILHO OBTIDO APÓS IMERSÃO EM ÁGUA	BRILHO PREVISTO PELO MODELO	RESÍDUO
1	94,0	92,7	1,3
2	90,0	92,7	-2,7
3	94,0	92,7	1,3
4	32,0	35,7	-3,7
5	35,0	35,7	-0,7
6	40,0	35,7	4,3
7	84,0	81,7	2,3
8	80,0	81,7	-1,7
9	81,0	81,7	-0,7
10	90,0	90,7	-0,7
11	92,0	90,7	1,3
12	90,0	90,7	-0,7
13	77,0	75,3	1,7
14	76,0	75,3	0,7
15	73,0	75,3	-2,3
16	87,0	85,3	1,7
17	88,0	85,3	2,7
18	81,0	85,3	-4,3

Tabela 4.21- Resultados da modelagem "BRILHO APÓS IMERSÃO EM ÁGUA."

Coefficientes obtidos na modelagem:

$$b_1^* = 92,67$$

$$b_2^* = 35,67$$

$$b_3^* = 81,67$$

$$b_{12}^* = 106,00$$

$$b_{13}^* = -47,33$$

$$b_{23}^* = 106,67$$

Um valor negativo dos coeficientes b_{13}^* indica uma interação antagônica entre as resinas 1 e 3. Por outro lado obteve-se valores bastante significativos nos coeficientes b_{12}^* e b_{23}^* . Esses valores positivos indicam

uma interação sinérgica entre as resinas 1 e 2 e entre 2 e 3 . Pelo mesmo modo do item anterior obteve-se através da matriz $((XT*X)** (-1))$ o cálculo dos erros nos coeficientes do modelo. A equação completa do modelo foi obtida:

$$Y = 92,67x_1 + 35,67x_2 + 81,67x_3 + 106,00x_1x_2 - 47,33x_1x_3 + 106,67x_2x_3$$

$(\pm 1,60)$ $(\pm 1,60)$ $(\pm 1,60)$ $(\pm 7,83)$ $(\pm 7,83)$ $(\pm 7,83)$

Neste caso, todos os coeficientes se mostraram bastante significativos uma vez comparado com seus respectivos erros padrão.

Analisando a variância temos:

FORTE DE VARIACÃO	SOMA QUADRÁTICA	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA	TESTE F
REGRESSÃO	6703,7480	5	1340,7500	
RESÍDUOS	92,0298	12	7,6691	174,8238
TOTAL	6795,7780	17		

% DE VARIÂNCIA EXPLICADA = 98,6458

TABELA 4.22- ANÁLISE DA VARIÂNCIA - BRILHO APÓS IMERSÃO EM ÁGUA

Verificando se a equação de regressão é estatisticamente significativa, obteve-se o valor de $MQ_R/MQ_r = 174,8$. Comparando esse valor com o tabelado de F no nível de confiança de 95% ($F_{5,12} = 3,11$) chegou-se a conclusão que nossa regressão é estatisticamente significativa. A relação MQ_R/MQ_r encontrada também é bem superior ao valor de F. Pode-se assim esperar que essa regressão também é significativa para fins preditivos.

Analisando o gráfico dos resíduos (figura 4.13) contra as respostas previstas, notou-se uma distribuição normal dos resíduos, ou seja, o gráfico dos resíduos se distribuem de uma forma aleatória. Esta é mais uma evidência que o modelo quadrático adotado é o mais indicado.

