



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

APLICAÇÃO DE FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS PARA AVALIAÇÃO DE FILMES DE EMULSÕES ESTIRENO ACRÍLICAS

MARCELO BECK GRAZIANI*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Orientador: Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho

* Funcionário da Dow Brasil Industrial

São Carlos – SP

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

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

G785af

Graziani, Marcelo Beck.

Aplicação de ferramentas estatísticas para avaliação de filmes de emulsões estireno acrílicas / Marcelo Beck Graziani. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
69 f.

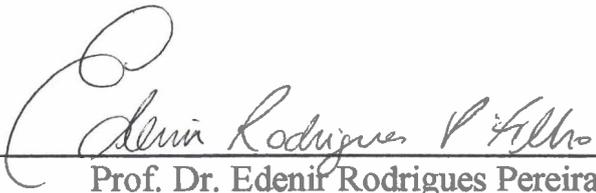
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

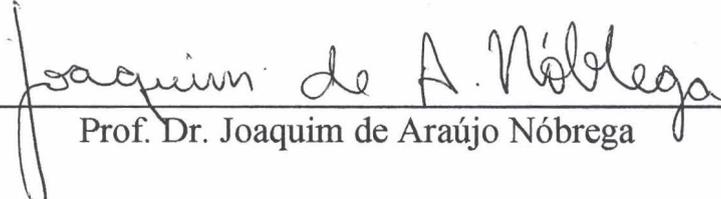
1. Química - métodos estatísticos. 2. Quimiometria. 3. Delineamento de experimentos. 4. Coalescente. I. Título.

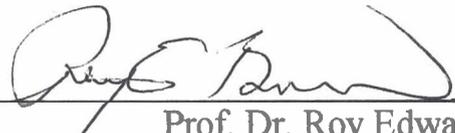
CDD: 540 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Profissional

Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado profissional do candidato Marcelo Beck Graziani, realizada em 11 de fevereiro de 2010:


Prof. Dr. Edení Rodrigues Pereira Filho


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega


Prof. Dr. Roy Edward Bruns

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas envolvidas diretamente e indiretamente neste trabalho e dedicar um agradecimento especial . . .

Ao Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira-Filho por ter me orientado e tido paciência em explicar tudo que foi necessário para a realização deste trabalho.

Aos professores Dra Ana Rita de Araújo Nogueira e Dr Joaquim de Araújo Nóbrega e membros do GAIA pela trocas de experiências durante as reuniões de grupo. Aos funcionários do Departamento de Química, especialmente aqueles da Secretaria de Pós Graduação (Ariane, Cristina e Luciani) por terem sido prestativas. Ao Programa de Mestrado Profissional da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos meus pares e amigos da The Dow Chemical Company André Argenton, Brigitte Emelie, Felipe Donate, Fernando Brea, Marcos França e Rodolfo Bayona pelos momentos de troca de idéias e questionamentos que me fizeram pensar sobre esta dissertação e obter desenvolvimento de carreira. Aos líderes de Pesquisa e Desenvolvimento Leigh Thompson e Victor Hugo Monje por terem me auxiliado na condução deste projeto internamente na The Dow Chemical Company. Aos amigos e companheiros do dia a dia na Dow Brasil Jackeline Silva, Regina Crema, Marcelo Cantu, Jair Maggioni e Julio Natalense por me ajudarem em todos os aspectos deste trabalho.

Aos amigos pessoais e de profissão Gilvan e Daniela Azevedo, João Gimenez, dentre outros, por estarem comigo nos últimos anos sugerindo livros, trocando idéias e dando-me conselhos de desenvolvimento de carreira.

À minha esposa Camila, minha família e amigos pessoais (André e Milena Piovezam, Julio e Thais Gontijo etc.) por entenderem que eu tive que dedicar tempo para conduzir este projeto e me ausentei por algum tempo.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Resumo de algumas das principais técnicas de DOE e seus objetivos. ...	7
Tabela 3-2: Equações matemáticas utilizadas neste trabalho ⁶	9
Tabela 4-1: Resumo do estudo univariado com número do experimento, identificação da amostra, tipo e concentração de coalescente.....	15
Tabela 4-2: Resumo do estudo multivariado com número do experimento, identificação da amostra, variáveis (tipo de látex, concentração de coalescente e tipo de coalescente) codificadas e seus níveis e número de réplica em cada caso.	16
Tabela 5-1: Análise de variância dos modelos de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield do estudo univariado.....	23
Tabela 5-2: Análise de variância dos modelos de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield dos dados brutos do estudo multivariado.	25
Tabela 5-3: Resumo da soma e média quadrática devido à falta de ajuste e erro puro dos modelos de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield dos dados brutos do estudo multivariado.	26
Tabela 5-4: Porcentagem de variância para cada componente principal (% PC) e porcentagem acumulada dos componentes (% acumulada) para a PCA do teste de resistência à abrasão úmida.	29
Tabela 5-5: Análise de variância dos modelos de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield de scores da PCA.	33
Tabela 5-6: Resumo da soma e média quadrática devido à falta de ajuste e erro puro dos modelos de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield dos scores da PCA.....	33
Tabela 5-7: Comparação da análise de variância dos modelos obtidos dos dados brutos e dos scores da PCA.	35
Tabela 5-8: Comparação da falta de ajuste e erro puro dos modelos obtidos dos dados brutos e dos scores da PCA.....	35
Tabela 5-9: Comparação das equações dos modelos de dados brutos e dos scores da PCA.....	36
Tabela 7-1: Resultados de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield do estudo univariado.	49
Tabela 7-2: Resultados de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield do estudo multivariado.	51
Tabela 7-3: Porcentagem de variância para cada componente principal (% PC) e porcentagem acumulada dos componentes (% acumulada) para a PCA do teste de TMFF.	56
Tabela 7-4: Porcentagem de variância para cada componente principal (% PC) e porcentagem acumulada dos componentes (% acumulada) para a PCA do teste de tempo de secagem.....	58
Tabela 7-5: Porcentagem de variância para cada componente principal (% PC) e porcentagem acumulada dos componentes (% acumulada) para a PCA do teste de viscosidade Brookfield.	61

