

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais - PPGEM

Utilização de análise multivariada de dados  
na otimização de misturas de minerais  
industriais para a formulação de tintas

Paulo Ricardo Nunes da Conceição

Tese para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia

Porto Alegre - RS

2006

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -  
PPGEM

# Utilização de análise multivariada de dados na otimização de misturas de minerais industriais para a formulação de tintas

Paulo Ricardo Nunes da Conceição

Engenheiro de Minas

Trabalho realizado no Laboratório de Processamento Mineral – LAPROM, Departamento de Engenharia de Minas – DEMIN da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral.

Porto Alegre, RS.

2006

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr Carlos Otávio Petter.

Banca Examinadora:

- Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – PPGEM/UFRGS
  
- Prof. Dr. Antônio Eduardo Clark Peres – UFMG
  
- Prof. Dr. Rubens Muller Kautzmann - UNILASALLE/RS

Prof. Dr. Antonio Cezar Faria Vilela  
Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho a minha esposa Simone e minha filha Nathália, pelo incentivo, amor e carinho. Também dedico a memória de meus pais, Nair e Adão, que tanto apoiaram e incentivaram meus estudos, estando sempre presentes ao meu lado, tanto na vida terrena, quanto na espiritual.

## AGRADECIMENTOS

A finalização deste trabalho foi uma grande conquista e dela fazem parte diversas pessoas. Por isso o esforço e a vitória devem ser compartilhados com todos aqueles que fizeram parte diretamente ou que colaboraram de alguma forma para o resultado final. Seria injusto eu tentar citar todos nomes dos colaboradores, pois com certeza eu esqueceria de alguém. Mas vou tentar.

Vou começar agradecendo a toda a equipe do LAPROM: Professor Sampaio, Marcela, Aline, Gerson e especialmente a Carmen que foi de grande ajuda na parte experimental. Aos bolsistas de iniciação científica, especialmente Mariana e Ítalo. Agradeço ao meu orientador, Carlos Petter, que graças ao seu empreendedorismo, foi capaz de vislumbrar uma nova área, onde poderíamos atuar de forma a interagir, trocando informações e agregando mais conhecimento, e também aos conselhos e direcionamento do trabalho.

Sou muito grato ao pessoal da Tintas Renner: André Ortiz, Leandro Galuschka, Cláudia Schenkel, Letícia, Emília, Joice, Pacheco, Ernani, Leandro, etc, sem os quais, este trabalho não seria realizado.

Obrigado principalmente a minha esposa Simone e minha filha Nathália que souberam compreender os momentos de afastamento e os contratempos. Ao grande amigo e irmão Sílvio Goes. E aos meus pais que espiritualmente acompanharam esta vitória.

Agradeço a Deus em todas as Suas formas de manifestações, através dos mentores espirituais.

Aqueles que não foram citados é por pura falta de memória minha e não por descaso, perdoem-me. Meu muito obrigado, a todos que participaram desta conquista.

## EPIGRAFE

A terra está dando à luz a um novo homem, que ressurge renovado pelas idéias progressistas e que derruba barreiras engessadas pelo tempo. Esta nova geração de seres não depende de cor, credo, nação ou posição social e, conquista espaço dia-a-dia no seio da civilização. Aqueles que não se atualizam serão deixados de lado, postos à margem por força mesmo do avanço das idéias e da renovação de conceitos que já ventilam o mundo.

É necessário abdicar do exclusivismo e das verdades absolutas e eternas. Aqueles que permanecem enferrujados pelo tempo, na vida mental arcaica a que estão habituados, e que vacilam e não tomam posição definida na tarefa, ficam para trás, mais dia, menos dia. O obstáculo não deve ser interpretado como impedimento. A nova geração chega para abalar os alicerces da civilização e criar uma fraternidade ampla e cósmica.

...nada dá saltos em lugar algum do universo. É preciso amadurecer sua visão do mundo e de si mesmo. Temos de saber apreciar os períodos de semeadura, crescimento e amadurecimento, para, então, vir a colheita... a vitória será o resultado de um labor diário, com dedicação, afincamento e perseverança na caminhada.

O mundo está se modificando, e a vitória em muitos aspectos é daqueles que ousam tentar algo diferente em seus empreendimentos.

O mundo está mudando, e você, ainda pensa em permanecer o mesmo?

Pelo espírito João de Aruanda

## RESUMO

Esta tese descreve a aplicação de métodos de análise multivariada de dados como ferramenta para auxiliar os formuladores de tinta na melhoria das propriedades finais da tinta, através da correlação entre os parâmetros das cargas e as variáveis resposta da tinta.

Para obter maior e melhor conhecimento sobre os dados, deve-se utilizar métodos analíticos adequados. Foram escolhidos os métodos de projeção como: análise em componentes principais (PCA) e mínimos quadrados parciais (PLS).

A PCA foi usada para investigar a relação entre as propriedades das cargas e as variáveis resposta da película seca. Com base nos resultados obtidos através da PCA foi possível correlacionar os parâmetros do mineral que mais influenciam as propriedades da película seca. Estas características dos minerais são: absorção em óleo, tamanho médio de partícula, razão de contraste e poder de espalhamento. A PLS foi utilizada para criar modelos preditivos multivariados a partir dos parâmetros calculados e indicados pela PCA. Através da interpretação dos modelos calculados pela PLS foi possível prever os valores de razão de contraste e alvura da película seca. Modelamentos de misturas, através de planejamento de experimentos, foram empregados para otimizar as variáveis resposta da película e para fazer comparações entre cargas comerciais e não-comerciais. Neste tipo de modelamento a quantidade total (massa ou volume) do composto mineral é fixa, e o ajuste dos componentes (neste caso três) pertencentes a mistura é proporcional. Para o estudo das propriedades da região compreendido pelos três componentes, o projeto de misturas escolhido foi o planejamento *Simplex*.

Como resultado, interações entre o dióxido de titânio e as cargas ocorrem de forma a melhorar a opacidade e a alvura da tinta sem prejudicar outras propriedades como a viscosidade e o brilho. As técnicas empregadas de análise multivariada de dados permitem a usuários, como o formulador, aprender mais sobre essas interações e estimar as melhores combinações entre os componentes minerais de maneira a melhorar as variáveis respostas e atingir níveis desejáveis de desempenho.

## ABSTRACT

This thesis describes the application of multivariate data analysis methods to help the coatings formulators to improve the coating properties through the correlation between functional fillers (or mineral extenders) parameters and response variables of a paint system. To gain meaningful and better knowledge from paint systems data, appropriate data analysis methods must be applied. Multivariate projection methods such as principal component analysis (PCA) and partial least squares (PLS) were chosen.

PCA was used to investigate the relationships between functional filler properties and the final response variables of the coating. Based on a PCA model, calculated from the mineral characteristics, it was possible to correlate which parameters of the mineral influence more strongly the coating properties. These mineral characteristics are: oil absorption, mean particle size, contrast ratio and scattering power. PLS was used to create multivariate predictive models with the mineral parameters suggested by PCA. By interpreting PLS models it was possible to predict contrast ratio and whiteness value for the coating. Mixture models (design of experiments) were used to optimize the coating response variables and it was possible to perform comparisons between commercial and non-commercial mineral extenders. In the mixture models the total amount (mass or volume) of the mineral compound is fixed, and the settings of each of the components (in this case three) are proportional. For studying properties over the entire region of a three-component mixture the experiment design chosen was the simplex design.

As a result, a number of interactions can occur between titanium dioxide and functional fillers to impart better opacity and whiteness to paints without prejudice of other properties such as viscosity and gloss. These methods of multivariate data analysis allow a potential user, as a coating formulator, to learn more about these minerals fillers interactions and predict better combinations among mineral components to improve response variables and achieve desired performance levels.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 2.1: Geometria da leitura do brilho.</i> .....	13
<i>Figura 2.2: Representação da matriz de dados X decomposta em produto de matrizes de posto igual a um.</i> .....	28
<i>Figura 2.3: Um componente principal no caso de duas variáveis: (A) loadings são os ângulos entre o vetor direção e as variáveis <math>X_1</math> e <math>X_2</math>; (B) scores são as projeções das amostras (1 a 6) na componente principal.</i> .....	29
<i>Figura 2.4: Representação esquemático das respostas possíveis de uma mistura ternária sem restrição.</i> .....	33
<i>Figura 2.5: Triângulo mostrando a representação esquemática de uma mistura ternária onde a soma das componentes é constante.</i> .....	33
<i>Figura 2.6: Diagrama triangular das composições mostrando as coordenadas para o Simplex.</i> .....	34
<i>Figura 3.1: Microfotografia da amostra CAU6, caulim ultrafino formado na sua totalidade por plaquetas isoladas de caulinita de formato euédrico com tamanho na faixa de 0,2 a 0,4 <math>\mu\text{m}</math>.</i> .....	43
<i>Figura 3.2: Aplicação para medição da razão de contraste.</i> .....	44
<i>Figura 3.3: Gráfico de scores para as tintas monocargas.</i> .....	53
<i>Figura 3.4: Gráfico de loadings para as tintas monocargas. ALVPS (alvura da película seca), ALVCAR (alvura da carga), Sd (poder de espalhamento da carga), ASPF (área superficial da carga), ABSOLE (absorção em óleo da carga), VISCOS (viscosidade da tinta), RCPS (razão de contraste da película seca), RCCAR (razão de contraste da carga).</i> .....	54
<i>Figura 3.5: Gráfico dos scores após acondicionamento.</i> .....	55
<i>Figura 3.6: Gráfico dos loadings após acondicionamento. ALVPS (alvura da película seca), Sd (poder de espalhamento da carga), ASPF (área superficial da carga), ABSOLE (absorção em óleo da carga), RCPS (razão de contraste da película seca), RCCAR (razão de contraste da carga).</i> .....	56
<i>Figura 3.7: Gráfico de scores para o sistema otimizado.</i> .....	57
<i>Figura 3.8: Gráfico de loadings para o sistema otimizado. Sd (poder de espalhamento da carga), ABSOLE (absorção em óleo da carga), RCPS (razão de contraste da película seca), RCCAR (razão de contraste da carga).</i> .....	58
<i>Figura 3.9: Amostras com as respectivas razões de contraste da película seca.</i> .....	58
<i>Figura 3.10: Gráfico dos scores para as tintas com monocarga e misturas.</i> .....	61

<i>Figura 3.11: Gráfico para os loadings das tintas com monocarga e misturas. Sd (poder de espalhamento da carga), ABSOLE (absorção em óleo da carga), RCPS (razão de contraste da película seca), RCCAR (razão de contraste da carga), PCC (concentração de PCC), CONC (concentração da terceira carga), ABSOLE*RCCAR (interação das variáveis).</i>	62
<i>Figura 3.12: Gráfico dos scores mostrando os subgrupamentos.</i>	64
<i>Figura 3.13: Gráfico de scores mostrando o valor da RCPS (razão de contraste da película seca) para as amostras.</i>	64
<i>Figura 4.1: Gráfico dos resíduos vs. leverage para a razão de contraste.</i>	69
<i>Figura 4.2: Gráfico dos resíduos vs scores em relação às componentes principais.</i>	70
<i>Figura 4.3: Gráfico dos resíduos vs. leverage para a alvura da película seca.</i>	71
<i>Figura 4.4: Gráfico dos resíduos em função dos scores.</i>	72
<i>Figura 5.1: Superfície de resposta ilustrando as curvas de nível que representam a razão de contraste da película seca</i>	86
<i>Figura 5.2: Superfície de resposta ilustrando as curvas de nível que representam a alvura da película seca.</i>	90
<i>Figura 5.3: Superfície de resposta ilustrando as curvas de nível que representam o custo da mistura ternária de cargas</i>	91
<i>Figura 5.4: Área-alvo1 - otimização da mistura ternária.</i>	92
<i>Figura 5.5: Área-alvo2 – otimização da mistura ternária.</i>	92
<i>Figura 5.6: Área-alvo3 – otimização da mistura ternária.</i>	93
<i>Figura 6.1: Reflexão do simplex para cálculo do caulim não-comercial.</i>	95
<i>Figura 6.2: Superfície de resposta ilustrando as curvas de nível que representam a razão de contraste da película seca para caulim não-comercial.</i>	99
<i>Figura 6.3: Superfície de resposta ilustrando as curvas de nível que representam a alvura da película seca para o caulim não-comercial.</i>	103
<i>Figura 6.4: Superfície de resposta ilustrando as curvas de nível que representam o custo da mistura ternária de cargas para caulim não-comercial.</i>	103
<i>Figura 6.5: Comparação entre as razões de contraste da película seca para caulins comercial (CAU9) e não-comercial (CAU1).</i>	104
<i>Figura 6.6: Comparação entre as alvuras da película seca para caulins comercial (CAU9) e não-comercial (CAU1).</i>	106
<i>Figura 6.7: Planejamento SIMPLEX para mistura de caulins comercial e não-comercial.</i>	109

*Figura 6.8: Superfície de resposta ilustrando as curvas de nível que representam a razão de contraste da mistura ternária de cargas com a mistura de caulins comercial e não-comercial.*  
..... 110

## ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 2.1: Consumo de tintas e vernizes no Brasil – 2000-2004</i> .....	6
<i>Tabela 2.2: Faturamento da indústria de tintas</i> .....	7
<i>Tabela 2.3: Geometria da medição do brilho relacionada com o tipo de tinta</i> .....	13
<i>Tabela 2.4: PVC associado ao tipo de tinta</i> .....	14
<i>Tabela 3.1: Distribuição granulométrica das cargas minerais</i> .....	41
<i>Tabela 3.2: Área superficial das cargas minerais utilizadas</i> .....	41
<i>Tabela 3.3: Absorção em óleo para cargas minerais</i> .....	42
<i>Tabela 3.4: Alvura das cargas minerais</i> .....	43
<i>Tabela 3.5: Razão de contraste das cargas minerais</i> .....	45
<i>Tabela 3.6: Viscosidade em função do peso medido no ensaio</i> .....	49
<i>Tabela 3.7: Alvura da película seca para tinta com uma carga</i> .....	50
<i>Tabela 3.8: Razão de contraste da película seca para tinta com uma carga</i> .....	50
<i>Tabela 3.9: Variância explicada pelas componentes principais</i> .....	52
<i>Tabela 3.10: Variância das PCs após recondicionamento do sistema</i> .....	55
<i>Tabela 3.11: Variância explicada para as componentes principais após segundo recondicionamento</i> .....	56
<i>Tabela 3.12: Comparação entre as alvuras das cargas e as alvuras da película seca que as cargas geram</i> .....	59
<i>Tabela 3.13: Comparação entre GCC e dolomita</i> .....	60
<i>Tabela 3.14: Variância explicada pelos componentes principais – monocargas e misturas</i> .....	63
<i>Tabela 4.1: Correlação para os valores da razão de contraste da película seca</i> .....	70
<i>Tabela 4.2: Correlação para os valores da alvura da película seca</i> .....	72
<i>Tabela 4.3: Validação para razão de contraste da película seca</i> .....	73
<i>Tabela 4.4: Validação para alvura da película seca</i> .....	74
<i>Tabela 5.1: Planejamento simplex - proporções das misturas e sua posição no triângulo</i> .....	77
<i>Tabela 5.2: Planejamento simplex com as variáveis respostas para o caulim comercial</i> .....	78
<i>Tabela 5.3: Análise de variância do modelo quadrático para RCPS</i> .....	79
<i>Tabela 5.4: Análise de variância do modelo cúbico especial para RCPS</i> .....	80
<i>Tabela 5.5: Coeficientes de regressão com erro padrão e intervalo de confiança para modelo quadrático da RCPS</i> .....	82
<i>Tabela 5.6: Coeficientes de regressão com erro padrão e intervalo de confiança para modelo cúbico especial da RCPS</i> .....	82

<i>Tabela 5.7: Simulação para a RCPS considerando as misturas sem o GCC. Avaliação da interação PCC x CAU9.</i>	84
<i>Tabela 5.8: Simulação para a RCPS considerando as misturas sem o caulim. Avaliação da interação PCC x GCC.</i>	84
<i>Tabela 5.9: Validação do modelo quadrático para RCPS.</i>	85
<i>Tabela 5.10: Validação do modelo cúbico especial para RCPS.</i>	85
<i>Tabela 5.11: Análise de variância para modelo quadrático da ALVPS.</i>	87
<i>Tabela 5.12: Análise de variância para modelo cúbico especial da ALVPS.</i>	87
<i>Tabela 5.13: Coeficientes de regressão e significância do modelo quadrático para a ALVPS</i>	88
<i>Tabela 5.14: Simulação para a ALVPS considerando a mistura sem o GCC. Avaliação da interação PCC x CAU9.</i>	89
<i>Tabela 5.15: Simulação para a ALVPS considerando a mistura sem o PCC. Avaliação da interação GCC x CAU9.</i>	89
<i>Tabela 5.16: Validação para o modelo quadrático da variável resposta ALVPS.</i>	90
<i>Tabela 6.1: Planejamento simplex contendo as proporções das cargas das misturas com as respectivas variáveis respostas para o caulim não-comercial.</i>	95
<i>Tabela 6.2: Análise de variância para modelo quadrático da RCPS.</i>	96
<i>Tabela 6.3: Análise de variância para modelo cúbico especial da RCPS.</i>	96
<i>Tabela 6.4: Coeficientes de regressão e significância do modelo cúbico para a RCPS.</i>	97
<i>Tabela 6.5: Simulação da interação PCC com caulim não-comercial para RCPS.</i>	98
<i>Tabela 6.6: Validação para o modelo cúbico especial da variável resposta RCVPS.</i>	98
<i>Tabela 6.7: Análise de variância para modelo quadrático da ALVPS.</i>	99
<i>Tabela 6.8: Análise de variância para modelo cúbico especial da ALVPS.</i>	100
<i>Tabela 6.9: Coeficientes de regressão e significância do modelo cúbico para a ALVPS.</i>	100
<i>Tabela 6.10: Simulação da interação PCC com caulim não-comercial para ALVPS.</i>	101
<i>Tabela 6.11: Validação para o modelo cúbico da variável resposta ALVPS.</i>	102
<i>Tabela 6.12: Comparativo entre caulins comercial e não-comercial.</i>	105
<i>Tabela 6.13: Comparação da razão de contraste entre caulim comercial e não-comercial.</i>	105
<i>Tabela 6.14: Comparação da alvura da película seca entre caulim comercial e não-comercial</i>	107
<i>Tabela 6.15: Comparação entre os custos do caulim comercial e não-comercial.</i>	107
<i>Tabela 6.16: Planejamento simplex para mistura de caulim comercial e não-comercial.</i>	109
<i>Tabela 6.17: Simulação para a interação PCC com a mistura de caulins para a RCPS.</i>	111

<i>Tabela 6.18: Comparação entre as RCPS obtidas com os caulins comercial, não-comercial e MIX.</i> .....	112
<i>Tabela 6.19: Comparação entre os valores de RCPS para o simplex contendo a mistura de caulins e os caulins separados.</i> .....	113
<i>Tabela 6.20: Validação da RCPS para a mistura de caulim comercial e não-comercial.</i> ....	113
<i>Tabela 6.21: Simulação da interação entre PCC e MIX para a ALVPS.</i> .....	114
<i>Tabela 6.22: Comparação entre as ALVPS obtidas com os caulins comercial, não-comercial e MIX.</i> .....	115
<i>Tabela 6.23: Validação da ALVPS para a mistura de caulim comercial e não-comercial.</i> ..	115
<i>Tabela 6.24: Planejamento simplex para a dolomita comercial.</i> .....	117
<i>Tabela 6.25: Validação da RCPS para a dolomita comercial.</i> .....	118
<i>Tabela 6.26: Validação da ALVPS para a dolomita comercial.</i> .....	118
<i>Tabela 6.27: Planejamento simplex para a dolomita não-comercial.</i> .....	119
<i>Tabela 6.28: Validação da RCPS para dolomita não-comercial.</i> .....	120
<i>Tabela 6.29: Validação da ALVPS para dolomita não-comercial.</i> .....	120
<i>Tabela 6.30: Comparação do desempenho das dolomitas comercial e não-comercial para RCPS.</i> .....	121
<i>Tabela 6.31: Comparação do desempenho das dolomitas comercial e não-comercial para ALVPS.</i> .....	122

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Peso da Amostra
ABSOLE	Absorção em óleo da carga
AGALMA	Agalamatolito
ALVPS	Alvura da película seca
ASPF	Área de superfície específica
CALMIC	Calcita micronizada
CAU	Caulim
CCP	Carbonato de cálcio micronizado
CL	Combinação Linear
CPVC	Critical Pigment Volume Concentration
DOL	Dolomita
ER	Espectro de Reflectância
G	Gramas
GCC	Carbonato de Cálcio Natural
GCCG	Carbonato de Cálcio Natural Grosso
GCCF	Carbonato de Cálcio Natural Fino
IR	Índice de Refração
KU	Unidade Krebs
L*, a*, b*	Coordenadas Colorimétricas CIE
Loading	Matriz contendo informações sobre as variáveis
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
ml	Mililitros
nm	Nanometros
PC	Componentes Principais
PCA	Análise de Componentes Principais
PCC	Carbonato de Cálcio Precipitado
PLS	Mínimos quadrados parciais
PVC	Concentração Volumétrica de Pigmento
RCCAR	Razão de contraste da carga
RCPS	Razão de contraste da película seca
Rpm	Rotações por Minuto
Score	Matriz contendo informações sobre as amostras
Sd	Poder de espalhamento
TF	Tinta Fosca
VISCOS	Viscosidade
VC	Variável de Controle
V <sub>P</sub>	Volume de Pigmento
VR	Variável Resposta
V <sub>V</sub>	Volume de Veículo Sólido
μm	Micrômetros
λ	Comprimento de Onda

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1 : Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Objetivo geral.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Objetivos específicos .....</b>	<b>2</b>
<b>Capítulo 2 : Revisão bibliográfica .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Tintas .....</b>	<b>5</b>
2.1.1 Histórico .....	5
2.1.2 Panorama nacional da indústria de tintas.....	6
2.1.3 Composição das tintas .....	7
2.1.4 Classificação das tintas .....	8
2.1.5 Noções de formulação e fabricação das tintas .....	9
2.1.6 Propriedades das tintas .....	9
2.1.6.1 Opacidade .....	10
2.1.6.2 Brilho .....	12
2.1.6.3 PVC.....	13
2.1.6.4 Viscosidade.....	14
<b>2.2 Cargas minerais .....</b>	<b>16</b>
2.2.1. Principais fatores que influenciam a escolha de uma carga .....	18
2.2.1.1 Alvura .....	18
2.2.1.2 Granulometria .....	19
2.2.1.3 Custo .....	20
2.2.2 Cargas mais utilizadas .....	20
2.2.3 Problemática do uso de cargas minerais.....	20
<b>2.3 Análise multivariada de dados .....</b>	<b>21</b>
2.3.1 Projeto e Análise de Experimentos.....	23
2.3.1.1 Aplicações do projeto de experimentos.....	23
2.3.1.2 Princípios básicos .....	24
2.3.1.3 Guia para um projeto de experimentos .....	25
2.3.2 Métodos de projeção multivariada.....	26
2.3.2.1 Análise de Componentes Principais (PCA).....	27
2.3.2.2 Mínimos quadrados parciais (PLS – <i>Partial Least Square</i> ) .....	29

2.3.3 Validação dos modelos .....	31
2.3.4 Interpretação dos modelos .....	31
2.3.5 Otimização de misturas – Planejamento <i>Simplex</i> .....	32
2.3.5.1 Modelamento de misturas ternárias .....	35

***Capítulo 3 : Metodologia e aquisição de dados: estudo da correlação dos parâmetros das cargas com as propriedades finais da tinta .....*** 39

<b>3.1 Seleção de cargas, proporções, restrições e caracterização. ....</b>	<b>40</b>
3.1.1 Distribuição granulométrica por difração laser .....	40
3.1.2 Área de superfície específica por BET .....	41
3.1.3 Absorção em óleo .....	42
3.1.4 Alvura .....	42
3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura .....	43
3.1.6 Razão de contraste da carga.....	43
<b>3.2 Fabricação das tintas e testes.....</b>	<b>45</b>
3.2.1 Propriedades das tintas .....	46
3.2.1.1 Brilho .....	47
3.2.1.2 Opacidade .....	47
3.2.1.3 Viscosidade.....	49
3.2.1.4 Alvura .....	49
3.2.1.5 Razão de contraste da película seca de tinta.....	50
<b>3.3 Correlação das propriedades da carga com as propriedades da tinta .....</b>	<b>51</b>
<b>3.4 Análise em componentes principais para tintas com monocarga .....</b>	<b>51</b>
Conclusão .....	60
<b>3.5 Análise em componentes principais para tintas com mistura de cargas .....</b>	<b>61</b>
Conclusão .....	65

***Capítulo 4 : Modelamento de propriedades da película seca através de PLS – Ênfase nas propriedades ópticas .....*** 66

<b>4.1 Calibração e previsão multivariada.....</b>	<b>67</b>
--	-----------

<b>4.2 Calibração multivariada para razão de contraste e alvura da película seca</b>	<b>67</b>
.....	
4.2.1 Razão de contraste da película seca.....	68
4.2.2 Alvura da película seca.....	71
<b>4.3 Previsão com os modelos de razão de contraste e alvura da película seca ..</b>	<b>73</b>
4.3.1 Razão de contraste da película seca.....	73
4.3.2 Alvura da película seca.....	74
Conclusão .....	74
 <b><i>Capítulo 5 : Formulação através do Planejamento Simplex.....</i></b>	<b>75</b>
 <b>5.1 Otimização de misturas de cargas e modelos preditivos de propriedades finais da tinta.....</b>	<b>76</b>
<b>5.2 Detalhes do Planejamento <i>Simplex</i>.....</b>	<b>76</b>
<b>5.3 Modelamento para caulim comercial.....</b>	<b>77</b>
5.3.1 Seleção do modelo e predição da variável resposta razão de contraste da película seca.....	78
5.3.1.1 Validação dos modelos quadrático e cúbico especial para RCPS .....	85
5.3.2 Seleção do modelo e predição da variável resposta alvura da película seca	87
5.3.2.1 Validação do modelo para ALVPS.....	90
<b>5.4 Utilização prática do <i>simplex</i> na formulação .....</b>	<b>91</b>
Conclusão .....	93
 <b><i>Capítulo 6 : Uso do Planejamento Simplex na introdução de novas cargas em uma formulação.....</i></b>	<b>94</b>
<b>6.1 Modelamento para o caulim não-comercial .....</b>	<b>94</b>
6.1.1 Seleção do modelo e predição da variável resposta razão de contraste da película seca.....	96
6.1.2 Seleção do modelo e predição da variável resposta alvura da película seca	99
Conclusão .....	104
<b>6.2 Comparação entre os resultados obtidos para os caulins comercial e não-comercial .....</b>	<b>104</b>
Conclusão .....	108

<b>6.3 Modelamento para uma mistura de caulim comercial com não-comercial</b>	<b>108</b>
.....	
Conclusão .....	115
<b>6.4 Modelamento para dolomita comercial e dolomita não-comercial.....</b>	<b>116</b>
6.4.1 Dolomita comercial .....	116
6.4.2 Dolomita não-comercial .....	119
6.4.3 Comparação entre as dolomitas comercial e não-comercial.....	121
Conclusão .....	122
<b><i>Capítulo 7 : Conclusões</i></b> .....	<b>123</b>
<b><i>Recomendações para trabalhos futuros</i></b> .....	<b>127</b>
<b><i>REFERÊNCIAS</i></b> .....	<b>128</b>
<b><i>ANEXOS</i></b> .....	<b>136</b>

## **Capítulo 1 : Introdução**

As tintas desempenham um papel indispensável no mundo moderno e revestem virtualmente tudo o que usamos, desde eletrodomésticos, edifícios, carros, a micro-chips ou circuitos-impressos.

Ao longo das décadas as formulações das tintas tornaram-se cada vez mais complexas e hoje os revestimentos apresentam-se em todas as cores imagináveis. Eles não só protegem e embelezam os substratos como também lhes conferem propriedades funcionais, tais como, antiderrapantes, isoladoras, condutoras e refletoras, etc. As tintas contribuem para a durabilidade dos objetos, ajudando dessa forma a economizar recursos naturais.

Apesar de todo o desenvolvimento tecnológico a indústria de tintas é extremamente dependente de profissionais como o formulador e o colorista que têm de saber exatamente o que estão fazendo, pois eles são a base da indústria de tintas. Depende dos formuladores e coloristas o aprimoramento da seleção dos materiais a serem utilizados, para que o produto final tenha as exigências especificadas para as aplicações de tinta industrial ou artística, de maneira a ter a melhor relação custo/benefício. O formulador e o colorista para atingir seus objetivos recorrem na maioria das vezes a métodos empíricos, à experiência e ao conhecimento que possuem sobre os diversos aspectos da idealização de uma tinta. No dia a dia eles se deparam com diversos desafios e tomadas de decisões sempre direcionadas para a obtenção do melhor produto. Entretanto, nessa corrida contra o tempo e a concorrência, o técnico nem sempre dispõe de ferramentas que proporcionem flexibilidade suficiente para superar os desafios e auxiliá-lo na tomada de decisões. Infelizmente essa é uma lacuna que existe na indústria de tintas, sem que haja distinção de porte industrial ou país.

Outro ponto que merece atenção é a questão das cargas minerais. Apesar do seu amplo uso em quase todos os revestimentos e da sua denominação atualizada para *filler* funcional, estas ainda continuam sendo tratadas como coadjuvantes na formulação de tinta, sendo dedicado pouco tempo e espaço para seu estudo e compreensão de como atuam na formulação. Segundo Hare (2001) os últimos grandes estudos feitos sobre o assunto foram desenvolvidos por Payne em 1961 e por Nylen e Sunderland em 1965. Tristemente, estes pesquisadores e formuladores não deixaram discípulos para continuar a implementação do assunto. É comum em referências bibliográficas, originárias do mundo inteiro, que se encontre um número

reduzido de parágrafos sobre o assunto, apenas relatando o uso da carga mineral, sem maiores aprofundamentos no assunto. No caso da tinta, a carga, principalmente por ser menos onerosa que os outros componentes da formulação, é o primeiro parâmetro a ser alterado para fazer-se o acerto da tinta. Os outros componentes, principalmente resina e aditivos, são modificados em último caso.

A falta de ferramenta computacional como auxílio na formulação e o uso extensivo das cargas minerais foram as molas propulsoras desse estudo e também é interessante mostrar que a carga mineral ou *filler* funcional tem grande colaboração na adição de propriedades à tinta, sendo assim os objetivos desse estudo são descritos a seguir:

### **1.1 Objetivo geral**

O principal objetivo deste estudo é propor uma metodologia, através do emprego de análise multivariada de dados, que auxilie o formulador de tintas na tomada de decisões, a fim de implementar parâmetros de qualidade, produtividade e redução de custos de uma tinta.

No presente estudo são mostrados as comparações, correlações e modelos matemáticos entre as cargas e a tinta. As explicações físicas não fazem parte do escopo do estudo.

### **1.2 Objetivos específicos**

- a) Pesquisar a influência de cargas isoladas nas propriedades finais da tinta, com a utilização de cargas comerciais e não comerciais;
- b) Fazer misturas e pesquisar a interação entre as cargas;
- c) Pesquisar e correlacionar as propriedades da carga com as propriedades da tinta;
- d) Utilizar técnicas de análise multivariada de dados para distinção entre cargas minerais, gerar modelos e fazer predição de propriedades finais da tinta;
- e) Comparar cargas comerciais e não-comerciais;
- f) Fazer misturas de cargas comerciais com não-comerciais;
- g) Simular o custo da carga mineral na tinta;
- h) Otimizar misturas de cargas.

A adoção destes objetivos sugere que sejam definidos certos procedimentos para a execução do estudo. Estes são descritos e justificados, a seguir:

1) Escolher uma formulação.

A formulação deve ser a mais parecida possível com as formulações reais para que os resultados encontrados sejam reprodutíveis e possam ser aplicados. A formulação de uma tinta branca base água foi a escolhida. Branca por ser a que é mais produzida e base água, por ser a tinta do futuro devido à legislação ambiental. O único parâmetro a ser variado na formulação deve ser a carga mineral, que é o objeto do estudo. Os outros elementos da tinta como resina e aditivos ficarão fixos. É sabido que as variáveis resposta podem ter seus resultados alterados com a mudança destes elementos. Mas esta é uma condição de contorno para o estudo.

2) Selecionar as cargas comerciais e não-comerciais a serem testadas.

As cargas comerciais devem ser de uso corriqueiro e convencional na indústria de tintas devido à reprodutibilidade. As cargas não-comerciais têm função comparativa e podem atuar como substitutivas parciais ou totais das comerciais em caso de avaliação positiva.

3) Selecionar os parâmetros da carga que serão utilizados como variáveis de controle.

É interessante que no início da pesquisa seja utilizado o maior número possível de variáveis que possam caracterizar as cargas minerais. Depois, faz-se um estudo para definir quais os parâmetros que são mais representativos destas, tendo sempre em mente os parâmetros que a indústria de tintas já utiliza no seu controle de qualidade da carga.

4) Definir quais as propriedades da tinta que serão utilizadas como variáveis resposta para o controle de qualidade.

As tintas passam por um controle de qualidade muito rígido e composto por várias etapas. Parâmetros ópticos (opacidade, cor, brilho, etc), de resistência (lavabilidade, estabilidade, etc) e custo são cruciais e determinam a funcionalidade da tinta. As variáveis resposta que foram eleitas são a opacidade e a cor, por serem

decisivas na etapa de qualificação da tinta. Assim, o estudo é restrito à primeira fase de avaliação da tinta, pois é a fase que descarta ou aprova a tinta.

5) Utilizar uma técnica de modelamento de dados que se ajuste aos dados e aos objetivos propostos.

A análise multivariada de dados, representada pelas técnicas de projeção tais como análise em componentes principais (PCA) e mínimos quadrados parciais (PLS) são as técnicas escolhidas para o reconhecimento de padrões, ou seja, medir a inter-relação entre amostras e variáveis e para gerar modelos preditivos de propriedades de qualidade da tinta.

6) As condições, ensaios, medições, testes e parâmetros devem ser os mais parecidos possíveis com as condições reais e atuais que ocorrem no dia-a-dia da indústria de tintas.

Mudanças que possam alterar alguma atividade rotineira podem não ser bem aceitas, pois a indústria de tintas é um setor que, apesar do desenvolvimento técnico, possui um certo grau de conservadorismo. Assim, todos os procedimentos utilizados no estudo devem seguir os padrões definidos pela indústria parceira, de forma que ensaios, componentes da formulação, variáveis de processo e controle não sejam diferentes dos usuais. O estudo segue acordo firmado que regula o uso e a divulgação de técnicas e experimentos realizados junto aos laboratórios da empresa parceira.

Saber antecipadamente quais características a carga deve ter para fazer com que o revestimento tenha determinadas características pode estreitar o laço entre os fornecedores de cargas minerais e as fábricas de tintas. A carga terá maior valor agregado de forma a ser produzida com características que venham a preencher os requisitos das indústrias de tintas.

## **Capítulo 2 : Revisão bibliográfica**

### **2.1 Tintas**

#### **2.1.1 Histórico**

Os homens primitivos descobriram as cores pela experiência. Encontram-se seus registros nas paredes das cavernas. Essas pinturas rupestres eram feitas com os mais variados tipos de pigmentos naturais: plantas, terra, carvão, e até o sangue dos animais que caçavam.

Com o tempo o homem percebeu que podia extrair os pigmentos da natureza e utilizá-lo em forma de tinta misturando com resina das árvores, com a clara e a gema de ovos e diferentes tipos de óleos para conservar, transportar e fixar as cores.

As técnicas de pintura se desenvolveram e se industrializaram. As tintas são usadas principalmente para decoração, pintando paredes e ornando os ambientes e locais onde serão utilizadas e também em forma de películas protetoras de superfícies. Portanto, pode-se entender que as tintas trabalham em conjunto com o lado funcional de um ambiente, proporcionando higiene, iluminação, proteção e segurança. Trabalham, também, o lado pessoal, onde as cores, os detalhes e as formas de pintura refletem o lado emocional da pessoa que compôs aquele ambiente (Alves, 2003).

De uma forma mais técnica as tintas são definidas como uma composição química, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um líquido (veículo) que induza a um processo de cura (secagem) quando aplicado em camadas finas sobre uma superfície (madeira, pedra, metal, etc), formando um filme opaco e aderente ao substrato. Esse filme, após seco, forma um revestimento sólido

e aderente, tendo a finalidade de proteger e embelezar as superfícies (Carvalho, 2001).

### 2.1.2 Panorama nacional da indústria de tintas

A pesquisa do nível de consumo (tabela 2.1) das indústrias de tintas e vernizes é feita junto às empresas do setor, confrontando as informações de produção e consumo de insumos. Constitui uma ferramenta valiosa para as empresas do setor se posicionarem diante do mercado e estabelecerem suas políticas de atuação. O consumo de tintas e vernizes representa o volume de tintas e vernizes produzido no país e os números são apresentados em milhões de galões. Para converter em litros é necessário multiplicar os resultados por 3,6. O levantamento é feito pelo SITIVESP (Sindicato de Tintas e Vernizes do estado de São Paulo) anualmente e consolidado até o mês de março do ano seguinte ao fechamento. A pesquisa mostra que, por exemplo, para o ano de 2004 o setor de construção civil consumiu cerca de 65% do consumo total de tintas.

**Tabela 2.1: Consumo de tintas e vernizes no Brasil – 2000-2004**

<b>QUADRO GERAL DE CONSUMO DE TINTAS E VERNIZES</b>					
<b>UNIDADES GALÕES 10<sup>3</sup></b>					
<b>Período / Setores</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>
Construção Civil e Complementos	183132	188761	199260	195075	202488
Repintura, Solventes e Complemento	13125	13650	13055	12975	13100
<b>Sub Total Revenda</b>	<b>196257</b>	<b>202411</b>	<b>212315</b>	<b>208050</b>	<b>215588</b>
<b>Período / Setor Industrial</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>
Autoveículos	13503	14468	14276	14555	17572
Tratores	257	321	376	425	484
Eletrodomésticos	2561	2456	2413	2358	3011
Construção Naval	399	426	452	470	494
Gráficas	22111	19777	18416	16881	20718
Outros*	46292	48217	49374	50239	52500
<b>Sub Total Industrial</b>	<b>85123</b>	<b>85665</b>	<b>85307</b>	<b>84928</b>	<b>94778</b>
<b>Total Geral</b>	<b>281380</b>	<b>288076</b>	<b>297622</b>	<b>292978</b>	<b>310366</b>

\*inclui tintas gráficas, serigráficas, artísticas, solventes, ferroviárias, para madeira, demarcação viária, manutenção etc.

Fonte: Departamento Econômico – SITIVESP – março de 2005

Na tabela 2.2 é indicada a evolução do faturamento, bem como o número de empresas e número de empregados, levado em consideração o período de 1995 a 2004. O levantamento é feito pelo SITIVESP e serve de base para pesquisas mais amplas como a da FIESP, que envolve todo o segmento da indústria paulista.

Tabela 2.2: Faturamento da indústria de tintas

FATURAMENTO EM USS	Nº DE EMPRESAS	Nº DE EMPREGOS
1995 = 1,95 BILHÃO	1995 = 250	1995 = 20100
1996 = 2,03 BILHÃO	1996 = 279	1996 = 20077
1997 = 2,11 BILHÃO	1997 = 287	1997 = 19530
1998 = 1,98 BILHÃO	1998 = 304	1998 = 18797
1999 = 1,69 BILHÃO	1999 = 322	1999 = 17620
2000 = 1,82 BILHÃO	2000 = 338	2000 = 17278
2001 = 1,73 BILHÃO	2001 = 352	2001 = 16812
2002 = 1,65 BILHÃO	2002 = 370	2002 = 16303
2003 = 1,53 BILHÃO	2003 = 403	2003 = 15885
2004 = 1,75 BILHÃO	2004 = 399	2004 = 16284

Fonte: Departamento Econômico – SITIVESP – março de 2005

### 2.1.3 Composição das tintas

De um modo geral as tintas compõem-se de resinas, pigmentos, cargas minerais, solventes, secantes e aditivos (Oocaa, 1984; Swaraj, 1986; Fazano, 1995; Carvalho, 2001; Multcollor, 2001; Alves, 2003; Mattos, 2003).

A resina, que pode ser designada também por *veículo*, *suporte* ou *ligante*, é um componente da tinta que desempenha uma função de grande importância na formação da camada, pois fixa os sólidos e contribui para a evaporação do solvente líquido. Ela é responsável por proporcionar mais brilho ao revestimento pintado, melhorar a formação do filme e aumentar a velocidade de secagem e a adesão da tinta ao substrato (Rainho, 2001).

Os pigmentos ou *elementos de cobertura* são partículas sólidas com granulometria bastante fina, dispersos e insolúveis no veículo da tinta. São responsáveis principalmente pelo comportamento da aparência da camada, cor, opacidade, durabilidade e resistência mecânica (Wilker, 2001). Podem ser divididos em dois grandes grupos: os pigmentos e as cargas minerais. Pigmentos, ou elementos ativos são aqueles que conferem cor/opacidade. Cargas minerais, ou elementos inertes, são aqueles que conferem certas propriedades, tais como: diminuição de brilho, auxiliar na opacidade, resistência e maior consistência (Weismantel, 1981; Lambourne *et al*, 1999; Cruz, 2000). Tanto o pigmento quanto as cargas minerais são selecionados com base em vários aspectos, tais como: absorção em óleo, tamanho e forma das partículas, solidez à luz, bem como o poder de cobertura que é bastante influenciado por fatores como o índice de refração (Fazenda, 1993).

O solvente é usado numa tinta para modificar a sua viscosidade ou consistência, de maneira a se obter uma aplicação uniforme. Na fabricação de uma tinta as principais propriedades do solvente são o peso específico, a inflamabilidade, a capacidade de solvência, a taxa de evaporação e os aspectos toxicológicos (Weismantel, 1981).

Outro elemento importante na formulação de uma tinta é o secante. Na realidade, a qualidade dela depende em grande parte de seu correto emprego, pois atua como agente catalisador, acelerando o processo de polimerização da camada.

Os aditivos são aquelas substâncias que ao serem proporcionalmente adicionadas à formulação, atuam de forma complementar ou adjuvante das funções desempenhadas pelos principais componentes sólidos e líquidos da camada de tinta, no caso os pigmentos, os veículos e os solventes. Como exemplos de aditivos, têm-se os dispersantes/molhantes, que molham e facilitam a umectação e a dispersão, os antioxidantes, que inibem a formação de pele, os fungicidas, que inibem a formação de microorganismos, os antiespumantes, e os alastradores, que facilitam a aplicação da camada de tinta (Weismantel, 1981; Occea, 1986, Fazenda, 1993).

A quantidade de cada um desses constituintes pode variar muito de formulação para formulação. Mas para que se tenha uma idéia os aditivos podem variar de 1 a 3% e, os solventes, pigmentos (primários e inertes) e resinas podem chegar, separadamente, a 60% do total da formulação.

#### **2.1.4 Classificação das tintas**

Segundo Carvalho (2001), no tocante à categorização as tintas podem possuir diversas classificações, onde os padrões utilizados para a classificação levam em consideração o uso da tinta ou os constituintes da mesma. Abaixo, estão relacionadas algumas classificações:

1) De acordo com o uso, as tintas podem ser divididas em tintas para construção civil (uso interno e externo), tintas para aplicação automotiva, tintas para manutenção, tintas para sinalização de tráfego, tintas para aplicação naval, tintas para aplicação em aviação e tintas para artes gráficas;

2) Devido à forma de processamento e à reação de fixação das tintas, existem aquelas que secam por oxidação, por polimerização na temperatura ambiente e por polimerização a quente;

3) Podem ser tintas de fundo e de acabamento;

4) Pelo brilho da superfície pintada, podem ser classificadas em tintas altamente foscas, foscas, semifoscas, semibrilhantes, brilhantes e altamente brilhantes;

5) Conforme as características do veículo, a tinta pode ser: não-convertível, convertível ou inorgânica;

- veículo não-convertível: o veículo não sofre nenhuma reação química;

- veículo convertível: substâncias que sofrem reação química após a aplicação da película de tinta;

- veículo inorgânico: são veículos também convertíveis, porém de natureza inorgânica.