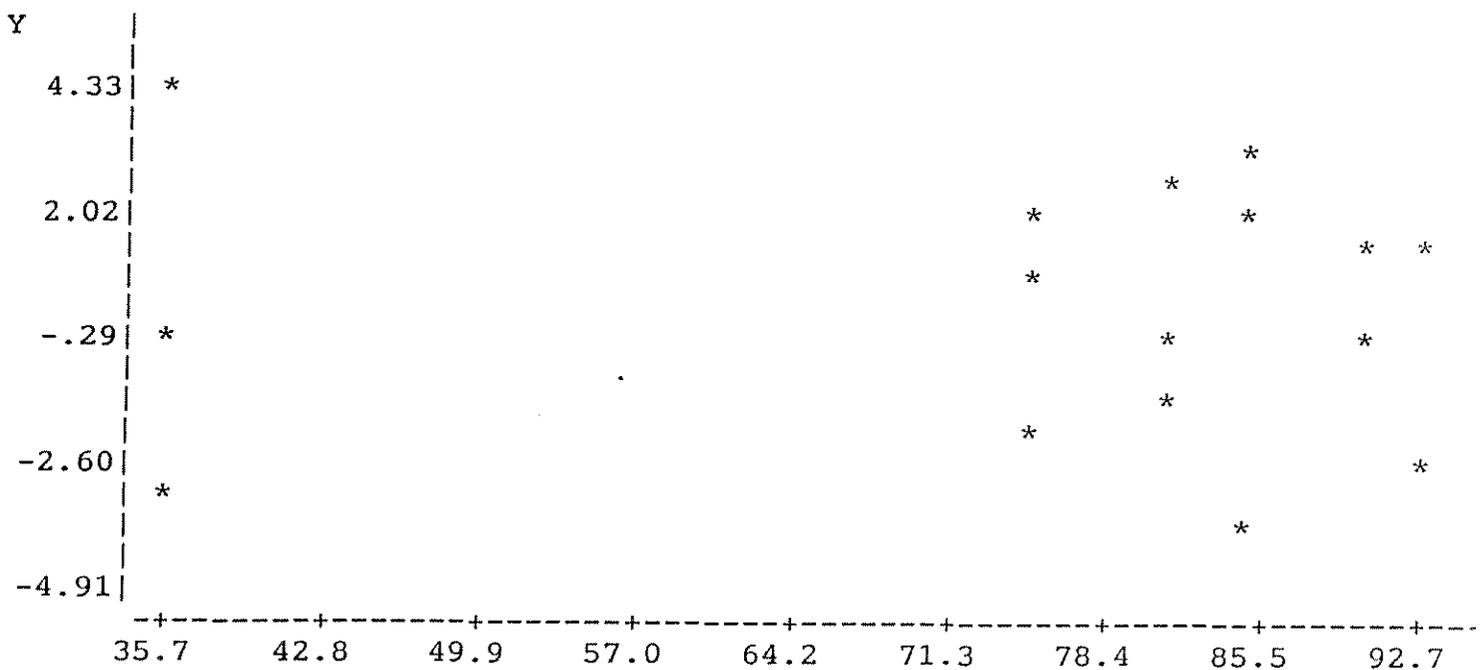


FIGURA4.13 - GRÁFICO DOS RESÍDUOS CONTRA AS RESPOSTAS PREVISTAS (Brilho após ÁGUA)

A Superfície de resposta (figura 4.14) mostrou-se bastante interessante. Notou-se uma interação antagônica entre as resinas 1 e 3, e interações sinérgicas entre 1 e 2 e entre 2 e 3, todas na proporção de (1:1).

Contudo os melhores resultados poderão ser esperados para a resistência a imersão em água nas misturas das resinas 1 e 2, em que a proporção da resina 1 seja superior a 55%.