Tabela 7-6: Média e desvio padrão com 95% de intervalo de confiança dos resultados experimentais e do modelo de scores da PCA da resistência à abrasão úmida.....	66
Tabela 7-7: Média e desvio padrão com 95% de intervalo de confiança dos resultados experimentais e do modelo de scores da PCA da TMFF.....	66
Tabela 7-8: Média e desvio padrão com 95% de intervalo de confiança dos resultados experimentais e do modelo de scores da PCA do tempo de secagem.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.1: Gráficos dos resultados de resistência à abrasão úmida (a), TMFF (b), tempo de secagem (c) e viscosidade Brookfield (d) em função da concentração de coalescente para o estudo univariado.....	21
Figura 5.2: Gráficos dos resultados obtidos em função dos respectivos resíduos para resistência à abrasão úmida (a), TMFF (b) e viscosidade Brookfield (c) do estudo univariado.	24
Figura 5.3: Gráficos dos resultados obtidos em função dos respectivos resíduos para resistência à abrasão úmida (a), TMFF (b), tempo de secagem (c) e viscosidade Brookfield (d) do estudo multivariado.....	28
Figura 5.4: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da resistência à abrasão úmida do estudo multivariado (classe de tipo de coalescente).....	30
Figura 5.5: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da resistência à abrasão úmida do estudo multivariado (classe de concentração de coalescente).	30
Figura 5.6: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da resistência à abrasão úmida do estudo multivariado (classe de tipo de latex).	31
Figura 5.7: Gráfico de loadings da PC1, PC2 e PC3 da resistência à abrasão úmida do estudo multivariado.	31
Figura 5.8: Gráficos de contorno de resistência à abrasão úmida (a), TMFF (b) e tempo de secagem (c) com o resultado desejado (área hachurada).	38
Figure 5.9: Combinação dos gráficos de contorno da resistência à abrasão úmida, TMFF e tempo de secagem com o resultado desejado (área hachurada) para cada teste.	39
Figura 5.10: Gráfico de contorno da concentração de coalescente em função do tipo de látex com resultados experimentais (retângulos) e do modelo de scores da PCA (barras de intervalo) para resistência à abrasão úmida.	41
Figura 5.11: Gráfico de contorno da concentração de coalescente em função do tipo de látex com resultados experimentais (retângulos) e do modelo de scores da PCA (barras de intervalo) para a TMFF.	42
Figura 5.12: Gráfico de contorno da concentração de coalescente em função do tipo de látex com resultados experimentais (retângulos) e do modelo de scores da PCA (barras de intervalo) para o tempo de secagem.	43
Figura 7.1: Equipamento para a determinação de resistência à abrasão úmida.	48
Figura 7.2: Equipamento para a determinação da TMFF.....	48
Figura 7.3: Equipamento para a determinação de tempo de secagem.....	48
Figura 7.4: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da TMFF do estudo multivariado (classe de tipo de coalescente).....	56
Figura 7.5: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da TMFF do estudo multivariado (classe de concentração de coalescente).	57
Figura 7.6: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da TMFF do estudo multivariado (classe de tipo de látex).	57
Figura 7.7: Gráfico de loadings da PC1, PC2 e PC3 da TMFF do estudo multivariado.	58

Figura 7.8: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 do tempo de secagem do estudo multivariado (classe de tipo de coalescente).....	59
Figura 7.9: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 do tempo de secagem do estudo multivariado (classe de concentração de coalescente).....	59
Figura 7.10: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 do tempo de secagem do estudo multivariado (classe de tipo de látex).....	60
Figura 7.11: Gráfico de loadings da PC1, PC2 e PC3 do tempo de secagem do estudo multivariado.....	60
Figura 7.12: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da viscosidade Brookfield do estudo multivariado (classe de tipo de coalescente).....	61
Figura 7.13: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da viscosidade Brookfield do estudo multivariado (classe de concentração de coalescente).....	62
Figura 7.14: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da viscosidade Brookfield do estudo multivariado (classe de tipo de látex).....	62
Figura 7.15: Gráfico de loadings da PC1, PC2 e PC3 da viscosidade Brookfield do estudo multivariado.....	63
Figura 7.16: Gráficos dos resultados das amostras do modelo em função do scores da PCA para resistência à abrasão úmida (a), TMFF (b), tempo de secagem (c) e viscosidade Brookfield (d).....	64
Figura 7.17: Gráficos dos resultados das amostras de validação em função do scores da PCA para resistência à abrasão úmida (a), TMFF (b) e tempo de secagem (c)...	65

RESUMO

APLICAÇÃO DE FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS PARA AVALIAÇÃO DE FILMES DE EMULSÕES ESTIRENO ACRÍLICAS