6) O veículo pode ser conceituado também como agregante da tinta, sendo responsável pelas propriedades de adesão e coesão; assim, as tintas podem ser classificadas em convencionais, seminobres ou nobres.

### **2.1.5 Noções de formulação e fabricação das tintas**

A formulação de uma tinta consiste em definir a proporção adequada dos seus constituintes, de modo a obtê-la com as características e propriedades desejadas (Carvalho, 2001; Martins, 2002).

O formulador, o responsável pela formulação, deve ser um profissional de elevado grau de conhecimento sobre os veículos, solventes, pigmentos e aditivos, bem como da influência de cada um deles no desempenho final.

Um dos aspectos mais importantes a ser observado na formulação é a influência do teor de pigmento nas características da tinta. As tintas com baixo teor de pigmento e, portanto, teores elevados de resinas são mais brilhantes, enquanto que aquelas altamente pigmentadas são foscas. Outras características, como, por exemplo, permeabilidade, dureza, resistência à abrasão, também são profundamente afetadas pela relação entre veículo e pigmento.

### **2.1.6 Propriedades das tintas**

As especificações para aceite de uma tinta contemplam uma série de propriedades, tanto da tinta, quanto da película seca (revestimento), que são regidas por rigorosas normas, sendo estas, exigências de órgãos ambientais. As

propriedades de um revestimento variam de acordo com a sua aplicação. Considerando-se, por exemplo, o setor de tintas imobiliárias, o mercado opera com produtos de alta qualidade (primeira linha), intermediária (segunda linha) e econômica (terceira linha). As tintas de primeira linha duram em torno de cinco anos, enquanto as de segunda linha não ultrapassam três. A diferença fundamental entre as linhas reside na qualidade de resinas, pigmentos e aditivos colocados na formulação (Mota, 2001). Assim, as propriedades da tinta variam de acordo com a combinação e qualidade desses constituintes. Para que ela seja considerada adequada deve seguir especificações que controlem parâmetros ópticos, ambientais, de durabilidade, de resistência, de rendimento e aplicabilidade. As características e propriedades podem ser determinadas por normas de entidades como ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e ASTM (*American Society for Testing Materials*) e companhias, como, por exemplo, a PETROBRAS (Carvalho, 2001).

#### 2.1.6.1 Opacidade

Dentre as características de uma tinta, os parâmetros ópticos, como cor e opacidade, têm grande importância, pois estão ligados a aspectos físicos, fisiológicos e psicológicos (Lozano, 1978). A cor e suas tonalidades são capazes de transmitir fome, inquietação, sono, paz, irritabilidade, saciedade e muitas outras sensações (Scigliano, 1998). Juntamente com a cor, a opacidade é vital para um revestimento (tinta seca). A opacidade é a tendência de um revestimento de não ser transparente, ou seja, o poder do revestimento de cobrir o substrato no qual é aplicado (Walker *et al*, 2000). A cor e a opacidade de um revestimento são determinadas por dois fenômenos principais, que são o espalhamento e a absorção da luz.

A cor e a opacidade são facilmente medidas através de técnicas disponíveis. As equações de Kubelka e Munk (Kortüm, 1969; Gliese e Petter 2001, Schabbach *et al*, 2002) permitem que os parâmetros da opacidade sejam calculados a partir de medidas da reflectância de um revestimento. As medidas mais comuns de opacidade são a razão de contraste, poder de cobertura e coeficiente de espalhamento (Brennan, 2001; Anton *et al*, 2002; Reck *et al*, 2003).

Um filme de tinta é aplicado, ao mesmo tempo, sobre um substrato padrão preto e branco. A **razão de contraste** é a razão entre as reflectâncias medidas sobre o filme de tinta que cobre o fundo preto e o fundo branco. A razão de contraste

não possui unidades. As normas utilizadas são ISO 6504-1 (película seca) e ISO 9504-1.

A segunda medida, **poder de cobertura**, é a área coberta por uma unidade de volume de tinta com espessura suficiente para produzir uma razão de contraste de 0,98. Sendo função da razão de contraste, também inclui contribuições da absorção. Sua unidade é  $\text{m}^2/\text{L}$ .

O **coeficiente de espalhamento** é a medida da quantidade de luz espalhada em função da interface pigmento/meio contido dentro do revestimento. Depende do índice de refração, do comprimento de onda da luz e do tamanho de partícula do pigmento ou carga. É expresso em  $\mu\text{m}^{-1}$ .

Estes três parâmetros são manipulados para gerar informações sobre a qualidade da tinta, a eficiência dos insumos, a melhor formulação para otimização dos benefícios técnicos e comerciais e do melhor pigmento a ser usado em dada formulação (Millennium Chemicals, 2004).

A opacidade de um revestimento é fortemente dependente das características dos pigmentos contidos na tinta. O grau de dispersão do pigmento e o veículo no qual o pigmento está disperso também contribuem para a opacidade, no caso do veículo, principalmente pela absorção de luz. As propriedades mais críticas dos pigmentos estão relacionadas com suas propriedades ópticas – absorção e espalhamento da luz – que serão explicadas a seguir.

#### a) **Absorção da luz**

Quando um feixe de luz atinge uma superfície, os raios desse feixe podem ser absorvidos, refletidos ou transmitidos (Lemes, 2003). Se a superfície for colorida, por exemplo, se estiver pintada de azul, a luz incidente na parte azul do espectro será refletida. E a luz dos outros comprimentos de onda, por exemplo, vermelho ou verde, será absorvida. O efeito disso é que o revestimento parecerá azul. Neste caso a opacidade observada será quase que inteiramente devida à contribuição da absorção de luz (Walker *et al*, 2000).

Para uma tinta com partículas de pigmento preto, as partículas absorvem toda a luz incidente. A energia da luz incidente não desaparece, ela é dissipada na forma de calor. Pigmentos pretos são simplesmente pretos porque eles absorvem toda a luz incidente. Ou seja, pigmentos coloridos são aqueles que absorvem luz preferencialmente em uma específica faixa do espectro.

### b) Espalhamento da luz

Quando luz atinge a superfície de um pigmento, parte dessa luz é refletida, enquanto outra parte entra no pigmento e é refratada. Esta luz refratada pode ser refletida dentro do pigmento, ou pode ser novamente refratada e deixar o pigmento. O efeito disso é um espalhamento da luz em todas as direções (Thiele *et al*, 1998).

A eficiência com que a luz é espalhada depende do ângulo de incidência com que a luz atinge ou sai das partículas de pigmento, e da diferença entre o índice de refração (IR) do pigmento e do meio (ar, resina, etc.) que circunda as partículas (Walker *et al*, 2000; Millennium Chemicals, 2004).

O índice de refração de um material é basicamente a medida da razão entre a velocidade da luz no vácuo comparada à velocidade da luz no material.

A diferença entre o IR do pigmento e do meio determina o grau de refração. A equação de Fresnel (equação 2.1) mostra que, para um feixe de luz colimado, a diferença dos índices de refração entre uma partícula e o meio é fundamental.

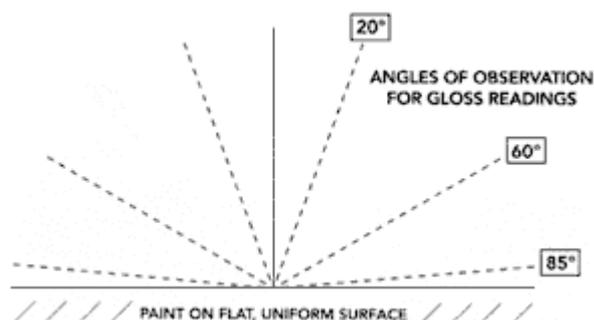
$$R = \left( \frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2 \quad (2.1)$$

Por exemplo, se considerarmos um pigmento com IR igual a 2,7 (rutilo), outro com IR igual a 1,6 e uma resina com IR igual a 1,55. Uma tinta que fosse feita somente com o pigmento de IR igual a 2,7 promoveria uma opacidade muito maior do que uma tinta feita somente com o pigmento de IR igual a 1,6.

Na prática, a opacidade não é medida em função do índice de refração, mas por uma série de parâmetros, como os comentados acima, derivados da comparação entre os valores de reflectância de um revestimento quando medido sobre um fundo preto e branco.

#### 2.1.6.2 Brilho

O brilho de uma tinta é determinado pelo uso de instrumentos leitores da refletividade tomada em diferentes ângulos a partir da vertical (figura 2.1).



**Figura 2.1: Geometria da leitura do brilho.**

Fonte: <http://www.paintquality.com>

O brilho medido a 20° serve para descrever a profundidade do brilho e é usado para descrever tintas brilho e semibrilho. A medição a 60° é a mais comumente utilizada, e é usada para tinta fosca. A medição a 85° descreve o lustro da tinta fosca, *casca de ovo* e *acetinada* (<http://www.glidden.com>; <http://www.paintquality.com>, 2004).

Tintas descritas como fosca (*flat*), acetinada (*satín*), semibrilho (*semigloss*) e brilho (*gloss*) têm valores típicos de brilho, como ilustrado na tabela 2.3 (<http://www.paintquality.com>).

**Tabela 2.3: Geometria da medição do brilho relacionada com o tipo de tinta.**

Tipo de tinta	Faixas de brilho		
	Brilho a 20°	Brilho a 60°	Brilho a 85°
Brilho ( <i>gloss</i> )	20 - 90	70 - 95	-
Semibrilho ( <i>semigloss</i> )	5 - 45	25 - 75	-
Acetinada ( <i>satín</i> )	< 5	5 - 25	10 - 40
Casca de ovo ( <i>eggshell</i> )	< 5	2 - 15	5 - 25
Fosca ( <i>flat</i> )	< 3	0 - 10	0 - 15

Fonte: <http://www.paintquality.com>

Cabe ressaltar a distinção entre lustro e brilho, pois são medições diferentes:

- Brilho é o que se vê a partir de um ângulo de 30° com uma superfície.
- Lustro é o que se vê a partir de um ângulo de 5° com a superfície.

### 2.1.6.3 PVC

Os formuladores de tinta usam o PVC (*pigment volume concentration*) para indicar a proporção relativa do pigmento (pigmento primário e carga) para a resina, na formulação de tinta (<http://www.paintquality.com>; Ciullo, 2002). O PVC é uma

comparação dos volumes relativos do total de pigmento e resina, e é calculado como segue:

$$PVC(\%) = \frac{\text{volume\_de\_pigmento}}{\text{volume\_de\_pigmento} + \text{volume\_resina}} \times 100 \quad (2.2)$$

Os valores típicos de PVC podem ser associados com diferentes classificações de tintas, e que, por sua vez, estão classificadas com os valores do brilho. A tabela 2.4 ilustra esta comparação.

**Tabela 2.4: PVC associado ao tipo de tinta.**

<b>Tipo de tinta</b>	<b>Típico PVC</b>
Brilho ( <i>Gloss</i> )	15%
Semibrilho ( <i>Semi-gloss</i> )	25%
Acetinada ( <i>Satin</i> )	35%
Casca de ovo ( <i>Eggshell</i> )	35 - 45%
Fosca ( <i>Flat</i> )	38 - 80%

Fonte: <http://www.paintquality.com>

Tintas foscas de alta qualidade, tanto de uso interior, como exterior, geralmente têm PVC numa faixa de 38 a 50%. Estas tintas, por possuírem mais resina por unidade de pigmento, têm maior durabilidade que outras tintas foscas com PVC superior; entretanto, outras propriedades podem permanecer semelhantes (<http://www.paintquality.com>).

Juntamente com o PVC, outro termo muito empregado é o CPVC (*critical pigment volume concentration*) que é um valor teórico definido para cada tipo de tinta, onde, valores de PVC inferiores ao CPVC significam um excesso de resina, com conseqüente aumento de brilho, por exemplo. Nos valores de PVC acima do CPVC, não há resina suficiente para preencher os espaços vazios entre as partículas de pigmento, o que pode, por exemplo, causar aumento da permeabilidade do filme de tinta (Ciullo, 2002).

#### **2.1.6.4 Viscosidade**

A indústria de tintas produziu durante muito tempo sem compreender exatamente as propriedades de fluxo dos seus produtos. Nos últimos tempos, a reologia (ciência que estuda deformação e fluxo) tem adquirido um crescimento

significativo. O aumento da concorrência e a pressão dos custos forçam as indústrias a procurar métodos rápidos para controlar a qualidade dos produtos e, se possível, prever as propriedades de novos produtos durante seu desenvolvimento ([www.precitech.net](http://www.precitech.net); [www.haak.de](http://www.haak.de)).

Viscosidade é a resistência apresentada por um fluido à alteração de sua forma, ou aos movimentos internos de suas moléculas umas em relação às outras. A viscosidade de um fluido indica sua resistência ao escoamento (Beltran, 2005).

O conhecimento e o controle da viscosidade constituem uma das principais preocupações das indústrias de óleos, vernizes e tintas, que para isso empregam diversos instrumentos de medida de grande precisão. A viscosidade é uma medida de resistência que a tinta oferece para fluir, e é responsável pela formação de uma película uniforme sobre o substrato.

Devido a sua composição, alguns produtos possuem uma única viscosidade a uma dada temperatura, independente da força de cisalhamento, e são denominados de fluidos newtonianos. A maioria dos fluidos apresenta comportamento reológico mais complexo e a determinação da viscosidade não é um tópico simples.

O critério mais importante para aplicar bem uma tinta é que ela deve requerer pouca força para revolvê-la e espalhá-la. Isto é obtido através da otimização do valor da tixotropia (redução – reversível - significativa da viscosidade sob cisalhamento com o tempo) e uma viscosidade relativamente baixa sob condições de uso. Os parâmetros reológicos são, portanto, a viscosidade em função da velocidade de cisalhamento e o valor da tixotropia. Quanto à tixotropia, quanto mais rápida e pronunciadamente a viscosidade de uma tinta diminui, maior é o valor de sua tixotropia e, portanto, mais fácil é de se aplicar a tinta.

Depois da aplicação da tinta há ainda um fator de grande influência sobre o filme: a força da gravidade. Ela é algumas ordens de grandeza menor que aquela que atua sobre a substância durante a aplicação. Conseqüentemente, a velocidade de fluxo da tinta também é muito baixa. Em um curto intervalo de tempo esta não pode mais ser acompanhada visualmente. Portanto, o que determina as boas propriedades de escoamento, é a rapidez com que uma tinta sob tixotropia se recupera e suas propriedades de fluxo sob e após pequenas cargas de força.

Assim, a viscosidade é crucial para um revestimento, pois ela pode influenciar diretamente a *performance* e propriedades de aplicação (Olesen *et al*, 2001). O solvente usado na tinta ajusta a sua viscosidade. Há várias maneiras da viscosidade de uma tinta ser medida, podendo-se citar: o Copo Ford, o viscosímetro Krebs e o viscosímetro rotacional. Todos têm suas vantagens e desvantagens. A mais comum

é a medida com aparelho chamado viscosímetro Stormer, cuja unidade é chamada de Krebs (Beltran, 2005). A viscosidade das tintas determinada através do viscosímetro Stormer é medida na temperatura de 25°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) com rotor tipo hélice e indicador estroboscópico. O princípio desse viscosímetro baseia-se no tempo de queda que um determinado peso gasta para fazer com que uma haste imersa na tinta complete 200 rpm. Os resultados obtidos em peso (grama) podem ser convertidos em unidades Krebs (Larroyd, 2004).

Para as tintas, a viscosidade é classificada em três grupos:

- Viscosidade alta: Tintas foscas (90 a 100 KU ou unidades Krebs) têm baixas propriedades de fluxo, mas cobrem completamente a superfície com uma forte aplicação.

- Viscosidade média: Tintas brilho (80 a 90 unidades Krebs) têm boas propriedades de fluxo, permitindo uma boa aplicação do filme de tinta.

- Viscosidade baixa: Tintas de alto brilho (70 a 80 unidades Krebs) permitem um fluxo suave.

A viscosidade é extremamente importante para a indústria de tintas, entretanto, o seu modelamento ou estudo mais aprofundado não fará parte do escopo do atual estudo. A viscosidade somente será utilizada para verificar se as tintas produzidas estarão dentro dos padrões aceitáveis.

## **2.2 Cargas minerais**

As cargas minerais são, na sua grande maioria, constituídas por minerais industriais. Os minerais industriais são aplicados em produtos e processos, como matérias-primas, insumos ou aditivos, em diversos segmentos industriais, tais como, cerâmicas, tintas, papéis, plásticos, borrachas, fertilizantes, farmacêuticos, cimentos e materiais de construção (www.dnpm.gov.br, 2001).

Existem mais de 50 tipos de minerais industriais, podendo ser citados como exemplos o agalmatolito, a alumina, a barita, o carbonato de cálcio, o caulim, o feldspato, a mica, o quartzo, o talco, etc.. Minerais industriais representam uma importante contribuição no total de bens minerais produzidos no Brasil. Na listagem das cem maiores empresas nacionais, os minerais industriais são representados por 34 empresas que correspondem a 15,54% do produto mineral bruto (PMB) (Reis, 2001).

Os países industrializados dominam tanto a demanda quanto a oferta de minerais industriais. Há uma tendência mundial de aumento da produção e consumo dos minerais industriais (NTIS, 2000). Segundo o Balanço Mineral Brasileiro de 2001, na década de 20 eram conhecidos 30 minerais metálicos, hoje esse número é de 40. No mesmo período os minerais industriais pularam de 15 para 50. Nesse mesmo período os recursos dos minerais metálicos aumentaram em 235%, já os recursos mundiais dos minerais industriais aumentaram em 900%.

Os minerais industriais são chamados de cargas, pois finamente cominuídos, são incorporados na fabricação de vários produtos, reduzem o consumo de matérias-primas mais caras e conferem propriedades específicas ao produto de acordo com a carga utilizada.

No Brasil, a grande explosão do uso das cargas minerais, na indústria de tintas, aconteceu a partir de 1998, quando as empresas de mineração começaram a acompanhar as mudanças mundiais e as exigências dos fabricantes de tinta por produtos mais homogêneos (Scigliano, 1998). Outro fator de grande relevância para o setor foi que, em 1999, as mudanças cambiais geraram uma busca por soluções nacionais que acabaram aumentando o uso da carga na produção de tinta, por ser considerada uma forma de otimizar o custo da formulação (Lozasso, 2000; Lozasso, 2001). As cargas minerais, até então, com *status* apenas de *filler* começaram a chamar atenção não só pelo seu baixo valor agregado, mas por serem extensoras do dióxido de titânio e também por conferirem propriedades às tintas. Assim, foram elevadas da condição de *filler* para *filler* funcional ou minerais extensores (Hare, 2001).

Com número expressivo de jazidas de boa qualidade, o Brasil possui posição confortável de reservas de minérios necessários à produção de cargas minerais. Nesse mercado, dominado por *commodities* com valor de centavos por quilo, os custos com frete assustam os produtores, e o baixo poder de fogo para investir em beneficiamento mecanizado e processos modernos de transformação da matéria bruta impedem a fabricação de alguns produtos com maior valor agregado. Para quem almeja as margens mais confortáveis das especialidades, as alternativas mais freqüentes do setor são produtos mais finos, micronizados, ou cargas transformadas por processos como revestimento, calcinação ou precipitação (Azevedo, 2006).

As cargas minerais são materiais inertes, geralmente brancos ou incolores, que são utilizadas para a diluição de pigmentos coloridos ou brancos em camadas

de tinta. Implementam propriedades como a opacidade, o poder de cobertura, a resistência à lavabilidade, tixotropia, redução dos custos de produção da tinta, devido ao alto custo dos pigmentos quando comparados às cargas, etc.. Alguns pigmentos têm um poder de cobertura tão elevado, que podem com certeza serem utilizados misturados às cargas, diminuindo o custo final da mistura, mas mantendo as mesmas propriedades ópticas do pigmento puro.

Segundo Larroyd (2004), em 1999, no mercado americano, a quantidade total de cargas e pigmentos empregados na fabricação de tintas, nos mais diversos segmentos, atingiu a cifra de 1.725.150 toneladas, sendo um terço desta quantidade de dióxido de titânio.

No Brasil, fazendo uma relação da quantidade mássica de carga mineral e pigmento (valor médio de 1,2 kg) por galão de tinta, resulta para o ano de 2004 um consumo estimado de 472.000 toneladas de cargas minerais.

## **2.2.1. Principais fatores que influenciam a escolha de uma carga**

### **2.2.1.1 Alvura**

É um dos principais fatores a serem considerados na adequação do mineral, sendo necessário que o mineral tenha uma alvura uniforme, sem variações de lote, para não comprometer a qualidade final da tinta.

A prática indica que as cargas minerais mais brancas são as mais requisitadas em formulações, pois além de serem mais uniformes na cor, podem propiciar economia de  $\text{TiO}_2$ , contribuindo para a redução do custo final da tinta.

Atendo-se as cargas mais brancas, tem-se como expoente o carbonato de cálcio. Numa segunda faixa estão talco, caulim, barita, agalmatolito, quartzo, mica e diatomita. Mas, mesmo na família de uma mesma carga, existem várias faixas de alvura, determinadas pela qualidade do mineral explorado e sua respectiva seleção, ou até mesmo pela sua modificação de estado original, tal qual como o caulim calcinado, de alvura superior aos não calcinados.

Um bom mineral é aquele que apresenta um bom padrão de alvura no lote, que só pode ser obtido com um controle de qualidade rigoroso.

### 2.2.1.2 Granulometria

Conjuntamente com a alvura, a granulometria é determinante para a obtenção do mineral adequado, pois a mesma influencia nas seguintes características finais de uma tinta:

#### a) Flocculação

Processo pelo qual as partículas de um pigmento tendem a aglomerar-se, contribuindo para a perda de eficiência na intensidade e uniformidade das cores. Quanto menor a partícula de um mineral, melhor será a opacidade e a uniformidade na cor final, ainda mais se considerado que a redução da mesma auxilia no aumento da viscosidade, contribuindo para a diminuição da possibilidade de migração do pigmento.

#### b) Brilho

O tamanho da partícula está diretamente relacionado com o espalhamento da luz, sendo que a redução do tamanho de partícula causa aumento no poder de espalhamento e como consequência o brilho também aumenta.

#### c) Viscosidade

A redução das partículas de uma carga contribui para uma maior estabilidade de uma dispersão e para o aumento de viscosidade. Esse incremento tixotrópico ajuda a evitar a flocculação, dificultando a mobilidade dos pigmentos.

#### d) Aparência e uniformidade do filme

Está relacionada diretamente ao tamanho da partícula, ou seja, quanto menor a mesma, melhor seu aspecto.

#### e) Lavabilidade

É influenciada pela granulometria. É desejável uma certa quantidade de partículas mais grossas para melhorar a resistência à abrasão, aumentando o número de ciclos de lavabilidade. Esse fator também é influenciado pela característica do mineral. Exemplos: (1) cargas lamelares (caulim, talco e mica) melhoram a lavabilidade por reduzir o coeficiente de atrito; (2) Cargas mais duras, como diatomita, melhoram a resistência à abrasão.

#### f) Cobertura

Esse aspecto é significativamente melhorado com a quantidade de finos de uma carga. Por essa razão, as cargas micronizadas, flotadas ou precipitadas, são de excelente poder de cobertura em relação às moídas tão somente.

### **2.2.1.3 Custo**

As cargas minerais são produtos de baixo valor agregado, que contribuem para a redução do custo final da tinta. Mas, uma escolha baseada somente no custo pode ter efeitos desastrosos e inversos ao desejado. Ou seja, ao escolher uma carga, é necessário levar em consideração todos os fatores acima mencionados e promover um equilíbrio de objetivos, para atingir a melhor relação custo/benefício, e não simplesmente o produto mais barato, o qual pode vir a não ser o mais adequado e prejudicar a qualidade final da tinta, com sua conseqüente perda de valor no mercado.

Outros fatores ligados às características físicas das cargas devem ser considerados na escolha do mineral, embora de menor importância que os acima mencionados, mas ainda significativos para a adequação à formulação.

### **2.2.2 Cargas mais utilizadas**

Existem no mundo diferentes tipos de minerais, derivados de diferentes formações geológicas, mas de uma maneira geral há aqueles mais usados internacionalmente, como talco, caulim, mica, barita, bentonita, quartzo, diatomito, carbonato de cálcio (natural e precipitado) e também aqueles chamados de regionais como agalmatolito, característico da formação geológica brasileira e adaptado à condição de fornecimento local (Occea, 1983; Bartholi, 1998; Scigliano, 1998; Lambourne, 1987; Phillips, 1999; Bartholi, 2001; Hare, 2001; Perez, 2001; Ciullo, 2002; Ciullo, 2003; Vandelbilt, 2005).

### **2.2.3 Problemática do uso de cargas minerais**

A indústria de tintas é um setor extremamente competitivo, onde a busca pelo melhor processo tecnológico e a busca incessante pelos melhores insumos é convertida em redução de custos para as empresas e para o consumidor final.

As cargas minerais, apesar de possuírem baixo valor agregado em comparação com os outros componentes de uma tinta, são de grande importância no processo de formulação da mesma: melhoram o desempenho mecânico e o acabamento superficial dos produtos finais e são responsáveis por parâmetros importantes na formulação como, por exemplo, a viscosidade, o poder de cobertura, o custo, etc.

Para uma carga ter bom desempenho é necessário que esta não sofra oscilações na qualidade da matéria-prima fornecida, ou seja, necessita ser homogênea com propriedades bem definidas. A falta desta homogeneidade poderia resultar em diferenças significativas nas propriedades finais de uma mesma tinta. Qualquer mudança no fornecimento (fornecedor ou propriedades) da matéria-prima pode causar um dano ao produto final (Kreutz, 2001).

Além disso, a carga ainda é muito utilizada para baixar custos, e não pelas funções técnicas específicas do material. Como as novidades tecnológicas no setor de cargas não são abundantes, a conquista de novos clientes, pelas empresas mineradoras, se torna mais ligada à eficiência da empresa do que à oferta de inovações.

É necessária uma interface maior entre consumidores e produtores de cargas minerais, de forma a criar mecanismos e metodologias que tornem mais acessível a troca de informação para obtenção, não só de uma matéria-prima confiável, mas a prestação de um “serviço”.

### **2.3 Análise multivariada de dados**

Como diz Esbensen (2000), “a natureza é multivariada”. Ele faz essa afirmação para exemplificar que qualquer sistema ou fenômeno, quando estudado em detalhes, geralmente ou na grande maioria das vezes, depende de vários fatores. O clima, por exemplo, é influenciado por variáveis como: vento, pressão do ar, temperatura, etc. Então, não importa qual a ciência em estudo, uma resposta raramente depende de uma única variável. Assim, nasce o termo multivariado, ou seja, algo que depende de mais de um fator ou mais de uma variável.

As demandas nos mais variados processos de produção estão crescendo rapidamente, resultando em maiores níveis de qualidade e rendimento, e ao mesmo tempo exigindo menores custos, menores desperdícios e baixo potencial poluidor (Yoon *et al*, 2003). A implementação desses processos necessita melhores conhecimentos sobre os processos e suas condições de operação. Para isso são necessárias melhores e maiores freqüências de medições em todas as fases ou etapas de um processo, iniciando nos insumos e estendendo-se ao produto final. Os grandes volumes de dados gerados freqüentemente são multivariados, e como tal, apresentam colinearidade e ruído, e nem todos os dados são medidos, necessitando um tratamento adequado. Para essas condições é difícil ou praticamente impossível

usar métodos estatísticos como regressão múltipla, análise da variância e, até mesmo, redes neurais (Jonsson, 2005). Para analisar e visualizar as informações contidas nos dados, métodos de projeção de dados funcionam muito bem (Esbensen, 2000). Estes métodos trabalham com suposições realísticas das variáveis (colinearidade, ruídos, dados incompletos) e fornecem resultados facilmente interpretados, como a contribuição das variáveis e desvio no modelamento para a análise de processos complicados.

Os benefícios do uso de técnicas multivariadas são muitos, incluindo conhecimento sobre a estabilidade do processo para cada variável, diminuição da variabilidade da qualidade do produto, aumento da eficiência no uso dos insumos e rapidez na tomada de decisões.

Várias ferramentas estatísticas têm sido desenvolvidas, para uma eficiente extração de informações de bancos de dados extensos e complexos, através de análise multivariada e modelamento. O berço destas ferramentas estatísticas é a quimiometria, cuja principal idéia é a simplificação do modelamento. Em contraste com os modelos mais complexos usados, por exemplo, na física, que são embasados estritamente em fundamentos matemáticos, os modelos quimiométricos são empiricamente derivados de dados analisados, permitindo a medição indireta e predição de propriedades (Yoon *et al*, 2003; Westad, 2005).

As três principais áreas da quimiometria são:

- a) Projeto de experimentos;
- b) Exploração dos dados;
- c) Calibração multivariada.

O objetivo do projeto de experimentos é maximizar a informação adquirida com os experimentos, enquanto minimiza o número de experimentos realizados (Montgomery, 1997). Através de análise multivariada de dados, sendo representada por técnicas de projeção como Análise em Componente Principal, do inglês *Principal Component Analysis* (PCA) e Mínimos Quadrados Parciais, do inglês *Partial Least Squares* (PLS) as estruturas dos dados são examinadas. Correlação entre blocos de dados que representam variáveis de entrada e saída de processos ou propriedades de produtos são feitas permitindo a construção de modelos preditivos multivariados. Entender o espaço multivariado de um processo amplia a capacidade de ver, entender e remover variações indesejáveis no processo.

### 2.3.1 Projeto e Análise de Experimentos

Experimentos são realizados por pesquisadores em todos os campos da pesquisa, geralmente para descobrir algo sobre um processo ou sistema. Literalmente, um experimento é um teste. Mais formalmente, pode-se definir um experimento como um teste ou uma série de testes nos quais mudanças são feitas nas variáveis de entrada de um processo ou sistema. Pode-se, então, observar e identificar as razões para as mudanças na(s) variável(is) resposta, e com isso pode-se extrair a máxima quantidade de informações com poucos ensaios (Esbensen, 2000; Trygg *et al*, 2002).

Em geral, experimentos são usados para estudar a performance de processos e sistemas (Trygg *et al*, 2002). Pode-se visualizar o processo como uma combinação de máquinas, métodos, pessoas e outras fontes que transformam entradas em saídas e que possuem uma ou mais respostas observáveis. Algumas das variáveis são controladas, e outras ditas não controladas (porém para efeito dos testes consideram-se controladas). Os objetivos dos experimentos podem incluir os seguintes (Esbensen, 2000; Button, 2001):

1. Determinar quais variáveis de entrada influenciam mais a(s) resposta(s);
2. Determinar o ajuste para essas variáveis onde a(s) resposta(s) seja(m) o mais próximo do valor desejado;
3. Determinar o ajuste para essas variáveis onde a variabilidade na(s) resposta(s) seja(m) mínima(s);
4. Determinar o ajuste para as variáveis onde afetem as variáveis não-controladas de forma que seu efeito seja minimizado.

Como observado, os experimentos freqüentemente envolvem vários fatores. Geralmente, o objetivo de quem conduz o experimento é determinar a influência desses fatores na variável resposta do sistema (Montgomery, 1997).

#### 2.3.1.1 Aplicações do projeto de experimentos

O projeto de experimentos encontra aplicação em diversas disciplinas. De fato, a experimentação é parte integrante do processo científico e é uma das maneiras de aprender como sistemas e processos funcionam. Geralmente, aprende-

se sobre um determinado processo da seguinte forma: inicialmente, realizando conjecturas com base em conhecimento prévio; em seguida, fazendo experimentos para gerar dados sobre o processo, e então, usando a informação proveniente do experimento, estabelecem-se novas conjecturas, o que conduz a novos experimentos e assim por diante.

O projeto de experimentos é uma ferramenta muito importante no mundo da engenharia para aumentar a *performance* de um processo. E também tem extensiva aplicação no desenvolvimento de novos processos (Galdamez *et al*, 2001).

### 2.3.1.2 Princípios básicos

Pelo projeto de experimentos estatísticos entende-se o processo de planejar o experimento, assim, os dados serão coletados de forma apropriada e também podem ser analisados por métodos estatísticos apropriados, resultando em conclusões objetivas e válidas. Existem dois aspectos a serem levados em conta em qualquer problema experimental: o projeto do experimento e a análise estatística dos dados. Estes dois aspectos estão bem relacionados, visto que o método de análise depende diretamente do projeto empregado (Galdamez *et al*, 2002).

Os três princípios básicos do projeto de experimentos são: “replicação”, randomização (ou aleatorização) e agrupamento ou blocos (Button, 2001).

Por replicação, entende-se a repetição do experimento básico. A replicação possui duas importantes propriedades. A primeira permite ao experimentador obter uma estimativa do erro experimental. Esta estimativa do erro serve para determinar se as diferenças observadas nos dados são realmente diferenças estatísticas. A segunda, se a média das amostras (média das réplicas) é usada para estimar o efeito de um fator no experimento, então a replicação permite ao experimentador obter uma estimativa mais precisa deste efeito. Ou seja, ao realizar-se, digamos, dois experimentos para verificar a influência do uso de uma variável **A** para experimento **1** e **B** para o experimento **2**, sendo **n** o número de réplicas. Para **n** igual a 1, provavelmente não seria viável fazer alguma afirmação sobre o efeito pesquisado, pois a diferença no experimento poderia ser devida ao erro experimental. Por outro lado, com **n** razoavelmente grande e um erro experimental razoavelmente baixo, as diferenças nas médias dos experimentos poderiam ser conclusivas e se poderiam avaliar os efeitos de **A** e **B**.

Por randomização, entende-se a forma aleatória com que a alocação do material experimental e a ordem na qual os experimentos são feitos. Os métodos estatísticos requerem que as observações (ou erros) sejam independentes e sejam variáveis randomicamente distribuídas. A randomização geralmente faz com que esta condição seja válida.

Agrupamento é uma técnica usada para melhorar a precisão de um experimento. Um bloco ou grupo é uma porção do material experimental que deveria ser mais homogêneo que o conjunto de materiais de entrada, ou seja, divisão de todo o agrupamento em grupos com características semelhantes. O agrupamento envolve a comparação entre as condições de interesse no experimento dentro de cada bloco ou grupo.

### 2.3.1.3 Guia para um projeto de experimentos

Para usar a estatística no projeto e análise de experimentos é importante que se tenha uma idéia clara e exatamente do que deve ser estudado, quais dados devem ser coletados, e ao menos uma idéia de como esses dados serão analisados (Galdamez *et al*, 2001). Um guia prático para o bom desenvolvimento de um projeto de experimentos pode ser dividido em sete passos (Montgomery, 1991; Galdamez *et al*, 2001; Button, 2001):

**Reconhecimento do problema:** Pode parecer um ponto óbvio, mas em muitos casos não é tão simples perceber a existência do problema. Um claro enunciado para o problema freqüentemente contribui para um melhor entendimento do fenômeno e para a solução do problema.

**Escolha dos fatores, níveis e *ranges*:** Devem-se escolher os fatores a serem variados no experimento: os valores dessa variação e os níveis desses fatores para cada experimento; a maneira como esses fatores serão controlados e como serão medidos também deve ser definido.

**Seleção da variável resposta:** Na seleção da variável resposta, deve-se estar certo de que esta variável realmente proverá informações úteis sobre o processo que se está estudando. Respostas múltiplas não são usuais. É importante identificar todas as informações relacionadas com as respostas de interesse e como elas devem ser medidas antes da realização do experimento.

**Escolha do projeto de experimentos:** A escolha do projeto envolve a consideração do tamanho da amostra (número de replicantes), a seleção de uma ordem satisfatória para os testes do experimento, e a determinação se será usado ou não agrupamentos ou randomizações.

Na seleção do projeto é importante ter os objetivos do experimento em mente.

**Realizando o experimento:** Quando o experimento é realizado é vital monitorar cuidadosamente o processo para assegurar-se de que tudo está sendo feito como planejado. Erros no procedimento experimental poderão destruir a validade do experimento.

**Estatística e análise dos dados:** Métodos estatísticos devem ser usados para analisar os dados, assim os resultados e as conclusões terão melhor avaliação.

**Conclusões e recomendações:** Uma vez tendo sido os dados analisados, conclusões sobre os resultados e recomendações devem ser feitas.

É importante ter em mente que a experimentação é uma importante parte do processo de aprendizagem, onde se tenta formular hipóteses sobre o sistema, realizando experimentos para investigar estas hipóteses e com base nos resultados formular novas hipóteses e assim por diante (Galdamez, 2001). Ou seja, isso sugere que a experimentação é um processo iterativo. Um experimento para ter sucesso requer conhecimentos dos fatores importantes, os *ranges* para os quais esses fatores devem ser variados, o número apropriado de níveis e as unidades de medidas para essas variáveis.

### 2.3.2 Métodos de projeção multivariada

Métodos de projeção multivariada são amplamente usados para análise e modelamento de conjunto de dados multivariados (Pettersson, 2005). Os dois métodos de projeção multivariada mais utilizados são a análise em componentes principais (PCA) e os mínimos quadrados parciais (PLS) (Yu, 2005). Esses dois métodos são bem apropriados para analisar conjuntos de dados que estão “mal condicionados” para os tradicionais métodos estatísticos. PCA e PLS podem manipular conjuntos de dados onde: o número de variáveis é maior que o número de observações; exista colinearidade entre as variáveis; moderada quantidade de dados perdidos e as informações contenham ruído. Um importante conceito nesses métodos é o das variáveis latentes ou estruturas escondidas. Uma variável latente não pode ser medida diretamente, mas é estimada como uma combinação linear de

variáveis diretamente medidas. Um conjunto de dados consistindo de **N** observações e **K** variáveis pode teoricamente ser visualizado como um gráfico de **N** amostras num espaço **K** dimensional. Entretanto, a habilidade cognitiva do ser humano torna muito difícil a visualização em espaços onde  $K > 3$ . As variáveis latentes podem ser geometricamente interpretadas como vetores num espaço multidimensional que descreve tanto quanto possível as variações dos dados e minimiza a soma dos resíduos quadráticos.

Métodos de projeção multivariada são transparentes e podem ser facilmente interpretados e validados (Aurélio *et al*, 1999). A redução dimensional das componentes de um espaço multidimensional fornece resultados que podem ser geometricamente interpretados em gráficos de duas ou três dimensões. PCA e PLS requerem que os dados sejam explicitamente transformados, por exemplo, em termos quadráticos, para que a não-linearidade seja manipulada.

### 2.3.2.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise em componentes principais, do inglês *Principal Component Analysis*, é usada para obter-se uma visão geral dos dados, para achar agrupamentos, identificar *outliers* (amostras com comportamento anômalo) e gerar variáveis que resumam as principais fontes de variação nos dados e poder ser usada em subseqüentes análises. É um método para decompor uma matriz de dados **X**, como uma soma de matrizes. Essas novas matrizes são produtos de vetores chamados *scores* (**t**) e *loadings* (**p**). Estes *scores* e *loadings* podem ser calculados par a par por um processo iterativo, como na equação 2.1. A idéia central da PCA é extrair um pequeno número de componentes principais que descrevam tanto quanto possível a variação presente nos dados (Ribeiro, 2001; Smith, 2002; Pettersson, 2005).

Os componentes principais são combinações lineares das variáveis originais e são não-correlacionadas umas com as outras. Podem ser imaginadas como linhas mutuamente ortogonais num espaço multivariado.

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}' + \mathbf{E} \text{ ou } X = t_1 p'_1 + t_2 p'_2 + \dots + t_r p'_r + \mathbf{E} \quad (2.1)$$

Aqui, **r** é o número de componentes principais e **E** é a matriz residual. Para cada componente, **t** representa o vetor dos *scores* e **p'** o vetor dos *loadings*. Os

componentes principais podem ser determinados usando o algoritmo NIPALS (Höskuldsson, 1996; Esbensen, 2000; Geladi, 2002) ou por Decomposição em Valores Singulares (do inglês *Singular Value Decomposition* - SVD). Os *scores*,  $\mathbf{t}$ , mostram como os objetos e experimentos relacionam-se uns com os outros. Os *loadings*,  $\mathbf{p}$ , revelam quais variáveis são importantes para explicar os padrões vistos nos gráficos dos *scores*. A análise dos *scores* e *loadings* facilita a identificação e a explicação de importantes agrupamentos de dados.

No quadro I é mostrada a representação da matriz de dados e na figura 2.2, tem-se a representação da matriz de dados decomposta em matrizes *scores* e *loadings*.

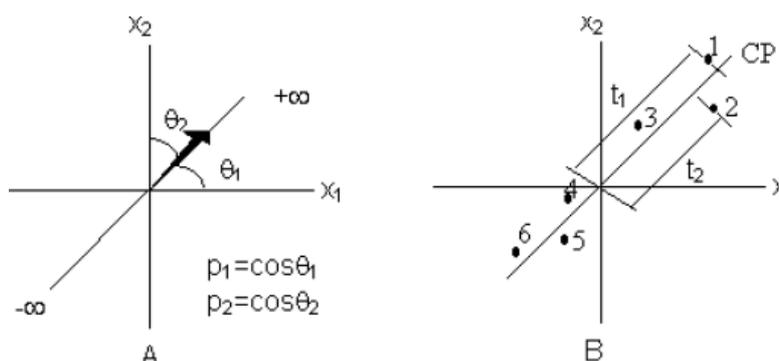
Quadro I: representação da matriz de dados  $\mathbf{X}$ .

	Variável1	Variável2	Variável3	...	Variávelm
Amostra 1	$X_{11}$	$X_{12}$	$X_{13}$	...	$X_{1m}$
Amostra 2	$X_{21}$	$X_{22}$	$X_{23}$	...	$X_{2m}$
Amostra 3	$X_{31}$	$X_{32}$	$X_{33}$	...	$X_{3m}$
.				...	
.				...	
.				...	
Amostra n	$X_{n1}$	$X_{n2}$	$X_{n3}$	...	$X_{nm}$

$$\begin{matrix} & m \\ \begin{matrix} \boxed{X} \\ n \end{matrix} & = \begin{matrix} \boxed{t_1} \\ r \end{matrix} \begin{matrix} \boxed{p'_1} \\ 1 \end{matrix} + \begin{matrix} \boxed{t_2} \\ r \end{matrix} \begin{matrix} \boxed{p'_2} \\ 1 \end{matrix} + \dots + \begin{matrix} \boxed{t_r} \\ r \end{matrix} \begin{matrix} \boxed{p'_r} \\ 1 \end{matrix}
 \end{matrix}$$

Figura 2.2: Representação da matriz de dados  $\mathbf{X}$  decomposta em produto de matrizes de posto igual a um.

Para exemplificar  $t_r$  e  $p'_r$ , tem-se a figura 2.3 que ilustra o plano bidimensional de duas variáveis  $X_1$  e  $X_2$ . A Figura 2.3A mostra um componente principal que é a reta que aponta para a direção de maior variabilidade das amostras da Figura 2.3B. Os *scores*,  $t_r$ , (figura 2.3B) formarão a matriz  $\mathbf{T}$  e são as projeções das  $n$  amostras na direção do componente principal. Os *loadings*,  $p'_r$ , formarão a matriz  $\mathbf{P}$  e podem ser geometricamente interpretados como o cosseno do ângulo entre o componente principal e a variável original ( $p_1$  e  $p_2$  - figura 2.3A). A matriz  $\mathbf{P}$  também é conhecida como matriz dos pesos e, cada vetor coluna corresponde aos pesos que cada variável possui na combinação linear dos  $r$  componentes geradas (Ribeiro, 2001; Geladi, 2002).



**Figura 2.3:** Um componente principal no caso de duas variáveis: (A) *loadings* são os ângulos entre o vetor direção e as variáveis  $X_1$  e  $X_2$ ; (B) *scores* são as projeções das amostras (1 a 6) na componente principal.

Em síntese a PCA é um método que tem por finalidade básica, a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais e para melhorar a visualização destes dados.

### 2.3.2.2 Mínimos quadrados parciais (PLS – *Partial Least Square*)

PLS é um método de regressão multivariada que relaciona a matriz de dados  $\mathbf{X}$  com uma resposta  $y$ , que pode ser singular  $\mathbf{y}$  (uma variável resposta) ou múltipla  $\mathbf{Y}$  (mais de uma variável resposta). PLS é uma poderosa ferramenta para achar os relacionamentos entre a matriz  $\mathbf{X}$  e a matriz das respostas, particularmente para conjuntos de dados que tenham mais variáveis que observações e nas quais as variáveis tenham ruídos e colinearidade (Pettersson, 2005).