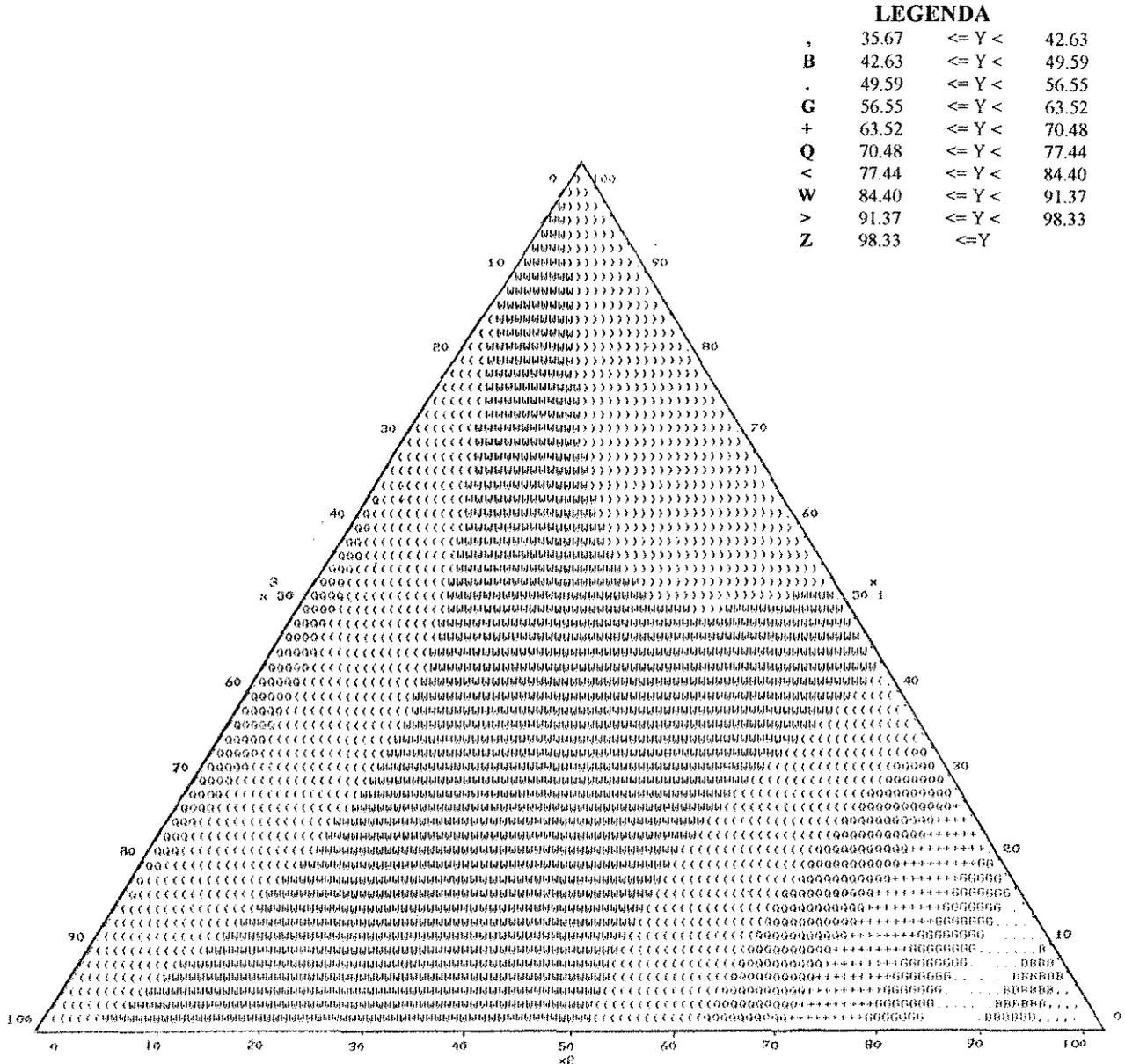


FIGURA 4.14 - CURVAS DE NÍVEL DO MODELO DE MISTURAS (Brilho após ÁGUA)

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1.- Conclusão:

Baseados nos resultados e discussões apresentados, podemos concluir que:

- 1- A resina 2 é a que otimiza propriedades de dureza, ocorrendo uma interação sinérgica entre as resinas 2 e 3 .
- 2- Quando a propriedade desejada for brilho, podemos esperar altos valores de nas resinas puras 2 e 1 , e uma interação antagônica entre as resinas 1 e 3 .
- 3- Enfocando a resistência a Q.U.V. (intemperismo artificial) observou-se que com a resina 3 pura obtemos os melhores resultados. Observou-se também interações antagônicas entre as resinas 1 e 3 e entre 1 e 2.
- 4- Já a resistência a umidade só será conseguida com misturas onde predomina a resina 1.
- 5- A resistência a Óleo SAE 30 predomina para o estado puro da resina 1, e uma interação antagônica na mistura da resina 1 e 3 .
- 6- Objetivando resistência a óleo diesel, conclui-se que os melhores resultados estarão nas misturas das resinas 1 e 2, “tendenciando” para a resina 2 pura.
- 7- Para a resistência a imersão em água, os melhores resultados poderão ser esperados nas misturas 1 e 2. Interação antagônica entre as resinas 1 e 3 também foi detectada.