Esta dissertação de Mestrado Profissional tem como objetivo a utilização de ferramentas estatísticas, tais como planejamento de experimentos (DOE) e análise de componentes principais (PCA), para a avaliação da formação de filme de emulsões estireno acrílicas (látex). A parte experimental foi realizada nos laboratórios da Dow Brasil em São Paulo. As amostras (látex + coalescente) foram caracterizadas em triplicata pelos seguintes testes: resistência à abrasão úmida, temperatura mínima de formação de filme (TMFF), tempo de secagem e viscosidade Brookfield. Na primeira etapa do trabalho foram adicionados a uma único látex 1, 2, 3 e 5% (m/m) de 4 coalescentes diferentes. Os resultados obtidos foram avaliados de forma univariada através de gráficos de resultados dos testes *versus* concentração de coalescente. Além disso, estabeleceram-se modelos para cada um dos testes. As equações matemáticas obtidas foram avaliadas pela análise de variância e foi possível estabelecer modelos para todos os testes, exceto para o tempo de secagem que não apresentou coeficientes válidos. Em seguida, foi feito um DOE do tipo Doehlert utilizando como variáveis o tipo de coalescente (X, Y e Z), a concentração de coalescente (7 níveis entre 0 e 5% m/m) e o tipo de látex (A, C, D, E e F). Além disso, foram preparadas 7 amostras para serem utilizada na validação dos modelos. Modelos e análises de variância, falta de ajuste e erro puro foram feitos para cada teste. Em seguida, foram propostas equações matemáticas que representassem os mesmos. PCA foi executada para cada teste utilizando como variáveis: tipo e concentração de coalescente, tipo de látex e resultado do teste. Novamente, foi proposto um modelo, feita análise de variância, falta de ajuste e erro puro e proposta equação matemática que representasse os testes. Comparando-se os modelos / análise de variância do DOE e do DOE com PCA notou-se que o segundo foi mais eficiente em extrair informação dos dados brutos. Utilizando-se o modelo de scores da PCA e a correlação entre PC e o teste, foram obtidos gráficos de contorno. A região de maior resistência à abrasão úmida, menor TMFF e menor tempo de secagem (combinação dos resultados desejados) foi identificada, bem como a concentração de coalescente e os látexes para obtenção destes resultados (entre 1,7 e 5,0% de coalescente e látexes A e F). O resultado experimental das amostras de validação foi comparado com os resultados do modelo e, na média, houve ~80% de concordância entre os mesmos.

ABSTRACT**APPLICATION OF STATISTICAL TOOLS FOR EVALUATING FILMS OF
STYRENE ACRYLIC EMULSION SYSTEMS**

This dissertation is focused on using statistical tools (Design of Experiments, DOE) and Principal Component Analysis (PCA) for evaluating latex film formation. The experimental part was conducted at Dow Brasil R&D facility in São Paulo. Samples were analyzed in triplicate using the following tests: scrub resistance, minimum film formation temperature (MFFT), drying time and Brookfield viscosity. Initially, four different coalescents were added into a single emulsion system at the following concentrations: 1, 2, 3 and 5% (w/w). Plots of results against coalescent concentrations were used for comparison, as a standard coalescent evaluation approach. Subsequently the model was used to determine the numerical relationship that describes each test. Analysis of variance was done. It was possible to propose models for scrub resistance, MFFT and Brookfield viscosity. Drying time did not have valid coefficients for modeling. A Doehlert design of experiments was prepared using as variable coalescent type (X, Y and Z), coalescent concentration (0 to 5%, studied in 7 levels) and latex type (A, C, D, E and F). Additionally, seven samples were prepared for model validation. A model was run to determine the equation that describes each test. Variance, lack of fit and pure error analysis were applied. It was possible to propose models for scrub resistance, MFFT, drying time and Brookfield viscosity. For each test a PCA was performed using the following variables: coalescent concentration, coalescent type, latex type and the response of each specific test. Models were run using the first principal component scores and DOE variables. Again, variance, lack of fit and pure error analysis were applied and models were proposed. Comparing these two approaches showed that using PCA was more appropriate to extract information from raw data. Based on PC scores models, scrub resistance, MFFT and drying time contour plots were prepared. Desired results (maximum of scrub resistance, the minimum of MFFT and the shortest drying time) were highlighted in order to identify the best combination of coalescent concentration and latex type. In this case, coalescent concentration between 1.7% and 5.0% and coalescents A and/or F were optimum. Experimental results from the validation set were compared with model ones and, in average, there was about 80% of concordance between them.