A equação de regressão para descrever a resposta  $\mathbf{y}$ , como uma combinação linear da matriz  $\mathbf{X}$  e os coeficientes de regressão, é expressa pela equação 2.2:

$$\mathbf{y} = \mathbf{XB} + \mathbf{F} \quad (2.2)$$

Onde  $\mathbf{F}$  é a informação remanescente que não foi modelada e  $\mathbf{B}$  é a matriz dos coeficientes de regressão.

A PLS pode ser vista como um método simples de regressão para achar a matriz dos coeficientes de regressão, onde as matrizes dos dados  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$  são decompostas em componentes principais ou variáveis latentes.

O modelamento com PLS também é explicado didaticamente como composto por duas etapas, desenvolvidas simultaneamente. Na primeira etapa, ocorre a

decomposição dos dois blocos de dados, **X** e **Y**, em vários fatores, nesse caso conhecidos como variáveis latentes, mais uma matriz de resíduos correspondente aos dados não modelados. As variáveis latentes, a exemplo dos componentes principais, podem ser representadas como o produto dos vetores de *scores* e *loadings* ou como o produto das matrizes em que estes vetores foram agrupados de acordo com as equações 2.3 e 2.4.

$$X = t_1 p_1' + t_2 p_2' + \dots + t_r p_r' + E = TP' + E \quad (2.3)$$

$$Y = u_1 q_1' + u_2 q_2' + \dots + u_r q_r' + F = UQ' + F \quad (2.4)$$

Onde **T** e **U** são matrizes de *scores*, **P** e **Q** são matrizes de *loadings*, e **X** e **Y** são os blocos de dados (medidas instrumentais e respostas, respectivamente). As matrizes **E** e **F** são os resíduos associados ao modelamento. A segunda etapa consiste em estabelecer a relação entre os dois blocos de dados, através da regressão dos *scores* do bloco **X** nos *scores* do bloco **Y**, usando um coeficiente de regressão **b** para descrever uma função linear entre estes blocos, **U = bT**.

Para obter a melhor correlação entre estas matrizes, com os menores resíduos descritos nas matrizes **E** e **F**, os *scores* da matriz **T** são ajustados de forma a descrever simultaneamente a matriz **Y**. Este é o algoritmo básico da regressão por mínimos quadrados parciais, que corresponde ao chamado PLS-1. Algumas alterações podem ser introduzidas para adequar este método a diferentes situações. Na PLS-1, apenas uma propriedade de interesse é considerada em cada modelo. Por outro lado, quando há mais de uma propriedade de interesse a ser calibrada, utilizando-se um mesmo conjunto de medidas instrumentais, o algoritmo a ser empregado é o PLS-2, no qual a matriz de *scores* **U** será obtida de forma a descrever as propriedades de interesse simultaneamente. Nestes dois casos, assume-se que a relação entre os blocos de dados **X** e **Y** é melhor descrita através de uma função linear (Martens e Naes, 1989; Geladi e Kowalski, 1986; Garthwaite, 1994; Costa Filho, 1998; Burnham, 1999; Wold, 2001; Westad, 2004).

Na PLS, a seleção do número mais adequado de parâmetros internos a ser utilizado no modelo de calibração é crítica. A seleção do número inadequado de parâmetros leva à obtenção de um modelo não otimizado, através da falta de ajuste do modelo (*underfitting* - quando parte da informação disponível não foi considerada)

ou sobreajuste (*overfitting* – quando um número excessivo de parâmetros passa a incluir ruído) (Martens e Naes, 1989). Para evitar que isto aconteça, deve-se fazer uso das técnicas de validação externa ou interna para selecionar o número adequado de parâmetros no modelo.

### 2.3.3 Validação dos modelos

Modelos calculados são avaliados estatisticamente e pela interpretação de seus resultados, ambos os elementos sendo igualmente importantes. Os principais propósitos da avaliação estatística, num modelamento multivariado são: avaliar a capacidade do modelo de prever resultados obtidos a partir de novas amostras; determinar quantos componentes devem ser usados para otimizar a capacidade preditiva do modelo e determinar que componentes descrevem informações importantes (Pettersson, 2005).

Se muitos componentes forem calculados, os modelos serão mal ajustados e adicionarão ruído à variação sistemática dos dados (Höskuldsson, 1988; Esbensen, 2000). Quando existem muitas variáveis, as vezes é fácil obter os modelos (Pettersson, 2005). Validação interna dos dados usando validação cruzada é freqüentemente usada para determinar a capacidade preditiva do modelo e determinar quantos componentes devem ser usados. Validação cruzada é o processo de remoção gradual de observações de um conjunto de dados. É feito um modelo de predição com as amostras restantes. Finalmente, o modelo é testado, comparando-se os valores estimados com os valores verdadeiros para as observações excluídas. Este processo é então repetido excluindo-se um novo conjunto de observações, até que todas as observações tenham sido excluídas uma vez. A validação cruzada pode ser feita eliminando-se uma ou muitas observações de cada vez (Ronchetti *et al*, 1997; Tickle *et al*, 1998; Pettersson, 2005).

Outra forma de validação é a validação externa, na qual a capacidade preditiva do modelo é testada num grupo de observações que não foram levadas em consideração quando da construção do modelo (Westad, 2005).

### 2.3.4 Interpretação dos modelos

A força dos métodos de projeção está na interpretação geométrica dos resultados. Os *scores* são interpretados de acordo com a inter-relação entre as

observações, e os *loadings* podem ser usados para interpretar a influência de cada variável (Esbensen, 2000). Os resultados podem ser facilmente visualizados pelo uso de gráficos em duas ou três dimensões. Na PCA é analisada a influência das variáveis, visto que há somente um tipo de *loading*, chamado de *p-loadings*. Com PLS é um pouco mais difícil porque existem diferentes maneiras de interpretar a influência das variáveis, visto que há dois blocos de variáveis na análise – as variáveis de controle (**X**) e as variáveis resposta (**Y**) – que estão relacionados. As diferentes maneiras de analisar as variáveis em modelos de PLS envolvem o exame dos *loadings* ou dos coeficientes **B**, cujos valores refletem a variância no bloco **X** (Pettersson, 2005).

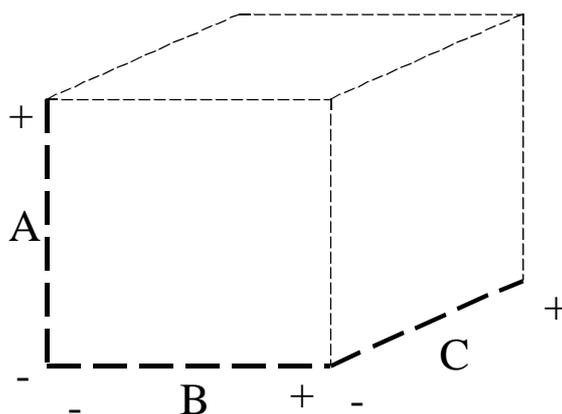
### **2.3.5 Otimização de misturas – Planejamento *Simplex***

Otimização é o processo de se encontrar a melhor solução, ou ótimo, de um conjunto de soluções. O desenvolvimento de novos produtos, além de considerações técnicas, legais e mercadológicas, requer também processos de otimização que possam buscar melhores condições de processamento e formulação, com alta qualidade e baixo custo (Carneiro *et al*, 2005). As abordagens de otimização caem em duas categorias diferentes: global e local. A otimização global encontra a melhor solução de um conjunto de todas as soluções. A otimização local encontra a melhor solução, o ótimo local, dentre um conjunto limitado de soluções que são próximas uma das outras. Na otimização local, a solução encontrada depende do ponto de partida para a otimização. A otimização global vai sempre encontrar a mesma solução, o ótimo global, independentemente do ponto de partida, mas vai requerer, usualmente, maior poder computacional. Em algumas aplicações, pode ser quase impossível encontrar o ótimo global, ou pode não haver uma maneira de verificar que uma solução corresponde ao ótimo global. Entretanto, ótimos locais podem mostrar-se benéficos. Às vezes encontrar rapidamente uma boa solução, isto é, um ótimo local é mais desejável do que encontrar a melhor solução, isto é, um ótimo global, porém com demora (Coscione *et al*, 2005).

Os planejamentos experimentais para o estudo de misturas têm uma importante diferença em relação a outros planejamentos. As propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes, e não pela quantidade total, ou seja, ótimo local (Coscione *et al*, 2005). Além disso, as proporções dos diversos componentes de uma mistura podem não ser

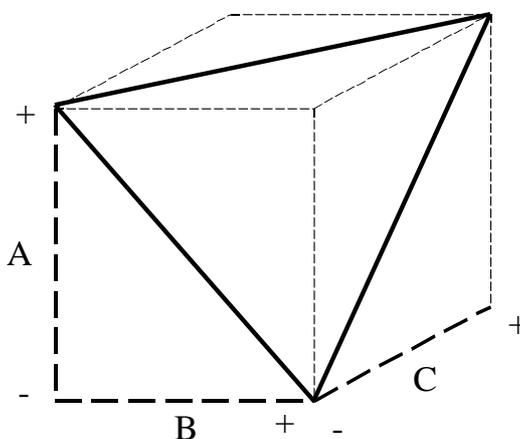
independentes, pois na maioria dos casos as variações dos componentes envolvidos estão dentro de limites (Esbensen, 2000; Simon, 2003; Bondari, 2005).

Para sistemas com três fatores *independentes*, todas as combinações possíveis das componentes poderiam ser representadas por pontos contidos num cubo (a forma geométrica, cubo, paralelepípedo, etc., varia de acordo com os limites dos componentes) mostrado na figura 2.4.



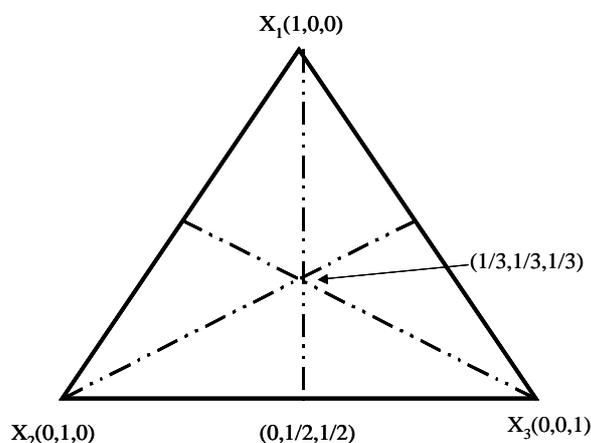
**Figura 2.4:** Representação esquemático das respostas possíveis de uma mistura ternária sem restrição.

Para uma mistura ternária, onde é adotada uma condição de contorno, na qual a soma dos componentes deve ser constante, impõem-se modificações na área de influência das combinações das componentes. Então, ao invés de todo o cubo, as respostas estariam limitadas aos pontos pertencentes a um triângulo, conforme a figura 2.5.



**Figura 2.5:** Triângulo mostrando a representação esquemática de uma mistura ternária onde a soma das componentes é constante.

Nesse projeto de misturas, a quantidade (volume ou massa) total dos produtos é fixa, e o ajuste de cada um dos componentes é proporcional, de maneira que o somatório seja constante. Como o somatório dos componentes é constante, no caso de três componentes, somente dois são escolhidos independentemente (Alexandre *et al*, 2001; Simon, 2003; Bondari, 2005). Considera-se uma mistura de três componentes  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ , onde cada  $x_i$  representa a fração volumétrica de cada componente. Assumindo que a soma das frações volumétricas ou mássicas dos componentes é constante (igual a 1 ou 100%), a região definida pelos três componentes será um triângulo, ou *simplex* como mostrado na figura 2.6. O eixo para cada componente  $x_i$  estende-se do vértice  $x_i = 1$  ao ponto médio do lado oposto do triângulo ( $x_i = 0$ ). O vértice representa o componente puro, por exemplo, para  $x_1 = 1$ ,  $x_2 = 0$  e  $x_3 = 0$ , ou  $(1, 0, 0)$ . O ponto onde os três eixos interceptam-se possui as coordenadas  $(1/3, 1/3, 1/3)$ , e é chamado de centróide. As laterais do triângulo são representadas por misturas binárias  $(0, 1/2, 1/2)$  e os pontos internos ao triângulo são as misturas ternárias. Quando as combinações para o *simplex* são desenvolvidas apenas com misturas binárias, ou seja, somente nas laterais, este *simplex* é chamado de *Simplex em Rede (Simplex Lattice)* e normalmente não são necessárias mais do que seis misturas. Quando o planejamento *simplex* em rede não é suficiente, são adicionados pontos internos ao triângulo. O planejamento *simplex* com pontos internos é chamado de *Simplex Centróide (Simplex Centroid)* e estes pontos internos são combinações das três variáveis (Barros Neto, 1995; Simon, 2003).



**Figura 2.6: Diagrama triangular das composições mostrando as coordenadas para o Simplex.**

Com relação às propriedades (variável resposta) que se pretende estudar, todas são medidas para cada mistura ou ponto do triângulo e modeladas como uma função dos percentuais das componentes. A forma matemática da função é desconhecida e pode ser bastante complexa. O objetivo desta metodologia é encontrar uma função aproximada e simples que seja aceitável quando comparada com a realidade. A função aproximada normalmente é um polinômio de grau baixo (linear, quadrático, cúbico ou cúbico especial), que caracteriza adequadamente a propriedade em uma pequena região do espaço definido pelas variáveis independentes (Silva *et al*, 2004).

Para um modelo ser adequado, o erro cometido deve ser mínimo. Este erro inclui todos os efeitos não contabilizados, como os erros de medida, ruídos, efeitos de outras variáveis não consideradas, etc.. Do ponto de vista estatístico, os erros (resíduos) deverão ter uma distribuição normal (i.e. aleatória) com média zero e variância constante. A adequação do modelo à resposta verdadeira exige, portanto, a avaliação correta dos resíduos: a representação da probabilidade normal em função dos resíduos deve ser aproximadamente linear e a representação da função, resíduo em função da resposta prevista, deve ser aleatória e razoavelmente simétrica (Jumaa *et al*, 1998; Myers e Montgomery, 2002; Cornell, 2002).

### **2.3.5.1 Modelamento de misturas ternárias**

Em termos gerais, as etapas de uma investigação das propriedades de uma mistura são idênticas àquelas que são empregadas para sistemas com variáveis independentes (Barros Neto, 1995). Postula-se um ou mais modelos para descrever as propriedades de interesse em função da composição da mistura. Depois, faz-se um planejamento experimental, especificando as composições das misturas a serem estudadas. Este planejamento tem como objetivo determinar os parâmetros do modelo testado com o mínimo de erro. Finalmente, o ajuste do modelo aos resultados experimentais é avaliado e comparado com os resultados de modelagens alternativas. A forma escolhida para o modelo determina quais são as composições mais adequadas, do ponto de vista estatístico, para obtenção de estimativa dos seus parâmetros.

O modelo mais simples é o modelo aditivo ou linear (equação 2.5):

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \varepsilon_i \quad (2.5)$$

Onde  $y_i$  representa o valor experimental de uma propriedade de interesse,  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  e  $\beta_2$  são os parâmetros do modelo e  $\varepsilon_i$  representa o erro aleatório associado à determinação do valor de  $y_i$ . Ajustando o modelo às observações feitas com essa finalidade, obtém-se a expressão (equação 2.6):

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 \quad (2.6)$$

que permite estimar a resposta média (isto é, o valor médio da propriedade de interesse, que é uma variável aleatória) num dado ponto em função da composição da mistura.

A soma das percentagens dos componentes dos constituintes é sempre 100%:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (2.7)$$

Substituindo a identidade  $b_0 = 1b_0 = b_0(x_1 + x_2 + x_3)$  na equação 2.7 e agrupando os termos em  $x_i$  tem-se a equação 2.8:

$$\hat{y} = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 \quad (2.8)$$

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

Caso o modelo linear não se mostre satisfatório, o próximo passo é o ajuste de um modelo quadrático. A expressão geral (equação 2.9) do modelo quadrático para três componentes contém dez coeficientes e, portanto, seria necessário fazer no mínimo dez ensaios diferentes para se determinar os valores de todos os seus coeficientes:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 \quad (2.9)$$

Como a soma das percentagens dos componentes da mistura é igual a 100%, isto é,  $(x_1 + x_2 + x_3 = 1)$ ,  $b_0$  que é  $1 \cdot b_0$ , pode ser transformado em  $b_0 \cdot (x_1 + x_2 + x_3)$ . Substituindo as relações  $1b_0 = (x_1 + x_2 + x_3)b_0$  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  $b_{33}x_3^2$ , tem-se

$$\hat{y} = b_0(x_1 + x_2 + x_3) + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1(1 - x_2 - x_3) + b_{22}x_2(1 - x_1 - x_3) + b_{33}x_3(1 - x_1 - x_2) + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (2.10)$$

agrupando os termos,

$$\hat{y} = b_1^*x_1 + b_2^*x_2 + b_3^*x_3 + b_{12}^*x_1x_2 + b_{13}^*x_1x_3 + b_{23}^*x_2x_3, \quad (2.11)$$

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 agora estão reduzidos a seis. Para determinar seus valores precisa-se de um planejamento experimental contendo pelo menos seis ensaios distintos.

Segundo Barros Neto (1995), o modelo quadrático contém, além dos termos do modelo aditivo, termos cruzados que descrevem as interações entre dois componentes, e por isso ele geralmente consegue reproduzir satisfatoriamente os valores da resposta nos vértices (componentes puros) e nas arestas (misturas binárias) do triângulo de misturas. Pode acontecer, no entanto, que efeitos não aditivos envolvendo a presença simultânea de três componentes sejam importantes na descrição da resposta de terminadas misturas ternárias (os pontos no interior do triângulo). Se esse for o caso, o modelo quadrático se mostrará insuficiente, e será necessário acrescentar-lhe termos cúbicos, para se dispor de uma equação realmente eficaz.

O modelo cúbico completo para uma mistura de três componentes é dado pela equação (x).

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i \leq j}^3 \sum_{j}^3 b_{ij} x_i x_j + \sum_{i \leq j}^3 \sum_{j}^3 \sum_{k}^3 b_{ijk} x_i x_j x_k \quad (2.12)$$

Usando nessa equação a identidade  $1 = x_1 + x_2 + x_3$  para fazer as substituições, pode-se chegar à expressão:

$$\hat{y} = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 + b_{12}^* x_1 x_2 + b_{13}^* x_1 x_3 + b_{23}^* x_2 x_3 + d_{12}^* x_1 x_2 (x_1 - x_2) + d_{13}^* x_1 x_3 (x_1 - x_3) + d_{23}^* x_2 x_3 (x_2 - x_3) + b_{123}^* x_1 x_2 x_3 \quad (2.13)$$

A equação 2.13 tem dez termos e, portanto, seria necessário fazer no mínimo dez ensaios diferentes para se determinar os valores de todos os seus coeficientes. Para muitas situações práticas um modelo destes é exagerado. Muitas vezes, uma equação contendo apenas um termo cúbico mostra-se capaz de descrever adequadamente a resposta em toda a região experimental. Esta equação simplificada, que possui apenas um termo a mais que o modelo quadrático e, portanto, requer um ensaio adicional, define o modelo cúbico especial. Ela é obtida suprimindo-se os termos em  $d_{ij}$  da equação 2.13:

$$\hat{y} = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 + b_{12}^* x_1 x_2 + b_{13}^* x_1 x_3 + b_{23}^* x_2 x_3 + b_{123}^* x_1 x_2 x_3 \quad (2.14)$$

O planejamento experimental normalmente empregado para determinar os valores dos coeficientes do modelo cúbico especial é o chamado *simplex* centróide, que é obtido acrescentando-se ao planejamento *simplex* em rede um ponto central, representando a mistura ternária em partes iguais ( $1/3, 1/3, 1/3$ ).

### **Capítulo 3 : Metodologia e aquisição de dados: estudo da correlação dos parâmetros das cargas com as propriedades finais da tinta**

Como descrito por Esbensen (2000), o mundo é multivariado. Por multivariado, entende-se que mais de um parâmetro influencia em uma, ou mais de uma, resposta final. Podem ser citados exemplos, que vão desde o volume de um bolo feito em um forno até as variações do clima. No caso do bolo, parâmetros como quantidade e tipo de farinha ou fermento, tempo de cozimento e temperatura do forno podem influenciar em parâmetros de qualidade do bolo, tais como, volume, sabor e consistência. Já para o clima, parâmetros como vento, pressão do ar e temperatura, podem definir o clima de uma região. A produção de uma tinta não é diferente. Na sua manufatura, diversos parâmetros são levados em consideração, para que propriedades de qualidade sejam atingidas. Pode-se comparar a tinta, por exemplo, ao caso do bolo, e separar todos os dados referentes a esta, como dados de entrada e de saída. Sendo dados de entrada **tudo** que é levado em consideração na manufatura da tinta e dados de saída, **todas** as características finais da tinta. A quantidade de dados, tanto de entrada, quanto de saída, seria elevada. Volumes elevados de dados podem acarretar problemas na manipulação dos mesmos, introduzindo elementos que podem influenciar negativamente na resposta final. A análise em componentes principais, por ser uma excelente ferramenta para simplificação de um conjunto de dados e reconhecimento de padrões, é aplicada para que se possam identificar os parâmetros que influenciam nas propriedades finais da tinta e reduzir estes parâmetros a um número que não cause prejuízos à informação contida nos dados. Assim, através da PCA, faz-se um estudo para identificar quais parâmetros das cargas minerais estão mais correlacionados, ou

seja, que causam maior impacto nas propriedades de interesse da tinta. E para a tinta, definem-se quais propriedades que melhor lhe caracterize. Esta identificação tem a função de selecionar as variáveis que serão empregadas na geração de modelos preditivos de propriedades finais.

### **3.1 Seleção de cargas, proporções, restrições e caracterização.**

Para avaliação dos modelos foram testados 18 (dezoito) tipos de cargas, que foram divididas em dois grupos:

a) Cargas tradicionalmente utilizadas pela indústria de tintas, como PCC (*Precipitated Calcium Carbonated*), GCC (*Grounded Calcium Carbonated* – GCCG e GCCF), calcita micronizada (CALMIC), carbonato de cálcio micronizado (CCP), dolomita (DOL1), agalmatolito (AGALMAT) e caulins (CAU2 e CAU9).

b) Cargas utilizadas para serem comparadas com as cargas tradicionais, como SILRAX (SRAX), pó de sílica (SIL), dolomita (DOL2) e caulins de diversas procedências (CAU1, CAU3, CAU4, CAU5, CAU6 e CAU7).

Observação: devido ao acordo firmado entre o LAPROM e as indústrias (de tinta e mineira) fornecedoras das cargas, maiores detalhes, como origem e nome comercial das cargas não puderam ser revelados.

Os testes para a caracterização das cargas foram:

- Distribuição granulométrica por difração laser;
- Análise morfológica e de textura por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Parâmetros ópticos;
- Área de superfície específica por BET;
- Razão de contraste da carga;
- Absorção em óleo.

#### **3.1.1 Distribuição granulométrica por difração laser**

O instrumento CILAS utiliza o princípio da difração da luz para determinar a distribuição do tamanho de partícula. Quando o feixe de laser colimado encontra as partículas em suspensão parte do laser é difratada, e, subseqüentemente, focada, por meio de lentes, no detector. Quanto menor o tamanho da partícula, maior será o

ângulo de difração. Equações de Fraunhofer e Mie são utilizadas para cálculo do tamanho das partículas (diâmetro médio equivalente de uma esfera), ver tabela 3.1.

**Tabela 3.1: Distribuição granulométrica das cargas minerais.**

<b>Carga mineral</b>	<b>D10 (µm)</b>	<b>D50 (µm)</b>	<b>D90 (µm)</b>
PCC	0,28	3,13	5,40
GCC	1,21	13,46	31,39
CAU1	0,16	1,13	5,30
CAU8	0,22	0,70	1,10
GCCG	4,48	23,79	41,80
GCCF	0,92	6,85	16,79
CALMIC	0,86	5,77	18,09
CCP	0,73	3,86	13,19
DOL1	1,31	13,89	30,68
AGALM	1,79	9,34	30,75
CAU9	0,65	2,64	6,73
CAU2	0,50	4,63	37,24
CAU4	0,81	3,31	8,90
CAU5	2,49	8,01	18,72
CAU3	1,80	7,35	18,11
CAU6	0,07	0,32	0,98
SRAX	1,94	7,84	18,89
DOL2	0,87	5,80	17,90
CAU7	0,82	3,79	13,65
SIL	0,89	3,72	10,18

### 3.1.2 Área de superfície específica por BET

A área de superfície específica (ver tabela 3.2) dos produtos foi determinada pelo método **B.E.T.** (Brunauer, Emmett e Teller) por adsorção de nitrogênio, cujos resultados estão expressos na tabela abaixo em m<sup>2</sup>/g.

**Tabela 3.2: Área superficial das cargas minerais utilizadas.**

<b>Carga</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
AGALM	6,91
SRAX	4,55
CAU5	4,72
CAU1	11,70
CAU6	23,25
SIUF	2,60
CALMIC	10,53
DOL1	0,94
CCP	8,94
CAU2	9,96
CAU9	9,92
CAU3	6,34
CAU7	21,66
CAU8	11,11

### 3.1.3 Absorção em óleo

A absorção em óleo (ASTM D281-95) consiste num método de rápida execução. O método é comumente empregado pela indústria de tintas, para determinar, de modo indireto, a demanda de resina. A absorção é determinada pela quantidade de óleo de linhaça que é suficiente para cobrir as partículas do mineral e preencher os interstícios interpartículas. É medida em gramas (g), consumidas por um grama de carga mineral (seca e pulverizada), suficiente para produzir uma “trabalhabilidade” adequada da torta sobre uma placa de vidro. Os valores de absorção em óleo, expressos em mg, estão apresentados na tabela 3.3.

Quanto maior o valor da absorção em óleo, maior será a quantidade de resina a ser absorvida pela carga mineral.

**Tabela 3.3: Absorção em óleo para cargas minerais.**

<b>Carga mineral</b>	<b>Abs, Óleo (g/100g)</b>
CAU1	41
CAU8	40
CAU6	52
CAU2	38
CAU3	38
CAU5	35
CAU4	44
CALMIC	23
CCP	22
DOL1	16
AGALM	34
CAU9	41
SRAX	36
DOL2	16
CAU7	34
SIL	29

### 3.1.4 Alvura

Os valores de alvura (ISO 2470 BR) das amostras foram determinados, mediante leitura de pastilha prensada (pó), em espectrofotômetro de esfera de integração da marca Minolta, ver tabela 3.4.

Tabela 3.4: Alvura das cargas minerais.

CARGA	ALVCAR (%)	CARGA	ALVCAR (%)
PCC	95,59	CAU9	88,24
GCC	93,94	CAU2	81,44
CAU1	82,77	CAU4	83,25
CAU8	83,03	CAU5	81,06
GCCG	93,11	CAU3	81,26
GCCF	94,21	CAU6	71,95
CALMIC	95,97	SRAX	69,00
CCP	83,11	DOL2	89,00
DOL1	92,63	CAU7	82,89
AGALM	82,86	SIL	87,90

### 3.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

Características morfológicas e de texturas e tamanho de partícula dos caulins foram analisados, mediante visualização de imagens de alta magnitude obtidas por microscopia eletrônica de varredura MEV. Tais características são descritas isoladamente no ANEXO I, em conformidade com os aspectos observados nas respectivas imagens do MEV. Abaixo é feita a descrição para a amostra CAU6.

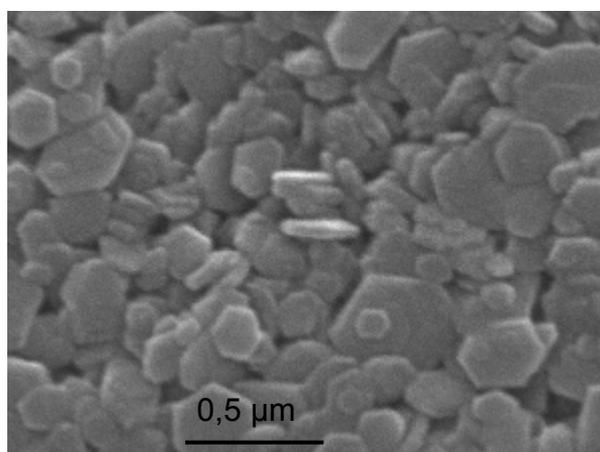


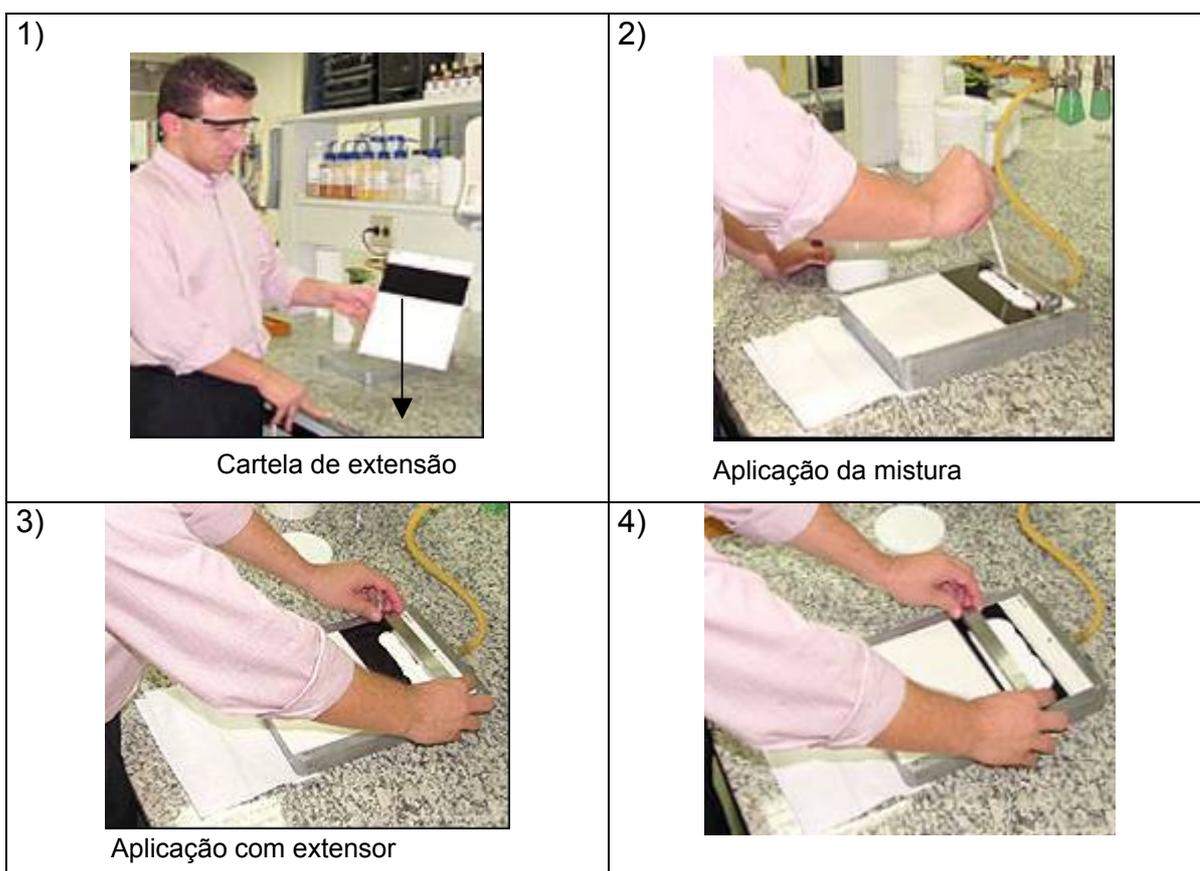
Figura 3.1: Microfotografia da amostra CAU6, caulim ultrafino formado na sua totalidade por plaquetas isoladas de caulinita de formato euédrico com tamanho na faixa de 0,2 a 0,4  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.6 Razão de contraste da carga

Este método é utilizado para estimar de forma qualitativa a capacidade de uma carga em ocultar a superfície na qual esta foi aplicada. Comumente é usado de

forma subjetiva, onde as razões de contraste das cargas são simplesmente comparadas entre si ou com um padrão.

Para realizar o ensaio, 8 gramas de amostra são pesadas em um copo plástico e, em seguida, 15 gramas de água são adicionadas (esta quantidade varia em função da absorção da água). Esta mistura é homogeneizada por aproximadamente 5 minutos com o auxílio de um pincel. Após, 2 gramas de resina com anti-espumante são acrescentadas e misturadas durante 5 minutos. Posteriormente, a mistura é aplicada em cartela de papel LENETA<sup>®</sup>, com tarja preta de contraste, estando esta disposta numa superfície plana e fixa (usando chapa de vácuo ou fita adesiva). Um extensor de 100  $\mu\text{m}$  é posicionado para aplicação onde, com firmeza e sem interrupção, o extensor é puxado, ver figura 3.2. A cartela de extensão, então, é posta para secar.



**Figura 3.2: Aplicação para medição da razão de contraste.**

Fonte: Castro, 2004.

Neste estudo o método será usado para representar o poder de cobertura da carga de forma numérica, ver tabela 3.5. Assim, após a obtenção do filme seco, a

reflectância foi medida primeiramente sobre a área branca da cartela e, em seguida, sobre a faixa preta da cartela. O resultado é avaliado através da divisão da reflectância sobre a área escura pela reflectância dada na área branca. Os valores de cobertura completa são aqueles considerados acima de 0,98 ou 98%. As medidas foram realizadas com espectrofotômetro (Castro, 2004).

**Tabela 3.5: Razão de contraste das cargas minerais.**

Carga mineral	Razão de contraste da carga (%)	Carga mineral	Razão de contraste da carga (%)
PCC	89,73	CAU9	93,09
GCC	NC	CAU2	79,50
CAU1	95,06	CAU4	92,80
CAU8	93,49	CAU5	80,23
GCCG	NC	CAU3	79,90
GCCF	NC	CAU6	94,27
CALMIC	NC	SRAX	67,30
CCP	NC	DOL2	NC
DOL1	m	CAU7	m
AGALM	NC	SIL	68,70

NC = cobertura desprezível, extremamente baixa (inferior a 50)  
m = valor não medido

### 3.2 Fabricação das tintas e testes

Detalhes da preparação e da formulação da tinta, como as quantidades exatas e componentes, como os aditivos, são omitidos devido ao acordo de confiabilidade entre a empresa que forneceu a formulação e o Laboratório de Processamento Mineral.

A fabricação da tinta em laboratório foi feita em recipiente apropriado para um volume total de  $\frac{1}{4}$  de galão (900 ml), considerando a mistura completa de todos os componentes. As tintas foram fabricadas utilizando-se dispersor tipo *cowles* em agitador de bancada.

No presente estudo foi avaliada uma formulação de tinta fosca imobiliária branca à base de água, contendo os seguintes percentuais para os componentes:

Resina = 11%

Pigmento = 38% (8% de  $\text{TiO}_2$  e 30% de carga)

Solvente = 48,5% de água

Aditivos = 2,5% (dispersante, bactericida, biocida, antiespumante, tensoativo, espessante e coalescente).

Durante os ensaios todos os componentes da tinta (resina, solvente, aditivos e pigmentos - primário e carga mineral ou *filler* funcional) permaneceram constantes. As únicas alterações foram quanto ao tipo do *filler* funcional e as combinações destes.

As aplicações, para posterior medição de parâmetros como razão de contraste e cor, foram feitas em cartolinas tipo LENETA<sup>®</sup>, contendo uma faixa preta, com extensor de 100 µm. Além destes parâmetros, também foram medidos outros como PVC, brilho, viscosidade, estabilidade, pH. Estes parâmetros foram escolhidos por representarem as principais qualidades que um revestimento com função protetora e decorativa deve ter, tais como, opacidade, cor e estabilidade.

### **Precisão das medições**

Como toda medição está sujeita a erros sistemáticos e/ou aleatórios, sendo os sistemáticos originários de falhas dos métodos empregados ou dos operadores, e aleatórios os que ocorrem de forma imprevisível, buscou-se a minimização destes erros através da exatidão e precisão das medidas. No ANEXO II encontram-se os cálculos para que a precisão pudesse ser avaliada.

### **3.2.1 Propriedades das tintas**

As propriedades foram escolhidas de forma que representassem parâmetros essenciais de qualidade da tinta. Sendo assim, as seguintes propriedades das tintas foram determinadas: estabilidade, viscosidade, alvura, amarelamento, brilho e opacidade. As tintas que não apresentavam resultado satisfatório com relação à estabilidade eram imediatamente descartadas, e novas tintas eram feitas, para verificar se a falta de estabilidade era em decorrência da carga mineral ou deficiência na fabricação da tinta. Os resultados foram avaliados em termos comparativos, de modo que a influência de cada *filler* funcional e das combinações dos mesmos fosse pesquisada.

### 3.2.1.1 Brilho

Como a formulação utilizada compreende tinta fosca, a propriedade brilho foi medida em todos os ensaios somente para verificar se o brilho encontrava-se dentro dos padrões de aceite, que nesse caso deve ser inferior a 10 para um ângulo de 60°. A metodologia para medição do brilho é baseado na norma ASTM D-523, e descrita a seguir:

- a) Primeiramente, foi aplicada uma camada de tinta de 250 µm de espessura, com auxílio de um extensor, sobre uma placa de vidro;
- b) A placa de vidro foi aquecida, em uma chapa quente, a 40°C durante 15 minutos para secagem;
- c) A leitura do brilho foi feita, após resfriamento da película, nos ângulos de 20, 60 e 80 graus de reflexão, com equipamento específico para tal.

### 3.2.1.2 Opacidade

As medidas mais comuns de opacidade são o poder de cobertura, a razão de contraste e o coeficiente de espalhamento. Na indústria de tintas os parâmetros mais utilizados são a razão de contraste e o poder de cobertura. Neste estudo optou-se por utilizar a razão de contraste e o poder de espalhamento. Esta escolha está embasada no fato desses parâmetros serem medidas mais práticas e rápidas e, além disso, o poder de espalhamento é uma propriedade que agrega em si características ópticas da carga.

A razão de contraste varia de zero a 100, e está relacionada com o poder de cobertura. Assim, uma razão de contraste igual a 100 significa que o filme de tinta consegue cobrir completamente o substrato, sem que este influencie na reflexão, ou seja, na cor que o observador vê. De forma oposta, baixas razões de contraste significam que o filme não consegue cobrir completamente o substrato, com isso a reflectância será influenciada pelo substrato. A razão de contraste não possui unidades e é da calculada pela equação 3.1:

$$RC(\%) = \frac{R_p}{R_b} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde: **R<sub>p</sub>** = reflectância do filme sob o fundo preto.

**R<sub>b</sub>** = reflectância do filme sob o fundo branco.

O poder de espalhamento está diretamente relacionado com o coeficiente de espalhamento (S), que é a medida da quantidade de luz espalhada nas interfaces pigmento/meio contidas dentro do filme de tinta e as contribuições causadas pela absorção de luz. O tamanho de partícula também afeta diretamente a quantidade de luz espalhada por um pigmento (Kippax, 2005). O coeficiente de espalhamento é expresso em  $\mu\text{m}^{-1}$ , sendo assim, é dependente da espessura da camada de tinta e sua quantificação está descrita em Kortüm (1969). Assim, a relação do coeficiente de espalhamento da luz com a espessura (d) da camada da película recebe o nome de poder de espalhamento da película (Sd). Este determina as propriedades ópticas e visuais de um revestimento. O poder de espalhamento é calculado de acordo com a solução hiperbólica obtida por Kubelka e Munk (Kortüm, 1969) e as fórmulas para seu cálculo são descritas a seguir, para:

$$a = \frac{1}{2} \left( R + \frac{R_0 - R + R_g}{R_0 R_g} \right) \quad (3.2)$$

e

$$b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (3.3)$$

Tem-se,

$$Sd = \frac{1}{b} \coth^{-1} \frac{1 - aR_0}{bR_0} \quad (3.4)$$

Onde:

R = reflectância da película seca no branco

R<sub>0</sub> = reflectância da película seca no preto

R<sub>g</sub> = reflectância do fundo padrão branco

O procedimento para obtenção do material a ser aplicado em cartela LENETA<sup>®</sup> para leitura das reflectâncias é o mesmo procedimento para obtenção da razão de contraste da carga.

### 3.2.1.3 Viscosidade

Para uma determinada formulação de tinta, mudanças no tipo de carga mineral ou combinações destas podem afetar o comportamento reológico do sistema, devido, principalmente, a variações da área superficial, da absorção em óleo/resina, dos tamanhos de partículas, do grau de hidrofiliicidade, etc.

A viscosidade das tintas foi determinada na temperatura de 25°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ), usando-se o viscosímetro Stormer com rotor tipo hélice e indicador estroboscópico. A tabela 3.6 mostra exemplos de viscosidade em função do peso.

**Tabela 3.6: Viscosidade em função do peso medido no ensaio.**

<b>Peso (grama)</b>	<b>Visc. (Krebs)</b>
180	78
183	79
230	86
235	87
237	87
240	88
250	89
340	99

### 3.2.1.4 Alvura

A alvura foi determinada sobre a película seca da tinta, mediante leitura em espectrofotômetro da marca Datacolor, modelo Dataflash-100. A tinta foi aplicada sobre uma cartela branca com tarja preta, tipo LENETA<sup>®</sup>, com uso de um extensor de 250  $\mu\text{m}$  de espessura. A tabela 3.7 mostra os valores de alvura da película seca em função das cargas.

Tabela 3.7: Alvura da película seca para tinta com uma carga.

CARGA	ALVPS (%)	CARGA	ALVPS (%)
AGALM	85,27	CAU9	87,72
CALMIC	84,62	CCP	80,39
CAU1	87,70	DOL1	82,41
CAU2	83,83	DOL2	82,90
CAU3	81,58	GCC	83,50
CAU4	86,63	GCCF	m
CAU5	85,93	GCCG	82,53
CAU6	83,14	PCC	90,32
CAU7	87,90	SIL	84,42
CAU8	87,82	SRAX	78,87

ALVPS = Alvura da película seca  
m = valor não medido

### 3.2.1.5 Razão de contraste da película seca de tinta

A tinta é aplicada em cartela LENETA<sup>®</sup> de extensão com tarja preta de contraste, disposta numa superfície plana e fixa (usando chapa de vácuo ou fita adesiva), e o extensor de 100 µm é posicionado para aplicação onde, com firmeza e sem interrupção, o extensor é puxado. Após a obtenção do filme seco, a reflectância é medida primeiramente sobre a área branca da cartela e, em seguida, sobre a faixa preta da cartela. O resultado é avaliado através da divisão da reflectância sobre a área escura pela reflectância dada na área branca, como descrito na seção 3.1.6. A tabela 3.8 mostra os valores da razão de contraste da película seca em função das cargas.

Tabela 3.8: Razão de contraste da película seca para tinta com uma carga.

CARGA	RCPS (%)	CARGA	RCPS (%)
AGALM	89,26	CAU9	93,39
CALMIC	84,68	CCP	82,80
CAU1	93,03	DOL1	75,74
CAU2	93,36	DOL2	68,23
CAU3	91,52	GCC	68,49
CAU4	94,51	GCCF	67,07
CAU5	90,95	GCCG	66,77
CAU6	92,73	PCC	95,26
CAU7	83,48	SIL	83,64
CAU8	96,04	SRAX	89,49

RCPS = Razão de contraste da película seca

### 3.3 Correlação das propriedades da carga com as propriedades da tinta

Através da PCA é possível obter uma visão geral dos dados de forma que agrupamentos, tendências ou anomalias sejam observadas. Também é possível descobrir a inter-relação entre amostras/amostras, variáveis/variáveis e amostras/variáveis.

Resultados da PCA são interpretados visualmente pelo exame dos gráficos dos *scores* e *loadings*, nos quais as duas primeiras PCs são descritas por duas linhas ortogonais. No gráfico dos *scores*, as escalas dos eixos são relativas ao grau de explicação da variação dos dados da PC, enquanto que no gráfico dos *loadings* a escala reflete a importância de cada variável original nas PCs. Outra interpretação mais simplista da PCA, aplicada às tintas, seria a seguinte: se todos os ensaios realizados, ou seja, todas as tintas possuísem exatamente as mesmas características, o gráfico dos *scores* apresentaria um acumulado de pontos, todos sobrepostos, exatamente com as mesmas coordenadas. Sendo assim, as diferenças, tendências e agrupamentos visualizados num gráfico de *scores*, representam como cada carga ou composição de cargas afeta a tinta. Pontos próximos representam características similares.