Alguns procedimentos de caracterização de tintas não puderam ter um tratamento estatístico, pois não foi possível quantificar de forma esperada. Como exemplo, a determinação da viscosidade da tinta, uma vez que em um dos testes foi impossível a leitura da viscosidade.

5.2- Sugestões

Para dar continuidade a este trabalho e explorar outras possibilidades do estudo de misturas na formulação de material polimérico (tintas), algumas sugestões são feitas abaixo.

- 1- Fazer um estudo similar com outros tipos de resinas, em outras fórmulas, como por exemplo um esmalte de secagem a estufa (alquídica/melamina).
- 2- Variar qualitativamente e quantitativamente as resinas alquídicas e melaminas.
- 3- Analisar de modo análogo os mais diferentes dispersantes (e mistura deles) existentes, verificando características finais da tinta, como brilho e tempo de processo de moagem.
- 4- Partir para o estudo de misturas com mais de três componentes.

Referências

Bibliográficas

1)T.C.PATTON; **Alkyd Resin Technology**, Formulating Techniques and Allied Calculations, Interscience Publishers, 1962

2)MATTIELO, J.J.; **“Protective and Decorative Coating”** - vol 1, John Wiley & Sons, New York, 1946

3)CAIN,M. AND M.L.R.PRICE (1986).Optimal mixture choice. **Applied statistics**, vol 35, pp 1-17

4)CZITROM, V. (1988).Mixture experiments with process variables: D-optimal orthogonal experimental designs. **Communications in Statistics, Theory and Methods**, vol 17, pp-105-121

5)DONEV,A.N.(1989), Design of experiments with both mixture and qualitative factors. **Journal of the Royal Statistical Society,B**, vol 51, pp 297-302

6)CORNELL,J.A.” **How to run mixture experiments for product Quality**”, vol 5. 2nd ed. Milwaukee, WI: American Society for Quality Control (1990)

7)ANDRADE,J.C.;EIRAS,S.P. AND BRUNS,R.E. Study of the Mo(VI) catalytic response in the oxidations of iodide by hydrogen peroxide using a monosegmented continuous flow system. **Anal.chim.Acta** 255,1991, pp149-155

8)PIEPEL,G.F.,G.B.MELLINGER, AND M.A.H.REIMAS (1989).A Statistical Approach for characterizing Chemical durability within a waste gass compositional region. **Nuclear and Chemical Waste Management**, vol 9,pp 3 - 11

9)RODRIGUEZ, FERDINAND. **“Principles of Polymer Systems”**, McGraw-Hill Book Co., Singapore, 2 nd editions, 2 nd printing (1988)

10) PRANE, JOSEPH A. **“Introduction to polymer and Resins”**, Federation Series on Coating Technology, Philadelphia, 1986.

11) BOHL, A.H. (1988). A formulation tool, **Chem Tech**, vol 18, pp 158 - 163.

12) BOX, G.E.P. **“Empirical model-building and response surfaces”**. New York; Wiley, 1987.