SUMÁRIO

1 -	INTRODUÇÃO	1
2 -	OBJETIVO	4
3 -	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 -	Aplicação de ferramentas estatísticas	6
3.2 -	Revisão de alguns conceitos de estatística.	8
3.3 -	Aplicação de ferramentas quimiométricas em tintas.....	10
3.4 -	Formação de filme de látex.....	11
4 -	PARTE EXPERIMENTAL.....	14
4.1 -	Estudo univariado.	14
4.2 -	Estudo multivariado.	15
4.3 -	Testes de desempenho	17
4.3.1	- Resistência à abrasão úmida (RAU)	17
4.3.2	- Temperatura Mínima de Formação de Filme (TMFF)	17
4.3.3	- Tempo de secagem (TS)	18
4.3.4	- Viscosidade Brookfield (VB).....	18
5 -	RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
5.1 -	Estudo univariado	20
5.2 -	Estudo multivariado: DOE.....	25
5.3 -	Estudo multivariado: DOE + PCA	29
5.3.1 -	Estudo multivariado: DOE + PCA Validação do modelo.....	40
6 -	CONCLUSÃO	45
7 -	APÊNDICES	48
7.1 -	Apêndice 1 – Foto de alguns dos equipamentos utilizados na parte experimental.	48
7.2 -	Apêndice 2 – Estudo univariado: resultados de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e Viscosidade Brookfield.....	49
7.3 -	Apêndice 3 – Estudo multivariado: resultados de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e Viscosidade Brookfield.....	51
7.4 -	Apêndice 4 - PCA do teste de temperatura mínima de formação de filme.	56
7.5 -	Apêndice 5 – PCA para o teste de tempo de secagem.	58
7.6 -	Apêndice 6 – PCA do teste de viscosidade Brookfield.	61
7.7 -	Apêndice 7 – Gráficos dos resultados em função dos scores da PCA para as amostras do modelo dos testes resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield.....	64
7.8 -	Apêndice 8 – Gráficos dos resultados em função dos scores da PCA para as amostras de validação dos testes resistência à abrasão úmida, TMFF e tempo de secagem.	65
7.9 -	Apêndice 9 – Média e desvio padrão dos resultados experimentais e do modelo de scores da PCA da resistência à abrasão úmida, TMFF e tempo de secagem. ..	66
8 -	REFERÊNCIAS.....	68

INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

Produtividade e qualidade são requisitos importantes em qualquer tipo de indústria e para atingir tais objetivos existem várias alternativas. Nos últimos anos, há uma tendência na utilização de estratégias mais eficientes, tais como ferramentas estatísticas, no lugar das abordagens baseadas em tentativa e erro que são consideradas ineficientes, desperdiçam recursos e de um modo geral representam um alto custo¹.

A aplicação de ferramentas estatística em química pode ser observada em diversas áreas que vão do desenvolvimento de produtos até a otimização de processos produtivos^{2,3}. A maioria dos exemplos desta aplicação está descrita na literatura de química analítica e orgânica, tais como calibração multivariada, reconhecimento de padrões e planejamento de experimentos (DOE, *Design of Experiments*)^{4,5}.

O DOE é uma mais utilizada das ferramentas estatísticas e tem sido largamente utilizado para planejar experimentos de avaliação de variáveis e para obter o máximo de informação com um número reduzido de experimentos. Existem várias técnicas de DOE e cada uma delas tem um objetivo. Planejamento fatorial, por exemplo, é útil para selecionar as variáveis mais importantes de um sistema. A otimização (destas variáveis) pode ser feita utilizando-se a metodologia de superfície de resposta (RSM, *Response Surface Methodology*)⁶.

Por outro lado, uma importante aplicação do conhecimento de química é o segmento de tintas e vernizes. Tintas têm sido utilizadas em diversas aplicações, tais como recobrir uma superfície, agregar valor à produtos (automóveis, equipamentos eletrônicos, residências etc.) ou mesmo proteger um substrato (tubulações e pontes, por exemplo). Desta forma, uma das exigências mais importantes para as tintas é a formação do filme.

Tintas podem ser caracterizadas pelo tipo de aplicação (imobiliárias, para automóveis e industriais), pelo tipo de solvente (base água, solvente ou em pó) ou tipo de resina (acrílica, epóxi, poluretana etc.)⁷. A tinta imobiliária de base aquosa é composta basicamente de látex, pigmentos e aditivos e, geralmente, necessita de um coalescente para promover de forma efetiva a formação de um filme homogêneo.

Coalescentes têm sido definidos na literatura⁸ como sendo solventes orgânicos com baixa solubilidade em água e baixa taxa de evaporação. Eles promovem a formação de filme permitindo a fusão das misturas de látex e pela diminuição da T_g (Temperatura de transição vítrea)^{8,9} do polímero.

De forma geral, a seleção de um coalescente pela indústria de tintas é baseada no conhecimento empírico dos formuladores de tintas e em testes de laboratório que avaliam as propriedades do filme formado. Com o objetivo de aprimorar a seleção de coalescentes, nesta dissertação de mestrado profissional, diferentes ferramentas estatísticas foram aplicadas e os resultados obtidos foram comparados com aqueles provenientes de uma abordagem convencional de escolha de coalescentes.

OBJETIVO

2 - OBJETIVO

O objetivo desta dissertação de mestrado foi comparar a metodologia convencional de trabalho e uso de ferramentas estatísticas para avaliar a formação de filme de emulsão estireno-acrílica. Este trabalho pode ser dividido entre a utilização da metodologia convencional de estudo univariado (avaliação de diferentes coalescentes, com diferentes concentrações, em um único látex) e o estudo multivariado (com o uso de planejamento de experimento do tipo Doehlert utilizando como variáveis o tipo de látex, concentração de coalescente e tipo de coalescente).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso de estatística é comumente confundida com o termo “qualidade”¹. Todavia, a aplicação de estatística não pode ser resumida somente como “qualidade” ou controle de processo. Estatística pode, e vem sendo, utilizada para planejar experimentos, otimizar processo de manufatura, extrair informação de um banco de dados e auxiliar na tomada de decisão quando existem vários critérios a serem considerados¹⁰.