Durante a análise dos dados, dois itens são levados em consideração: o número de componentes principais que são necessários para descrever o sistema, e quanto da variância destes dados cada uma destas componentes é capaz de descrever. A variância descrita pelas componentes principais indica a quantidade de informação que a componente contém ou que é responsável. Um dos objetivos de uma análise de componentes principais é justamente descrever o conjunto de dados com o menor número de componentes principais possível.

### 3.4 Análise em componentes principais para tintas com monocarga

Inicialmente o estudo é realizado com tintas monocarga, ou seja, tintas onde todo o conteúdo destinado à carga mineral é ocupado somente por uma única carga mineral. Este procedimento tem o objetivo de investigar como cada carga mineral isolada influencia nas propriedades finais da tinta. Como comentado anteriormente, se as cargas minerais afetassem a tinta da mesma forma, na análise do gráfico dos *scores*, ter-se-ia apenas um ponto, que representaria o comportamento de todas as cargas. São usadas 20 cargas minerais divididas em caulins, carbonatos e pó de sílica. As variáveis, em número de 11, são D10, D50, D90, área superficial (ASPF),

absorção em óleo da carga (ABSOLE), alvura da carga (ALVCAR), razão de contraste da carga (RCCAR), viscosidade da tinta (VISCOS), poder de espalhamento da carga (Sd), razão de contraste da película seca (RCPS) e alvura da película seca (ALVPS).

Analisando os gráficos dos *scores* e *loadings* para as tintas com monocarga observa-se que são necessários sete componentes principais para que se possa descrever a variância do sistema escolhido, ver tabela 3.9.

**Tabela 3.9: Variância explicada pelas componentes principais.**

Componente principal	Variância explicada acumulada (%)
PC_01	56,44
PC_02	70,37
PC_03	82,63
PC_04	90,34
PC_05	93,35
PC_06	96,05
PC_07	97,67

Como descrito anteriormente, uma das funções do gráfico de *scores* é possibilitar a observação de agrupamentos de amostras. Observando o gráfico dos *scores*, na figura 3.3, as amostras distribuem-se por todo o gráfico, e é possível observar apenas dois agrupamentos, marcados pelos círculos. Um grupo (I) contém apenas caulins (CAU1, CAU4, CAU7, CAU8 e CAU9), o outro (II), além de caulins (CAU2, CAU3 e CAU5), agalmatolito (AGALMA) e carbonato de cálcio micronizado (CCP). O grupo I apresenta amostras com parâmetros semelhantes, como: D50 inferior a 3,79  $\mu\text{m}$ ; absorção em óleo praticamente igual para todos, com exceção da mostra CAU7 (34 g/100g); razão de contraste da película seca variando de 93,03 a 96,04 e razão de contraste da carga de 92,80 a 95,06. No grupo II, quando se analisam os mesmos parâmetros do grupo I, estes são diferentes. Por exemplo: os valores de D50 das amostras do grupo II são maiores que do grupo I, variam de 3,86 a 9,34; a absorção em óleo varia de 22 a 41; razão de contraste da película seca de 82,80 a 93,36 e razão de contraste da carga de 65,78 a 80,23.

Outras observações importantes, ainda, podem ser tiradas do gráfico dos *scores*. Analisando as amostras GCCF e CALMIC, todos os seus parâmetros são muito parecidos, em valor absoluto, a única diferença sendo a razão de contraste da película, que para GCCF é 67,07 e para CALMIC é 84,68. Isso quer dizer que, além

desses parâmetros, existe outro ou outros, que influenciam na razão de contraste da película seca.

Observação semelhante também pode ser feita para as amostras GCC e DOL2. Todos os parâmetros são muito parecidos, com exceção da viscosidade da tinta, que para GCC é 83 Krebs e para DOL2 é 99 Krebs.

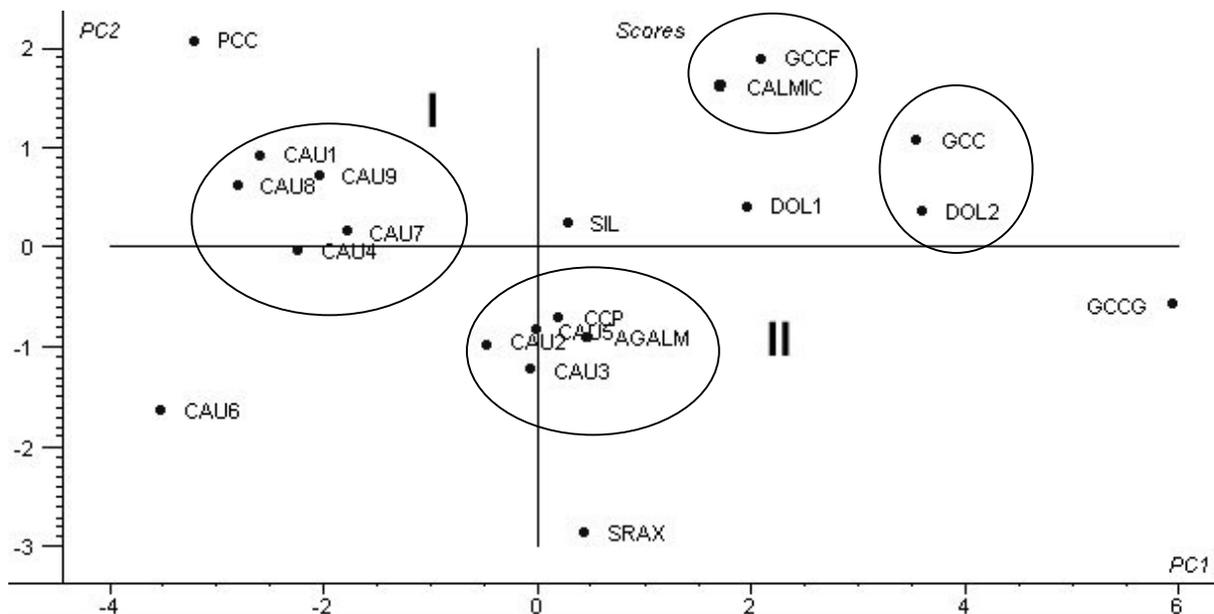
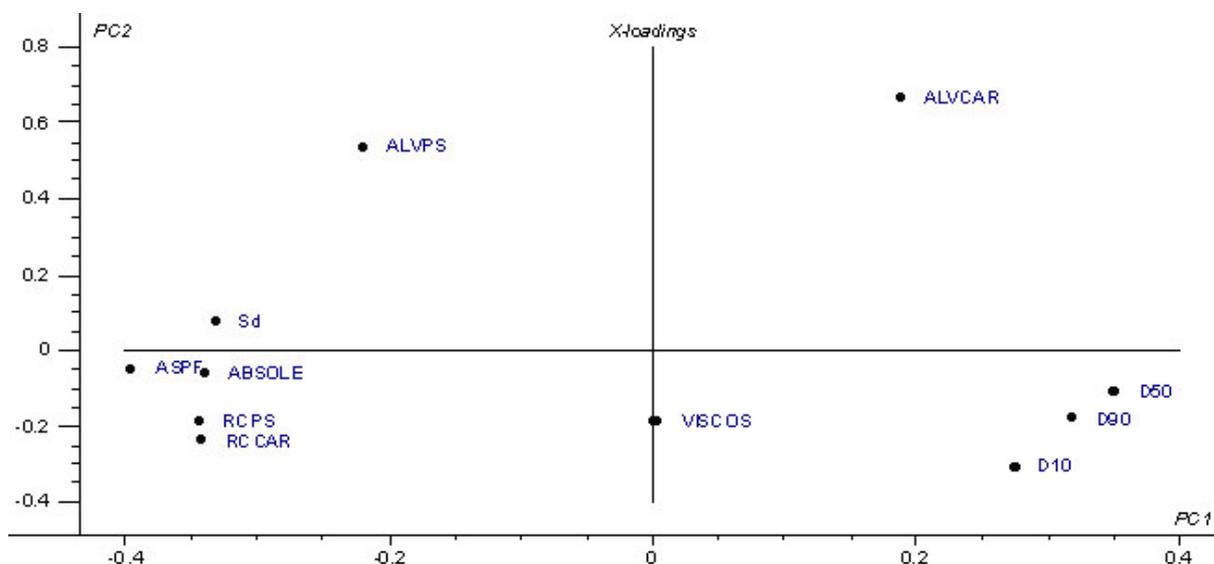


Figura 3.3: Gráfico de scores para as tintas monocargas.

No gráfico dos *loadings* (variáveis), ilustrado na figura 3.4, a variável viscosidade, que tem valor zero para o PC1, não apresenta influência significativa na PC1, o que significa que ela não tem contribuição para a variabilidade do sistema. Em outras palavras, a viscosidade não está relacionada com nenhum dos parâmetros das cargas que foram utilizados na criação do sistema avaliado. Exemplo disso é o que foi exposto sobre as cargas GCC e DOL2. As variáveis D10, D50 e D90 mostram comportamento similar sendo D50 a que demonstra maior peso. Como comentado anteriormente, no gráfico dos *loadings*, variáveis que se localizam muito próximas, variam proporcionalmente (crescem e decrescem juntas). Assim, a razão de contraste da película seca, por ser uma variável resposta, sofre influência direta da razão de contraste da carga, absorção em óleo e poder de espalhamento. As variáveis RCCAR, RCPS, ASOLE, Sd e ASPF demonstram estarem diretamente correlacionadas e ao mesmo tempo são inversamente correlacionadas com D50. A variável ALVCAR, por situar-se numa posição intermediária, com relação ao eixo da PC1, revela influência mediana. A variável ALVPS parece não ser influenciada,

especificamente, por uma determinada variável, nem pela alvura da carga, que até então era pensado como sendo uma correlação direta.



**Figura 3.4: Gráfico de *loadings* para as tintas monocargas. ALVPS (alvura da película seca), ALVCAR (alvura da carga), Sd (poder de espalhamento da carga), ASPF (área superficial da carga), ABSOLE (absorção em óleo da carga), VISCOS (viscosidade da tinta), RCPS (razão de contraste da película seca), RCCAR (razão de contraste da carga).**

Uma das idéias centrais da PCA é que um sistema seja representado pelo menor número possível de componentes principais. Uma primeira análise, dos gráficos de *scores* e *loadings*, sugere que o sistema seja alterado, de forma a buscar-se melhores correlações entre amostras e variáveis e para aumentar o percentual de variância explicada. Ou seja, retirar, primeiramente, as variáveis que parecem introduzir ruídos no sistema. Então, fazendo um recondicionamento do sistema, onde são excluídas as variáveis VISCOS e ALVCAR, que na primeira análise situavam-se mais perto da origem dos eixos das PCs, a variância explicada pelas PCs 1 e 2 aumenta de 70% (PC1 = 56% e PC2=14%) para 79% (PC1 = 67% e PC2=12%). Ainda, ocorrendo uma diminuição do número de PCs utilizadas (de 7 para 6) e havendo um aumento no percentual da variância explicada (de 97,67% com 7 PCs para 98,21% com 6 PCs, ver tabela 3.10).

Tabela 3.10: Variância das PCs após recondicionamento do sistema.

Componente principal	Variância explicada acumulada (%)
PC_01	66,88
PC_02	79,30
PC_03	87,42
PC_04	92,95
PC_05	96,33
PC_06	98,21

Com este recondicionamento ocorrem modificações no gráfico dos *scores* (figura 3.5) e começam a aparecer agrupamentos de amostras que possuem características semelhantes, como por exemplo, CAU4 e CAU9, CAU1 e CAU8, GCCF e DOL1, GCC e DOL2.

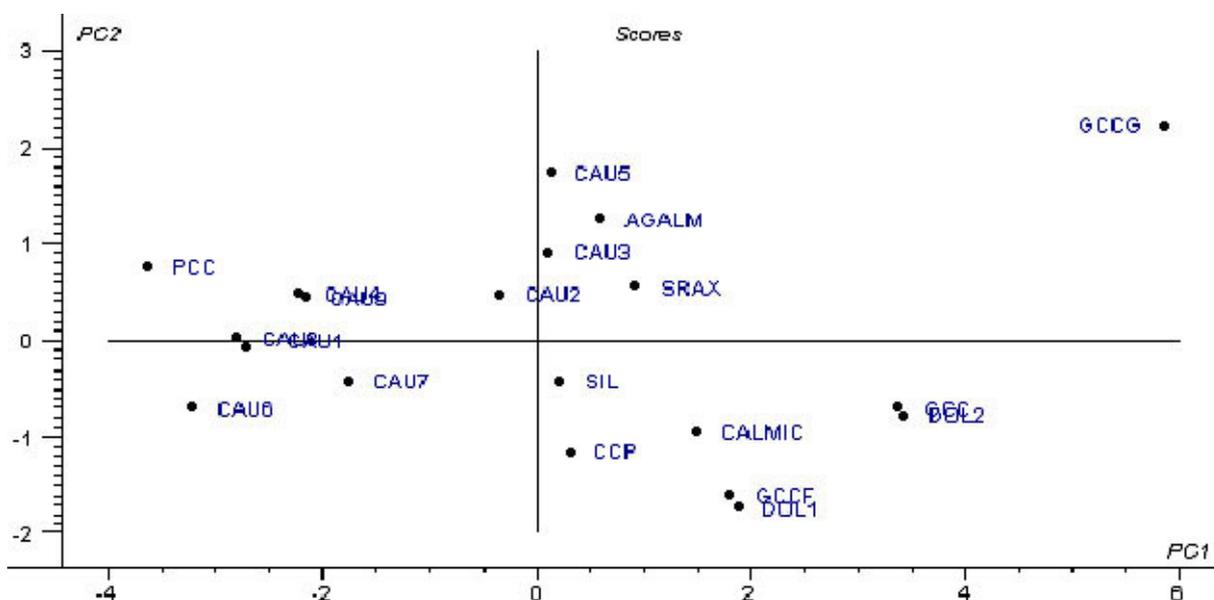


Figura 3.5: Gráfico dos scores após recondicionamento.

No gráfico dos *loading*, figura 3.6, também ocorre um reposicionamento das variáveis, de modo que as variáveis que têm valores parecidos para as amostras fiquem mais próximas, ou seja, tenham coordenadas similares.

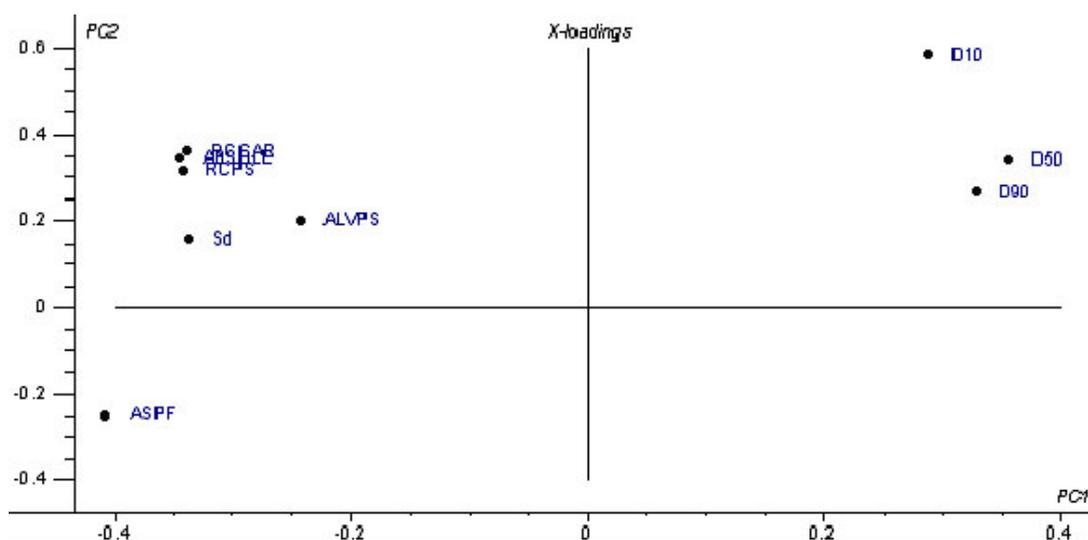


Figura 3.6: Gráfico dos *loadings* após recondicionamento. ALVPS (alvura da película seca), Sd (poder de espalhamento da carga), ASPF (área superficial da carga), ABSOLE (absorção em óleo da carga), RCPS (razão de contraste da película seca), RCCAR (razão de contraste da carga).

Continuando com a otimização do sistema, ou seja, eliminação do ruído, as variáveis D10 e D90, quando excluídas do sistema, juntamente com as anteriormente citadas, propiciam um aumento na variância explicada passando agora para um valor de 81% (PC1=71% e PC2=10). Com outro refinamento é possível chegar a um conjunto de variáveis composto por RCPS, RCCAR, ABSOLE, Sd e D50 que com 4 PCs explica 98,56% (PC1=82,52% e PC2=8,9%) da variância total, ver tabela 3.11. Assim, partindo de um sistema complexo, com muitas variáveis, que ao invés de explicar, acabava “encobrendo” a informação relevante, é possível chegar a um conjunto de variáveis que condensam a informação, separando-a do ruído. Ou seja, a informação que inicialmente parecia ser importante, mostrou-se não ser significativa e foi removida.

Tabela 3.11: Variância explicada para as componentes principais após segundo recondicionamento.

Componente principal	Variância explicada acumulada (%)
PC_01	82,52
PC_02	91,45
PC_03	95,89
PC_04	98,56

A otimização do sistema proporcionou o agrupamento das tintas que possuem cargas semelhantes. Os caulins ocupam o lado negativo da PC1, acompanhados do agalmatolito (AGALM), SRAX e PCC. Do lado positivo da PC1, ficaram os carbonatos calcícticos e dolomíticos, como pode ser visto na figura 3.7.

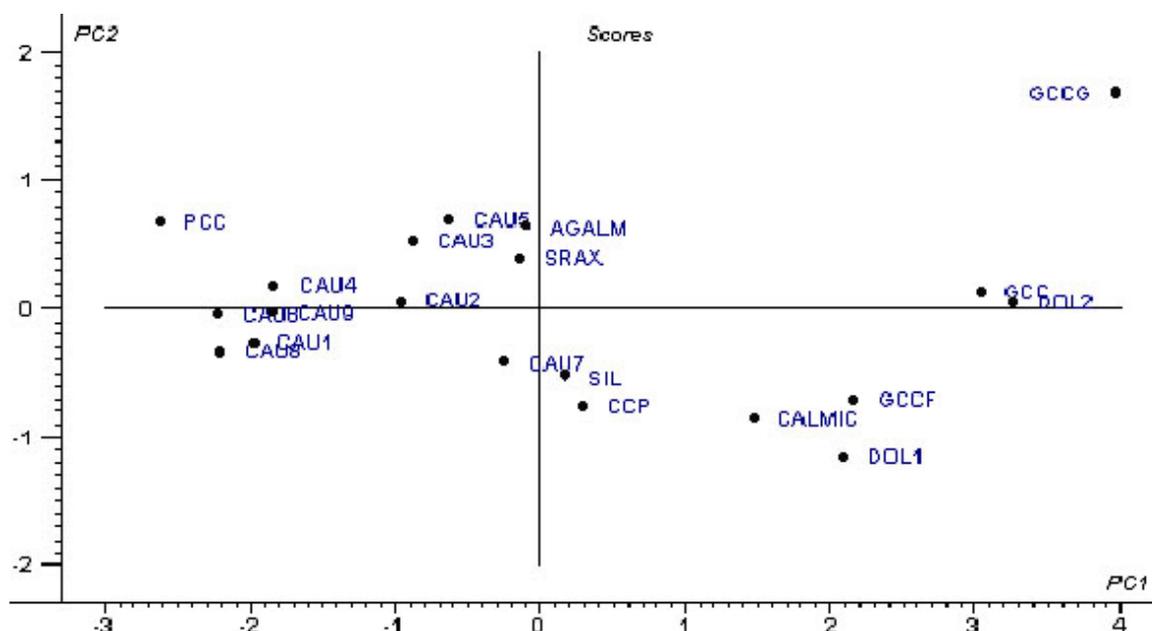
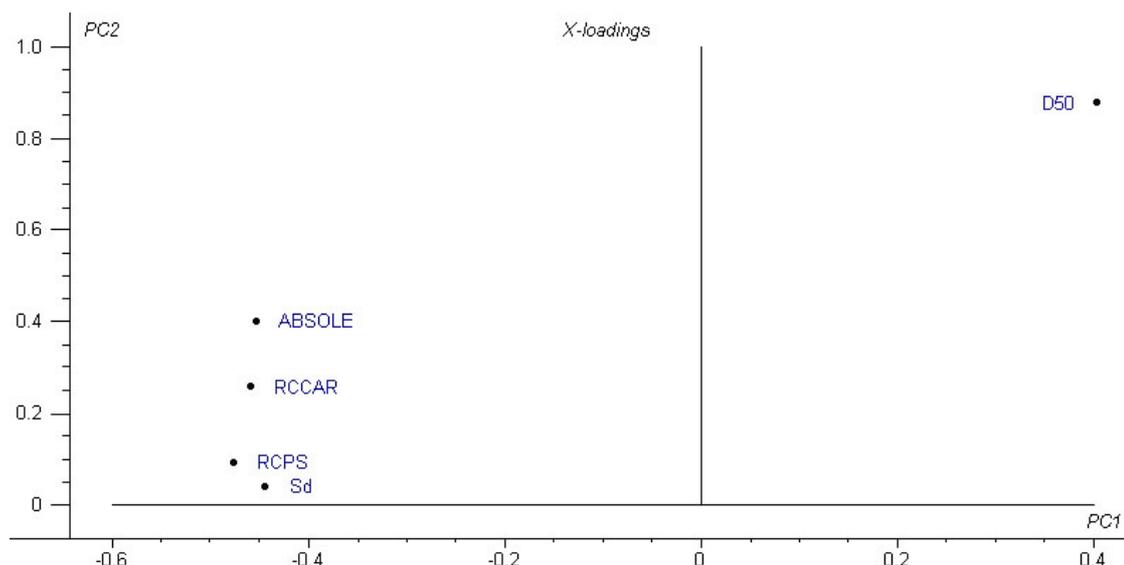


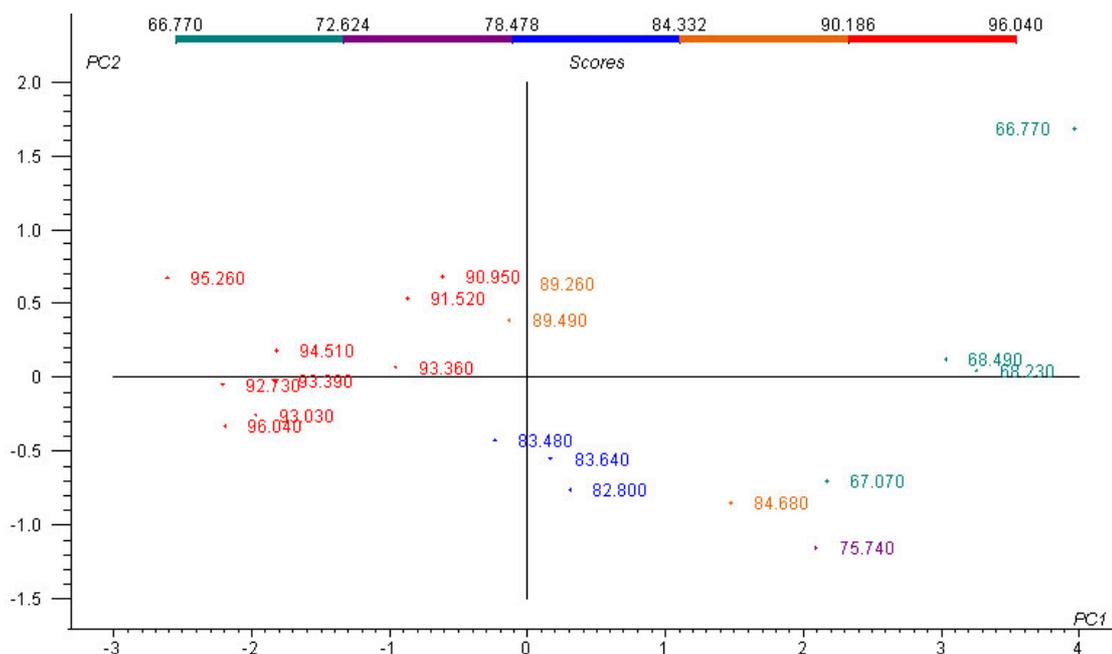
Figura 3.7: Gráfico de scores para o sistema otimizado.

No gráfico dos *loadings*, figura 3.8, as variáveis que restaram são as que melhor definem o sistema. Estas estão correlacionadas com a variável resposta razão de contraste da película seca (RCPS) e com apenas duas PC, conseguem explicar 91,45% da variabilidade. Em outras palavras, pode dizer que esta configuração do sistema define as características que serão transmitidas à variável resposta.



**Figura 3.8: Gráfico de *loadings* para o sistema otimizado. Sd (poder de espalhamento da carga), ABSOLE (absorção em óleo da carga), RCPS (razão de contraste da película seca), RCCAR (razão de contraste da carga).**

Fazendo uma comparação entre os gráficos de *scores* e *loadings* é possível observar que o posicionamento das amostras dentro do gráfico de *scores* está relacionado com o valor da razão de contraste da película seca. Cargas que fornecem os maiores valores situam-se à esquerda da origem e as de menor valor, à direita, ver figura 3.9.



**Figura 3.9: Amostras com as respectivas razões de contraste da película seca.**

Como comentado anteriormente, tintas monocargas são praticamente inexistentes, pois a composição de cargas é utilizada para que a tinta possua diversas características para atender ao consumo. Mas a tinta com monocarga tem importância fundamental para que se tenha o conhecimento de qual característica da tinta é afetada pela carga. De acordo com as condições adotadas, os caulins fornecem uma excelente razão de contraste para a película seca, ou seja, eles conseguem “esconder” de forma satisfatória o substrato. Os caulins proveram razões de contraste que variam de 91 a 96%, com exceção de uma amostra, cujo valor foi de 83,48%. A alvura da película seca conferida pelos caulins variou de 81,58 a 87,90; alguns destes valores são superiores aos carbonatos, que são considerados cargas super brancas (possuem alvura da carga superior a 90). Esta observação é feita, pois na indústria de tintas, um requisito básico para aceite de uma carga é sua alvura. Pelos ensaios, observou-se que a alvura da carga não é fator determinante na alvura da película seca, pois cargas com alvuras iguais podem gerar valores diferentes para a película ou cargas com alvuras diferentes fornecem as mesmas alvuras para a película, ver tabela 3.12.

**Tabela 3.12: Comparação entre as alvuras das cargas e as alvuras da película seca que as cargas geram.**

<b>CARGA</b>	<b>ALVCAR</b>	<b>ALVPS</b>
CAU3	81,26	81,58
CAU5	81,06	85,93
Amostras com alvura de carga semelhante e alvura da película seca diferente.		
GCC	93,94	83,50
CAU8	83,03	87,82
Amostras em que a carga com maior alvura gerou uma película seca com menor alvura que a carga de menor alvura.		
CALMIC	95,97	84,62
SIL	87,90	84,42
Amostras com alvura diferente e alvura de película seca igual.		
ALVCAR = Alvura da carga		
ALVPS = Alvura da película seca		

Os carbonatos, dolomíticos e calcínicos, com exceção do PCC, apresentaram razão de contraste da película seca baixa, variando de 66,77 a 84,68%. O GCC, independentemente de sua granulometria, GCC (D50 = 13,46  $\mu\text{m}$ ), GCCG (D50 = 23,79  $\mu\text{m}$ ) e GCCF (D50 = 6,85  $\mu\text{m}$ ), não introduziu alterações significativas nos

valores de alvura e razão de contraste da película seca – GCC (RCPS=68,49 e ALVPS = 83,50), GCCG (RCPS = 66,77 e ALVPS = 82,53), e GCCF (RCPS = 67,07 e ALVPS=não medida). Isso significa que não basta reduzir o tamanho da carga para que se tenha um aumento da opacidade; outros fatores, com certeza, estão envolvidos. Isoladamente, o GCC não pode ser considerado como bom opacificante ou bom fornecedor de alvura para o revestimento. GCC (carbonato calcítico) quando comparado com um carbonato dolomítico (DOL2), que tem as mesmas características (absorção em óleo, razão de contraste da carga, D50, alvura da carga), atua de forma similar nas propriedades finais da tinta (alvura da película seca e razão de contraste da película seca), ver tabela 3.13. O único diferencial foi à viscosidade da tinta, que ficou mais viscosa com a dolomita, como comentado anteriormente.

**Tabela 3.13: Comparação entre GCC e dolomita.**

CARGA	ABSOLE (g/100g)	D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D90 ( $\mu\text{m}$ )	ALVCAR	RCPS	ALVPS
GCC	20	1,21	13,46	31,39	93,94	68,49	83,50
DOL2	16	1,31	13,89	30,68	92,63	68,23	82,90

ABSOLE = Absorção em óleo da carga  
 ALVCAR = Alvura da carga  
 RCPS = Razão de contraste da película seca  
 ALVPS = Alvura da película seca

## Conclusão

Com a utilização de análise em componentes principais foi possível definir as propriedades das cargas minerais ou as variáveis de controle que causam os maiores efeitos na variável resposta. Com a análise é possível separar os parâmetros que fazem parte da estrutura de dados e os que podem, para o sistema em estudo, serem considerados ruídos ou que não agregam informação. O sistema idealizado, com as monocargas, serviu para que os efeitos que as cargas transmitem à tinta pudessem ser observados e avaliados sem outros interferentes minerais. Assim, constatou-se que: caulins promovem excelentes valores de razão de contraste e a alvura na maioria dos casos só é inferior a que o PCC fornece à tinta; a alvura da carga não é um fator determinante da alvura da película seca; carbonatos calcíticos, quando usados isolados, não promovem bons valores de opacidade; carbonatos calcíticos e dolomíticos podem ser considerados compatíveis.

### 3.5 Análise em componentes principais para tintas com mistura de cargas

Até aqui as tintas eram feitas com monocarga para que se pudesse determinar de que maneira cada carga atua nas propriedades finais da tinta. O número de cargas que uma formulação de tinta pode ter é variado, entretanto, é raro que esse número ultrapasse 3 ou 4 cargas de uma só vez. O próximo passo foi estudar o comportamento de misturas de 3 cargas minerais, sendo 2 tradicionalmente utilizadas pela indústria de tintas (PCC e GCC) e a terceira carga variando, passando por cargas comerciais e não-comerciais. O procedimento é basicamente o mesmo das tintas monocarga, a única variação é a combinação das cargas, mas mantendo-se constante o percentual de carga em relação à formulação. A combinação dessas cargas tem por objetivo pesquisar a sinergia entre as cargas, ou seja, avaliar a interação entre as cargas e quais mudanças ocorrem nas propriedades finais.

As figuras 3.10 e 3.11 mostram os *scores* e *loadings* para estas tintas (53 amostras): omitem-se aqui as etapas de otimização. No gráfico dos *scores* é possível observar vários agrupamentos. Estes definem características similares de comportamento, ou seja, combinações de cargas que propiciam propriedades finais semelhantes. Para este sistema foram incorporadas as tintas monocargas para mostrar como é possível fazer a distinção das amostras em função das combinações de cargas.

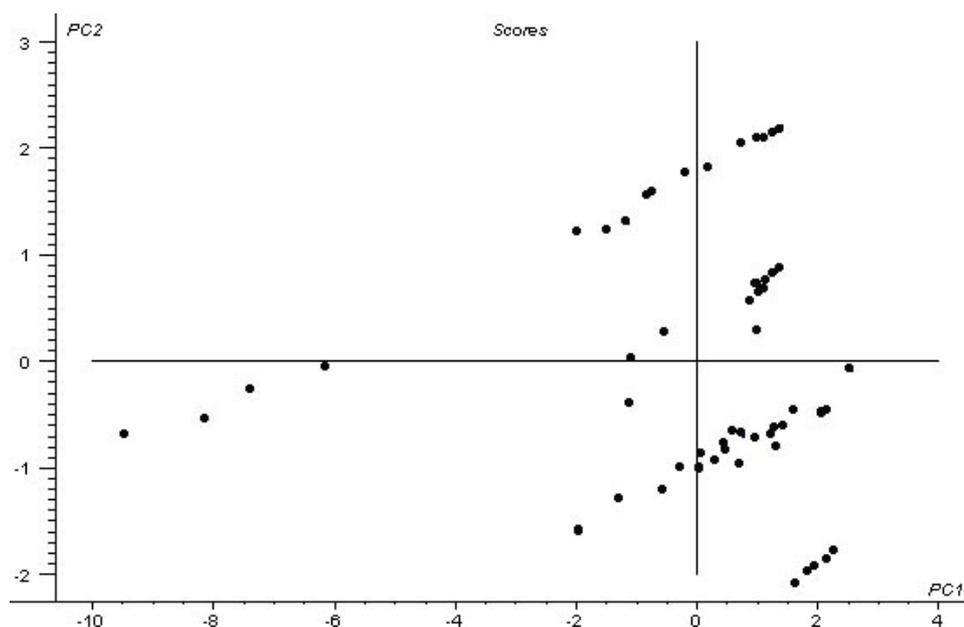


Figura 3.10: Gráfico dos *scores* para as tintas com monocarga e misturas.

A figura 3.11 mostra os *loadings* e, com eles, é possível saber a relação entre as variáveis. Na avaliação da influência de cada variável, além do efeito isolado de cada variável, também é possível avaliar interações entre variáveis e efeitos quadráticos. Para o conjunto de variáveis escolhido, o modelo fica mais robusto ao serem inseridos um efeito quadrático ( $RCCAR^2$ ) e duas interações ( $ABSOLE \cdot RCCAR$  e  $RCCAR \cdot D50$ ).

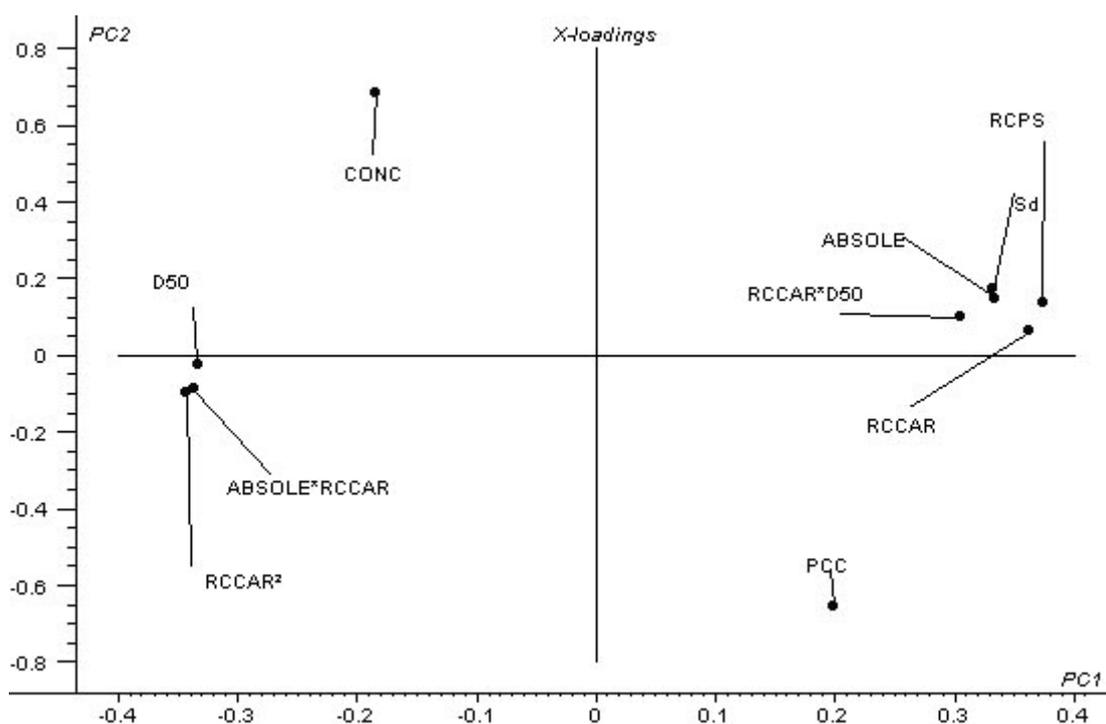


Figura 3.11: Gráfico para os *loadings* das tintas com monocarga e misturas. Sd (poder de espalhamento da carga), ABSOLE (absorção em óleo da carga), RCPS (razão de contraste da película seca), RCCAR (razão de contraste da carga), PCC (concentração de PCC), CONC (concentração da terceira carga),  $ABSOLE \cdot RCCAR$  (interação das variáveis).

Assim, através de 7 PCs é possível explicar 99,04% da variabilidade do sistema, sendo que a PC1 e PC2 correspondem a 80,68% deste valor, ver tabela 3.14. O gráfico dos *loadings*, figura 3.11, apresenta duas variáveis novas que são a concentração de carbonato de cálcio precipitado (PCC) e a concentração da terceira carga (CONC). A concentração de GCC é desnecessária, pois a soma das 3 concentrações é constante. Para este sistema, a variável RCCAR também se mostra de grande significância, possuindo relação direta com a variável resposta razão de contraste da película seca.

**Tabela 3.14: Variância explicada pelos componentes principais – monocargas e misturas.**

<b>Componente principal</b>	<b>Variância explicada (%)</b>
PC_01	65,73
PC_02	80,68
PC_03	88,81
PC_04	93,38
PC_05	97,06
PC_06	98,31
PC_07	99,04

Analisando mais atentamente o gráfico dos *scores*, é possível dividir as amostras em 4 grandes grupos (A, B, C e D), ver figura 3.12. Estes grupos são formados em razão das semelhanças como, por exemplo, a concentração de PCC na formulação e a concentração da terceira carga. O grupo A refere-se às monocargas, o B às tintas com 5% de PCC, C com 10% de PCC e o D com 20% de PCC.

Dentro de cada grupo, é possível distinguir subgrupamentos. Estes subgrupamentos são funções dos valores de absorção em óleo, razão de contraste da carga e poder de espalhamento da terceira carga.

Analisando o grupo A, observa-se, dentro deste, dois outros grupos menores, I e II. As amostras do grupo AI são os caulins e agalmatolito. No AII, ficaram os carbonatos calcínicos (GCC e GCCG) e dolomíticos (DOL1 e DOL2).

O grupo B também apresenta uma subdivisão. O grupo BI representa amostras cujo D50 são menores que as do grupo BII. Os demais grupos não apresentam subdivisões.

Observando-se qualquer um dos grupos, as amostras que estão localizadas mais à esquerda da origem da PC1 possuem menor absorção em óleo, menor poder de espalhamento e menor razão de contraste da carga do que as amostras localizadas na direção oposta. Em contrapartida, quanto mais à direita da PC1, maior é o valor da propriedade final, razão de contraste da película seca.

A granulometria também fica evidenciada nesse gráfico, pois os melhores valores de cobertura da película seca estão correlacionados com as cargas de menor D50. Esta constatação do efeito da granulometria está de acordo com estudos de Dietz (2003) e de Kippax (2005), onde mostram a relação do tamanho da partícula com o espalhamento da luz e, conseqüentemente, com a razão de contraste.

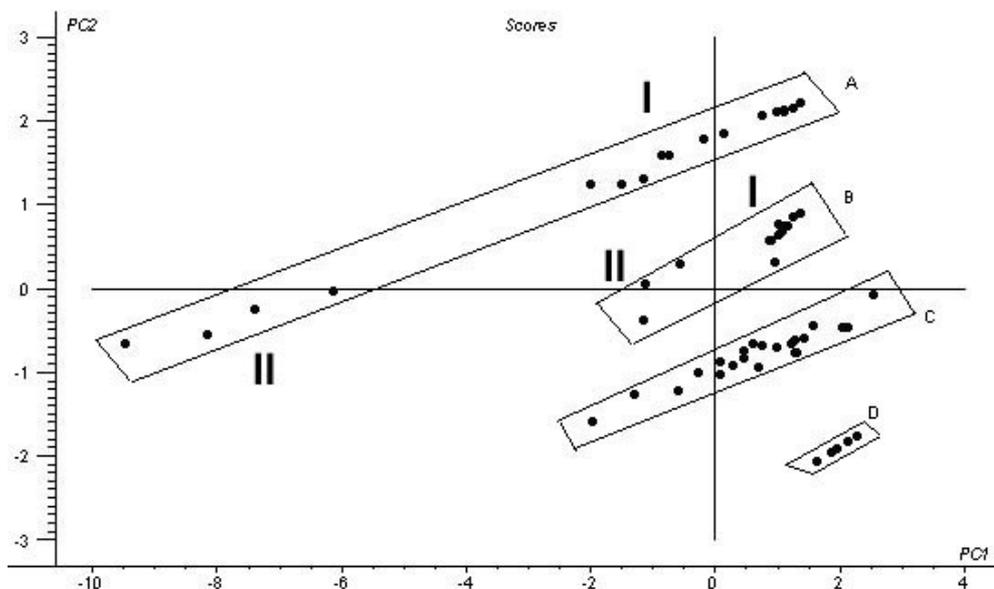


Figura 3.12: Gráfico dos scores mostrando os subgrupamentos.

A figura 3.13 ilustra o comportamento das amostras em função da variável resposta razão de contraste da película seca. Nela, observa-se que as amostras ficam ordenadas de forma crescente dentro de cada grupo. Quanto menor o valor da variável resposta, mais à esquerda do gráfico a amostra se situa e, quanto maior o valor, mais à direita. Como o sistema é multivariado, pode ocorrer que amostras saiam da ordem crescente, mas, de forma geral, essa é a representação em função da variável resposta para este sistema.

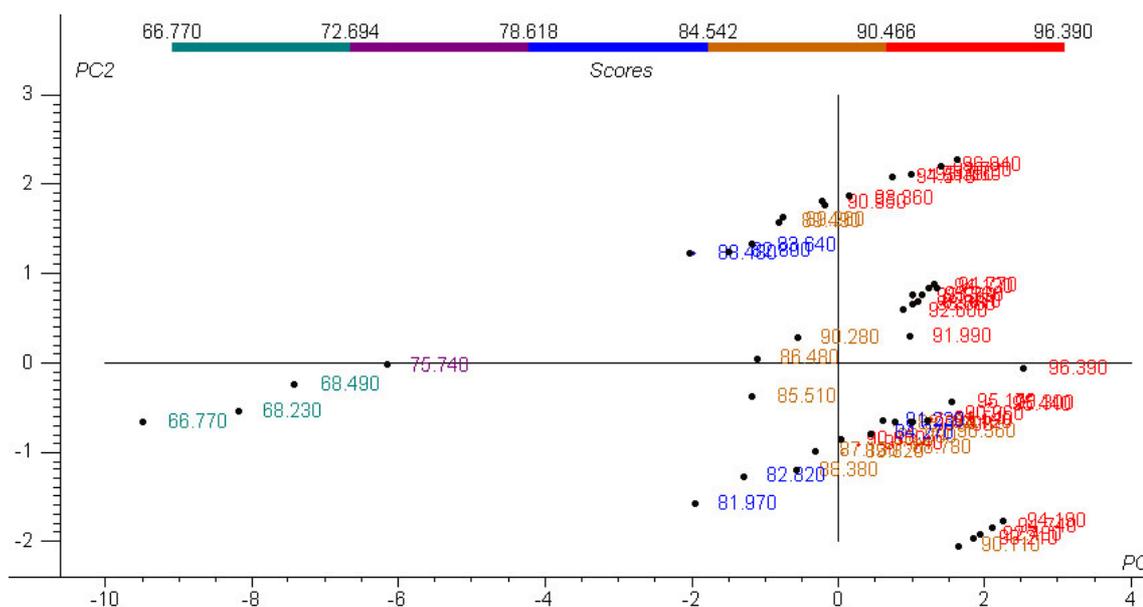


Figura 3.13: Gráfico de scores mostrando o valor da RCPS (razão de contraste da película seca) para as amostras.

Uma pergunta, muito comum na indústria de tinta é: quais características uma carga mineral deveria ter para maximizar uma determinada propriedade final da tinta? A análise em componentes principais pode ajudar a responder esta questão. Utilizando o sistema adotado (as mesmas amostras utilizadas e as variáveis selecionadas) é possível definir cargas que forneçam valores de razão de contraste para a película seca acima de 90%. A carga mineral deveria ter D50 inferior a 8  $\mu\text{m}$ , absorção em óleo entre 38 e 52, razão de contraste da carga superior a 80% e poder de espalhamento superior a 4. Este exemplo ilustra a utilidade da PCA, ou seja, com ela é possível determinar as propriedades da carga que influenciam na propriedade final da tinta.