13) KOJOUHAROFF, V. AND H. IONCHEV (1986). Experimental-statistical method for investigation of multicomponent. **Journal of American Ceramic Society**, vol 69, pp 767-769

14) HARE, L.B. (1985). **“Graphical display of the results of mixture experiments. Experiments in Industry: Design, Analysis and Interpretation of Results”**. Edited by R.D. Snee, L.B. Hare, and R. Trout, sponsored by ASQC Chemical and Process Industries Division, ASQC, pp 99-109

15) MARCO WISMAR; **Chemical and Engineering News**; fevereiro 1984

16) ROBERTS, A.G.; **Organic Coating - Properties, Selection and Use** - United States Department of Commerce, Washington D.C., 1968

17) PAINT RESEARCH ASSOCIATION. **“Calculation Techniques in the Formulation of Alkyd and Related Resins”** .May 1982

18) HOLMBERG, KRISTER. **“High Solids Alkyd Resins”**, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987

19) CHAPMAN AND HALL. **“Surface Coating”** vol 1. Raw Material and their Usage, 1983

20) OTHIEN, D.G.; GOLDIE, B.P.F. "Corrosion Control by Surface Coating - The Use of chemical Inhibitors" in **Polymers Paint Colour Journal**, vol 178 n°4224,799 - 1988.

21) HOECHST, Literatura: Pigmentos Orgânicos Hoechst, edição 1989

22) BASF, Literatura: Pigmentos BASF- Edição 1987.

23) FAZENDA, J.M.R. "Tintas e Vernizes - Ciência e Tecnologia", Abrafati- Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas- 1993.

24) FEDERATION OF SOCIETIES FOR COATING TECHNOLOGY, "Paint Driers and additives", Unit 11, Philadelphia, 1988

25) VERNERET, HUBERT, "Solventes Industriais", Rhodia - 1984

26) BAYNE, C.K. AND C.Y.MA (1987). Optimazation of solvent composition for high performance thin-layer chromatography. **Journal of liquid chromatography**, vol.10. pp 3529 - 3546

27) CORNELL, J.A. (1985). Mixture Experiments. **Encyclopedia of statistical Science**, vol 5, Wiley, New York, pp 569-579.

28) CORNELL, J.A. (1986). A comparison between two two-point designs for studing three-component mixture systems. **Journal of Quality Technology**, vol 18, pp 1-15

29) CORNELL, J.A., J.T.SHELTON, R. LYNCH, AND G.F.PIEPEL."Plotting three-dimensional Response Surfaces for three-component Mixtures or two-factor Systems". Florida Agricultural Experiment Station, Bulletin n° 836,(1983)

30) HAHN, G.J. "Experimental Design in the Complex World" **Technometrics** 26 (1984).

31)PIEPEL,G.F. AND J.A. CORNELL (1987). designs for mixture-amount experiments. **Journal of Quality Technology**, vol 19, pp 11-28

32)CORNELL, J.A. “**Experiments with mixtures: designs, models and the analyses of mixture data**”. 2° ed., Nova York; Wiley, 1990-b

33)AITCHISON,J. (1985). A general class of distributions on the simplex. **Journal of the Royal Statistical Society,B**, vol 47 pp136-146.

34)MURTHY,M.S.R. AND J.S.MURTY (1983). Restricted region simplex design for mixture experiments. **Communications in Statistics, Theory and Methods**, vol A12, pp 2605-2615

35)BURTON,K.W.C. AND NICKLESS,G.;”**Optimization via simplex**”, part 1. Background, definitions and a simple application. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems** 1,1987, pp 135-149

36)MORGAN, E.; BURTON, K.W.C. AND NICKLESS, G. “**Optimization using the super-modified simplex method**”. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems** 8, 1990, pp 97-107

37)VERGILI,R.J. “**Aplicação do método Simplex de otimização experimental em Química Analítica**”. Tese de mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1988.

38)CORNELL,J.A. “**How to apply response surface methodology in the ASQC Basic Reference in Quality Control**”: Statistical techniques. Shapiro, S.S., Mykytka E.F. (eds), American Society for Quality Control, Milwaukee, WI, USA, 1990a

39)KHURI,A.I. AND J.A.CORNELL. “**Response Surfaces: Designs and Analyses**” New York: Marcel Dekker, Inc. (1987)

40)NETO,B.B.; SCARMINIO,I.S.; BRUNS,R.E. “**Planejamento e Otimização de experimentos**”, Editora da Unicamp - 1995.