Devido ao uso de estatística ser tão vasto, a revisão bibliográfica desta dissertação será focada em uma visão geral da aplicação de estatística (principalmente planejamento de experimentos), na revisão de alguns conceitos e na aplicação destes conceitos em tintas e formação de filme de emulsões. No final desta seção será feita uma revisão dos processos de formação de filme.

3.1 - Aplicação de ferramentas estatísticas

Uma forma tradicional de estudar um sistema é aquela em que uma variável é estudada enquanto as outras variáveis permanecem fixas. Esta abordagem é considerada ineficiente, resulta em desperdício de tempo e pode induzir a falsas condições de otimização¹¹. Por outro lado existe uma grande variedade de ferramentas estatísticas que podem ser utilizadas para investigar um sistema. Estas ferramentas permitem que sejam estudadas mais de uma variável simultaneamente com um número, relativamente, reduzido de experimentos possibilitando também a visualização de interações entre as variáveis.

A aplicação de ferramentas estatísticas em química é chamada de quimiometria. A literatura descreve diferentes exemplos de aplicações de quimiometria, tais como planejamento de experimentos (DOE)^{6,12}, Análise de Componentes Principais (PCA, *Principal Component Analysis*)¹³, calibração multivariada¹⁴ e reconhecimento de padrões¹⁵.

O planejamento de experimentos é uma das técnicas estatísticas mais utilizadas em química. Existem vários tipos de técnicas de DOE e a escolha de uma delas depende do objetivo do trabalho. A Tabela 3-1 resume algumas das principais técnicas e seus objetivos.

Tabela 3-1: Resumo de algumas das principais técnicas de DOE e seus objetivos.

Técnica	Objetivo
Planejamento fracionário	Obter o máximo de informação de um grande número de variáveis com reduzido número de experimentos.
Planejamento fatorial completo	Avaliar a influência de variáveis.
Modelagem por mínimos quadrados.	Construir /propor modelos.
Simplex e Metodologia de superfície de respostas (RSM).	Otimizar uma determinada resposta em faixas específicas dos fatores.

Uma técnica de DOE não pode ser considerada melhor ou mais importante do que outra. O fundamental é escolher a técnica com base no objetivo que se deseja atingir. O planejamento fracionário, por exemplo, é útil em situações que se deseja identificar as variáveis mais importantes para um sistema e isto pode implicar na realização de um elevado número de experimentos. Aplicando-se um planejamento fracionário é possível reduzir o número de experimentos e determinar as variáveis mais importantes para um determinado sistema em estudo. Já o planejamento fatorial completo é aplicável em situações que as variáveis mais importantes são identificadas, mas o impacto das mesmas na resposta é desconhecido¹⁶.

Ambas as técnicas tem restrições, principalmente, devido ao fato de que as variáveis utilizadas no planejamento devem ter o mesmo número de níveis (ou valores). Por outro lado, no planejamento do tipo Doehlert as variáveis podem ser estudadas em diferentes número de níveis¹⁷.

Independente da técnica utilizada (planejamento de primeira ou segunda ordem) é possível propor equações matemáticas correlacionando as variáveis e a(s) resposta(s) e, em seguida, otimizar a(s) resposta(s) baseando-se nas variáveis. No estudo de sistemas com mais de uma resposta, a condição otimizada para uma resposta, necessariamente, não é a mesma para outra resposta. Podem existir condições contraditórias para duas ou mais variáveis. Para resolver este impasse e otimizar duas ou mais respostas pode ser utilizada a função de desejabilidade^{11,18}.

Outra ferramenta estatística bastante útil é a análise de componentes principais (PCA)¹³. PCA pode ser aplicada com êxito em situações que existe um banco de dados com muitas variáveis e é possível correlacioná-las, reduzindo assim a dimensão original do banco de dados em variáveis não correlacionadas, ou componentes principais (PC, *Principal Component*), mantendo-se a variabilidade da informação contida no banco de dados. PCA também pode reduzir o banco de dados fazendo correlação entre as variáveis e respostas¹⁸.

A combinação destas duas ferramentas, planejamento de experimentos e PCA, possibilita que mais de uma resposta seja otimizada, em função das variáveis, e que se obtenha mais informação do banco de dados do que se utilizasse somente uma das técnicas com um mesmo número de experimentos.

3.2 - Revisão de alguns conceitos de estatística.

É interessante revisar alguns conceitos e algumas equações matemáticas de estatísticas, tais como o coeficiente de determinação (R^2) e a soma quadrática (SQ), a fim de entender melhor os cálculos utilizados neste trabalho. A função deste item não é esgotar o tema ou até mesmo apresentar um tutorial, mas apenas revisar rapidamente alguns pontos importantes. Um maior aprofundamento pode ser efetuado em livros textos, tais como os propostos por Barros Neto *et al.*⁶ e Bruns *et al.*¹⁹. A nomenclatura utilizada nesta dissertação está descrita a seguir.

- i -ésima medida = i
- Resultado = y_i
- Média do resultado = \bar{y}_i
- Resultado previsto = \hat{y}_i
- Número de níveis da variável = m
- Número total de observações = n
- Número de parâmetros ou coeficientes = p
- GL_1 = número de coeficientes – 1 = $p - 1$
- GL_2 = número de experimentos – número de coeficientes = $n - p$
- GL_3 = número de níveis das variáveis – número de coeficientes = $m - p$
- GL_4 = número de experimentos – número de níveis das variáveis = $n - m$

Os coeficientes de regressão (B) foram calculados utilizando a Equação 1 considerando-se X como sendo a matriz contendo as variáveis codificadas e Y a matriz das respostas.