## **Conclusão**

A análise em componentes principais, para um sistema com tintas constituídas de monocargas e mistura de cargas, propiciou a distinção entre os grupos com características não semelhantes. Dentro de cada grupo também é possível distinguir os parâmetros referentes às cargas que fazem com que as tintas tenham propriedades diferentes. De acordo com o sistema (amostras, variáveis de controle e resposta) escolhido para o desenvolvimento desse estudo, foi possível identificar as variáveis de controle que mais influenciam nas variáveis resposta escolhidas, e estas são: a razão de contraste da carga, a absorção em óleo, o D50 e o poder de espalhamento. A razão de contraste da carga, da maneira que foi empregada (forma quantitativa), comportou-se muito bem como variável de controle, na predição de propriedade final da tinta. O poder de espalhamento da carga mostrou que pode ser tão importante quanto a razão de contraste da carga e a absorção em óleo, que são parâmetros notórios no controle de qualidade. Através do poder de espalhamento da carga é possível determinar qual carga proverá melhor razão de contraste da película seca.

## **Capítulo 4 : Modelamento de propriedades da película seca através de PLS – Ênfase nas propriedades ópticas**

Nos procedimentos de manufatura das tintas, não existe ferramenta computacional que permita ao formulador conhecer as características de um revestimento, sem que este já exista. O revestimento tem de ser produzido, para posterior medição de seus parâmetros, o que demanda tempo, mão-de-obra e custo. A existência de uma ferramenta que seja capaz de auxiliar o formulador nessa tarefa seria de grande utilidade. Assim, um modelo matemático que seja capaz de prever as propriedades finais da tinta em função das características das cargas minerais é inédito na indústria de tintas.

A tinta passa por diversas etapas na sua qualificação. As propriedades ópticas são de extrema importância e são controladas desde a primeira até a última fase do controle de qualidade. Este estudo enfoca, exatamente, estas propriedades, que aqui estão representadas pela razão de contraste da película seca, fundamental para uma boa cobertura das superfícies, e alvura da película seca, importantíssima, visto que o percentual de tinta branca é muito maior que as demais cores.

Com o estudo exploratório, desenvolvido com a PCA, identificaram-se os parâmetros das cargas minerais que podem ser considerados mais significativos na determinação das propriedades da película seca. Feito o estudo, estas variáveis são utilizadas na geração de modelos preditivos para as variáveis resposta razão de contraste da película seca e alvura da película seca, através de PLS. A capacidade preditiva dos modelos é medida comparando-se o modelo numérico com os dados experimentais.

#### 4.1 Calibração e previsão multivariada

Sabendo quais as variáveis que são mais significativas, fez-se a construção do modelo de calibração. Na construção do modelo, além das tintas monocarga, foram levadas em consideração tintas com combinações de cargas. A função das combinações é tentar se fazer um modelo que seja capaz de prever as propriedades finais de uma tinta em função das cargas utilizadas e de suas características combinadas. Foram feitos dois modelos, um para cada variável resposta de interesse e, inicialmente, utilizaram-se 55 amostras; entretanto, devido a problemas como *outliers*, algumas acabaram sendo descartadas. Do número total de amostras, 15 foram separadas aleatoriamente para o conjunto de previsão e o restante para calibração. As propriedades das cargas estão disponíveis no ANEXO I. Para as etapas, tanto de calibração, quanto de predição, foram utilizados os *softwares* Matlab® e Unscrambler®.

#### 4.2 Calibração multivariada para razão de contraste e alvura da película seca

Na construção do modelo de calibração, inicialmente foram usadas 40 amostras. O modelo passou por várias etapas de refinamento, nas quais foram excluídas 6 amostras consideradas *outliers* (anômalas). A detecção dos *outliers* foi feita através da quantificação de duas grandezas chamadas de *Leverage* e Resíduos de *Student*. De forma geral, um valor (varia de 0 a 1) de *leverage* pequeno para as amostras indica que estas se encontram próximas do centro dos dados e conseqüentemente têm pouca influência na construção do modelo. Um valor alto para a *leverage* significa que a amostra está distante da média e possui, dessa forma, grande influência para o desenvolvimento do modelo. A *leverage* é dada pela equação 4.1 e os resíduos de *student* podem ser definidos em unidades de desvio padrão do valor médio (Ferreira *et al*, 1999; Barthus *et al*, 2005).

$$h_{ii} = \frac{1}{n} + (x_i - \bar{x})^t (X^t X)^{-1} (x_i - \bar{x}) \quad (4.1)$$

Onde,

$h_{ii}$  = *leverage* ,

$x_i$  = *i*ésima amostra,

$\bar{x}$  = valor médio,  
 $X^tX$  = matriz de variância-covariância

Também existe uma regra empírica para detectar amostras anômalas, amostras com  $h_{ij} > h_{\text{critico}}$ , onde:

$$h_{\text{critico}} = 3k/n \quad (4.2)$$

Sendo:

$h_{\text{critico}}$  = valor limite para a *leverage*;  
 $k$  = número de componentes principais;  
 $n$  = número de amostras.

Os resíduos são outra forma de se detectar anomalias. Estes correspondem a desvios entre os dados de referência e os estimados pelo modelo. Valores de resíduos altos significam que o modelo não está conseguindo modelar os dados de forma adequada (Ferreira *et al*, 1999; Barthus *et al*, 2005).

Além das variáveis consideradas mais significativas, através da análise em componentes principais, também foram usadas as interações entre estas variáveis e efeitos quadráticos. O critério utilizado para a escolha das interações e efeitos quadráticos mais significativos foi o valor do erro de previsão (RMSEP), calculado através de validação cruzada, ver equação 4.3. A otimização do modelo é um processo exaustivo que tem início com um modelo sem interações e sem efeitos quadráticos. Estes são adicionadas um a um e os RMSEP são comparados, o melhor modelo é o que possui menor RMSEP.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (4.3)$$

#### 4.2.1 Razão de contraste da película seca

Supondo que os resíduos são normalmente distribuídos, pode-se aplicar o teste t para verificar se a amostra está ou não dentro da distribuição, com um nível

de confiança de 95%. Como os resíduos de *Student* são definidos em unidades de desvio padrão do valor médio, para a razão de contraste, os valores dos resíduos são considerados altos, ou seja, fora do intervalo, quando comparados com o valor  $\pm 2,03$  (distribuição *t*). O valor limite da *leverage* para haver o descarte é *leverage* superior a 0,35 (calculado pela equação 4.2). A relação destes dois parâmetros está ilustrada na figura 4.1. Uma amostra apresentou *leverage* de 0,43, valor este, acima do valor limite. Fazendo uma reavaliação da mesma, observou-se que ela não aumentava o erro de predição, então decidiu-se por mantê-la no conjunto de calibração.

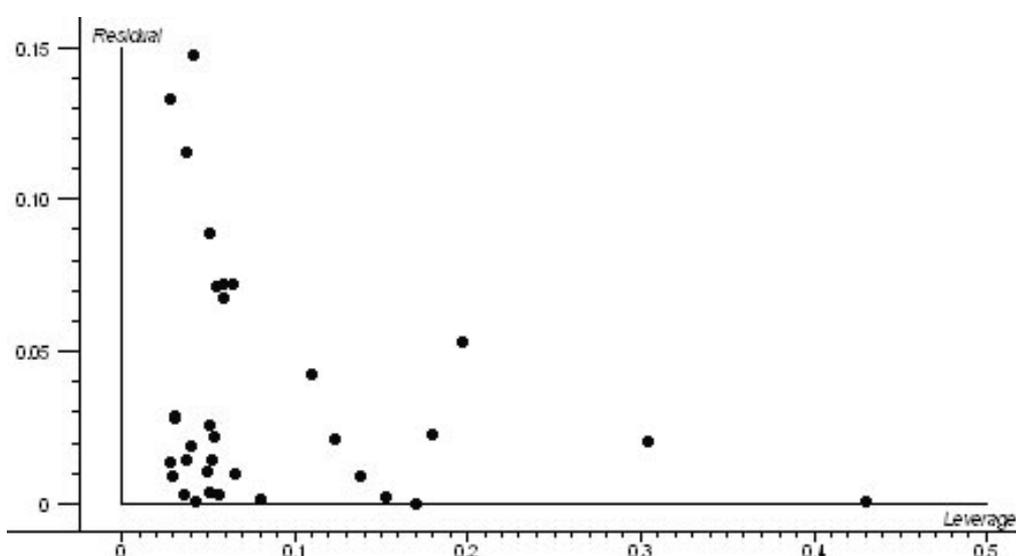


Figura 4.1: Gráfico dos resíduos vs. *leverage* para a razão de contraste.

O modelo com melhor ajuste, para a razão de contraste, possui interações entre as variáveis ABSOLE\*RCCAR e RCCAR\*D50, e efeitos quadráticos RCCAR<sup>2</sup> e Sd<sup>2</sup>. A tabela 4.1 mostra os resultados da calibração. Com o sistema escolhido, através de 2 componentes principais, é possível explicar, aproximadamente, 96% da variabilidade da variável resposta. Além disso, através da análise dos *loadings* é possível constatar que a variável razão de contraste da carga (RCCAR) desempenha papel fundamental no modelamento. As interações entre as variáveis, RCCAR x ABSOLE e RCCAR x D50, também mostraram importância significativa. Para que se tenha uma idéia dessa importância, o percentual da variância, explicado pelo PC1, cai de 93% para 88%, com a ausência dos efeitos quadráticos e das

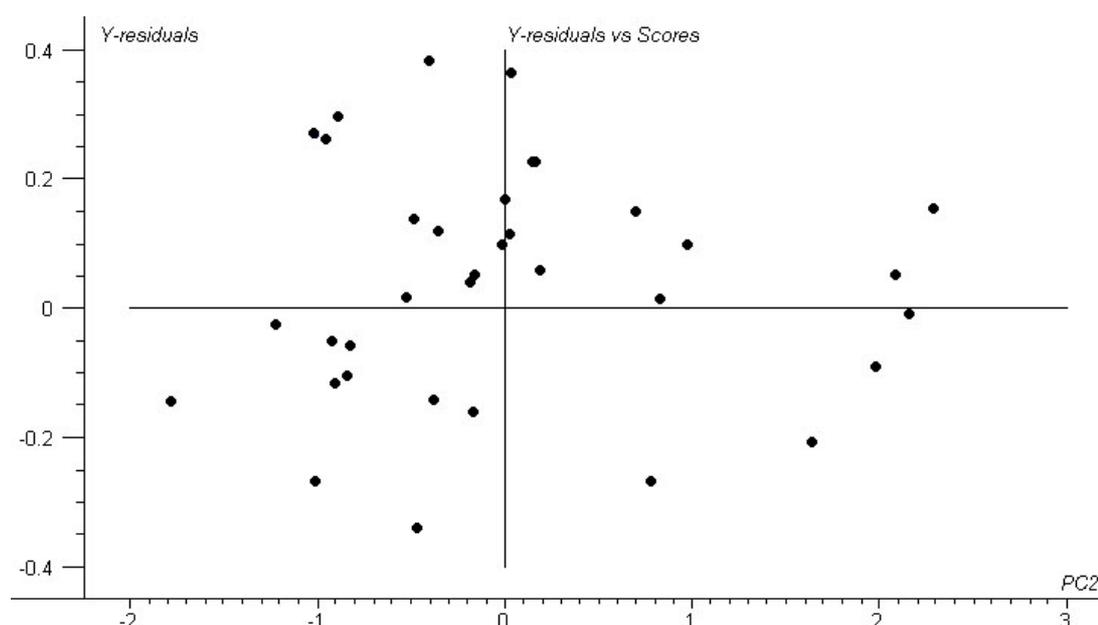
interações. E, além disso, é necessária uma terceira PC para poder explicar melhor a variável resposta.

**Tabela 4.1: Correlação para os valores da razão de contraste da película seca**

ID	Predito	Medido	ID	Predito	Medido
1	94,64	93,03	18	88,48	90,65
2	94,76	96,04	19	86,40	88,38
3	66,57	66,77	20	96,46	96,39
4	69,65	68,23	21	87,88	87,13
5	88,56	89,26	22	92,13	93,00
6	90,76	93,36	23	91,61	92,60
7	94,11	94,51	24	92,45	92,80
8	90,13	90,95	25	86,37	86,48
9	92,24	91,52	26	92,92	93,33
10	94,69	92,73	27	90,77	88,33
11	88,29	89,49	28	83,97	82,82
12	73,76	75,74	29	93,88	94,19
13	91,95	91,54	30	92,67	92,48
14	91,21	93,12	31	92,09	90,11
15	92,41	95,17	32	94,35	95,44
16	91,08	90,70	33	94,56	95,30
17	89,85	88,99	34	91,50	90,36

RMSEP = 1,35  
 Correlação = 0,9807  
 Número amostras calibração = 34  
 Número de PCs = 2 (97,61% de y)

A figura 4.2 ilustra os resíduos relacionados com os *scores*. Estes não demonstram tendências e sim aleatoriedade, o que traduz um bom modelamento.



**Figura 4.2: Gráfico dos resíduos vs scores em relação às componentes principais.**

#### 4.2.2 Alvura da película seca

A análise dos resíduos e da *leverage*, apresentados na figura 4.3, mostra que todas as amostras mantêm-se dentro dos limites de  $\pm 2,03$  para os resíduos e 0,43 para *leverage*.

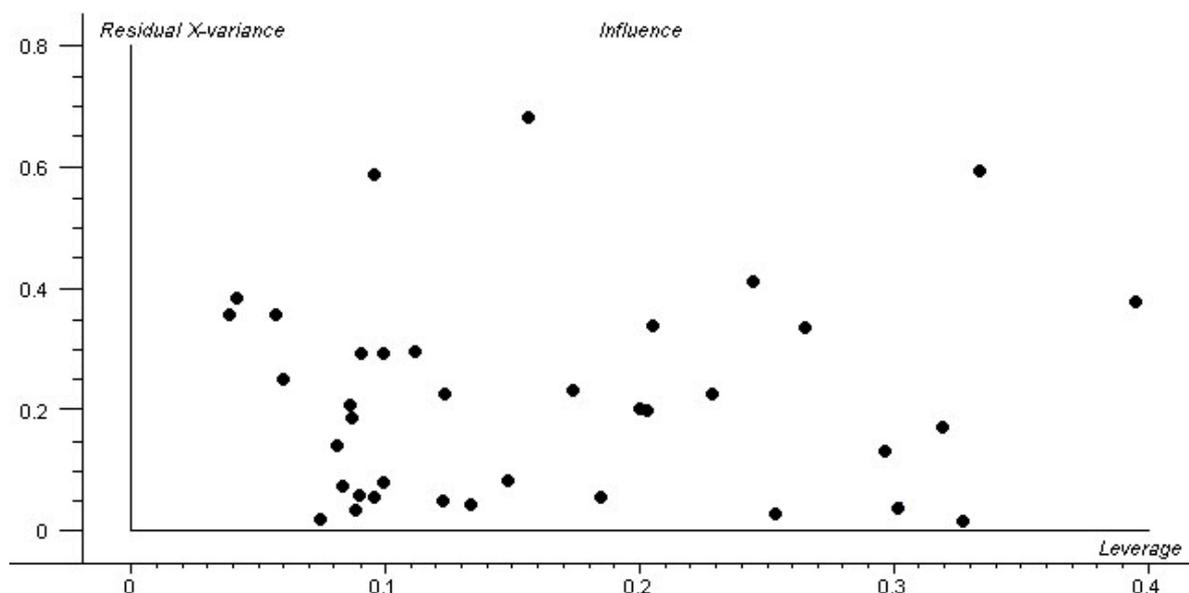


Figura 4.3: Gráfico dos resíduos vs. *leverage* para a alvura da película seca.

A tabela 4.2 ilustra a calibração para a alvura da película seca. Para o modelo otimizado são necessários 5 PCs, que explicam 96% da variabilidade desta variável resposta. Os dois primeiros PCs explicam quase 79%. O restante é explicado pelos outros 3 componentes. Para o modelo melhor descrever o comportamento da alvura, além das variáveis ABSOLE, RCCAR, D50, Sd, também são necessárias a alvura da carga (ALVCAR), concentração de PCC, e concentração da carga (CONC). As interações são mais fracas e servem como complementação da informação colhida pelos efeitos principais.

A figura 4.4 ilustra o gráfico dos resíduos pelos scores deixados em relação a PC5 e nele observa-se que os resíduos não possuem linearidade ou alguma tendência, mantendo assim a aleatoriedade esperada.

Tabela 4.2: Correlação para os valores da alvura da película seca

ID	Predito	Medido	ID	Predito	Medido
1	82,99	83,50	19	86,43	85,73
2	86,57	87,70	20	86,88	87,32
3	86,75	87,82	21	85,57	85,73
4	83,65	82,53	22	86,64	85,77
5	82,47	80,39	23	82,06	83,73
6	81,23	82,90	24	87,37	86,70
7	83,74	85,27	25	87,18	87,85
8	84,13	83,83	26	86,91	87,60
9	86,61	86,63	27	87,80	87,36
10	84,20	85,93	28	85,39	85,31
11	84,20	83,14	29	89,52	88,68
12	79,79	78,87	30	85,92	86,45
13	80,15	82,41	31	84,41	84,79
14	84,44	84,42	32	92,14	90,80
15	88,13	88,35	33	90,88	92,99
16	87,85	88,34	34	90,35	90,35
17	86,74	86,20	35	90,52	90,06
18	89,82	87,50			

RMSEP = 1,11  
 Correlação = 0,9287  
 Número amostras calibração = 35  
 Número de PCs = 5 (96,09% de y)

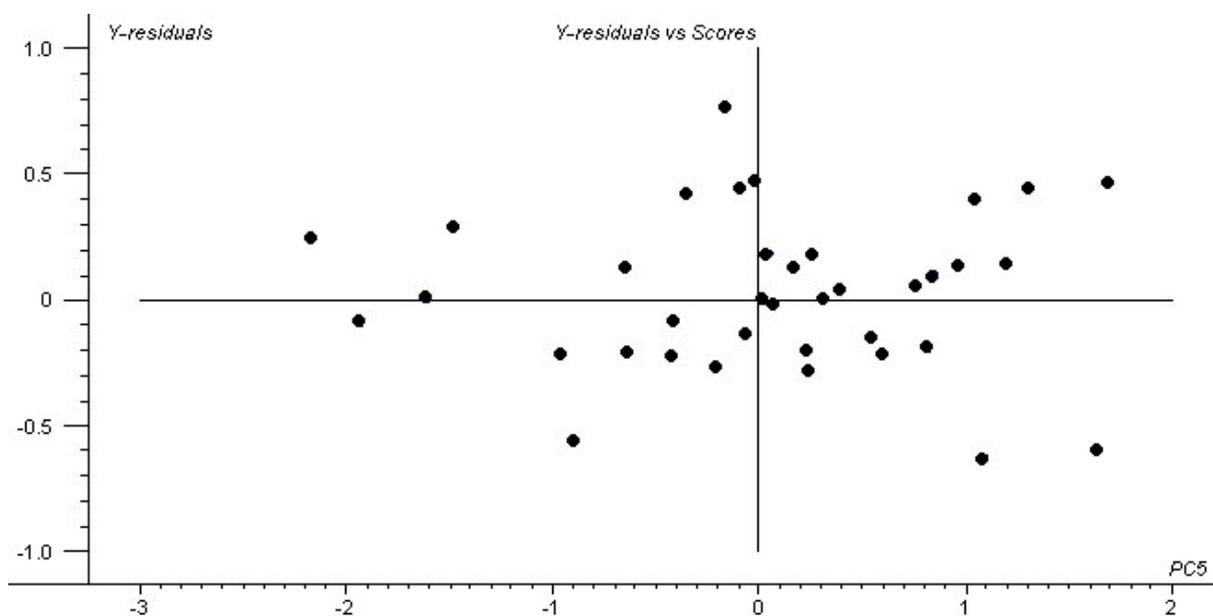


Figura 4.4: Gráfico dos resíduos em função dos scores.

### 4.3 Previsão com os modelos de razão de contraste e alvura da película seca

É importante que numa validação, sempre que possível, seja empregado um conjunto de amostras que não foram utilizadas na construção do modelo, ou seja, um conjunto de validação externo. Assim, para a validação do modelo empregou-se um conjunto com 15 amostras. Entretanto, devido a problemas de falta de dados para algumas amostras e outras consideradas como *outliers*, algumas foram excluídas da validação.

As propriedades das amostras de validação que são levadas em consideração são as que apresentaram maior significância na etapa de calibração e que foram determinadas pela análise em componentes principais. Estas são: a absorção em óleo da carga (ABSOLE), a razão de contraste da carga (RCCAR), o diâmetro médio de partícula (D50), o poder de espalhamento da carga (Sd), alvura da carga (ALVCAR), concentração de PCC, e concentração da carga (CONC). Assim, fornecendo essas propriedades é possível a determinação da razão de contraste e da alvura da película seca que a tinta terá.

#### 4.3.1 Razão de contraste da película seca

De acordo com o modelo desenvolvido na fase de calibração, para determinar a razão de contraste de uma película seca é necessária saber: a absorção em óleo da carga (ABSOLE), a razão de contraste da carga (RCCAR), o diâmetro médio de partícula (D50), concentração de PCC, concentração da carga (CONC) e o poder de espalhamento da carga (Sd). A tabela 4.3 mostra os resultados da previsão. Utilizaram-se 9 amostras na validação. A correlação (0,9606) entre os valores reais e os estimados é satisfatória, assim como o erro de predição. A diferença entre os valores do erro de predição na etapa de calibração e de previsão é de 0,27; esta diferença indica que os dois conjuntos representam amostras que foram tomadas nas mesmas condições. Sendo RMSEP o erro médio associado à previsão, o valor de 2RMSEP é traduzido como o intervalo de confiança para as estimativas.

**Tabela 4.3: Validação para razão de contraste da película seca**

<b>Medido</b>	91,99	93,39	81,97	93,21	94,77	94,12	92,97	90,96	89,82
<b>Predito</b>	92,12	94,13	83,29	91,73	93,50	93,39	92,50	92,18	88,34
RMSEP = 1,08 Correlação = 0,9606 N° amostras = 9									

### 4.3.2 Alvura da película seca

Para as estimativas da alvura da película seca, além dos parâmetros ABSOLE, RCCAR, D50, PCC, CONC e Sd, também é levada em consideração a alvura da carga (ALVCAR).

Os resultados para a validação da alvura estão ilustrados na tabela 4.4, na qual foram utilizadas 10 amostras e o erro de predição é 0,64. Os resultados traduzem a eficiência do modelo em predizer a propriedade final.

**Tabela 4.4: Validação para alvura da película seca**

<b>Medido</b>	85,11	87,72	90,52	85,78	87,15	87,21	87,64	83,79	86,42	86,80
<b>Predito</b>	85,46	88,75	91,52	85,39	88,41	88,36	87,41	83,56	87,30	86,64
RMSEP = 0,64 Correlação = 0,9658 N° amostras = 10										

As variáveis que os modelos utilizam são facilmente adquiridas dentro dos próprios procedimentos de qualificação, classificação e aprovação de uma carga mineral para que possa ser empregada numa tinta. A única exceção é para a variável poder de espalhamento da carga ou pigmento, mas que é facilmente calculada, juntamente com a razão de contraste da carga, quando esta é medida.

### Conclusão

Os modelos, tanto de razão de contraste quanto de alvura, permitem uma boa previsão para estes parâmetros, em função das propriedades das cargas que cada modelo leva em consideração.

## **Capítulo 5 : Formulação através do Planejamento *Simplex***

Neste capítulo é feito o estudo para otimização de misturas contendo PCC, GCC e caulim comercial. O modelamento tem o objetivo de avaliar a possibilidade de criar um modelo de predição da razão de contraste e alvura da película seca, onde as cargas que participam do sistema são cargas usadas comercialmente pela indústria de tintas. A diferença deste tipo de modelamento para o que utiliza a PLS é que, no *simplex*, as predições ficam restritas ao espaço compreendido pelas três cargas, ou seja, somente as combinações destas. Sendo que, com PLS, o modelo não possui restrições quanto ao número de cargas e quanto a outros componentes que fossem alterados e, ainda, novas variáveis de controle podem ser adicionadas ao modelo depois de pronto. Outra diferença básica é que para o *simplex* as variáveis de controle são apenas os percentuais das cargas, enquanto para o modelo com PLS as variáveis de controle são as propriedades das cargas.

O procedimento proposto consiste em gerar um modelo numérico que seja capaz de prever propriedades finais da tinta, em função das concentrações das cargas minerais utilizadas. A metodologia é desenvolvida através da aplicação do planejamento *simplex*. Como suporte ao *simplex*, os resultados da Análise em Componentes Principais, do capítulo 3, são empregados para escolha das amostras, e os métodos de Mínimos Quadrados Parciais e Superfície de Resposta são utilizados nos cálculos dos modelos e na visualização das variáveis resposta.

## 5.1 Otimização de misturas de cargas e modelos preditivos de propriedades finais da tinta

Em um planejamento experimental, onde, normalmente por uma questão de economia financeira e de tempo, cada fator é estudado apenas em dois níveis, os resultados podem gerar uma visão imprecisa da real ligação funcional que une a resposta do sistema em estudo com os fatores influenciadores. Informação adicional sempre é necessária. Entretanto, é preciso conciliar o número de ensaios com custo, tempo e resultado que se espera alcançar.

No planejamento experimental de misturas, as propriedades são fundamentalmente dependentes das proporções dos ingredientes desta mistura. A otimização deste sistema de misturas está vinculada à relação existente entre as variáveis resposta e as variáveis independentes. Os métodos que melhor se ajustam a este tipo de sistema são os métodos de planejamento *simplex* que se baseiam em algoritmos simples e que otimizam grande número de variáveis (Barros Neto, 1995).

Neste estudo, o planejamento *simplex* é empregado de forma que seja possível otimizar propriedades finais de uma formulação de tinta através da obtenção da melhor ou melhores combinações de uma mistura ternária de cargas *tradicionalmente* utilizadas pela indústria de tintas. Também é possível fazer uma comparação destes resultados com misturas envolvendo cargas que não são empregadas corriqueiramente, com vistas a descobrir cargas que atuem como substitutas ou extensoras parciais ou totais de cargas tradicionalmente empregadas.

## 5.2 Detalhes do Planejamento *Simplex*

A tabela 5.1 mostra a representação esquemática dos ensaios e a posição no triângulo que representa o planejamento *simplex*. Os ensaios de 1 a 3 representam tintas nas quais foi incorporada, na formulação, somente uma carga. Na prática, tintas com apenas uma carga são praticamente inexistentes. Apesar disto, estas tintas foram feitas para que fosse possível determinar o efeito da carga isoladamente sobre as propriedades finais da tinta e para melhor desenvolver o modelo. Os ensaios de 4 a 6 são composições binárias, tendo proporções iguais para os componentes e situam-se nas laterais do triângulo. Os ensaios de 7 a 9 configuram combinações dos três componentes. Estes representam pontos internos ao triângulo

e são usados para validação dos modelos. O ensaio 10 é o centróide, onde o percentual dos componentes tem o mesmo valor.

**Tabela 5.1: Planejamento *simplex* - proporções das misturas e sua posição no triângulo.**

Ensaio	Mistura	Simplex	X1	X2	X3
Ensaio1	Pura	Vértice1a	1	0	0
Ensaio2	Pura	Vértice2a	0	1	0
Ensaio3	Pura	Vértice3a	0	0	1
Ensaio4a	Binária	Lateral1a	1/2	1/2	0
Ensaio4b	Binária	Lateral1b	1/2	1/2	0
Ensaio5a	Binária	Lateral2a	1/2	0	1/2
Ensaio5b	Binária	Lateral2b	1/2	0	1/2
Ensaio6a	Binária	Lateral3a	0	1/2	1/2
Ensaio6b	Binária	Lateral3b	0	1/2	1/2
Ensaio7	Ternária	Eixo1a	2/3	1/6	1/6
Ensaio8	Ternária	Eixo2a	1/6	2/3	1/3
Ensaio9	Ternária	Eixo3a	1/6	1/6	2/3
Ensaio10a	Ternária	Centra	1/3	1/3	1/3
Ensaio10b	Ternária	Centb	1/3	1/3	1/3
Ensaio10c	Ternária	Centc	1/3	1/3	1/3
b e c são réplicas					

Em três misturas foram feitas replicantes para ter-se uma estimativa da repetibilidade e testar a significância dos coeficientes ajustados.

Os ensaios foram realizados de forma randômica de maneira a reduzir os efeitos de variáveis estranhas não incluídas nos experimentos.

Neste tipo de experimento as tintas com uma carga permitem estimativas dos efeitos principais e as misturas binárias e ternárias permitem estimar as interações destas cargas. Em outras palavras, é possível investigar o comportamento das três cargas de forma isolada ou combinada. Como resultado, obtém-se uma superfície de resposta para cada variável resposta da tinta, e estas, são funções das proporções das cargas.

### 5.3 Modelamento para caulim comercial

O planejamento *simplex*, para as cargas PCC, GCC e o caulim, é avaliado em função das variáveis resposta (VR) razão de contraste da película seca (RCPS), alvura da película seca (ALVPS) e CUSTO. A VR CUSTO é quantificada de forma relativa para cada combinação de cargas e quantifica somente a carga e não os outros componentes da tinta. Seu valor é calculado atribuindo-se valores de

referência que variam de 1 a 10 para cada carga. Os valores são fictícios, mas tentam manter a real proporção entre os valores reais de carga para carga.

A tabela 5.2 ilustra os resultados para o *simplex* contendo as cargas PCC, GCC e CAU9 (caulim comercial). Os valores para as variáveis resposta são valores médios de três leituras para cada amostra, com exceção do custo. Para o modelamento foram utilizados os *softwares* The Unscrambler® 9.5 e Matlab® 5.3. No modelamento, primeiramente foi testado um modelo linear com as componentes puras, que entretanto, não se mostrou adequado para demonstrar o comportamento das variáveis resposta, pois ele não leva em consideração as interações entre as cargas. Neste caso, é recomendada a utilização de misturas binárias e/ou até terciárias para melhor descrição dos efeitos das combinações nas respostas.

**Tabela 5.2: Planejamento *simplex* com as variáveis respostas para o caulim comercial.**

Ponto	X1 PCC	X2 GCC	X3 CAU9	RCPS (%)	ALVPS (%)	CUSTO (UR)
Vértice1a	1	0	0	95,26	90,32	5,00
Vértice2a	0	1	0	68,49	83,50	1,00
Vértice3a	0	0	1	93,39	87,72	10,00
Lateral1a	0,5	0,5	0	91,66	87,98	3,00
Lateral1b	0,5	0,5	0	92,59	88,15	3,00
Lateral2a	0,5	0	0,5	95,07	90,61	7,50
Lateral2b	0,5	0	0,5	94,22	90,05	7,50
Lateral3a	0	0,5	0,5	84,05	85,84	5,50
Lateral3b	0	0,5	0,5	84,55	85,90	5,50
Eixo1a	0,667	0,167	0,167	93,81	90,52	5,17
Eixo2a	0,167	0,667	0,167	81,23	85,82	3,17
Eixo3a	0,167	0,167	0,667	93,33	88,68	7,67
Cent-a	0,333	0,333	0,333	92,40	88,33	5,28
Cent-b	0,333	0,333	0,333	91,45	87,65	5,28
Cent-c	0,333	0,333	0,333	92,03	88,12	5,28

UR = unidade de referência  
b = réplicas , c = tréplica

### 5.3.1 Seleção do modelo e predição da variável resposta razão de contraste da película seca.

Como o intuito do estudo é avaliar a possibilidade de prever propriedades da tinta através de modelos de misturas, é fundamental verificar qual o modelo que melhor representa as propriedades em estudo. São empregados um modelo quadrático e um cúbico especial: é feita uma comparação, um teste entre ambos, para definir qual será utilizado.

Na construção do modelo quadrático são levados em consideração seis pontos: os três vértices e as três laterais e suas réplicas. No modelo cúbico especial, além dos pontos avaliados no quadrático, é acrescentado o centróide do triângulo, que é composto de uma terna (réplica e tréplica do centróide), contendo proporções iguais dos três componentes. Tanto para os modelos quadrático, quanto para o cúbico especial, para verificação do desempenho dos modelos, é feita uma validação externa, ou seja, são utilizados três pontos de validação que não fazem parte do modelamento. Estes são os pontos denominados de Eixo1a, Eixo2a e Eixo3a.

A análise de significância estatística dos modelos quadrático, que contém seis parâmetros, e cúbico especial, com sete, é feita utilizando-se uma análise de variância para ambos. Nenhum dos dois modelos pode apresentar falta de ajuste, pois para ambos o número de parâmetros é igual ao número de ensaios distintos. Por isso, a análise de variância limita-se a dividir a variação total em torno da média em duas partes: a da regressão e a dos resíduos. A comparação entre os dois modelos é feita através do Teste F, no nível de 99% de confiança, onde o F calculado é comparado com o F tabelado. O modelo que apresentar F calculado maior que o F tabelado é dito significativo.

As tabelas 5.3 e 5.4 ilustram os resultados para o modelo quadrático e cúbico especial, respectivamente, para a variável resposta RCPS; onde o  $F_{\text{calc}}$  é obtido através da equação 5.1:

$$F_{\text{calc}} = \text{MQR}/\text{MQr} \quad (5.1)$$

Onde:

MQR = média quadrática da regressão

MQr = média quadrática dos resíduos

**Tabela 5.3: Análise de variância do modelo quadrático para RCPS**

Fonte variação	Soma quadrática	Número de GL	Média quadrática	Teste F
Regressão	606,2324	5	121,2465	$F_{\text{tab5,3}} = 28,24$
Resíduo	0,9187	3	0,3062	
Total	607,1511			

Tabela 5.4: Análise de variância do modelo cúbico especial para RCPS

Fonte variação	Soma quadrática	Número de GL	Média quadrática	Teste F
Regressão	52,3813	6	8,7302	381,23 $F_{\text{tab}6,5} = 10,67$
Resíduo	0,1148	5	0,0229	
Total	52,4961			

A comparação entre F calculado e F tabelado mostra que ambos os modelos são altamente significativos e qualquer um dos dois poderia ser o modelo escolhido. Então, é necessário escolher qual dos modelos usar. O modelo quadrático, por ter F calculado um pouco maior, significa que ele explica uma percentagem maior de variância, assim, aparentemente levaria uma certa vantagem. Se for feita uma relação entre a variação descrita pela equação de regressão e a variação restante que é influenciada pelo resíduo (equação 5.2), para ambos modelos, a comparação também pode ser avaliada.

$$R^2 = \text{SQR}/\text{SQT} \quad (5.2)$$

Onde:

SQR = Soma quadrática devida a regressão

SQT = Soma quadrática residual

$$R^2 \text{ quadrático} = 606,2324/607,1511 = 0,9985$$

$$R^2 \text{ cúbico} = 52,3813/52,4961 = 0,9978$$

Na comparação da variabilidade descrita por cada modelo o valor 0,9985 para o modelo quadrático contra os 0,9978 do cúbico especial também indica uma similaridade muito grande, com leve superioridade do primeiro sobre o segundo. O impasse ainda persiste. Outro teste, para ajudar a decidir qual é o mais adequado, é fazer um outro Teste F, comparando a redução na soma quadrática residual por unidade de parâmetros adicionados, com a própria média quadrática do modelo contendo o maior número de parâmetros. Se este valor não for significativo, é

porque não valeu a pena aumentar o número de parâmetros (Barros Neto, 1995). A expressão é:

$$F = [(SQr_{quad} - SQr_{cub}) / d] / MQr_{cubico} \quad (5.3)$$

Onde os índices quad e cub indicam os modelos quadrático e cúbico especial e  $d$  é a diferença entre o número de parâmetros dos dois modelos ( $d = 7-6 = 1$ ), então  $F$  é:

$$F = [(0,9187-0,1148)/1]/0,0229 = 35,1$$

Comparando esse resultado com  $F_{1,5}$  a 99% que é 16,26 conclui-se que o modelo cúbico especial é melhor que o quadrático.

Na comparação do percentual de variabilidade explicada, praticamente não há diferença entre os modelos. No Teste F, por unidade de parâmetros, o modelo cúbico especial por apresentar um termo a mais que o quadrático explica um percentual maior, então um teste de significância dos coeficientes das equações de regressão dos dois modelos deve ser feito.

Para a verificação da significância dos coeficientes de regressão é feito o cálculo do desvio padrão, ou erro padrão para cada coeficiente. O cálculo das incertezas nas estimativas dos parâmetros é feito primeiramente através da equação 5.4 (Barros Neto, 1995).

$$\mathbf{V}(\mathbf{b}) = (\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1} \cdot \sigma^2 \quad (5.4)$$

Para o cálculo de  $\mathbf{V}(\mathbf{b})$  é necessário saber o valor de  $\sigma^2$ , que é estimada através da relação entre a soma quadrática residual e de seus respectivos graus de liberdade, ou seja,  $SQr/GLr$ .

Calculado  $\mathbf{V}(\mathbf{b})$ , o erro padrão para cada coeficiente da regressão será a raiz quadrada dos elementos da diagonal principal de  $\mathbf{V}(\mathbf{b})$ . Desta forma, os erros padrão dos coeficientes da equação de regressão para os modelos quadrático e cúbico especial estão expostos nas tabelas 5.5 e 5.6.

$$\text{Intervalo de confiança de } b_i \text{ é } b_i \pm t_{n-2} \cdot \quad (5.5)$$

Onde:

$b_i \pm t_{n-2}$  = erro padrão de  $b_i$ ;

$b_i$  = coeficiente de regressão;

$t_{n-2}$  = distribuição t onde n-2 é o número de graus de liberdade da estimativa de  $\sigma^2$  a um nível de significância de 95% =  $t_{5,95\%} = 2,571$ .

As tabelas 5.5 e 5.6 também mostram os coeficientes para os dois modelos com os respectivos erros padrão e o intervalo de confiança para os mesmos.

**Tabela 5.5: Coeficientes de regressão com erro padrão e intervalo de confiança para modelo quadrático da RCPS**

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$
coef_bi_RC=	95,26	68,49	93,39	41,00	1,28	13,44
Erro padrão=	$\pm 0,55$	$\pm 0,55$	$\pm 0,55$	$\pm 2,21$	$\pm 2,21$	$\pm 2,21$
Interv. Conf. +	96,68	69,91	94,81	46,69	6,971	19,13
Interv. Conf. -	93,84	67,07	91,97	35,31	-4,41	7,75

**Tabela 5.6: Coeficientes de regressão com erro padrão e intervalo de confiança para modelo cúbico especial da RCPS**

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1X_2X_3$
coef_bi_RC=	95,26	68,49	93,39	41,00	1,28	13,44	1,50
Erro padrão=	$\pm 0,15$	$\pm 0,15$	$\pm 0,15$	$\pm 0,61$	$\pm 0,61$	$\pm 0,61$	$\pm 3,34$
Interv. Conf. +	96,01	69,24	94,14	43,99	4,28	16,44	18,034
Interv. Conf. -	94,51	67,748	92,64	38,00	-1,72	10,44	-15,03

De acordo com os cálculos do intervalo de confiança e do erro padrão para cada coeficiente da regressão, podem-se aceitar todos os coeficientes como significativos. Assim, as equações para o modelo quadrático e cúbico especial que descrevem a razão de contraste da película seca em função das concentrações das três cargas são:

Modelo quadrático:

$$y_{est} = \underset{(\pm 0,55)}{95,26} X_1 + \underset{(\pm 0,55)}{68,49} X_2 + \underset{(\pm 0,55)}{93,39} X_3 + \underset{(\pm 2,21)}{41} X_1 X_2 + \underset{(\pm 2,21)}{1,28} X_1 X_3 + \underset{(\pm 2,21)}{13,44} X_2 X_3$$

Modelo cúbico especial:

$$y_{est} = \underset{(\pm 0,15)}{95,26} X_1 + \underset{(\pm 0,15)}{68,49} X_2 + \underset{(\pm 0,15)}{93,39} X_3 + \underset{(\pm 0,61)}{41} X_1 X_2 + \underset{(\pm 0,61)}{1,28} X_1 X_3 + \underset{(\pm 0,61)}{13,44} X_2 X_3 \\ + \underset{(\pm 3,34)}{1,5} X_1 X_2 X_3$$

Entretanto, como o erro padrão da interação  $X_1 X_3$ , no modelo quadrático, e a interação  $X_1 X_2 X_3$ , no modelo cúbico especial, são maiores que as estimativas dos coeficientes, é aconselhável verificar o comportamento das equações de regressão, omitindo-se estes termos. Esta verificação é feita na etapa de validação, onde, na previsão dos três pontos anteriormente citados, é calculado o erro de previsão para as equações, com e sem os termos mencionados.

É importante fazer uma análise dos coeficientes das equações, pois revela a relação existente entre os componentes das combinações. Os maiores coeficientes correspondem aos componentes PCC e caulim, sendo 95,26 e 93,39, respectivamente. Estes valores destacam a grande contribuição que cada um deles tem na razão de contraste da tinta. Já a interação destes, com coeficiente 1,28, reflete o pequeno ou quase inexistente ganho, em razão de contraste, desta combinação. Isto fica evidenciado quando a interação é comparada com os valores individuais que cada componente pode atingir, para a referida variável resposta.

Nenhuma combinação de PCC com caulim consegue prover uma razão de contraste maior que a provida pelo PCC, quando usado isolado. Fazendo uma simulação, a partir da equação que representa o sistema ternário, e levando em consideração somente à interação PCC x CAU9, esta observação fica evidenciada. A interação só proporciona ganho em razão de contraste, quando há uma comparação com a razão de contraste que o caulim fornece para a tinta. À medida que o caulim vai sendo substituído pelo PCC, a razão de contraste vai aumentando, até atingir o valor fornecido pelo PCC, ver tabela 5.7.

**Tabela 5.7: Simulação para a RCPS considerando as misturas sem o GCC. Avaliação da interação PCC x CAU9.**

PCC	GCC	CAU9	RCPS CAU9
0,90	0	0,10	95,19
0,85	0	0,15	95,14
0,80	0	0,20	95,09
0,75	0	0,25	95,03
0,70	0	0,30	94,97
0,65	0	0,35	94,90
0,60	0	0,40	94,82
0,55	0	0,45	94,74
0,50	0	0,50	94,65
0,45	0	0,55	94,55
0,40	0	0,60	94,45
0,35	0	0,65	94,34
0,30	0	0,70	94,22
0,25	0	0,75	94,10
0,20	0	0,80	93,97
0,15	0	0,85	93,83
0,10	0	0,90	93,69
0,05	0	0,95	93,54

CAU9 = caulim comercial

De todas as interações, a mais forte é entre PCC e GCC, que faz com que a fraca razão de contraste que o GCC proporciona à tinta ganhe mais força na presença do PCC, ver tabela 5.8. Além disso, em combinações onde se tenha percentual de GCC entre 10 e 25%, é possível conseguir valores de razão de contraste, levemente superior a do PCC isolado.

**Tabela 5.8: Simulação para a RCPS considerando as misturas sem o caulim. Avaliação da interação PCC x GCC.**

PCC	GCC	CAU9	RCPS CAU9
0,90	0,10	0	96,27
0,85	0,15	0	96,47
0,80	0,20	0	96,47
0,75	0,25	0	96,26
0,70	0,30	0	95,84
0,65	0,35	0	95,22
0,60	0,40	0	94,39
0,55	0,45	0	93,36
0,50	0,50	0	92,13
0,45	0,55	0	90,68
0,40	0,60	0	89,04
0,35	0,65	0	87,19
0,30	0,70	0	85,13
0,25	0,75	0	82,87
0,20	0,80	0	80,40
0,15	0,85	0	77,73
0,10	0,90	0	74,86
0,05	0,95	0	71,78

CAU9 = caulim comercial

O caulim, quando usado isolado, apresenta excelente razão de contraste. Entretanto, quando misturado ao GCC, acaba perdendo seu poder de cobrir a superfície, não havendo nenhuma combinação, de ambos, que ultrapasse a razão de contraste do caulim isolado.

### 5.3.1.1 Validação dos modelos quadrático e cúbico especial para RCPS

Na validação dos modelos quadrático e cúbico especial foram avaliadas três amostras. A tabela 5.9 ilustra os resultados para a validação do modelo quadrático, e é possível observar que a diferença (estimativa com e sem o termo  $X_1X_3$ ) no erro de predição é de 0,03. Então, o modelo tanto pode ter a interação, como também esta pode ser omitida, pois quase não há diferença entre os dois casos.

Tabela 5.9: Validação do modelo quadrático para RCPS

Modelo quadrático		
RCPS-referência	RCPS-estimada	RCPS-estimada sem $X_1X_3$
93,81	95,56	95,42
81,23	83,19	83,15
93,33	92,33	92,18
RMSEP	1,62	1,59

A tabela 5.10 ilustra os resultados de previsão para o modelo cúbico especial e observa-se que a diferença é mínima, entre usar ou não a interação  $X_1X_2X_3$ . No caso do modelo cúbico especial, a exclusão da interação citada diminui um grau do modelo, tornando-o um modelo quadrático. A diferença quase nula também atesta a robustez do modelo quadrático, que mesmo sem possuir a interação ternária consegue fazer uma boa predição dos pontos internos.

Tabela 5.10: Validação do modelo cúbico especial para RCPS

Modelo cúbico especial		
RCPS-referência	RCPS-estimada	RCPS-estimada sem $X_1X_2X_3$
93,81	95,59	95,56
81,23	83,21	83,19
93,33	92,35	92,33
RMSEP	1,64	1,62

Admitindo então a inclusão de todos os coeficientes, tanto na equação do modelo quadrático, quanto na do modelo cúbico especial, os dois modelos

descrevem o sistema ternário para a variável resposta razão de contraste da película seca. Por questão de economia e tempo, o modelo quadrático poderia ser o escolhido, por possuir um termo a menos, o que significa menos três ensaios a serem realizados, devido às repetições.

A figura 5.1 ilustra a superfície de resposta para a variável resposta razão de contraste. Na figura, observa-se que os melhores valores da variável resposta estão localizados nas proximidades dos vértices pertencentes ao PCC e ao caulim, sendo que o gradiente da variável está na direção do PCC. Também é possível analisar as interações dos três componentes, como foi comentado anteriormente. Das combinações binárias, PCC com caulim é a mais forte e, GCC com caulim é a mais fraca. A fraca interação dos três componentes também pode ser observada, pois a resposta cresce à medida que a componente GCC vai diminuindo. Com a superfície também é possível identificar as zonas ou combinações ternárias onde, por exemplo, a razão de contraste é superior a 90%, que é um valor considerado ótimo. Através da comparação dessa superfície e das superfícies de resposta das outras variáveis resposta, é possível escolher qual a melhor combinação ternária para atingir objetivos propostos pelo formulador.

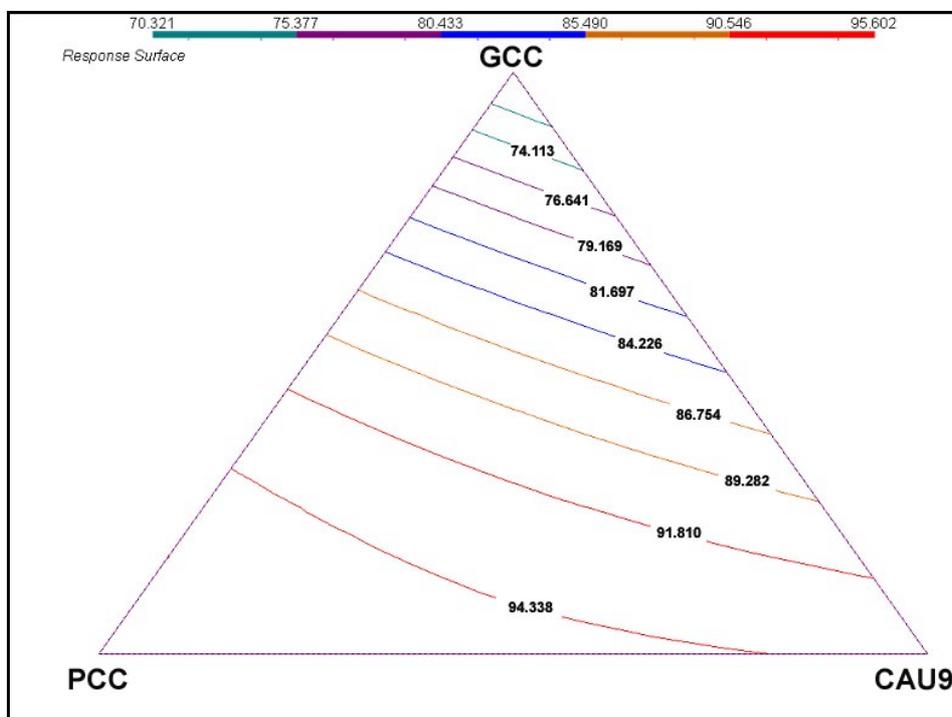


Figura 5.1: Superfície de resposta ilustrando as curvas de nível que representam a razão de contraste da película seca

### 5.3.2 Seleção do modelo e predição da variável resposta alvura da película seca

Para a alvura da película seca, a metodologia utilizada no modelamento da razão de contraste é repetida. Assim, analisando a combinação PCC, GCC e CAU9, os procedimentos para obtenção da equação que melhor representa o sistema ternário é igual ao utilizado para a variável resposta razão de contraste. As tabelas 5.11 e 5.12 ilustram a análise de variância para os modelos quadrático e cúbico especial em função da variável resposta alvura.

**Tabela 5.11: Análise de variância para modelo quadrático da ALVPS**

Fonte variação	Soma quadrática	número de GL	Média quadrática	Teste F
Regressão	45,2370	5	9,0474	156,81 $F_{\text{tab}5,3} = 28,24$
Resíduo	0,1730	3	0,0577	
Total	45,41			

**Tabela 5.12: Análise de variância para modelo cúbico especial da ALVPS**

Fonte variação	Soma quadrática	número de GL	Média quadrática	Teste F
Regressão	3,7813	6	0,6302	91 $F_{\text{tab}6,5} = 10,67$
Resíduo	0,0346	5	0,0069	
Total	3,8159	11		

Pela comparação entre F calculado e F tabelado, observa-se que os dois modelos são significativos. Fazendo uma relação entre a variação descrita pela equação de regressão e a variação restante que é influenciada pelo resíduo, de acordo com a equação, para ambos modelos, tem-se:

$$R^2 \text{ quadrático} = 45,237 / 45,41 = 0,9962$$

$$R^2 \text{ cúbico} = 3,7813 / 3,8159 = 0,9909$$

Comparando as variabilidades explicadas, o modelo quadrático parece ser o melhor a ser empregado. Ainda, pode-se fazer o teste F, de acordo com a equação 5.3, onde se confronta a redução na soma quadrática residual por unidade de parâmetros adicionados com a própria média quadrática do modelo contendo o maior número de parâmetros. Se este valor não for significativo, é porque não há necessidade de aumentar o número de parâmetros. Então, para a equação 5.3 o valor do F calculado é 0,22 que é comparado com  $F_{1,5}$  (com nível de confiança de

99%), sendo este 16,26. Assim, o modelo quadrático é o modelo que melhor representa o sistema ternário.

Tendo sido escolhido o modelo quadrático, o próximo passo é a verificação da significância dos coeficientes da equação de regressão. Este procedimento é feito como no caso da razão de contraste. A tabela 5.13 ilustra os coeficientes para o modelo com os respectivos erros padrão e o intervalo de confiança para os mesmos.

**Tabela 5.13: Coeficientes de regressão e significância do modelo quadrático para a ALVPS**

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$
coef_bi_ALV	90,32	83,5	87,72	4,62	5,24	1,04
Erro padrão=	$\pm 0,24$	$\pm 0,24$	$\pm 0,24$	$\pm 0,96$	$\pm 0,96$	$\pm 0,96$
Interv. Conf. +	90,94	84,12	88,34	7,09	7,71	3,51
Interv. Conf. -	89,70	82,88	87,10	2,15	2,77	-1,43

Todos os coeficientes são considerados significativos e a equação que representa o modelo quadrático é:

Modelo quadrático:

$$y_{est} = \underset{(\pm 0,24)}{90,32} X_1 + \underset{(\pm 0,24)}{83,5} X_2 + \underset{(\pm 0,24)}{87,72} X_3 + \underset{(\pm 0,96)}{4,62} X_1 X_2 + \underset{(\pm 0,96)}{5,24} X_1 X_3 + \underset{(\pm 0,96)}{1,04} X_2 X_3$$

Analisando os coeficientes da equação quadrática, dos efeitos principais, o PCC é que apresenta o maior valor, sendo o grande responsável pelo valor da alvura da tinta, dentre os três componentes. O GCC que é considerado uma carga super branca (alvura 93,94), na tinta, causa efeito menor do que o caulim que tem alvura de carga (alvura 88,24) menor. As interações, PCC com GCC e PCC com caulim, são parecidas. Entretanto, PCC com caulim tem a vantagem de prover valores de alvura da película seca levemente superiores ao do PCC isolado (90,32), para combinações binárias nas quais o caulim não exceda 50%, de acordo com a tabela 5.14.

**Tabela 5.14: Simulação para a ALVPS considerando a mistura sem o GCC. Avaliação da interação PCC x CAU9.**

PCC	GCC	CAU9	ALVPS
0,90	0	0,10	90,53
0,85	0	0,15	90,60
0,80	0	0,20	90,64
0,75	0	0,25	90,65
0,70	0	0,30	90,64
0,65	0	0,35	90,60
0,60	0	0,40	90,54
0,55	0	0,45	90,45
0,50	0	0,50	90,33
0,45	0	0,55	90,19
0,40	0	0,60	90,02
0,35	0	0,65	89,82
0,30	0	0,70	89,60
0,25	0	0,75	89,35
0,20	0	0,80	89,08
0,15	0	0,85	88,78
0,10	0	0,90	88,45
0,05	0	0,95	88,10

CAU9 = caulim comercial

A interação mais fraca é de GCC com caulim. Nas misturas de caulim com GCC, a adição de caulim melhora os valores da alvura da película seca. Quando a substituição do caulim pelo GCC é total, atinge um máximo de alvura que se iguala à alvura proporcionada pelo caulim, quando utilizado isoladamente na tinta, ver tabela 5.15.

**Tabela 5.15: Simulação para a ALVPS considerando a mistura sem o PCC. Avaliação da interação GCC x CAU9.**

PCC	GCC	CAU9	ALVPS
0	0,10	0,90	87,39
0	0,15	0,85	87,22
0	0,20	0,80	87,04
0	0,25	0,75	86,86
0	0,30	0,70	86,67
0	0,35	0,65	86,48
0	0,40	0,60	86,28
0	0,45	0,55	86,08
0	0,50	0,50	85,87
0	0,55	0,45	85,66
0	0,60	0,40	85,44
0	0,65	0,35	85,21
0	0,70	0,30	84,98
0	0,75	0,25	84,75
0	0,80	0,20	84,51
0	0,85	0,15	84,27
0	0,90	0,10	84,02
0	0,95	0,05	83,76

CAU9 = Caulim comercial

### 5.3.2.1 Validação do modelo para ALVPS

A interação  $X_2X_3$  (GCC x caulim) possui erro padrão muito próximo do valor do respectivo coeficiente, sendo prudente checar este valor. A validação é realizada em duas etapas: uma com a interação e a outra sem a interação. Assim, verifica-se se há influência significativa no resultado. O erro de previsão é de 0,47 com a interação e 0,50 sem a mesma, ver tabela 5.16. Os erros, tanto com a interação, quanto sem, são considerados baixos. A diferença entre os erros de previsão é muito pequena (0,03), então a interação pode ser mantida no modelo.

Tabela 5.16: Validação para o modelo quadrático da variável resposta ALVPS.

ALVPS referência	ALVPS estimada	ALVPS estimada sem $X_2X_3$
90,52	89,87	89,85
85,82	86,11	86,00
88,68	88,28	88,16
RMSEP	0,47	0,50

A figura 5.2 ilustra a superfície de resposta para a variável resposta alvura da película seca. Na figura, é possível observar o comportamento da alvura em função das combinações das três cargas minerais. As maiores alvuras estão relacionadas com as combinações onde os maiores percentuais são de PCC. Também percebe-se que as interações PCC com GCC e GCC com caulim são parecidas.

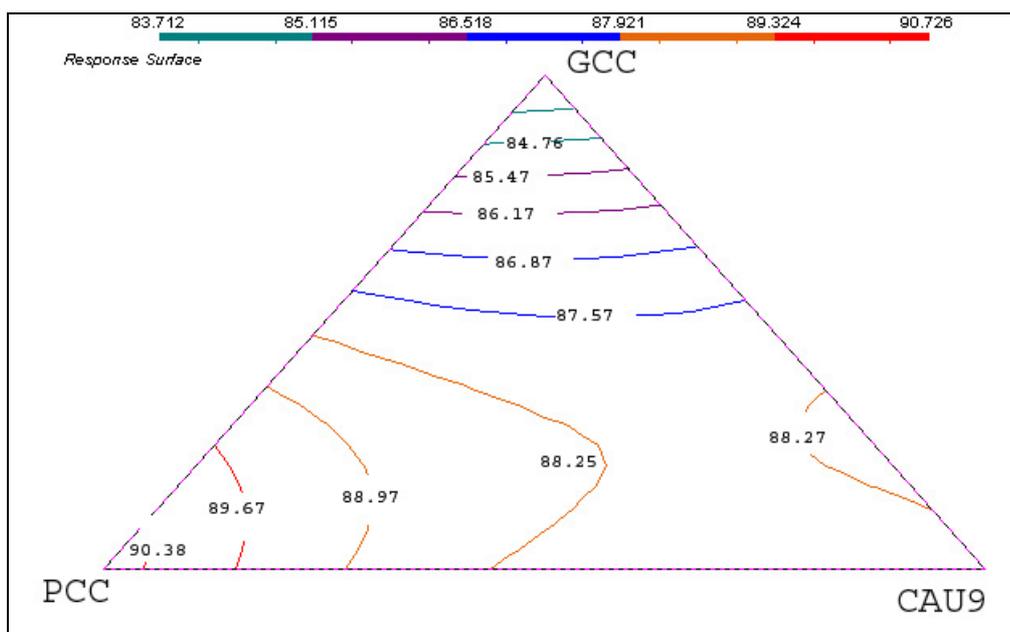


Figura 5.2: Superfície de resposta ilustrando as curvas de nível que representam a alvura da película seca.

Uma terceira superfície de resposta que ilustra o custo (figura 5.3) da carga consumida na tinta também pode ser empregada. Como nas demais superfícies, o custo é estimado em função das combinações das três cargas minerais.

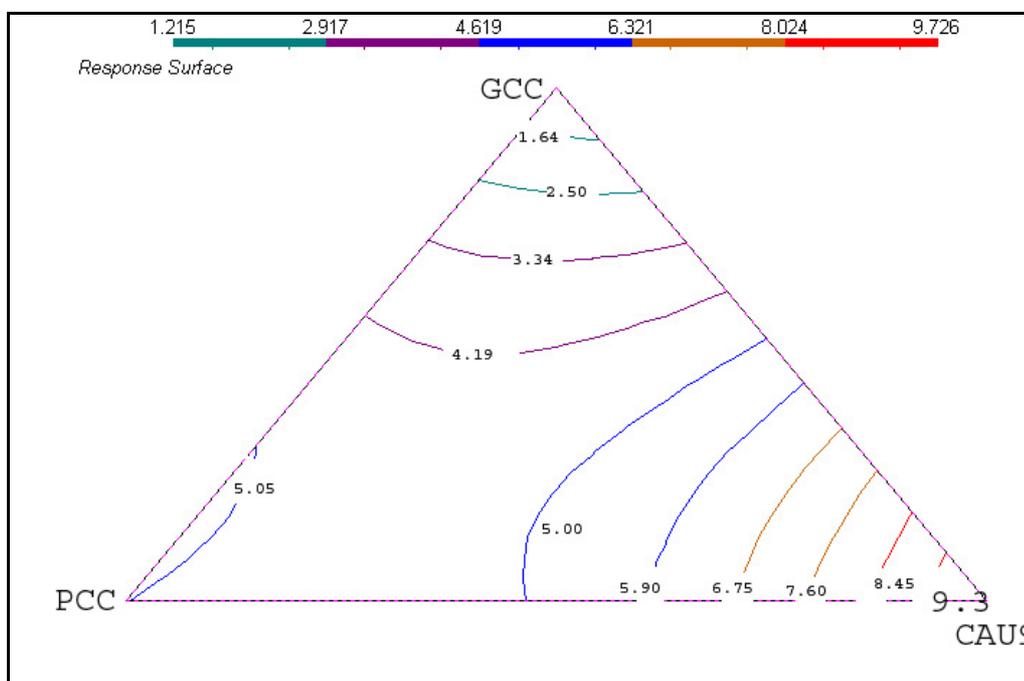


Figura 5.3: Superfície de resposta ilustrando as curvas de nível que representam o custo da mistura ternária de cargas

#### 5.4 Utilização prática do *simplex* na formulação

A utilização, em conjunto, das três superfícies de resposta, pode definir áreas ou combinações ternárias que otimizem as três variáveis estudadas (RCPS, ALVPS e CUSTO). Elas podem auxiliar na determinação das melhores combinações das três cargas para atingir valores-alvo, na formulação de cenários e na tomada de decisão sobre qual mistura é mais vantajosa, sem que haja a necessidade de confecção da tinta.

Por exemplo, num estudo onde o valor alvo para a razão de contraste da película seca fosse superior a 88%, o valor alvo para a alvura fosse superior a 86% e o valor alvo para o custo fosse inferior a 5, fazendo a superposição das três superfícies resposta, a área do *simplex*, ou as combinações a serem exploradas estariam dentro da área não tracejada da figura 5.4. Assim, as combinações

ternárias feitas com essas composições garantiriam que os valores alvo para as três variáveis resposta fossem atingidos ao mesmo tempo.

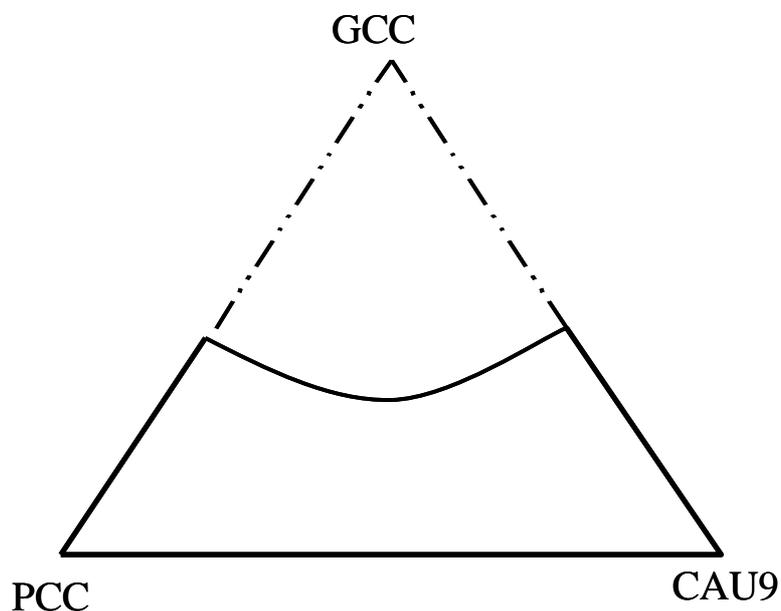


Figura 5.4: Área-alvo1 - otimização da mistura ternária.

Supondo um segundo cenário, onde a razão de contraste da película seca superior seja superior a 93, alvura da película seca superior a 88 e custo em torno de 6, a figura 5.5 ilustra a área das combinações possíveis.

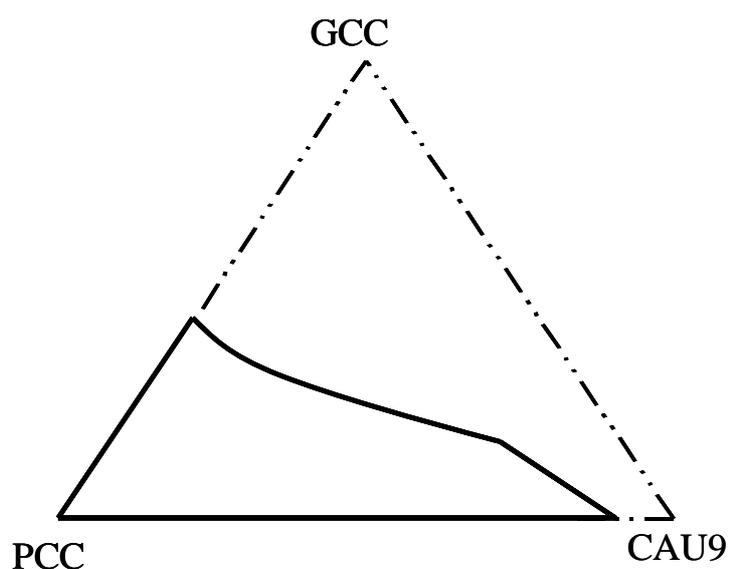


Figura 5.5: Área-alvo2 – otimização da mistura ternária.

Num terceiro alvo, representado pela figura 5.6, as combinações podem ser restringidas a uma área onde a razão de contraste da película seca é superior a 94, alvura da película seca superior a 89 e custo ainda pode ficar inferior a 6.

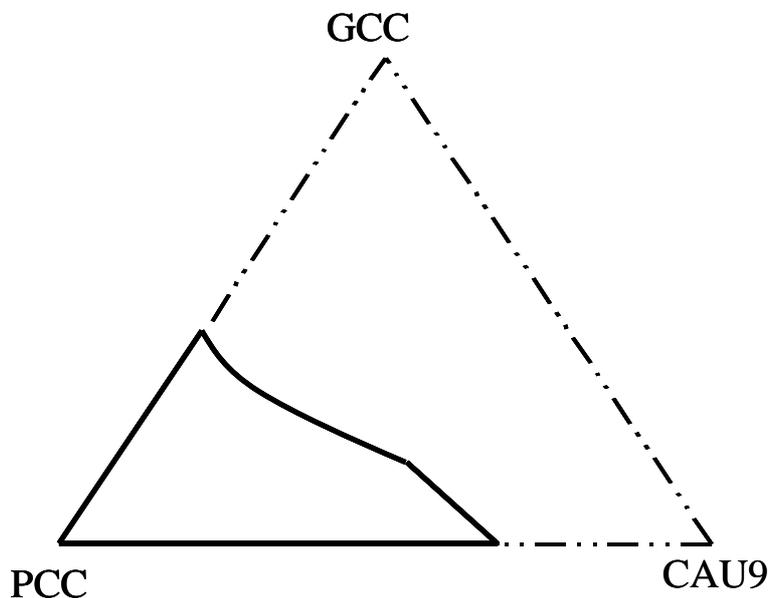


Figura 5.6: Área-alvo3 – otimização da mistura ternária.

## Conclusão

O planejamento *simplex* mostrou-se eficiente para a predição das variáveis resposta razão de contraste da película seca e alvura da película seca para o sistema escolhido. Através da utilização das superfícies de resposta, em conjunto ou separadas, é possível prever o valor de uma ou mais propriedades finais da tinta em função de combinações binárias e ternárias do componente carga mineral de uma formulação. O uso em conjunto das superfícies de resposta pode definir as combinações das cargas que otimizem os resultados de todas as respostas ao mesmo tempo, propiciando, assim, economia de tempo, pois com poucos ensaios é possível a definição de um número muito grande de combinações das mesmas cargas que geram diferentes características finais para a tinta, e com isso há a redução de custos.

## **Capítulo 6 : Uso do Planejamento *Simplex* na introdução de novas cargas em uma formulação**

Tendo sido a metodologia desenvolvida com cargas comerciais o caminho natural, agora, é sua aplicação em cargas não-comerciais. O Planejamento *Simplex* pode ser usado na comparação entre *performances* de cargas. Assim, neste capítulo, o planejamento é aplicado na comparação e na avaliação do desempenho entre cargas comerciais e não-comerciais. O caulim é substituído por um caulim não comercialmente empregado. O desempenho dos dois caulins é então comparado. Também é feita uma mistura entre ambos, para avaliação da sua *performance*, frente aos caulins, quando usados isolados. A comparação também é feita com o GCC, onde este é substituído completamente por dolomita comercial e não-comercial.

### **6.1 Modelamento para o caulim não-comercial**

O modelamento para caulim comercial e caulim não-comercial tem caráter comparativo e busca descobrir um substitutivo parcial ou total para o caulim tradicionalmente empregado.

A metodologia utilizada é a mesma: o *simplex* sofre uma reflexão, na qual o vértice que seria representado pelo caulim comercial, agora é representado pelo caulim não-comercial, a figura 6.1 ilustrando o exposto acima. Os cálculos desenvolvidos para o lado direito do *simplex* são os mesmos para o lado esquerdo, simplesmente fazendo a substituição de um caulim pelo outro.

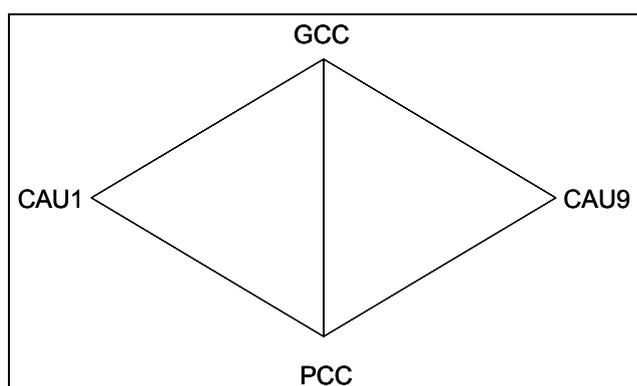


Figura 6.1: Reflexão do *simplex* para cálculo do caulim não-comercial.

A tabela 6.1 ilustra os resultados para o planejamento *simplex* contendo as cargas PCC, GCC e CAU1 (caulim não-comercial). Os valores para as variáveis resposta são valores médios de três leituras para cada amostra, com exceção do custo. As amostras Eixo1a, Eixo2a e Eixo3a são usadas para validação dos modelos. O procedimento para obtenção da equação de regressão que representa o modelo do caulim não-comercial é idêntico ao do comercial. Sendo assim, aqui será mostrado de forma resumida, de maneira que as etapas de otimização são omitidas.

Tabela 6.1: Planejamento *simplex* contendo as proporções das cargas das misturas com as respectivas variáveis respostas para o caulim não-comercial.

Ensaio	X1 PCC	X2 GCC	X3 CAU1	RCPS (%)	ALVPS (%)	CUSTO (UR)
Vértice1a	1	0	0	95,26	90,32	5,00
Vértice2a	0	1	0	68,49	83,50	1,00
Vértice3a	0	0	1	93,03	87,70	4,80
Lateral1a	0,50	0,50	0	91,66	87,98	3,00
Lateral1b	0,50	0,50	0	92,59	88,15	3,00
Lateral2a	0,50	0	0,50	95,44	90,35	4,90
Lateral2b	0,50	0	0,50	95,12	91,28	4,90
Lateral3a	0	0,50	0,50	85,16	85,04	2,90
Lateral3b	0	0,50	0,50	86,09	85,99	2,90
Eixo1a	0,667	0,167	0,167	94,19	90,80	4,30
Eixo2a	0,167	0,667	0,167	84,27	85,78	2,30
Eixo3a	0,167	0,167	0,667	93,00	87,85	4,20
Cent-a	0,333	0,333	0,333	91,54	88,35	3,60
Cent-b	0,333	0,333	0,333	92,34	89,76	3,60
Cent-c	0,333	0,333	0,333	91,89	89,52	3,60
Eixo21	0,375	0,250	0,375	92,96	89,60	3,93
UR = unidade de referência b = réplicas, c = tréplica						

### 6.1.1 Seleção do modelo e predição da variável resposta razão de contraste da película seca

As tabelas 6.2 e 6.3 mostram as análises de variância para os modelos quadrático e cúbico especial. A comparação do F calculado com o F tabelado mostra que os dois modelos são altamente significativos.

**Tabela 6.2: Análise de variância para modelo quadrático da RCPS**

Fonte variação	Soma quadrática	número de GL	Média quadrática	Teste F
Regressão	596,9017	5	119,3803	390,94 $F_{\text{tab } 5,3} = 28,24$
Resíduo	0,9161	3	0,3054	
Total	597,8178			

**Tabela 6.3: Análise de variância para modelo cúbico especial da RCPS**

Fonte variação	Soma quadrática	número de GL	Média quadrática	Teste F
Regressão	51,1279	6	8,5213	413,25 $F_{\text{tab } 6,5} = 10,67$
Resíduo	0,1031	5	0,0206	
Total	51,2310			

Na comparação entre a relação da variação descrita pela equação de regressão e a variação restante que é influenciada pelo resíduo, de acordo com a equação 5.2, para ambos modelos, tem-se:

$$R^2 \text{ quadrático} = 596,9017 / 597,8178 = 0,9985$$

$$R^2 \text{ cúbico} = 51,1279 / 51,231 = 0,9980$$

Pela comparação das variabilidades explicadas, os modelos são muito similares, explicando quase que o mesmo percentual de variabilidade. Faz-se o teste F, de acordo com a equação 5.3, comparando a redução na soma quadrática residual por unidade de parâmetros adicionados com a própria média quadrática do modelo contendo o maior número de parâmetros. Se este valor não for significativo, é porque não há necessidade de aumentar o número de parâmetros. Então, para a equação 5.3, o valor do F calculado é de 39,47 que é comparado com  $F_{1,5}$  (com nível de confiança de 99%), sendo este 16,26. Assim, o modelo cúbico especial é o modelo que melhor representa o sistema ternário.

A tabela 6.4 ilustra os coeficientes do modelo cúbico com os respectivos erros padrão e o intervalo de confiança para os mesmos, calculados de acordo com a equação 5.5.

**Tabela 6.4: Coeficientes de regressão e significância do modelo cúbico para a RCPS**

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1X_2X_3$
coef_bi_RC=	95,26	68,49	93,03	41,00	4,54	19,46	-24,09
Erro padrão=	$\pm 0,14$	$\pm 0,14$	$\pm 0,14$	$\pm 0,575$	$\pm 0,57$	$\pm 0,57$	$\pm 3,17$
Interv. Conf. +	95,97	69,21	93,74	43,84	7,38	22,30	-8,42
Interv. Conf. -	94,55	67,78	92,32	38,16	1,70	16,62	-39,76

Todos os coeficientes são considerados significativos e a equação que representa o modelo cúbico especial é:

Modelo cúbico especial:

$$y_{est} = \underset{(\pm 0,14)}{95,26} X_1 + \underset{(\pm 0,14)}{68,49} X_2 + \underset{(\pm 0,14)}{93,03} X_3 + \underset{(\pm 0,575)}{41} X_1 X_2 + \underset{(\pm 0,57)}{4,54} X_1 X_3 + \underset{(\pm 0,57)}{19,46} X_2 X_3 - \underset{(\pm 3,17)}{24,09} X_1 X_2 X_3$$

A análise dos coeficientes do modelo cúbico mostra a grande influência que o PCC e o não-comercial caulim têm na razão de contraste. Uma importante diferença no uso do caulim não-comercial é revelada pela análise da interação entre este o PCC: fazendo a simulação desta interação, constata-se que para misturas binárias, onde o percentual de caulim não exceda os 50%, ocorre um aumento na razão de contraste que é superior à razão de contraste que o PCC fornece à tinta, quando usado sozinho (tabela 6.5).

Na interação PCC com GCC, evidentemente ocorre o mesmo que foi exposto para o caulim comercial.

O comportamento do GCC com o caulim não-comercial é semelhante ao comportamento com o caulim comercial. Maiores detalhes e comentários são apresentados no item 6.2.

Tabela 6.5: Simulação da interação PCC com caulim não-comercial para RCPS.

PCC	GCC	CAU1	RCPS CAU1
0,90	0	0,10	95,45
0,85	0	0,15	95,50
0,80	0	0,20	95,54
0,75	0	0,25	95,55
0,70	0	0,30	95,54
0,65	0	0,35	95,51
0,60	0	0,40	95,46
0,55	0	0,45	95,38
0,50	0	0,50	95,28
0,45	0	0,55	95,16
0,40	0	0,60	95,01
0,35	0	0,65	94,84
0,30	0	0,70	94,65
0,25	0	0,75	94,44
0,20	0	0,80	94,20
0,15	0	0,85	93,94
0,10	0	0,90	93,66
0,05	0	0,95	93,36

CAU1 = caulim não-comercial

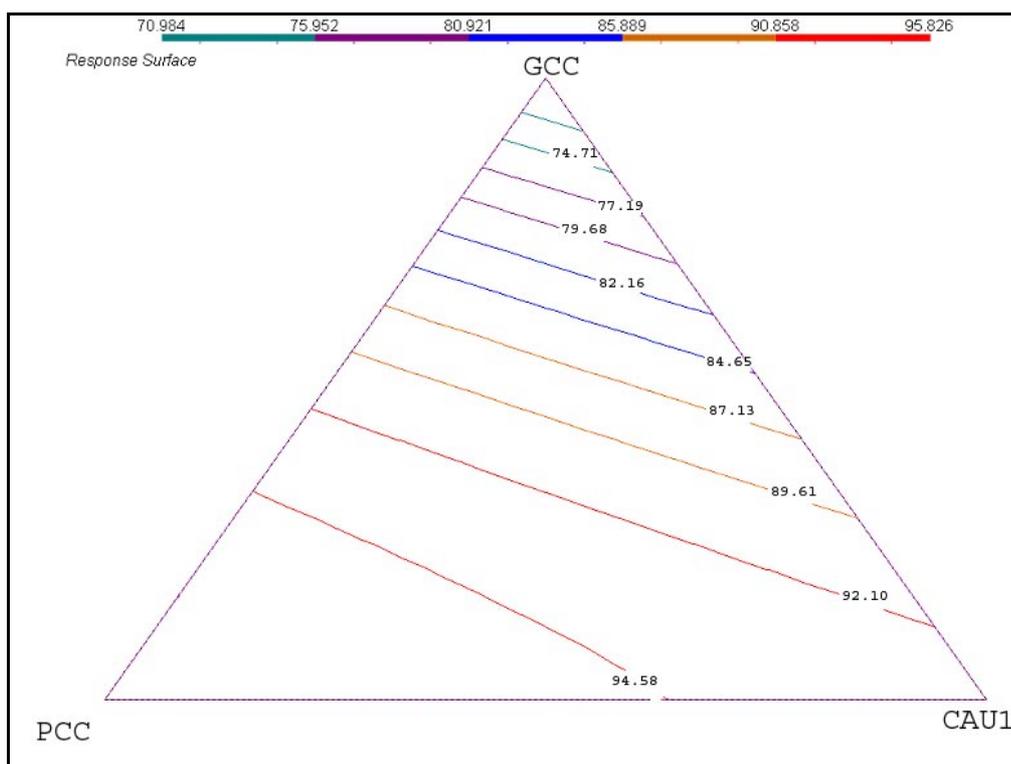
**VALIDAÇÃO:**

A validação do modelamento contou com quatro pontos: os três mencionados anteriormente no modelamento do caulim comercial e um quarto ponto de coordenadas do *simplex* (0,375; 0,25; 0,375). O erro de predição foi de 0,83 (ver tabela 6.6) e pode ser considerado pequeno para a variável razão de contraste.

Tabela 6.6: Validação para o modelo cúbico especial da variável resposta RCVPS.

RCPS referência	RCVPS estimada
94,19	95,58
84,27	83,44
93,00	92,67
92,96	93,19
RMSEP	0,83

A figura 6.2 ilustra a superfície de resposta com as curvas de isovalores para razão de contraste da película seca. Os maiores valores para a resposta situam-se próximos aos vértices do PCC e do caulim. Sendo que o PCC é o maior responsável pelo aumento da resposta. Pela superfície também é possível observar a forte interação entre PCC e caulim. No final da seção será feita uma comparação entre os desempenhos das razões de contraste para os caulins comercial e não-comercial.



**Figura 6.2:** Superfície de resposta ilustrando as curvas de nível que representam a razão de contraste da película seca para caulim não-comercial.

### 6.1.2 Seleção do modelo e predição da variável resposta alvura da película seca

Analisando a combinação PCC, GCC e CAU1 para a variável resposta alvura da película seca, os procedimentos para obtenção da equação que melhor representa o sistema ternário é semelhante ao utilizado para a variável resposta razão de contraste. As tabelas 6.7 e 6.8 ilustram a análise de variância para os modelos quadrático e cúbico especial em função da variável resposta alvura.

**Tabela 6.7:** Análise de variância para modelo quadrático da ALVPS

Fonte variação	Soma quadrática	número de GL	Média quadrática	Teste F
Regressão	53,612	5	10,7225	35,81
Resíduo	0,8981	3	0,2994	
Total	54,5105	8		$F_{\text{tab } 5,3} = 28,24$

Tabela 6.8: Análise de variância para modelo cúbico especial da ALVPS

Fonte variação	Soma quadrática	número de GL	Média quadrática	Teste F
Regressão	4,8340	6	0,8057	23,74 $F_{\text{tab } 6,5}=10,67$
Resíduo	0,1697	5	0,0339	
Total	5,0037			

Pela comparação entre F calculado e F tabelado observa-se que os dois modelos são significativos. A relação entre a variação descrita pela equação de regressão e a variação restante que é influenciada pelo resíduo, de acordo com a equação 5.2, para ambos modelos fica:

$$R^2 \text{ quadrático} = 53,612 / 54,5105 = 0,9835$$

$$R^2 \text{ cúbico} = 4,834 / 5,0037 = 0,9661$$

Pela comparação das variabilidades explicadas, o modelo quadrático é o melhor a ser empregado. Ainda pode-se fazer o teste F, de acordo com a equação 5.3. Se este valor não for significativo, é porque não há necessidade de aumentar o número de parâmetros. Então para a equação 5.3 o valor do F calculado é de 21,49 que é comparado com  $F_{1,5}$  (com nível de confiança de 99%), sendo este 16,26. Assim, o modelo cúbico especial, pelo teste F, é o modelo que melhor representa o sistema ternário.

Tendo sido escolhido o modelo cúbico especial, o próximo passo é a verificação da significância dos coeficientes da equação de regressão. Este procedimento é feito como no caso da razão de contraste. A tabela 6.9 ilustra os coeficientes para o modelo com os respectivos erros padrão e o intervalo de confiança para os mesmos.

Tabela 6.9: Coeficientes de regressão e significância do modelo cúbico para a ALVPS

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1X_2X_3$
coef_bi_ALV=	90,32	83,5	87,7	4,62	7,22	-0,34	20,49
Erro padrão=	0,18	0,18	0,18	0,74	0,74	0,74	4,06
Interv. Conf. +	91,23	84,41	88,61	8,27	10,87	3,31	40,59
Interv. Conf. -	89,41	82,59	86,79	0,97	3,57	-3,99	0,39

Todos os coeficientes são considerados significativos, entretanto, como as grandezas do coeficiente da interação  $X_2X_3$  e o erro padrão são similares, a etapa de validação é que vai decidir se o coeficiente é significativo ou não, através da

quantificação do erro de predição. A equação que representa o modelo cúbico especial é ilustrada abaixo:

Modelo cúbico especial:

$$y_{est} = \underset{(\pm 0,18)}{90,32} X_1 + \underset{(\pm 0,18)}{83,5} X_2 + \underset{(\pm 0,18)}{87,7} X_3 + \underset{(\pm 0,74)}{4,62} X_1 X_2 + \underset{(\pm 0,74)}{7,22} X_1 X_3 - \underset{(\pm 0,74)}{0,34} X_2 X_3 + \underset{(\pm 4,06)}{20,49} X_1 X_2 X_3$$

Os coeficientes dos efeitos principais mostram, para o sistema ternário com caulim não-comercial, que o PCC é o grande responsável pela alvura da película seca do sistema. A interação do PCC com o caulim não-comercial confere leves incrementos na alvura da película, quando a adição de caulim não-comercial não ultrapassa os 60%. A alvura que o PCC confere à alvura da película, quando usado sozinho, é de 90,32; com a adição do caulim, este valor pode chegar a 91,05, como pode ser visto pela simulação desta interação na tabela 6.10. Com o uso do caulim não-comercial é possível diminuir o consumo do PCC e atingir os mesmos valores de alvura do caulim comercial.

**Tabela 6.10: Simulação da interação PCC com caulim não-comercial para ALVPS.**

PCC	GCC	CAU1	ALVPS CAU1
0,90	0	0,10	90,71
0,85	0	0,15	90,85
0,80	0	0,20	90,95
0,75	0	0,25	91,02
0,70	0	0,30	91,05
0,65	0	0,35	91,05
0,60	0	0,40	91,00
0,55	0	0,45	90,93
0,50	0	0,50	90,82
0,45	0	0,55	90,67
0,40	0	0,60	90,48
0,35	0	0,65	90,26
0,30	0	0,70	90,00
0,25	0	0,75	89,71
0,20	0	0,80	89,38
0,15	0	0,85	89,01
0,10	0	0,90	88,61
0,05	0	0,95	88,17

CAU1 = caulim não-comercial

A interação do caulim não-comercial com o GCC não confere ganhos de alvura superior à alvura atingida pelo caulim quando usado sozinho, inclusive em

muitas combinações, os valores dessa interação proporcionam alvuras levemente menores do que quando é usado o caulim comercial.

A interação dos três componentes também é bastante afetada pela presença do PCC. Nas combinações em que o percentual de PCC é mantido constante e somente variam o GCC e o caulim, a alvura aumenta com o aumento do percentual do caulim.

### **VALIDAÇÃO:**

A validação do modelamento contou com os três pontos mencionados anteriormente no modelamento do caulim comercial. O erro de predição foi de 0,56 para a equação com todos os termos e o erro associado sem a presença da interação  $X_2X_3$  foi de 0,59, ver tabela 6.11. A diferença entre as estimativas é muito pequena, o que significa que a interação poderia ser omitida, entretanto, como sua permanência não aumenta o erro de predição, esta foi mantida.

**Tabela 6.11: Validação para o modelo cúbico da variável resposta ALVPS.**

ALVPS referência	ALVPS estimada	ALVPS estimada sem $X_2X_3$
90,80	90,43	90,44
85,78	86,39	86,43
87,85	88,71	88,75
RMSEP	0,56	0,59

A figura 6.3 ilustra a superfície de resposta para a alvura da película seca, na qual é possível observar o comportamento da alvura em função da combinação das três cargas minerais. Pela superfície fica evidenciado o que foi explicado sobre o efeito do PCC sobre alvura. Os maiores valores para a alvura tendem a concentrar-se na região onde há maior percentual de PCC e caulim. As regiões menos alvas situam-se nos locais onde as combinações possuem maior percentual de GCC. A região próxima do vértice onde o caulim está posicionado concentra valores de alvura que variam de 86 a 90. Na região do vértice do PCC, os valores variam de 89,5 a 91 e, como pode visto pelo gráfico, nessa região, o gradiente da alvura está na direção do PCC, ou seja, substituição do GCC por PCC implementa a alvura. Na seção 6.2 será feita uma comparação entre os desempenhos das alvuras para os caulins comercial e não-comercial.

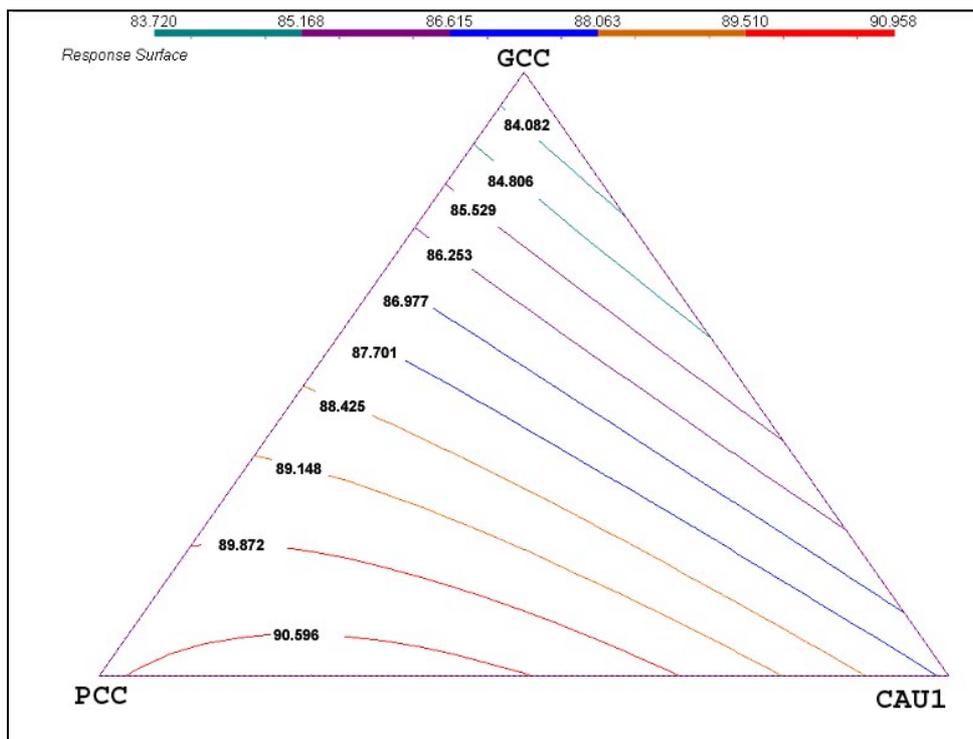


Figura 6.3: Superfície de resposta ilustrando as curvas de nível que representam a alvura da película seca para o caulim não-comercial.