Equação 1:
$$B = (X^T X)^{-1} * X^T Y$$

A Tabela 3-2 resume as principais equações matemáticas utilizadas no tratamento de dados desta dissertação e na geração da Análise de Variância (ANOVA, *Analysis of Variance*).

Tabela 3-2: Equações matemáticas utilizadas neste trabalho⁶.

Equação	Descrição	Equação
Equação 2	Soma quadrática da regressão (SQ _R)	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$
Equação 3	Média quadrática da regressão (MQ _R)	$\frac{MQ_R}{GL_1}$
Equação 4	Soma quadrática do resíduo (SQ _r)	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$
Equação 5	Média quadrática do resíduo (MQ _r)	$\frac{MQ_r}{GL_2}$
Equação 6	F calculado para o modelo e para a falta de ajuste	$\frac{MQ_R}{MQ_r} e \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}}$
Equação 7	Resíduo	$y_{ij} - \hat{y}_i$
Equação 8	R quadrado (R ²)	$\frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}$
Equação 9	Soma quadrática devida à falta de ajuste (SQ _{faj})	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$
Equação 10	Média quadrática devida à falta de ajuste (MQ _{faj})	$\frac{MQ_{faj}}{GL_3}$
Equação 11	Soma quadrática devida ao erro puro (SQ _{ep})	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$
Equação 12	Média quadrática devida ao erro puro (MQ _{ep})	$\frac{MQ_{ep}}{GL_4}$

3.3 - Aplicação de ferramentas quimiométricas em tintas

Na área de tintas e vernizes a literatura descreve o uso de ferramentas estatísticas, principalmente, para a preparação de emulsões e otimização das formulações de tintas. Todavia, não foram encontrados artigos científicos descrevendo o uso de ferramentas estatísticas para entender a formação de filme.

Prior *et al.*²⁰ utilizaram um planejamento simples para estudar o impacto de alguns monômeros no preparo de emulsões e de formulações de tintas. Os monômeros acrilato de butila, versatato de vinila e acrilato de 2-etil-hexila foram utilizados para preparar emulsões que foram caracterizadas por T_g , formação de gel, massa molecular e tamanho de partículas. Estas emulsões deram origem às formulações de tintas caracterizadas por resistência à abrasão úmida, brilho, resistência à água, dentre outros testes.

Baseando-se nestes testes e no DOE, os autores puderam observar algumas tendências, tais como aumento da resistência à abrasão úmida em tintas preparadas com emulsões contendo versatato de vinila. O monômero acrilato de 2-etil-hexila demonstrou ser uma opção de substituição para o acrilato de butila para melhorar a resistência à água.

Já Fatemi *et al.*²¹ utilizaram ferramentas estatísticas para maximizar o desempenho de formulações de demarcação viária. Neste trabalho foi utilizado um planejamento de misturas para avaliar como as variáveis (resina, carga e pigmento) influenciavam no desempenho da tinta úmida e seca. As formulações foram caracterizadas por testes, tais como dureza do filme, adesão, brilho e tempo de secagem. Os resultados obtidos foram comparados com uma formulação base solvente do mercado. A melhor combinação de resina, carga e pigmento foi escolhida através do uso de ferramentas estatísticas.

Um planejamento fatorial completo foi feito por Emélie *et al.*¹⁶ para estudar o comportamento reológico de emulsões e tintas. As variáveis utilizadas neste estudo foram: tipo de agente reológico, concentração de agente reológico, concentração de surfactante e tamanho de partículas. Os autores puderam identificar o impacto dos agentes reológicos na tinta, mas não no látex.

3.4 - Formação de filme de látex

Látex pode ser definido como sendo uma dispersão aquosa coloidal de partículas (geralmente em forma de esferas) de polímeros⁸. Já “formação de filme” tem sido o nome dado ao processo completo em que o látex torna-se um filme contínuo ou partes deste processo^{9,22,23,24}. Coalescência pode ser definida como a etapa em que duas partículas se juntam para reduzir a área de superfície total⁸. Desta forma, coalescência pode ser considerada como uma etapa da formação de filme.

Os mecanismos de formação de filme têm sido exhaustivamente estudados e discutidos na literatura^{8,9,23,24,25}. Em 1973 IMOTO²³, por exemplo, revisou a literatura existente e concluiu que não havia um modelo que explicasse de maneira satisfatória o mecanismo de formação de filme. Neste mesmo ano Wanderhoff *et al.*²⁴ propuseram um modelo considerando três etapas: 1) as partículas se movimentam de forma randômica com pouco contato entre si e a água evapora do látex com a mesma taxa de evaporação da água pura, 2) as partículas se movem e quando se chocam o contato é irreversível. A taxa de evaporação da água diminui, 3) as partículas se unem, e o filme está formado e a taxa de evaporação da água diminui significativamente.

Vários estudos foram feitos^{26,27} e modelos foram propostos^{8,28,29}, desde 1973, com o objetivo de entender as forças motrizes que regem a formação de filme. Embora o número e a denominação das etapas mudem entre os autores, existem 3 estágios que podem ser considerados principais para a formação de filme^{23,26,29}:

Etapa 1: as partículas do polímero se movem de forma independente. A água começa a evaporar e concentração das partículas aumenta.