A figura 6.4 ilustra a superfície de resposta para o custo relacionado com as combinações ternárias das cargas. Uma análise mais aprofundada dos resultados será realizada na seção 6.2.

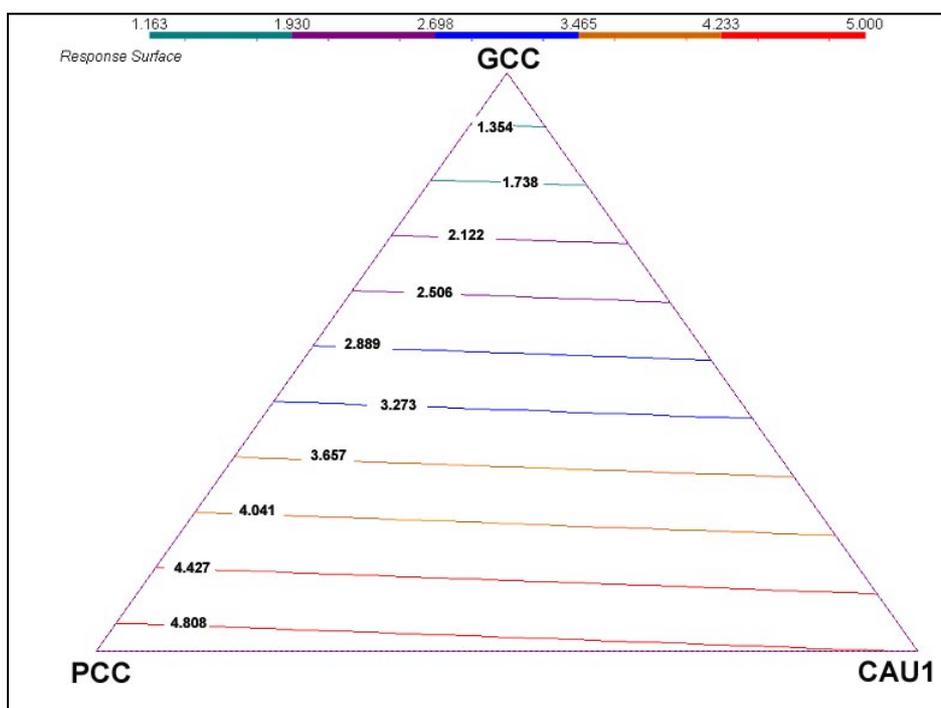


Figura 6.4: Superfície de resposta ilustrando as curvas de nível que representam o custo da mistura ternária de cargas para caulim não-comercial.

## Conclusão

A metodologia desenvolvida para aplicação em um produto comercial também pode ser aplicada para o caulim não-comercial.

## 6.2 Comparação entre os resultados obtidos para os caulins comercial e não-comercial

Através da comparação entre as superfícies resposta do caulim comercial (CAU9) e do não-comercial (CAU1), ilustrada na figura 6.5, é possível perceber a semelhança no desempenho entre os dois, para a razão de contraste da película seca. A tabela 6.12 mostra uma comparação entre as características de cada caulim. Regiões similares, para as duas superfícies, apresentam valores levemente superiores para as combinações com o caulim não-comercial.

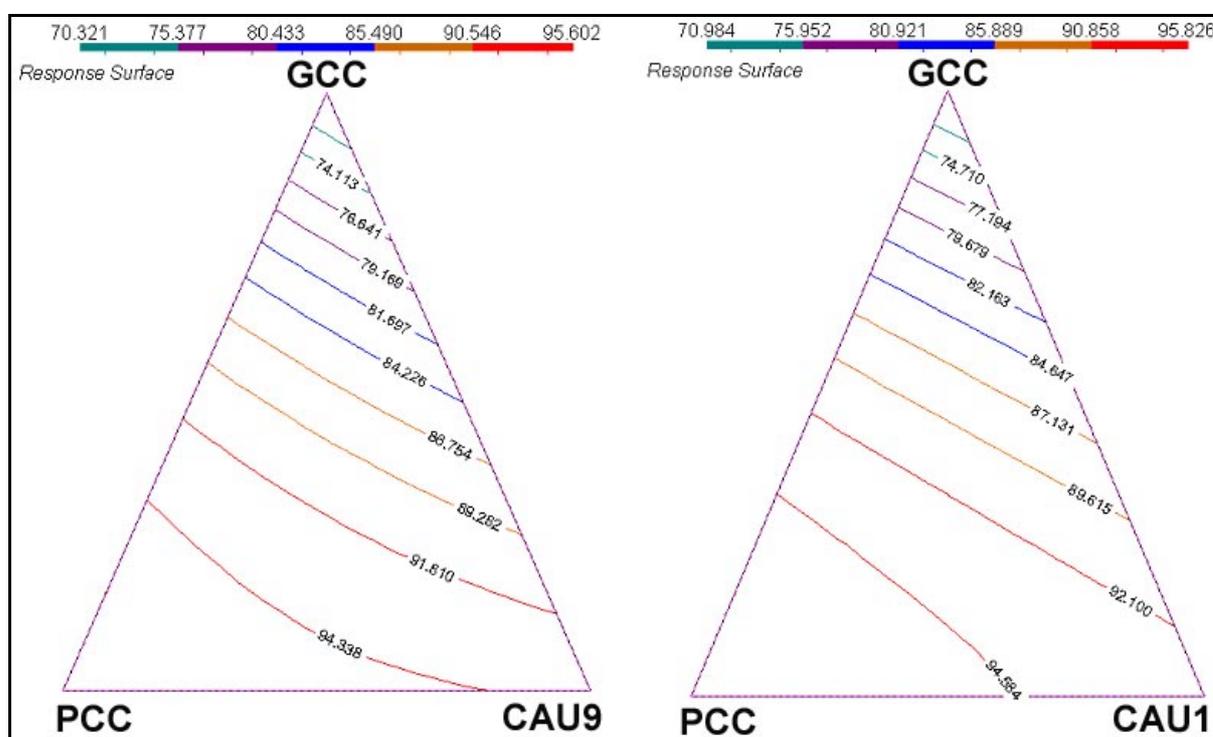


Figura 6.5: Comparação entre as razões de contraste da película seca para caulins comercial (CAU9) e não-comercial (CAU1).

Tabela 6.12: Comparativo entre caulins comercial e não-comercial.

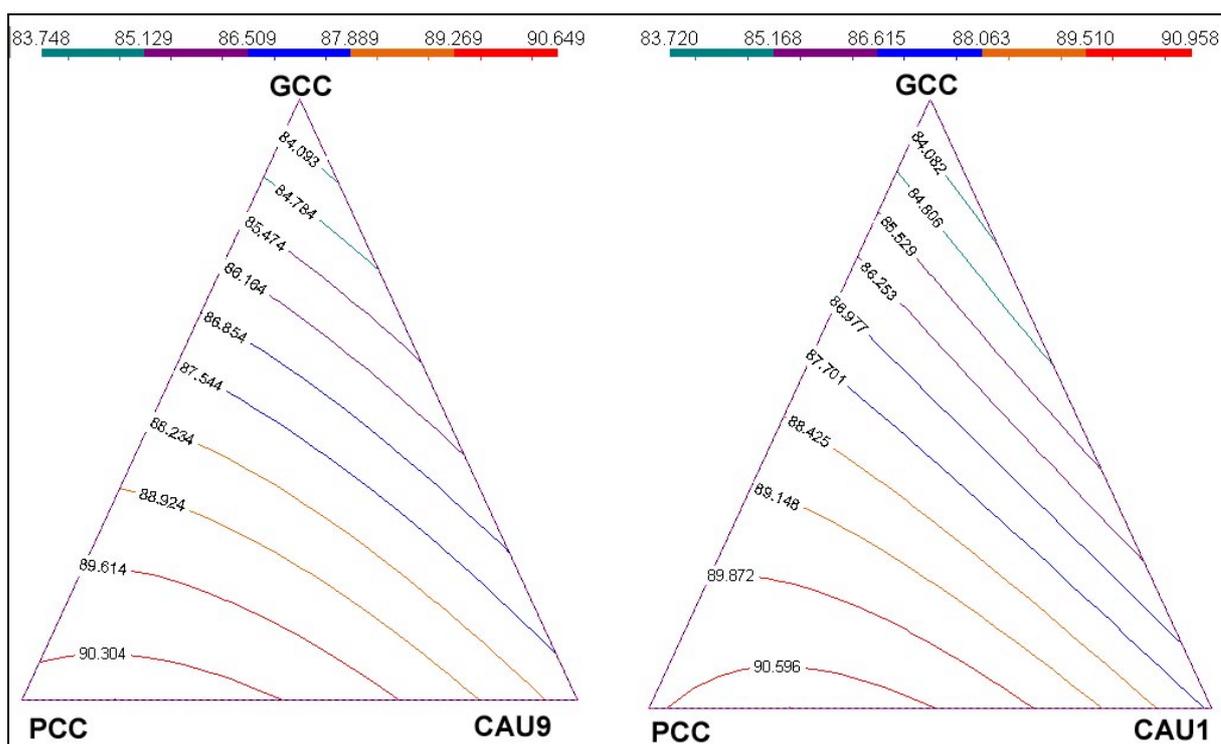
Parâmetro	Caulim comercial - CAU9	Caulim não-comercial – CAU1
D50 ( $\mu\text{m}$ )	2,64	1,13
Absorção em óleo (g/100g)	41	41
Área de superfície específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	9,92	11,70
Alvura da carga (%)	88,24	82,77
Razão de contraste carga (%)	93,09	95,06
Poder de espalhamento	7,52	7,64

Na tabela 6.13 são feitas simulações através das equações que representam as razões de contraste das combinações ternárias para cada um dos caulins, calculadas nos mesmos pontos. Na tabela, é possível ver que os valores estimados pelas equações, que representam as combinações ternárias, são levemente melhores para o caulim não-comercial. Esta constatação também é observada, apenas fazendo uma média dos valores estimados para cada ponto do *simplex*. Fazendo esta simulação para outros pontos das superfícies resposta, o exposto acima se repete, mostrando que o caulim não-comercial é compatível com o comercial para as variáveis resposta pesquisadas.

Tabela 6.13: Comparação da razão de contraste entre caulim comercial e não-comercial

PCC	GCC	CAULIM	RCPS CAU1	RCPS CAU9
0,333	0,333	0,333	91,83	91,81
0,250	0,250	0,500	92,26	92,04
0,250	0,500	0,250	88,41	88,29
0,500	0,250	0,250	94,17	94,23
0,250	0,000	0,750	94,44	94,10
0,750	0,000	0,250	95,55	95,03
0,000	0,250	0,750	90,54	89,69
0,000	0,750	0,250	78,27	77,24
0,125	0,125	0,750	92,85	92,53
0,438	0,438	0,125	91,85	91,97
0,125	0,438	0,438	88,21	87,61
0,438	0,125	0,438	94,54	94,32
0,167	0,417	0,417	89,03	88,60
0,417	0,167	0,417	94,16	94,02
0,417	0,417	0,167	91,82	91,93
MÉDIA =			91,20	90,89
RCPS = Razão de contraste da película seca				
CAULIM = CAU1 = Caulim não-comercial				
CAULIM = CAU9 = Caulim comercial				

A figura 6.6 mostra as duas superfícies de resposta para a alvura da película seca dos dois caulins. O comportamento da alvura segue o da razão de contraste, ou seja, é levemente superior para o caulim não-comercial (CAU1).



**Figura 6.6:** Comparação entre as alvuras da película seca para caulins comercial (CAU9) e não-comercial (CAU1).

A tabela 6.14 simula o comportamento da interação dos três componentes, para alvura da película seca dos dois caulins. Praticamente todas as combinações estudadas do caulim comercial ficam abaixo das mesmas combinações para o seu similar. O caulim não-comercial atinge um valor máximo de 91,00 contra 90,65 do caulim comercial. É sabido que a alvura de carga é uma das características mais importantes para o seu aceite como carga a ser utilizada pela indústria de tintas. O caulim não-comercial possui alvura da carga 82,77, contra 88,24 do caulim comercial. Ou seja, apesar de possuir uma alvura de carga inferior, o caulim não-comercial consegue atingir valor máximo de alvura da película seca superior ao similar comercial. Isto evidencia o que foi observado através da análise em componentes principais visto na seção 3.4.

**Tabela 6.14: Comparação da alvura da película seca entre caulim comercial e não-comercial**

PCC	GCC	CAULIM	ALVPS CAU1	ALVPS CAU9
0,333	0,333	0,333	89,12	88,30
0,250	0,250	0,500	89,09	88,39
0,250	0,500	0,250	87,88	87,30
0,500	0,250	0,250	90,06	89,26
0,250	0,000	0,750	89,71	89,35
0,750	0,000	0,250	91,02	90,65
0,000	0,250	0,750	86,59	86,86
0,000	0,750	0,250	84,49	84,75
0,125	0,125	0,750	88,46	88,18
0,438	0,438	0,125	88,76	88,24
0,125	0,438	0,438	87,26	86,94
0,438	0,125	0,438	90,43	89,64
0,167	0,417	0,417	87,75	87,26
0,417	0,167	0,417	90,23	89,40
0,417	0,417	0,167	88,92	88,28
MEDIA =			88,65	88,19
ALVPS = Alvura da película seca				
CAULIM = CAU1 = Caulim não-comercial				
CAULIM = CAU9 = Caulim comercial				

Na comparação entre os custos o caulim não-comercial também leva vantagem por ser mais barato. A diferença no custo entre usar uma carga ou outra pode chegar a 101,30%, ver tabela 6.15.

**Tabela 6.15: Comparação entre os custos do caulim comercial e não-comercial.**

PCC	GCC	CAULIM	CUSTO CAU1	CUSTO CAU9	Variação Custo (%)
0,333	0,333	0,333	3,60	5,33	48,15
0,250	0,250	0,500	3,90	6,50	66,67
0,250	0,500	0,250	2,95	4,25	44,07
0,500	0,250	0,250	3,95	5,25	32,91
0,667	0,167	0,167	4,30	5,17	20,16
0,167	0,667	0,167	2,30	3,17	37,68
0,167	0,167	0,667	4,20	7,67	82,54
0,250	0,750	0,000	2,00	2,00	0,00
0,750	0,250	0,000	4,00	4,00	0,00
0,250	0,000	0,750	4,85	8,75	80,41
0,750	0,000	0,250	4,95	6,25	26,26
0,000	0,250	0,750	3,85	7,75	101,30
0,000	0,750	0,250	1,95	3,25	66,67
0,125	0,125	0,750	4,35	8,25	89,66
0,438	0,438	0,125	3,23	3,88	20,16
0,125	0,438	0,438	3,16	5,44	71,94
0,438	0,125	0,438	4,41	6,69	51,56
0,167	0,417	0,417	3,25	5,42	66,63
0,417	0,167	0,417	4,25	6,41	50,98
0,417	0,417	0,167	3,30	4,17	26,31
CAULIM = CAU1 = Caulim não-comercial					
CAULIM = CAU9 = Caulim comercial					

## Conclusão

A metodologia mostrou-se plenamente satisfatória para fazer-se a comparação entre cargas e pode ser muito útil na tomada de decisões sobre qual produto escolher.

Para o sistema utilizado o caulim não-comercial apresentou resultados de igual a superior ao caulim comercial, tanto para a razão de contraste, quanto para a alvura. As interações do caulim não-comercial, tanto com o PCC, quanto com o GCC, mostraram-se melhores do que com a do caulim comercial. Esta superioridade do caulim não-comercial é verificada nas combinações binárias e nas ternárias, e além do desempenho ser superior, o seu custo é menor. Estes fatores indicam que o caulim não-comercial seria um substituto parcial ou até total do caulim comercial.

### 6.3 Modelamento para uma mistura de caulim comercial com não-comercial

Os modelos para os caulins comercial e não-comercial mostraram a possibilidade de se predizer variáveis resposta para as misturas ternárias e, além disso, também são capazes de encontrar os pontos ótimos para estas variáveis. O caulim não-comercial conseguiu na maioria das combinações igualar os valores do seu similar comercial. Outra abordagem interessante é a combinação destes dois caulins, de forma que haja uma complementação de seus efeitos, para atingir uma maximização das respostas.

O procedimento aplicado no modelamento dos caulins referidos, quando combinados, é o mesmo procedimento aplicado no modelamento deles separados. Entretanto, é feita uma variação do planejamento *simplex*, de forma que ao invés de ser utilizada uma construção em pirâmide – procedimento usual, quando são combinados quatro componentes – a construção em triângulo é mantida. Nesta variação é assumida que a relação entre os dois caulins é constante – 50% para cada um – e esta relação é mantida para todas combinações com as cargas PCC e GCC. A figura 6.7 ilustra o exposto acima.

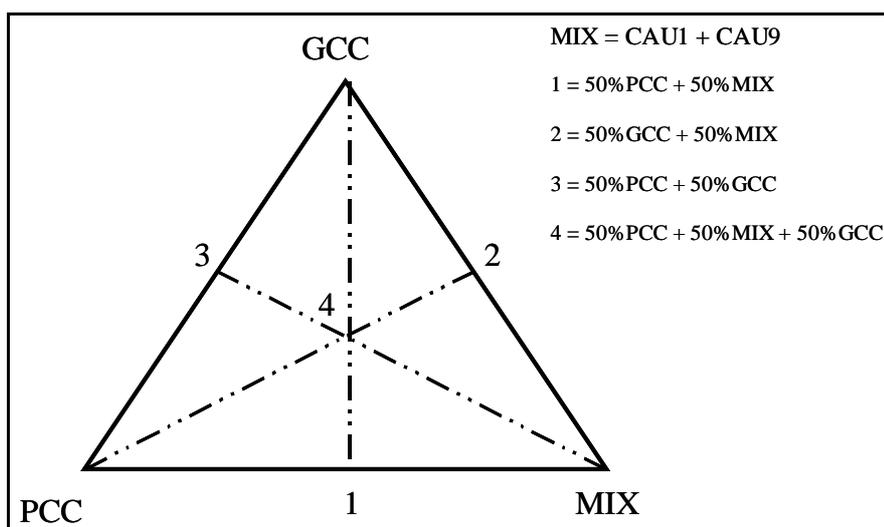


Figura 6.7: Planejamento SIMPLEX para mistura de caulins comercial e não-comercial.

A tabela 6.16 ilustra os resultados para o planejamento *simplex* contendo as cargas PCC, GCC e a mistura de caulim comercial e não-comercial, os valores para as variáveis resposta são valores médios de três leituras para cada amostra, com exceção do custo. O modelamento segue os mesmos procedimentos descritos para o caulim comercial e não-comercial.

As etapas que conduzem ao modelo final estão contidas no ANEXO III. Nesta seção serão apresentadas as equações e superfícies de resposta para o referido modelo.

Tabela 6.16: Planejamento *simplex* para mistura de caulim comercial e não-comercial.

	X1 PCC	X2 GCC	X3 MIX	RCPS (%)	ALVPS (%)	CUSTO (UR)
Vértice1a	1	0	0	95,26	90,32	5,00
Vértice2a	0	1	0	68,49	83,50	1,00
Vértice3a	0	0	1	94,12	87,88	7,40
Lateral1a	0,50	0,50	0	91,66	87,98	3,00
Lateral1b	0,50	0,50	0	92,59	88,15	3,00
Lateral2a	0,50	0	0,50	98,18	90,09	6,20
Lateral2b	0,50	0	0,50	97,85	89,57	6,20
Lateral3a	0	0,50	0,50	85,08	85,51	4,20
Lateral3b	0	0,50	0,50	84,65	85,01	4,20
Eixo1a	0,667	0,167	0,167	94,74	88,91	4,74
Eixo2a	0,167	0,667	0,167	83,36	86,03	2,74
Eixo3a	0,167	0,167	0,667	94,16	88,66	5,94
Cent-a	0,333	0,333	0,333	91,58	88,34	4,47
Cent-b	0,333	0,333	0,333	90,38	87,62	4,47
Cent-c	0,333	0,333	0,333	91,20	88,71	4,47

RCPS = Razão de contraste da película seca  
UR = unidade de referência  
MIX = 50%CAU1 + 50%CAU9

ALVPS = Alvura da película seca  
b = réplicas , c = tréplica

A equação da razão de contraste que melhor representa o sistema ternário para a mistura de caulins é o modelo quadrático, descrito abaixo:

Modelo quadrático:

$$y_{est} = \underset{(\pm 0,44)}{95,26} X_1 + \underset{(\pm 0,44)}{68,49} X_2 + \underset{(\pm 0,44)}{94,12} X_3 + \underset{(\pm 1,76)}{41} X_1 X_2 + \underset{(\pm 1,76)}{13,3} X_2 X_3 + \underset{(\pm 1,76)}{14,24} X_2 X_3$$

Pela análise dos coeficientes da equação que representa o modelo quadrático e pela superfície de resposta ilustrada na figura 6.8 é possível perceber que a mistura dos caulins comercial e não-comercial consegue prover uma razão de contraste (94,12) muito próxima da que o PCC fornece quando usado isolado (95,26). A interação do PCC com a mistura de caulins é muito forte, tanto que praticamente todas as combinações binárias desses dois componentes geram valores de RCPS superiores ao do PCC. A interação dos três componentes pode atingir valores de RCPS que ultrapassam os 97,00%. Quando os caulins são usados separados, na mistura ternária, em todos os pontos, o gradiente da RCPS aponta na direção do vértice onde está posicionado o PCC. Já com a mistura dos caulins, nas combinações onde as concentrações do PCC e da mistura de caulins são maiores, o gradiente aponta para a lateral do triângulo pertencente ao PCC e caulim.

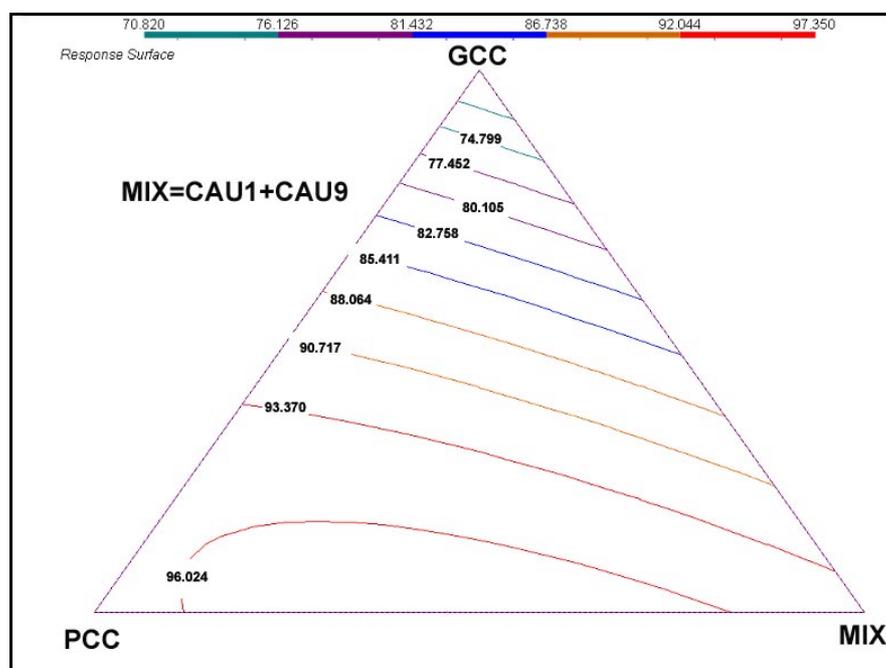


Figura 6.8: Superfície de resposta ilustrando as curvas de nível que representam a razão de contraste da mistura ternária de cargas com a mistura de caulins comercial e não-comercial.

Como pode ser constatado, na tabela 6.17, combinações em que a mistura de caulins não ultrapasse a 90% do conteúdo destinado à carga geram RCPS maior que a RCPS gerada pelo PCC, quando usado isolado. Ou seja, praticamente todas as combinações do PCC com a mistura geram valores de RCPS superiores à maior RCPS que a combinação PCC com caulim comercial pode gerar. Com a utilização da mistura de caulins comercial e não-comercial é possível fazer uma redução no consumo de PCC de quase 90%, quando comparado ao uso com o caulim comercial, pois a maior RCPS que esta combinação (PCC x caulim comercial) pode atingir é de 95,19%.

**Tabela 6.17: Simulação para a interação PCC com a mistura de caulins para a RCPS.**

PCC	GCC	MIX	RCPS
0,90	0	0,10	96,34
0,85	0	0,15	96,78
0,80	0	0,20	97,16
0,75	0	0,25	97,47
0,70	0	0,30	97,71
0,65	0	0,35	97,89
0,60	0	0,40	98,00
0,55	0	0,45	98,04
0,50	0	0,50	98,02
0,45	0	0,55	97,92
0,40	0	0,60	97,77
0,35	0	0,65	97,54
0,30	0	0,70	97,25
0,25	0	0,75	96,90
0,20	0	0,80	96,48
0,15	0	0,85	95,99
0,10	0	0,90	95,43
0,05	0	0,95	94,81

MIX = 50%CAU1 + 50%CAU9  
CAU1 = caulim não-comercial  
CAU9 = caulim comercial

Na tabela 6.18 faz-se uma comparação entre a interação do PCC com os caulins comercial, não-comercial e a mistura de ambos (MIX). Observa-se que PCC promove uma melhor interação com a mistura dos caulins em todos os pontos. A mistura de caulins pode proporcionar ganhos significativos em RCPS, principalmente nos pontos intermediários (concentrações parecidas), chegando a valores de RCPS de 98%.

**Tabela 6.18: Comparação entre as RCPS obtidas com os caulins comercial, não-comercial e MIX.**

PCC	GCC	CAULIM	RCPS CAU1	RCPS CAU9	RCPS MIX
0,90	0	0,10	95,45	95,19	96,34
0,85	0	0,15	95,50	95,14	96,78
0,80	0	0,20	95,54	95,09	97,16
0,75	0	0,25	95,55	95,03	97,47
0,70	0	0,30	95,54	94,97	97,71
0,65	0	0,35	95,51	94,90	97,89
0,60	0	0,40	95,46	94,82	98,00
0,55	0	0,45	95,38	94,74	98,04
0,50	0	0,50	95,28	94,65	98,02
0,45	0	0,55	95,16	94,55	97,92
0,40	0	0,60	95,01	94,45	97,77
0,35	0	0,65	94,84	94,34	97,54
0,30	0	0,70	94,65	94,22	97,25
0,25	0	0,75	94,44	94,10	96,90
0,20	0	0,80	94,20	93,97	96,48
0,15	0	0,85	93,94	93,83	95,99
0,10	0	0,90	93,66	93,69	95,43
0,05	0	0,95	93,36	93,54	94,81
MÉDIA =			94,92	94,51	97,08
MIX = 50%CAU1 + 50%CAU9					
CAULIM = CAU1 = caulim não-comercial					
CAULIM = CAU9 = caulim comercial					

A outra interação, GCC com a mistura, funciona da mesma maneira que GCC com caulim comercial, ou seja, sem ganho significativo em RCPS.

Na comparação da superfície resposta da RCPS da mistura dos dois caulins, com as suas respectivas superfícies resposta para cada um dos caulins isolados, feitas nas seções anteriores, também é possível visualizar o ganho deste parâmetro com a combinação, ou seja, as mesmas combinações ternárias geram valores maiores para a resposta, o que pode ser visualizado na tabela 6.19.

**Tabela 6.19: Comparação entre os valores de RCPS para o *simplex* contendo a mistura de caulins e os caulins separados.**

PCC	GCC	CAULIM	RCPS CAU1	RCPS CAU9	RCPS MIX
0,333	0,333	0,333	91,83	91,81	93,47
0,250	0,250	0,500	92,26	92,04	94,00
0,250	0,500	0,250	88,41	88,29	89,33
0,500	0,250	0,250	94,17	94,23	95,96
0,250	0	0,750	94,44	94,10	96,90
0,750	0	0,250	95,55	95,03	97,47
0	0,250	0,750	90,54	89,69	90,38
0	0,750	0,250	78,27	77,24	77,57
0,125	0,125	0,750	92,85	92,53	94,28
0,438	0,438	0,125	91,85	91,97	92,76
0,125	0,438	0,438	88,21	87,61	88,74
0,438	0,125	0,438	94,54	94,32	96,98
0,167	0,417	0,417	89,03	88,60	89,88
0,417	0,167	0,417	94,16	94,02	96,46
0,417	0,417	0,167	91,82	91,93	92,95
Média =			91,20	90,89	92,48
MIX = 50%CAU1 + 50%CAU9					
CAULIM = CAU1 = caulim não-comercial					
CAULIM = CAU9 = caulim comercial					

### Validação da razão de contraste da película seca para mistura de caulins

Os resultados para a validação do modelo da mistura dos caulins estão ilustrados na tabela 6.20. O valor de 0,27 para o RMSEP é menor que o RMSEP do modelamento do caulim comercial. Foram utilizadas somente duas amostras para a validação, pois a terceira foi considerada anômala em função do seu resultado para a RCPS.

**Tabela 6.20: Validação da RCPS para a mistura de caulim comercial e não-comercial.**

RCPS referência	RCPS estimada
83,36	83,73
94,16	94,24
RMSEP	0,27

### Variável resposta alvura da película seca

A equação que representa a ALVPS está descrita abaixo e a análise dos coeficientes mostra que a interação do PCC com a mistura não implementa a ALVPS. Os efeitos isolados, do PCC e da mistura de caulins, são parecidos. A adição do PCC à mistura eleva os valores de alvura a um máximo que não ultrapassa a alvura do PCC. Nenhuma combinação de PCC e a mistura conseguem

elevar o valor da alvura acima do valor de 90,32, que é o valor do PCC, ver tabela 6.21.

Modelo quadrático ALV:

$$y_{est} = \underset{(\pm 0,31)}{90,32} X_1 + \underset{(\pm 0,31)}{83,5} X_2 + \underset{(\pm 0,31)}{87,88} X_3 + \underset{(\pm 1,21)}{4,62} X_1 X_2 + \underset{(\pm 1,21)}{2,92} X_1 X_3$$

**Tabela 6.21: Simulação da interação entre PCC e MIX para a ALVPS.**

PCC	GCC	MIX	ALVPS
0,90	0	0,10	90,34
0,85	0	0,15	90,33
0,80	0	0,20	90,30
0,75	0	0,25	90,26
0,70	0	0,30	90,20
0,65	0	0,35	90,13
0,60	0	0,40	90,04
0,55	0	0,45	89,94
0,50	0	0,50	89,83
0,45	0	0,55	89,70
0,40	0	0,60	89,56
0,35	0	0,65	89,40
0,30	0	0,70	89,23
0,25	0	0,75	89,04
0,20	0	0,80	88,84
0,15	0	0,85	88,62
0,10	0	0,90	88,39
0,05	0	0,95	88,14

MIX = 50%CAU1 + 50%CAU9  
ALVPS = Alvura da película seca

A tabela 6.22 mostra a simulação das combinações binárias da interação PCC com os caulins e com a mistura dos caulins, para a ALVPS. A mistura dos caulins obteve resultados levemente inferiores para a ALVPS, quando comparados com os caulins aplicados individualmente.

**Tabela 6.22: Comparação entre as ALVPS obtidas com os caulins comercial, não-comercial e MIX.**

PCC	GCC	CAULIM	ALVPS CAU1	ALVPS CAU9	ALVPS MIX
0,90	0	0,10	90,71	90,53	90,34
0,85	0	0,15	90,85	90,60	90,33
0,80	0	0,20	90,95	90,64	90,30
0,75	0	0,25	91,02	90,65	90,26
0,70	0	0,30	91,05	90,64	90,20
0,65	0	0,35	91,05	90,60	90,13
0,60	0	0,40	91,00	90,54	90,04
0,55	0	0,45	90,93	90,45	89,94
0,50	0	0,50	90,82	90,33	89,83
0,45	0	0,55	90,67	90,19	89,70
0,40	0	0,60	90,48	90,02	89,56
0,35	0	0,65	90,26	89,82	89,40
0,30	0	0,70	90,00	89,60	89,23
0,25	0	0,75	89,71	89,35	89,04
0,20	0	0,80	89,38	89,08	88,84
0,15	0	0,85	89,01	88,78	88,62
0,10	0	0,90	88,61	88,45	88,39
0,05	0	0,95	88,17	88,10	88,14
MÉDIA =			90,26	89,91	89,57
MIX = 50%CAU1 + 50%CAU9					
CAULIM = CAU1 = caulim não-comercial					
CAULIM = CAU9 = caulim comercial					

### Validação para a alvura da película da mistura de caulins

Os resultados da validação para a alvura estão na tabela 6.23. O erro de predição 0,56 é aceitável, mostrando boa capacidade preditiva.

**Tabela 6.23: Validação da ALVPS para a mistura de caulim comercial e não-comercial.**

ALVPS referência	ALVPS estimada
88,91	89,61
86,03	85,96
88,66	88,01
RMSEP	0,56

### Conclusão

A modificação na metodologia tradicional de uso do *simplex* para que fosse usada uma quarta carga teve êxito, sendo os resultados satisfatórios. Com a proporção de 50% para cada caulim na mistura, a interação com o PCC mostrou-se muito positiva para a razão de contraste em quase todos os pontos, tanto para as misturas binárias quanto para as ternárias. Principalmente nas combinações

binárias, onde a quantidade das duas cargas (mistura e PCC) era igual, os resultados foram bem superiores quando comparados ao uso dos caulins, ao invés da mistura. Com esse desempenho positivo, a utilização da mistura de caulins comercial e não-comercial torna possível fazer uma redução no consumo de PCC de até quase 90%, quando comparado ao uso com o caulim comercial, e ainda assim manter os mesmos valores ou até superiores para a razão de contraste.

O desempenho da mistura, quando avaliada a alvura da película seca, ficou levemente abaixo dos caulins isolados, tendo ficado mais próximo do desempenho do caulim comercial.

#### **6.4 Modelamento para dolomita comercial e dolomita não-comercial**

A dolomita é muito empregada nas mais variadas formulações de tinta, chegando em certas formulações a atingir percentuais de até 60% em massa, no caso de uma massa corrida. Além do caulim, o planejamento *simplex* também pode ser empregado para fazer comparações com outros componentes da formulação.

A seguir, é feito um planejamento *simplex*, seguindo a mesma metodologia empregada para o caulim. Para os planejamentos utilizaram-se PCC, dolomita comercial (DOL1) e caulim comercial (CAU9), e PCC, dolomita não-comercial (DOL2) e caulim comercial (CAU9).

As etapas de otimização dos modelos são omitidas por seguirem o mesmo procedimento já exposto.

##### **6.4.1 Dolomita comercial**

A tabela 6.24 ilustra o planejamento e as variáveis resposta para a dolomita comercial. Os pontos do *simplex* denominados de Eixo1a, Eixo2a e Eixo3a são os pontos usados na validação.

Tabela 6.24: Planejamento *simplex* para a dolomita comercial.

Ensaio	PCC	DOL1	CAU9	RCPS (%)	ALVPS (%)	CUSTO (UR)
Vértice1a	1	0	0	95,26	90,32	5,00
Vértice2a	0	1	0	68,23	82,90	0,70
Vértice3a	0	0	1	93,39	87,72	10,00
Lateral1a	0,50	0,50	0	91,61	88,60	3,70
Lateral1b	0,50	0,50	0	90,12	88,34	3,70
Lateral2a	0,50	0	0,50	95,07	90,61	7,50
Lateral2b	0,50	0	0,50	94,22	90,05	7,50
Lateral3a	0	0,50	0,50	87,59	85,92	5,35
Lateral3b	0	0,50	0,50	88,63	86,75	5,35
Eixo1a	0,667	0,167	0,167	94,23	90,52	5,12
Eixo2a	0,167	0,667	0,167	87,58	85,89	2,97
Eixo3a	0,167	0,167	0,667	93,68	88,51	7,62
Cent-a	0,333	0,333	0,333	91,58	88,17	5,23
Cent-b	0,333	0,333	0,333	90,37	88,01	5,23
Cent-c	0,333	0,333	0,333	92,02	88,51	5,23
RCPS = Razão de contraste da película seca				ALVPS = Alvura da película seca		
UR = unidade de referência				b = réplicas, c = tréplica		
DOL1 = dolomita comercial				CAU9 = caulim comercial		

A equação que representa a resposta RCPS está descrita abaixo; o modelo é cúbico especial.

Modelo cúbico especial:

$$y_{est} = \underset{(\pm 0,24)}{95,26} X_1 + \underset{(\pm 0,24)}{68,23} X_2 + \underset{(\pm 0,24)}{93,39} X_3 + \underset{(\pm 0,96)}{36,48} X_1 X_2 + \underset{(\pm 0,96)}{1,28} X_1 X_3 + \underset{(\pm 0,96)}{29,2} X_2 X_3 - \underset{(\pm 5,30)}{47,07} X_1 X_2 X_3$$

Na análise dos coeficientes, os efeitos principais são praticamente os mesmos, quando comparados aos ensaios realizados anteriormente para a combinação PCC (95,26), GCC (68,49) e caulim comercial (93,39). Na observação das interações, o importante é analisar o comportamento da dolomita frente ao caulim comercial e ao PCC. A interação do PCC com a dolomita comercial proporciona ganho na RCPS (de 95,34 a 95,84) para combinações nas quais a dolomita não ultrapasse os 25%, quando comparados à RCPS proporcionada pelo PCC (95,26). Em tempo, cabe salientar que, apesar destes pequenos ganhos, a RCPS proporcionada pela dolomita comercial, não é maior do que quando o GCC é usado. Já nas combinações da dolomita comercial com caulim, não ocorre nenhum ganho superior ao do caulim quando usado sozinho.

### Validação da razão de contraste da película seca

O erro de previsão, medido sob os dados de validação, está descrito na tabela 6.25. Na validação, utilizaram-se somente dois pontos, pois a medição da resposta para o terceiro ponto foi considerada anômala.

Tabela 6.25: Validação da RCPS para a dolomita comercial.

RCPS referência	RCPS estimada
94,23	94,58
93,68	93,04
RMSEP	0,52

### Variável resposta alvura da película seca:

O modelo adotado para a variável resposta ALVPS é o cúbico especial e sua equação está descrita abaixo.

Modelo cúbico especial:

$$y_{est} = \underset{(\pm 0,11)}{90,32}X_1 + \underset{(\pm 0,11)}{82,9}X_2 + \underset{(\pm 0,11)}{87,72}X_3 + \underset{(\pm 0,42)}{7,44}X_1X_2 + \underset{(\pm 0,42)}{5,24}X_1X_3 + \underset{(\pm 0,42)}{4,1}X_2X_3 - \underset{(\pm 2,32)}{16,59}X_1X_2X_3$$

Para a variável alvura, as interações entre os componentes não proporcionam ganhos, quando comparadas com as alvuras que os componentes isolados proporcionam, com exceção, é claro, do GCC. A mistura do GCC com PCC ou caulim, proporciona uma alvura maior a que ele sozinho proporciona.

### Validação para a variável alvura da película seca

A tabela 6.26 mostra os dados utilizados para validação da alvura e o erro de predição medido que é de 0,41.

Tabela 6.26: Validação da ALVPS para a dolomita comercial.

ALVPS referência	ALVPS estimada
90,52	89,87
85,89	86,06
88,51	88,29
RMSEP	0,41

### 6.4.2 Dolomita não-comercial

O planejamento e as variáveis resposta para a dolomita não-comercial estão representados na tabela 6.27. O modelamento segue os procedimentos anteriormente descritos.

Tabela 6.27: Planejamento *simplex* para a dolomita não-comercial.

Ensaio	PCC	DOL2	CAU9	RCPS (%)	ALVPS (%)	CUSTO (UR)
Vértice1a	1	0	0	95,26	90,32	5,00
Vértice2a	0	1	0	75,74	85,84	0,60
Vértice3a	0	0	1	93,39	87,72	10,00
Lateral1a	0,50	0,50	0	89,80	87,90	2,80
Lateral1b	0,50	0,50	0	89,93	88,57	2,80
Lateral2a	0,50	0	0,50	95,07	90,61	7,50
Lateral2b	0,50	0	0,50	94,22	90,05	7,50
Lateral3a	0	0,50	0,50	88,17	85,90	5,30
Lateral3b	0	0,50	0,50	89,01	86,42	5,30
Eixo1a	0,667	0,167	0,167	94,06	90,22	5,11
Eixo2a	0,167	0,667	0,167	86,12	86,10	2,91
Eixo3a	0,167	0,167	0,667	93,75	88,22	7,61
Cent-a	0,333	0,333	0,333	93,83	88,24	2,33
Cent-b	0,333	0,333	0,333	94,51	89,79	2,33
Cent-c	0,333	0,333	0,333	93,19	87,68	2,33
RCPS = Razão de contraste da película seca				ALVPS = Alvura da película seca		
UR = unidade de referência				b = réplicas , c = tréplica		
DOL2 = dolomita não-comercial				CAU9 = caulim comercial		

A equação que representa a RCPS para mistura ternária contendo a dolomita não-comercial está descrita abaixo e o modelo escolhido é o cúbico especial.

Modelo cúbico especial:

$$y_{est} = 95,26 X_1 + 75,74 X_2 + 93,39 X_3 + 17,46 X_1 X_2 + 16,1 X_2 X_3 + 49,74 X_1 X_2 X_3$$

$(\pm 0,16)$                        $(\pm 0,16)$                        $(\pm 0,16)$                        $(\pm 0,65)$                        $(\pm 0,65)$   
 $(\pm 3,59)$

As interações da dolomita não-comercial com o PCC não proporcionam ganhos a RCPS maiores que a contribuição isolada do PCC. Dolomita com caulim também não proporcionam ganhos que sejam superiores aos do caulim isolado. Entretanto, a interação dos três componentes, em alguns pontos, proporciona ganhos que são superiores a RCPS do caulim e se iguala à do PCC.

### Validação para a variável razão de contraste da película seca

A validação para o modelo está descrita na tabela 6.28, juntamente com o erro de predição.

Tabela 6.28: Validação da RCPS para dolomita não-comercial.

RCPS referência	RCPS estimada
94,06	95,00
86,12	86,59
93,75	93,96
RMSEP	0,62

O modelo cúbico especial, que representa a alvura da película seca, está descrito abaixo:

Modelo cúbico especial:

$$y_{est} = \underset{(\pm 0,22)}{90,32} X_1 + \underset{(\pm 0,22)}{85,84} X_2 + \underset{(\pm 0,22)}{87,72} X_3 + \underset{(\pm 0,88)}{5,24} X_1 X_3 - \underset{(\pm 0,88)}{2,48} X_2 X_3 + \underset{(\pm 4,85)}{6,33} X_1 X_2 X_3$$

A análise dos coeficientes mostra que as interações são muito fracas, principalmente as binárias. A interação dos três componentes é um pouco maior, o que colabora para um pequeno aumento da ALVPS quando comparado com as interações binárias.

### Validação da variável alvura da película seca

Os resultados para a validação são mostrados na tabela 6.29 e com eles o erro de predição.

Tabela 6.29: Validação da ALVPS para dolomita não-comercial.

ALVPS referência	ALVPS estimada
90,22	89,77
86,10	86,89
88,22	88,26
RMSEP	0,52

### 6.4.3 Comparação entre as dolomitas comercial e não-comercial.

Escolhendo-se pontos internos ao triângulo que representa o *simplex* e calculando os valores para as variáveis resposta de acordo com suas equações é possível fazer uma comparação entre o uso das dolomitas.

A tabela 6.30 ilustra a comparação de 10 pontos referentes a RCPS. Com eles é possível perceber que a dolomita não-comercial fornece valores superiores ao da dolomita convencionalmente utilizada pela indústria de tintas.

**Tabela 6.30: Comparação do desempenho das dolomitas comercial e não-comercial para RCPS.**

PCC	DOL	CAU9	RCPS DOL1	RCPS DOL2
0,250	0,250	0,500	92,19	94,26
0,250	0,500	0,250	88,10	90,86
0,500	0,250	0,250	93,11	94,82
0,125	0,125	0,750	93,35	93,90
0,438	0,438	0,125	90,72	91,97
0,125	0,438	0,438	89,14	91,20
0,438	0,125	0,438	93,77	95,27
0,167	0,417	0,417	89,55	91,89
0,417	0,167	0,417	93,39	95,22
0,417	0,417	0,167	90,77	92,50
MÉDIA =			91,41	93,19
CAU9 = caulim comercial				
DOL = DOL1 = dolomita comercial				
DOL = DOL2 = dolomita não-comercial				

Para avaliar a alvura o procedimento é o mesmo da RCPS, nos mesmos pontos onde foram medidas a RCPS, também são medidas a ALVPS de acordo com a equação que representa cada uma das misturas ternárias envolvendo as dolomitas. A tabela 6.31 ilustra os resultados e com ela é possível constatar que, para maioria dos pontos, a ALVPS com o uso da dolomita não-comercial é ligeiramente superior quando comparada com a dolomita comercial.

**Tabela 6.31: Comparação do desempenho das dolomitas comercial e não-comercial para ALVPS.**

PCC	DOL	CAU9	ALVPS DOL1	ALVPS DOL2
0,250	0,250	0,500	88,28	88,48
0,250	0,500	0,250	87,21	87,72
0,500	0,250	0,250	89,14	89,33
0,125	0,125	0,750	88,24	88,15
0,438	0,438	0,125	88,29	88,46
0,125	0,438	0,438	87,02	87,22
0,438	0,125	0,438	89,49	89,68
0,167	0,417	0,417	87,26	87,53
0,417	0,167	0,417	89,23	89,45
0,417	0,417	0,167	88,26	88,50
MÉDIA =			88,24	88,45
CAU9 = caulim comercial				
DOL = DOL1 = dolomita comercial				
DOL = DOL2 = dolomita não-comercial				

## Conclusão

De modo geral, a dolomita não-comercial apresentou resultados melhores, que a dolomita comercial, tanto para a razão de contraste da película seca, quanto para a alvura da película.

Para razão de contraste, a dolomita não-comercial, nas combinações ternárias, apresentou melhor desempenho do que nas binárias. A dolomita não-comercial foi a que apresentou melhor interação com o PCC. Nas interações com o GCC a dolomita comercial foi a melhor. Já para a alvura, as duas dolomitas apresentaram desempenho muito parecido, tanto para as combinações binárias, quanto ternárias.

Na comparação das dolomitas com o GCC, o desempenho da dolomita não-comercial, para a razão de contraste, também é melhor que a comercial, sendo, inclusive, superior ao próprio GCC, nas combinações binárias e nas ternárias com o caulim comercial.

## **Capítulo 7 : Conclusões**

O estudo foi desenvolvido sob condições de contorno que viabilizassem o modelamento das variáveis resposta (VRs) e que fosse capaz de criar uma ferramenta que auxiliasse o formulador de tintas na tomada de decisões, tornando o processo mais ágil e flexível. A quantificação das VRs, em função das variáveis da carga, por meio da aplicação de técnicas de análise multivariada de dados, pode ser considerada inédita no modelamento de propriedade final de uma tinta.

As conclusões, providas pelo estudo, não só mostraram que os objetivos propostos foram alcançados, como as técnicas utilizadas também podem ser empregadas de forma a que o atual processo produtivo não sofra alterações drásticas. A possibilidade de prever resultados sem que haja a necessidade de produzir a tinta traz uma agilidade muito grande no processo produtivo de tintas, de forma a prover ao formulador as condições que ele necessita para desenvolver um trabalho mais eficaz, com considerável ganho de tempo que se traduzirá em economia e versatilidade.

### **Como conclusão geral do estudo, tem-se que:**

É possível a criação de metodologia, através do emprego de análise multivariada de dados, que implemente parâmetros de qualidade de uma tinta e que também auxilie na redução de custos.

### **E como conclusões parciais tem-se que:**

1. Com a utilização de análise em componentes principais foi possível definir as propriedades das cargas minerais ou as variáveis de controle que causam os

maiores efeitos na variável resposta. Com a análise é possível separar os parâmetros que fazem parte da estrutura de dados e os que podem, para o sistema em estudo, serem considerados ruídos ou que não agregam informação. O sistema idealizado, com as monocargas, serviu para que os efeitos que as cargas transmitem à tinta pudessem ser observados e avaliados sem outros interferentes minerais. Assim, constatou-se que: caulins promovem excelentes valores de razão de contraste e a alvura, na maioria dos casos, só é inferior a que o PCC fornece à tinta; como pode ser observado, a alvura da carga não é um fator determinante da alvura da película seca, pois alvuras de cargas com diferenças de até 10 pontos percentuais podem proporcionar a mesma alvura para a película seca; carbonatos calcínicos, quando usados isolados, não promovem bons valores de opacidade; carbonatos calcínicos e dolomíticos podem ser considerados compatíveis.

2. A análise em componentes principais, para um sistema com tintas constituídas de monocargas e mistura de cargas, propiciou a distinção entre os grupos com características dessemelhantes. Dentro de cada grupo também é possível distinguir os parâmetros referentes às cargas que fazem com que as tintas tenham propriedades diferentes. De acordo com o sistema (amostras, variáveis de controle e resposta) escolhido, para o desenvolvimento deste estudo, foi possível identificar as variáveis de controle que mais influenciam nas variáveis resposta escolhidas, e estas são: a razão de contraste da carga, a absorção em óleo, o D50 e o poder de espalhamento. A razão de contraste da carga, da maneira que foi empregada (forma quantitativa), comportou-se muito bem como variável de controle, na predição de propriedade final da tinta. O poder de espalhamento da carga mostrou que pode ser tão importante quanto a razão de contraste da carga e a absorção em óleo, que são parâmetros notórios no controle de qualidade. Através do poder de espalhamento da carga é possível determinar qual carga proverá melhor razão de contraste da película seca.

3. Os modelos, tanto de razão de contraste quanto de alvura, permitem uma boa previsão para estes parâmetros, em função das propriedades das cargas que cada modelo leva em consideração. As variáveis que os modelos utilizam são facilmente adquiridas dentro dos próprios procedimentos de qualificação, classificação e aprovação de uma carga mineral para que possa ser empregada numa tinta. A única exceção é para a variável poder de espalhamento da carga ou

pigmento, mas que é facilmente calculada, juntamente com a razão de contraste da carga, quando esta é medida.

4. O Planejamento *simplex* mostrou-se eficiente para a predição das variáveis resposta razão de contraste da película seca e alvura da película seca para o sistema escolhido. Através da utilização das superfícies de resposta, em conjunto ou separadas, é possível predizer o valor de uma ou mais propriedades finais da tinta em função de combinações binárias e ternárias do componente carga mineral de uma formulação. O uso em conjunto das superfícies de resposta pode definir as combinações das cargas que otimizem os resultados de todas as respostas, ao mesmo tempo, propiciando, assim, economia de tempo, pois com poucos ensaios é possível a definição de um número muito grande de combinações das mesmas cargas, que geram diferentes características finais para a tinta, e com isto há a redução de custos.

5. A metodologia mostrou-se plenamente satisfatória para fazer-se a comparação entre cargas e pode ser muito útil na tomada de decisões sobre qual produto escolher.

O sistema utilizando o caulim não-comercial apresentou resultados de igual a superior ao caulim comercial, tanto para a razão de contraste, quanto para a alvura. As interações do caulim não-comercial, tanto com o PCC, quanto com o GCC, mostraram-se melhores do que com a do caulim comercial. Esta superioridade do caulim não-comercial é verificada nas combinações binárias e nas ternárias, e além do desempenho ser superior, o seu custo é menor. Estes fatores indicam que o caulim não-comercial seria um substituto parcial ou até total do caulim comercial.

6. A modificação na metodologia tradicional de uso do *simplex* para que fosse usada uma quarta carga teve êxito, sendo os resultados satisfatórios. Com a proporção de 50% para cada caulim na mistura, a interação com o PCC mostrou-se muito positiva para a razão de contraste em quase todos os pontos, tanto para as misturas binárias quanto para as ternárias. Principalmente, nas combinações binárias, onde a quantidade das duas cargas (mistura e PCC) era igual, os resultados foram bem superiores quando comparados ao uso dos caulins, ao invés da mistura. Com este desempenho positivo, a utilização da mistura de caulins

comercial e não-comercial torna possível fazer uma redução no consumo de PCC de até quase 90%, quando comparado ao uso com o caulim comercial e ainda assim manter os mesmos valores ou até superiores para a razão de contraste.

O desempenho da mistura, quando avaliada a alvura da película seca, ficou levemente abaixo dos caulins isolados, tendo ficado mais próximo do desempenho do caulim comercial.

**7.** De modo geral, a dolomita não-comercial apresentou resultados melhores que a dolomita comercial, tanto para a razão de contraste da película seca, quanto para a alvura da película.

Para razão de contraste, a dolomita não-comercial, nas combinações ternárias, apresentou melhor desempenho do que nas binárias. A dolomita não-comercial foi a que apresentou melhor interação com o PCC. Nas interações com o GCC a dolomita comercial foi a melhor. Já para a alvura, as duas dolomitas apresentaram desempenho muito parecido, tanto para as combinações binárias, quanto ternárias.

Na comparação das dolomitas com o GCC, o desempenho da dolomita não-comercial, para a razão de contraste, também é melhor que a comercial, sendo, inclusive, superior ao próprio GCC, nas combinações binárias e nas ternárias com o caulim comercial.

## Recomendações para trabalhos futuros

A não alteração das condições de ensaio deve-se ao fato de que as implementações que se desejava fazer deveriam estar de acordo com as condições e com as variáveis que são atualmente manuseadas dentro dos laboratórios da indústria de tintas. A dinâmica dentro dos laboratórios é tal que alterações de matérias-primas ou procedimentos laboratoriais são tomadas de forma que sejam gradativas sem que haja interrupção no ritmo de condução das tarefas e de produção. A pesquisa fora das condições as quais este estudo foi submetido seria muito importante para determinação de limites mais amplos para aplicação das técnicas utilizadas. Variações de componentes da formulação e da própria formulação seria o primeiro passo na ampliação desses limites.

Por dia é feita uma quantidade muito grande de tintas nos laboratórios da indústria de tintas. A criação de banco de dados contendo os parâmetros tanto de variáveis de controle como de variáveis resposta é muito interessante, pois ajudaria a alimentar modelos preditivos de outras variáveis resposta além das que foram utilizadas neste estudo.

Definição de outros parâmetros para controle das cargas minerais que poderiam afetar as propriedades da tinta. Estes parâmetros poderiam ser, por exemplo: a razão de aspecto da carga, funções que definissem mais precisamente a distribuição granulométrica das cargas, potencial zeta, etc.

Geração de mapas de superfícies de resposta para as cargas em estoque, de forma a ter uma base de dados com as possíveis combinações das cargas.

Estudo da influência das características mineralógicas e comparação com os resultados encontrados pelos modelos.

## REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, J., *et al*, **Utilização de planejamento em rede simplex na previsão de propriedades mecânicas de peças cerâmicas vermelhas**, Cerâmica, vol.47, nº 303, São Paulo, julho-setembro, 2001.

ALVES, H., **Uma breve história das tintas e da sua relação com aditivos e cores**, www.mundocor.com.br, 2003.

ANTON, J.M., *et al*, **TiO<sub>2</sub> Basics for Paint Appearance and Performance**, Paint and Coating Industry, www.paintandcoating.com, 2002.

AURÉLIO, M. *et al*, **Descoberta de conhecimento e mineração de dados - Apostila**, Rio de Janeiro, PUC/DEE/ICA, 100 p, 1999.

AZEVEDO, M., **Cargas: produtores apostam na diferenciação**, Revista Química e derivados on-line (<http://www.quimica.com.br>), QD447, março, 2006.

BARROS NETO, B., *et al*, **Planejamento e otimização de experimentos**, Editora da UNICAMP, 299 p, 1995.

BARTHOLI, J.C., **Guia prático de aditivos minerais e suas aplicações em tintas**, Minérios Ouro Branco, 2º Ed, agosto, 54 p, 2001.

BARTHOLI, J.C., **Guia prático sobre cargas minerais e suas aplicações em tintas**, Tintas e vernizes, agosto/setembro, 52-55 p, 1998.

BARTHUS, R.C., *et al*. **Determinação simultânea de NADH e ácido ascórbico usando voltametria de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo e calibração multivariada**, Eclética Química, Volume 30, número 4, 51-58 p, 2005.

BELTRAN, D.M., **Quick, Easy, Accurate, Meaningful:What a Viscosity Measuremen Should Be**, Technical Sales Specialist/Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Middleboro, MA, Paint and Quality Industry – PCI, www.pcimag.com, 2005.

BONDARI, K., **Mixture experiments and their applications in agricultural research**, Annual SAS User's Group International Conference (SUGI 30), Statistics and data analysis, Paper 209-30, 2005.

BRENNAN, T.P., **A Novel Technique to Improve Hiding In Titanium Dioxide Pigmented Architectural Coatings**, Paint and Coating Industry, www.paintandcoating.com, 2001.

BURNHAM A.J., **A statistical framework for multivariate latent variable regression methods based on maximum likelihood**, Journal of Chemometrics, Volume 13, Issue 1, 49-65p, 1999.

BUTTON, S.T., **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**, Apostila, Campinas, 72 p, 2001.

CASTRO, D.C., **Caracterização de cargas minerais para uso na indústria de tintas**, Dissertação de mestrado, UFRGS/PPGEM/LAPROM, Porto Alegre, 106 p, 2004.

CARNEIRO, R.L., *et al*, **Métodos de gradiente para otimização simultânea: estudo de casos de sistemas alimentares**, Seminário: Ciências Agrárias, Londrina, v. 26, nº 3, 353-362 p., jul./set. 2005.

CARVALHO, G.A., **Tintas e vernizes**, Apostila de Materiais Poliméricos, UCS, CCET, DENQ, 2001.

CIULLO, P.A., **Extender Minerals for Coatings**, R.T. Vanderbilt Company, Inc., 7 p., 2002.

CIULLO, P.A., **Functional Silicate Fillers: Basic Principles**, Paint & Coating Industry, agosto, 30-36 p., 2002.

CIULLO, P.A., **Kaolin Clay: Functional optical additives**, Paint & Coating Industry, agosto, 42-47 p., 2003.

CORNELL, J., **Experiments with Mixtures**, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002.

COSCIONE, A.R., *et al*, **Modelamento estatístico de misturas**, Química Nova, Vol. 28, No. 6, 1116-1122 p., 2005.

COSTA FILHO, P.A., **Algoritmo genético na seleção de variáveis em calibração multivariada de dados espectroscópicos**, UNICAMP, 62 p., 1998.

CRUZ, A.J., **A matéria de que é feita a cor: Os pigmentos utilizados em pintura e a sua identificação e caracterização**, 1<sup>os</sup> Encontros de Conservação e Restauro – Tecnologias, 2000.

DIETZ, P.F., **Influence of fine particle size extenders and entrapped air on utilisation of TiO<sub>2</sub> in emulsion paints**, European Coating Journal – ECJ, abril, 14-19 p., [www.coating.de](http://www.coating.de), 2003.

ESBENSEN, K.H., **Multivariate data analysis – In practice**, CAMO, 4<sup>th</sup> ed, 600 p, 2000.

FAZANO, C.T.V., **Tintas – Métodos de controle de pinturas e superfícies**, São Paulo: Hemus Editora Limitada, 321 p, 1995.

FERREIRA, M.C., et al, **Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial**, Química Nova, vol.22 n.5, São Paulo Set./Out., 18 p, 1999.

FAZENDA, J.R., **Tintas e vernizes – Ciência e tecnologia**, ABRAFATI, volumes I (616 p) e II (1199 p), São Paulo, 1993.

GALDÁMEZ, E.V.C., et al, **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos no processo de fabricação de produtos plásticos**, XVI Congresso Brasileiro de engenharia mecânica, COBEM, Uberlândia – Minas Gerais, 26-30 p, 2001.

GARTHWAITE, P. H. **An interpretation of partial least squares**. Journal of the American Statistical Association, 89, 122-127 p, 1994.

GELADI, P., **Calculating principal component loadings and scores in MATLAB**, Workbook, Version 6, Umea, 46 p, 2002.

GELADI, P., **Regression for calibration in MATLAB**, Workbook, Version 6, Umea, 42 p, 2002.

GELADI, P., KOWLASKI B., **Partial least square regression: A tutorial**. Analytica Chimica Acta, 35, 1–17 p, 1986.

GLIESE, R., PETTER, C.O., **Parâmetros colorimétricos relevantes para a indústria mineral**, VI SHMMT/XVII ENTMME, Rio de Janeiro, 2001.

HAAKE, G., **Reologia de tintas e pigmentos – Relatório de aplicação**, [www.precitech.net](http://www.precitech.net).

HARE, C., **Extenders**, Paint and Coating Industry, [www.paintandcoating.com](http://www.paintandcoating.com), 2001.

HÖSKULDSSON, A., **PLS regression methods**. *Journal of Chemometrics*, 2, 211-228 p, 1988.

HÖSKULDSSON, A., **Prediction methods in Science and technology**, Vol. 1, Basic theory, 405 p, 1996.

JONSSON, P., **Multivariate Processing and modelling of hyphenated metabolized data**, Umea University, 66 p., 2005.

JUMAA M., KLEINEBUDDE P., MULLER B. W., **Mixture experiments with the oil phase of parenteral emulsions**, Eur. J. Pharmac. Biopharmac. 46 161-167 p, 1998.

KIPPAX, P., **Why particle size**, Paint and coating industry, www.pcimag.com, 7 p., 2005.

KREUTZ, S., **Perspectivas promissoras para o mercado de sistema tintométrico**, Tintas e vernizes, dezembro/janeiro, 12-21 p, 2001.

KORTÜM, G., **Reflectance Spectroscopy – Principles, methods and applications**, Springer-Verlag, 366 p, 1969.

LAMBOURNE, R., **Paint and surface coatings – Theory and practice**, 696 p, 1987.

LARROYD, F., **Desenvolvimento dos produtos PPSA em tintas**, relatório interno LAPROM, Porto Alegre, 2004.

LEMES, M.R., **Ótica**, apostila IDESA, 38 p., 2003.

LOZANO, R.D., **El color e su medición**, Editorial americalee SRL, Buenos Aires, 612 p, 1978.

LOZASSO, G., **Carga: A grande alternativa**, Tintas e vernizes, dezembro/janeiro, 22-30 p, 2000.

LOZASSO, G., **Cargas minerais em expansão**, Tintas e vernizes, fevereiro/março, p, 10-17, 2001.

LOZASSO, G., **Pigmentos**, Tintas e vernizes, dezembro/janeiro, 21-33 p, 2003.

LAMBOURNE, R, Strivens, T.A., **Paint and Surface Coatings: Theory and Practice**, 2nd Ed. 1999.

MARTENS H., NAES T., **Multivariate Calibration**. Wiley, New York. 1989.

MARTINS, R., *et al*, **Utilização do agalmatolito Microex na substituição parcial do dióxido de titâneo e carbonato de cálcio precipitado na formulação de tintas**, Tintas e vernizes, fevereiro/março, 70-73 p, 2002.

MATTOS, L., **Pintura eficiente requer conhecimento básico sobre as tintas**, www.mundocor.com.br, 2003

MONTGOMERY, D.C., **Design and analysis of experiments**, 4 ed, USA, John Wiley & Sons, 651 p, 1997.

MOTA, L.M., <http://www.quimica.com.br>, 2001.

MULTICOLLOR, **Manual de pinturas**, www.multcollor.com.br, 2001.

MYERS R., MONTGOMERY D., **Response Surface Methodology**, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002.

NTIS, **The US Industry and trade outlook - Metal and industrial minerals mining**, National Technical Information Service, <http://www.ntis.gov>, 2000.

NYLEN, P. and Sunderland, E. **Modern Surface Coating**, Wiley, NY, p. 461-473, 1965.

OCCAA, **Surface coatings – Raw materials and their usage**, volume I, Australia, 408 p, 1983.

OCCAA, **Surface coatings – Paints and their applications**, volume II, Australia, 899 p, 1984.

OLESEN, K.,R, *et al*, **Associative Thickeners for Use in Tint-Base Paint**, The Dow Chemical Co., UCAR Emulsion Systems, Cary, NC, Paint and Quality Industry – PCI, [www.pcimag.com](http://www.pcimag.com), 2001.

PAYNE, H.F. **Organic Coatings Technology**, Vol II, Wiley, NY. p.773-804, 1961.

PEREZ, B.C., **As rochas e os minerais industriais como elementos de desenvolvimento sustentável**, Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 37 p, 2001.

PETTERSSON, F., **A multivariate approach to computational molecular biology**, Umea University, 149 p., 2005.

PHILLIPS, K.A., **Industrial minerals in Arizona's paint industry**, Arizona Department of Mines & Mineral Resources, Open file report, 9 p, 1999.

RAINHO, R., **Resinas**, <http://www.mundocor.com.br>, 2001.

RECK, E., BARTLE P., **Opacity Optimization of White Thin-Film Powder Coatings**, [www.paintandpowder.com](http://www.paintandpowder.com), 2003.

REIS, E., **Levantamento da Situação e das Carências Tecnológicas dos Minerais Industriais Brasileiros**, Relatório para o Ministério de Ciência e Tecnologia, 56 p, 2001.

RIBEIRO, F.A.L., **Aplicação de métodos de análise multivariada no estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**, Dissertação de mestrado, Instituto de Química – UNICAMP, 195 p, 2001.

ROHM, HAAS, **Paint ingredients**, The Rohm and Haas Paint Quality Institute, <http://www.paintquality.com>, 2004.

RONCHETTI *et al*, **Robust linear model selection by cross-validation**, Journal of the American Statistical Association, 92(439):1017-1023 p, 1997.

ROMEIRO, L.K., **Propriedades de revestimentos pigmentados**, Tintas e vernizes, dezembro/janeiro, 67-70 p, 2001.

SCIGLIANO, S., **A explosão das cargas minerais**, Tintas e vernizes, agosto/setembro, 10-18 p, 1998.

SCIGLIANO, S., **A importância da cor**, Tintas e vernizes, outubro/novembro, 25-29 p, 1998.

SILVA, A.P., *et al*, **Aplicação de métodos estatísticos na otimização da densidade de empacotamento de distribuições de pós de alumina**, Cerâmica 50 345-354 p, 2004.

SIMON, M.J., **Concrete mixture optimization using statistical method**, FHWA Office of Infrastructure Research and Development, 168 p., 2003.

SMITH, L.I., **A tutorial on Principal Components Analysis**, 27 p., 2002.

SOUSA Jr.,V. *et al*, **A utilização do agalmatolito Microex na substituição parcial do dióxido de titânio e carbonato de cálcio precipitado na formulação de tintas**, Tintas e vernizes, nº 199, fevereiro-março, p. 70-73, 2002.

SWARAJ, P., **Surface coating, science and technology**, John Wiley and Sons Ltda, 741 p, 1986.

THIELE, E.S., FRENCH,R.H., **Light-Scattering Properties of Representative, Morphological Rutile Titania Particles Using a Finite-Element Method**, Journal of the American Ceramic Society, 81, 3, 469-79,1998.

VANDELBILT, R.T., Filler mineral reference – **A guide to filler properties and uses**, Vanderbilt Company, Technical Report, [www.rtvanderbilt.com](http://www.rtvanderbilt.com), 2005.

TICKLE I.J., *et al*, **Derivation of expected values of cross-validation residuals used in macromolecular least-squares refinement**, Acta Crystallography, Vol. D54, 547-557 p, 1998.

TRYGG, J., WOLD, S., **Introduction to Statistical Experimental Design**, Homepage of Chemometrics, <http://www.acc.umu.se/~tnkjtg/Chemometrics/Editorial> , 7 p, august 2002.

WALKER, A., PASQUIER, J.F., **A novel technique for measuring opacity in power coatings**, Paint & Coatings Industry, maio, 98-104 p, 2000.

WEISMANTEL, G.E., **Paint Handbook**, 679 p, 1981.

WESTAD, F., **Cross model validation in multivariate modelling – applied on variable selection in regression**, Norwegian food research institute, 21 p., 2005.

WESTAD, F., **PLS regression for analysing two ore more data tables: An overview of different approaches**, Norwegian food research institute, 47 p., 2004.

WILKER, G., **Dispersão de pigmentos em tintas**, Tintas e vernizes, junho/julho, 40-43 p, 2001.

WILKER, G., **Tintas à base de água requerem componentes mais puros**, www.clariant.com, 2001.

WOLD, S., J. Trygg, *et al.* **Some recent developments in PLS modeling**, Chemom. Intell. Lab. Syst. 58: 131-150 p, 2001.

YOON, S. *et al.*, **Multivariate process monitoring and early fault detection (MSPC) using PCA and PLS -**, Plant Automation and Decision Support Conference, San Antonio, Texas , 20 pp, 2003.

YU, G., **Multivariate projection approaches for microarray analysis**, 13 p, 2005.

**Home pages pesquisadas:**

<ftp://ftp.cprm.gov.br/pub/pdf/recmin/farinaamazonia.pdf>

<http://laqqa.iqm.unicamp.br/resumolivreRonei.htm>

<http://laqqa.iqm.unicamp.br/calmutpg.htm>

<http://www.abrafati.com/>

<http://allchemistry.iq.usp.br/estruturando/indice-de-revistas.html>

<http://www.artescorres.hpg.ig.com.br/index.htm>

[http://www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/is\\_g3\\_06.pdf](http://www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/is_g3_06.pdf)

<http://www.brascores.com.br/pigmentos.htm>

[http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v05n03/v5n3\\_6.pdf](http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v05n03/v5n3_6.pdf)

<http://www.cetem.gov.br/>

<http://www.clariant.com>

<http://www.dnpm.gov.br/sm2002.html>

<http://www.galactic.com/>

<http://www.infotintas.com.br/>

<http://www.mct.gov.br/comunicacao/textos/>

<http://www.millenniumchem.com>. **Optimising the formulation: Formulator Resoucers**. Technical Report. . Millennium Chemicals. 11pp. 2004.

<http://www.mundocor.com.br/tintas.htm>

<http://www.nossovinil.com.br>

<http://www.paintquality.com/>

<http://www.precitech.net>

<http://www.sitivesp.org.br/>

[http://www.spectroscopyeurope.com/TD\\_13\\_2.pdf](http://www.spectroscopyeurope.com/TD_13_2.pdf)

<http://www.s bq.org.br/publicacoes/quimicanova/qnol/2001/vol24n6/24.pdf>

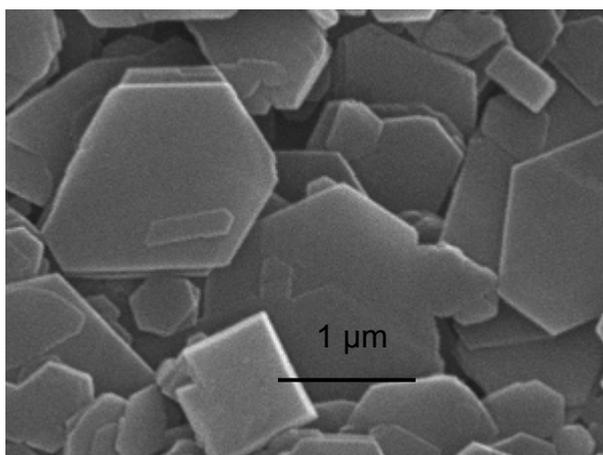
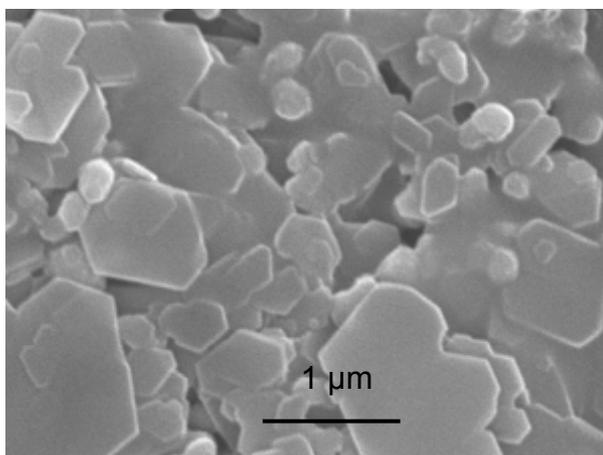
[http://sbgeo.org.br/sos\\_setmineral.html#minerais](http://sbgeo.org.br/sos_setmineral.html#minerais)

## ANEXOS

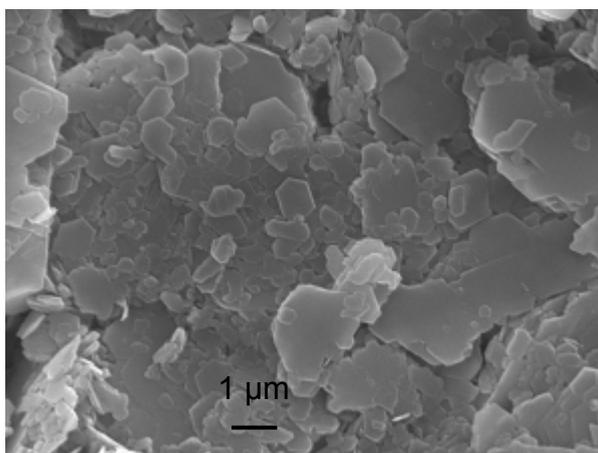
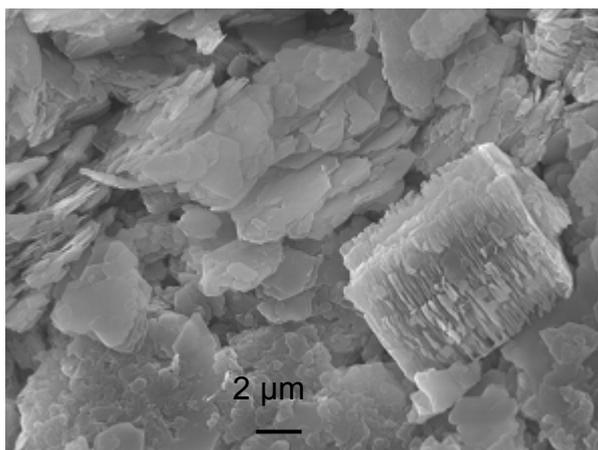
## ANEXO I

### PROPRIEDADE DAS CARGAS MINERAIS

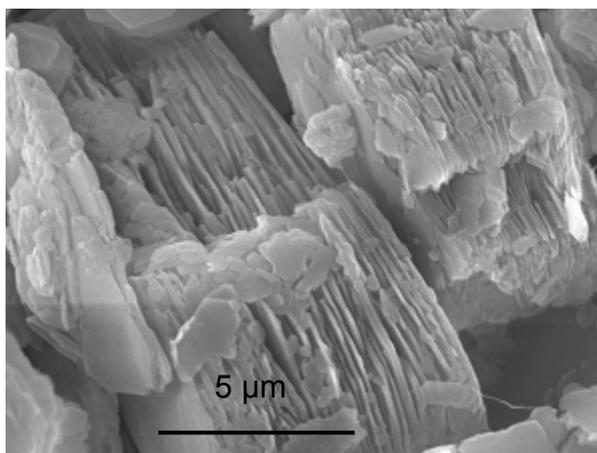
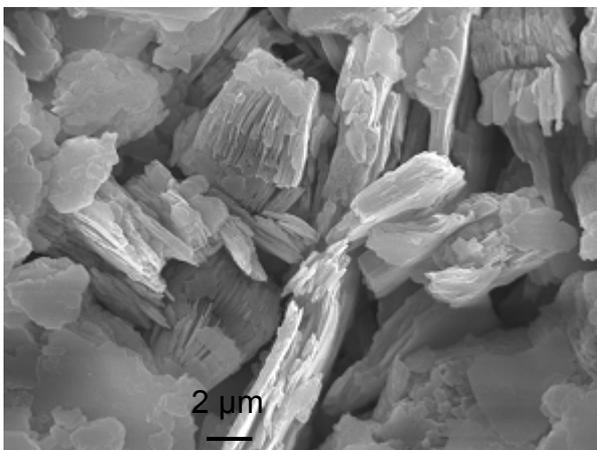
**CAU1:** Produto formado por plaquetas de caulinita bem cristalizadas, com arestas retilíneas, poucas deformações causadas pela delaminação. Apresenta duas populações bem definidas de tamanho médio na faixa de 0,4 e 2-3  $\mu\text{m}$ . As imagens revelaram que os empilhamentos do tipo *stacks* são responsáveis pela fração grosseira.



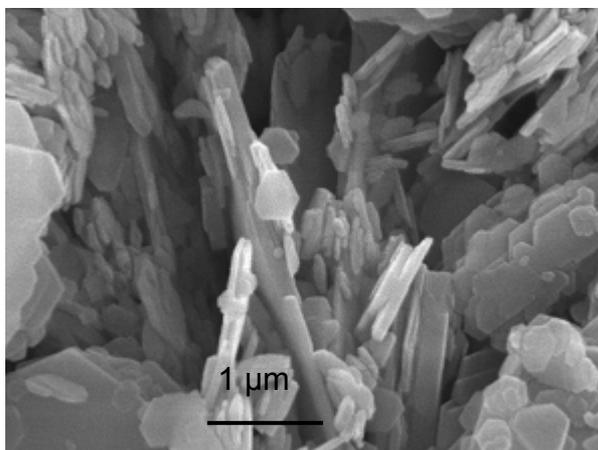
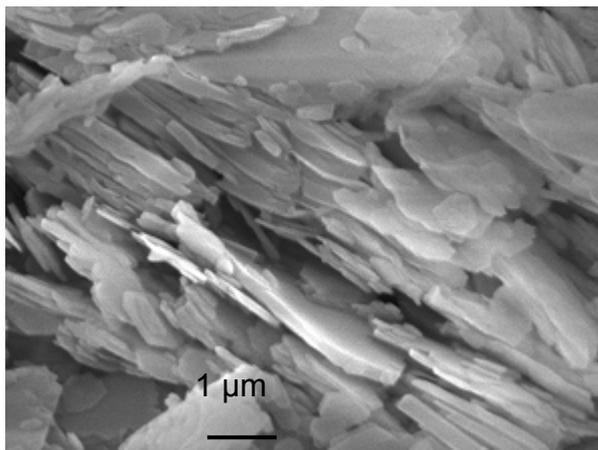
- **CAU5:** A caulinita apresenta-se, predominantemente, na forma de empilhamentos (*stacks*), ou ainda como plaquetas isoladas de formato subédrico a euédrico. A população formada por plaquetas isoladas possui tamanho médio da ordem de  $0,4\ \mu\text{m}$ , enquanto que os agrupamentos do tipo *stacks* situam-se na faixa de  $9\ \mu\text{m}$ , podendo chegar até  $20\ \mu\text{m}$ .



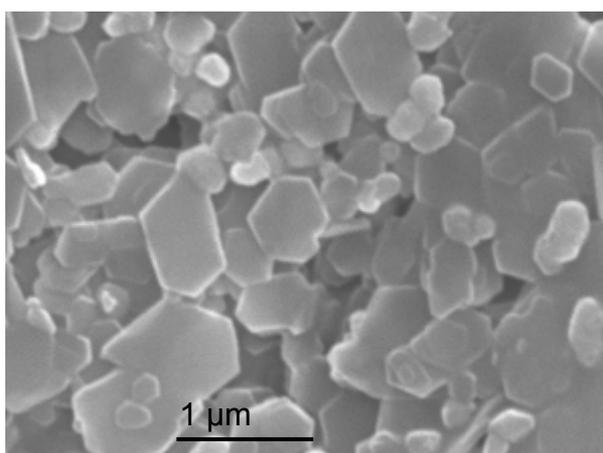
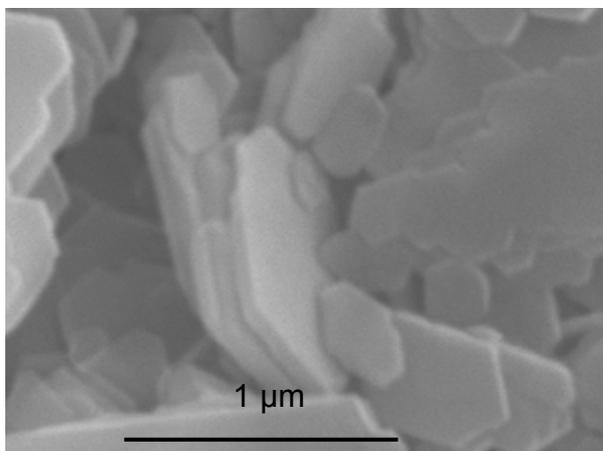
- **CAU3:** Fração grosseira de um caulim previamente delaminado. A caulinita, na quase totalidade, apresenta-se como *stacks* com predomínio de tamanho entre 7 e 13  $\mu\text{m}$  e, raramente, na forma de plaquetas isoladas.



- **CAU4:** Fração fina do caulim previamente delaminado. A caulinita aparece preferencialmente na forma de plaquetas isoladas com tamanho médio na faixa de  $0,4\ \mu\text{m}$  e secundariamente como *stacks* com tamanho médio na faixa de  $4\ \mu\text{m}$ . Pode-se observar nas imagens que muitas das plaquetas isoladas e/ou formadoras de *stacks* encontra-se levemente curvas, dando origem a uma estrutura porosa. A deformação da plaquetas deve-se, provavelmente, a alta energia cisalhante da delaminação.



- **CAU8:** Caulim fino formado por plaquetas de caulinita com tamanho médio na faixa de 0,4-0,7  $\mu\text{m}$ . Existem também uma população significativa de ultrafinos com tamanho médio na faixa de 0,25  $\mu\text{m}$ . *Stacks* predominam na fração grosseira.



## CUSTOS

CODIGO	Unidade Referência
AGALM	2
CALMIC	1,5
CCP	4,6
CAU1	4,8
CAU2	4
CAU3	3
CAU4	4,5
CAU5	2
CAU6	2,2
CAU7	2,5
CAU8	7
DOL1	0,6
DOL2	0,7
GCC	1
PCC	5
CAU9	10
SRAX	1

## **ANEXOS II**

### **Precisão das medições**

Abaixo são expressos alguns conceitos que representam a precisão de uma medição:

#### **Precisão**

Grau de concordância entre repetidas medidas da mesma propriedade.

#### **Exatidão**

É o grau de concordância entre o resultado da medição e o valor verdadeiro convencional da grandeza medida. É tanto maior quanto menor for a diferença entre o valor indicado e o valor verdadeiro

#### **Repetibilidade**

Graus de concordância entre os resultados de medições sucessivas, de uma mesma grandeza, efetuadas nas mesmas condições: método de medição, observador, instrumento de medida, local, condições de utilização e em intervalo de tempo curto entre medições. A repetibilidade pode ser expressa quantitativamente em termos da dispersão dos resultados.

#### **Reprodutibilidade**

Grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma grandeza, onde as medições individuais são efetuadas variando-se uma ou mais das seguintes condições: método de medição, observador, instrumento de medida, local, condições de utilização e tempo. Para que uma expressão de reprodutibilidade seja obtida é necessário especificar as condições que foram alteradas.

Foram feitos diversos ensaios para que pudesse ser avaliada a precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) tanto para a fabricação da tinta, quanto para as medições. Para as avaliações foram utilizados:

- dois operadores;
- uma tinta monocarga com cinco repetições;

- uma tinta com três cargas:

a) 10% PCC + 10% GCC + 10% CAULIM, com seis repetições.

Para todas as tintas foram medidos parâmetros como alvura da película seca, razão de contraste da película seca, viscosidade, brilho. Para as cargas, poder de espalhamento, absorção em óleo, razão de contraste da carga.

A precisão das medidas foi determinada pelo cálculo do desvio padrão e do erro padrão, com intervalo de confiança de 95%.

Para análise dos operadores, não houve diferença significativa na medição dos parâmetros acima referidos, pois a dispersão das medições pode ser considerada igual.

- uma tinta monocarga com cinco repetições;

**Tabela A1: Resultados da média, desvio padrão e erro padrão para as propriedades da tinta com monocarga.**

	RCPS	ALVPS	Brilho60-PS	Sd	VISCOS-KU
MEDIA	89,31	78,66	2,62	2,58	85,80
DESPAD	0,83	0,19	0,30	0,40	3,25
ERRPAD	0,37	0,09	0,13	0,17	1,45

RCPS = Razão de contraste da película seca  
 ALVPS = Alvura da película seca  
 Brilho60-PS = Brilho medido a 60°  
 Sd = Poder de espalhamento da mistura de carga

VISCOS = Viscosidade da tinta  
 DESPAD = Desvio padrão  
 ERRPAD = Erro padrão

- tinta com três cargas

a) 10% PCC + 10% GCC + 10% CAULIM, com seis repetições;

**Tabela A2: Resultados da média, desvio padrão e erro padrão para as propriedades da tinta com três cargas carga.**

	RCPS	ALVPS	VISCOS-KU	Sd	Brilho-60
MEDIA	92,08	88,03	93,50	4,42	2,44
DESPAD	0,86	0,38	3,57	0,38	0,07
ERRPAD	0,35	0,15	1,46	0,15	0,02

RCPS = Razão de contraste da película seca  
 ALVPS = Alvura da película seca  
 Brilho60-PS = Brilho medido a 60°  
 VISCOS = Viscosidade da tinta

Sd = Poder de espalhamento da mistura de carga  
 DESPAD = Desvio padrão  
 ERRPAD = Erro padrão

Para as medições do poder de espalhamento da carga, como são necessárias as medições da película seca, separadamente num fundo padrão preto e num fundo padrão branco, foram feitas dez amostras com a mesma combinação de cargas, e, posteriormente, a alvura tanto no fundo preto, quanto no fundo branco foi medida.

**Tabela A3: Resultado para alvuras lidas sobre o fundo branco e fundo preto, para cálculo do poder de espalhamento da carga.**

	Alvura-branco	Alvura-preto
MÉDIA	90,91	87,80
DESPAD	0,16	0,22
ERRPAD	0,05	0,07

## ANEXO III

Análise de variância para o *simplex* com mistura de caulins

Análise de variância modelo quadrático(CAU1/CAU9) - RCPS

Fonte variação	Soma quadrática	número de GL	Média quadrática	Teste F
Regressão	697,0709	5	139,41	721,98
Resíduo	0,5793	3	0,1931	
Total				

Análise de variância modelo cúbico (CAU1/CAU9) – RCPS

Fonte variação	Soma quadrática	número de GL	Média quadrática	Teste F
Regressão	58,4007	6	9,7335	438,44
Resíduo	0,1110	5	0,0222	
Total	58,5117			

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>
coef_bi_RC=	95,26	68,49	94,12	41	13,3	14,24
Erro padrão=	0,44	0,44	0,44	1,76	1,76	1,76

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>
coef_bi_RC=	95,26	68,49	94,12	41	13,3	14,24	-68,01
Erro padrão=	0,15	0,15	0,15	0,56	0,56	0,56	3,28

Análise de variância modelo quadrático (CAU1/CAU9)- ALVPS

Fonte variação	Soma quadrática	número de GL	Média quadrática	Teste F
Regressão	45,5993	5	9,1199	99,67
Resíduo	0,2743	3	0,0915	
Total	45,8736			

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>
coef_bi_ALV=	90,32	83,5	87,88	4,62	2,92	-1,72
Erro padrão=	0,31	0,31	0,31	1,21	1,21	1,21

## Análise de variância modelo cúbico(CAU1/CAU9) - ALVPS

<b>Fonte variação</b>	<b>Soma quadrática</b>	<b>número de GL</b>	<b>Média quadrática</b>	<b>Teste F</b>
Regressão	3,8833	6	0,6472	43,73
Resíduo	0,0740	5	0,0148	
Total	3,9573	11		

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1X_2X_3$
coef_bi_ALV=	90,32	83,5	87,88	4,62	2,92	-1,72	9,27
Erro padrão=	0,12	0,12	0,12	0,49	0,49	0,49	2,69