Etapa 2: as partículas começam a ter contato irreversível umas com as outras e a água permanece evaporando (a uma taxa menor do que a etapa 1). As partículas começam a deformar formando poliedros devido a força interfacial e de capilaridade.

Etapa 3: as partículas se deformam e começam a se fundir formando assim o filme. A água restante escapa por difusão através dos canais capilares entre as esferas ou através do polímero. O coalescente começa a agir nesta etapa.

Independente do número e a denominação das etapas ou modelos utilizados para explicar a formação de filme este processo permanece sendo uma etapa importante para os produtores de tintas²⁷. Uma “boa” formação de filme é definida como aquela que gera um filme livre de rachaduras, transparente e sem poros^{22,28}.

Considera-se que a formação de filme irá ocorrer somente se a T_g do polímero (que constitui as partículas do látex) é menor do que a temperatura ambiente de aplicação do látex / tinta²². Nos casos em que a T_g do polímero é maior do que a temperatura de aplicação é necessário o uso de coalescentes. Estes diminuem a temperatura mínima de formação de filme permitindo que o mesmo se forme.

Existem várias formas de avaliar a formação de filme, como por exemplo, a resistência à abrasão úmida. Neste caso, o látex é aplicado sobre uma leneta (retângulo de papel na cor preta) que é colocada em um equipamento com movimentos recíprocos sob uma escova e pasta abrasiva. A quantidade necessária de ciclos para remover o filme, em uma linha contínua, é chamada de “resistência à abrasão úmida”³⁰.

A temperatura mínima de formação de filme (TMFF) é outro parâmetro importante para avaliar a formação de filme. Protzman e Brown, em 1960, definiram TMFF como sendo a menor temperatura em que um filme se forma através da avaliação visual de rachaduras e braqueamento do mesmo^{8,31}.

O tempo de secagem é a medida de quanto tempo é necessário para o filme se formar. Isto é importante, do ponto de vista tecnológico, para evitar problemas de aplicação de tinta relacionados ao escorrimento da mesma e/ou necessidade de aguardar um tempo excessivamente longo entre uma aplicação e outra. Durante a formação de filme a mobilidade das partículas é um fator chave. Por isto a viscosidade Brookfield deve ser acompanhada com o objetivo de estudar o comportamento reológico das amostras.

Assim esta dissertação irá utilizar a metodologia convencional e com ferramentas estatísticas para avaliar o desempenho de coalescentes utilizando os parâmetros de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield. As variáveis estudadas serão tipo de coalescente, concentração de coalescente e tipo de látex.

PARTE EXPERIMENTAL

4 - PARTE EXPERIMENTAL

Com o intuito de proteger informações confidenciais da Dow Brasil todas as substâncias utilizadas neste trabalho foram codificadas. Os coalescentes foram selecionados entre os mais comumente utilizados nas formulações de tintas imobiliárias base aquosa no Brasil. Eles foram identificados como X, Y, Z e W e a diferença entre eles é a função química, taxa de evaporação e solubilidade em água. Os látexes foram identificados pelas letras A, C, D, E e F e tem diferentes TMFF e tamanho de partícula. Todos estes látexes são do tipo estireno acrílica e representam emulsões do mercado brasileiro de tintas imobiliárias.

As amostras foram identificadas pelo tipo de látex, coalescente e concentração de coalescente. A amostra AX1, por exemplo, representa uma amostra preparada com o látex A e 1% (m/m) do coalescente X.

Baseando-se na informação sobre as amostras descrita na próxima seção, as mesmas foram preparadas pela homogeneização do látex e coalescente por 5 min em um agitador do tipo recíprocante (Red Devil). Após, no mínimo, 24 h foram feitas as análises em triplicata para cada amostra. Toda a parte experimental foi executada nos laboratórios de pesquisa e desenvolvimento da Dow Brasil, São Paulo.

Os dados brutos podem ser divididos em duas partes: estudo univariado e multivariado como será apresentado nos dois próximos itens.

4.1 - Estudo univariado.

Este grupo de dados representa a metodologia convencional de avaliar os coalescentes. É um estudo univariado utilizando como variáveis o tipo e concentração de coalescente. Os experimentos foram preparados utilizando-se somente um tipo de látex (A) e com 4 diferentes coalescentes (X, Y, Z e W) nas seguintes concentrações: 1, 2, 3 e 5%, m/m. A Tabela 4-1 descreve o número dos experimentos (exp), a identificação das amostras (amostra), o tipo de coalescente adicionado (tipo de coalescente) e a concentração dos mesmos (concentração de coalescente (%) (m/m)). Todas as amostras, incluindo aquela sem coalescente (exp 1), foram caracterizadas por resistência à abrasão úmida, temperatura mínima de formação de filme, tempo de secagem e viscosidade Brookfield.

Tabela 4-1: Resumo do estudo univariado com número do experimento, identificação da amostra, tipo e concentração de coalescente.

Exp	Amostra	Tipo de coalescente	Concentração de coalescente (%) (m/m)
1	A0	Não aplicável	0
2	AX1	X	1
3	AX2		2
4	AX3		3
5	AX5		5
6	AY1	Y	1
7	AY2		2
8	AY3		3
9	AY5		5
10	AZ1	Z	1
11	AZ2		2
12	AZ3		3
13	AZ5		5
14	AW1	W	1
15	AW2		2
16	AW3		3
17	AW5		5

4.2 - Estudo multivariado.

Este grupo apresenta o planejamento de experimentos do tipo Doehlert¹⁷ que foi preparado utilizando as variáveis: tipo de látex (A, C, D, E e F), tipo de coalescente (X, Y e Z) e concentração de coalescente (entre 0 e 5% (m/m) e dividido em 7 níveis). A Tabela 4-2 descreve o número dos experimentos (exp), a identificação das amostras (amostra), variáveis (V1, V2 e V3) com os valores codificados (cod) e os respectivos níveis e o número de réplicas autênticas para cada amostra (número de réplicas). Assim como no estudo univariado, todas as amostras foram caracterizadas por resistência à abrasão úmida, temperatura mínima de formação de filme, tempo de secagem e viscosidade Brookfield.

Tabela 4-2: Resumo do estudo multivariado com número do experimento, identificação da amostra, variáveis (tipo de látex, concentração de coalescente e tipo de coalescente) codificadas e seus níveis e número de réplica em cada caso.

Exp	Amostra	V1		V2		V3		Número de réplicas
		Cod*	Tipo de Látex	Cod*	Conc Coalescente (%) (m/m)	Cod*	Tipo de coalescente	
1	CY2,5	0	C	0	2,5	0	Y	2
2	EY2,5	1	E	0	2,5	0	Y	1
3	DY5	0,5	D	0,866	5,0	0	Y	2
4	DZ3,3	0,5	D	0,289	3,3	0,817	Z	2
5	FY2,5	-1	F	0	2,5	0	Y	1
6	AY0	-0,5	A	-0,866	0,0	0	Y	2
7	AX1,7	-0,5	A	-0,289	1,7	-0,817	X	2
8	DY0	0,5	D	-0,866	0,0	0	Y	2
9	DX1,7	0,5	D	-0,289	1,7	-0,817	X	2
10	AY5	-0,5	A	0,866	5,0	0	Y	2
11	CX4,2	0	C	0,577	4,2	-0,817	X	1
12	AZ3,3	-0,5	A	0,289	3,3	0,817	Z	2
13	CZ0,8	0	C	-0,577	0,8	0,817	Z	1
14	C0	0	C	-0,866	0,0	0	Y	1
15	E0	1	E	-0,866	0,0	0	Y	1
17	F0	-1	F	-0,866	0,0	0	Y	1
17	E1,7Y	1	E	-0,289	1,7	0	Y	1
18	E4,2Y	1	E	0,577	4,2	0	Y	1
19	F1,7Y	-1	F	-0,289	1,7	0	Y	1
20	F4,2Y	-1	F	0,577	4,2	0	Y	1

*Cod.: valor codificado, os experimentos de 14 a 20 são os experimentos de validação.

Os experimentos entre 1 e 13 foram utilizados para propor modelos para cada teste e os experimentos entre 14 e 20 foram utilizadas para avaliar os modelos propostos.

4.3 - Testes de desempenho

Os testes e procedimentos utilizados nesta dissertação são os mesmos que profissionais de tintas e vernizes utilizam para avaliar a formação de filme, como, por exemplo, as normas da ABNT NBR (Associação Brasileira de Normas Técnicas / Norma Brasileira) e/ ou da ASTM (*American Society for Testing and Materials*)³⁰⁻³⁴.

4.3.1 - Resistência à abrasão úmida (RAU)

As amostras foram aplicadas em lenetas pretas (P 121-10N) utilizando um extensor de 175 µm e curadas por 7 dias à temperatura ambiente (~25°C). Em seguida, a leneta foi colocada no equipamento de resistência à abrasão úmida, do tipo BYK Gardner Abrasion Tester (BYK Gardner) apresentado na Figura 7.1 do Apêndice 1, e pasta abrasiva foi adicionada na escova do equipamento. O equipamento foi ligado e a escova inicia movimentos recíprocos.

A pasta abrasiva foi preparada nos laboratórios de pesquisa e desenvolvimento da Dow Brasil conforme procedimento descrito no apêndice A da norma ABNT NBR 14940³². Normas utilizadas como referência: ASTM D 2486-06³⁰ e ABNT NBR 14940³².

O número de ciclos necessário para remover o filme da leneta, em uma linha contínua conforme análise visual foi considerado como a “resistência à abrasão úmida”. Um elevado número de ciclos representa que o filme tem alta resistência à abrasão e é homogêneo. O resultado desejado neste teste é um elevado número de ciclos.

4.3.2 - Temperatura Mínima de Formação de Filme (TMFF)

As amostras foram aplicadas, com uso de um extensor de 175 µm, sobre um filme plástico previamente colocado no equipamento de TMFF (Modern Metalcraft Co.) apresentado na Figura 7.2 do Apêndice 1. Este equipamento estava ajustado para promover uma faixa de temperatura de 0°C até 25°C. A temperatura mínima de formação de filme foi determinada visualmente na região do filme que estava branca e com pequenas rachaduras. A norma ASTM D 2354-98³¹ foi utilizada como referência para realização deste teste. Temperaturas baixas de TMFF indicam que o coalescente foi efetivo para promover a formação do filme de látex. Este será o resultado desejado para o teste de TMFF.

4.3.3 - Tempo de secagem (TS)

As amostras foram aplicadas em uma placa de vidro transparente utilizando um extensor de 175 μm . Em seguida, o equipamento de tempo de secagem Dry Time DC 9610 Circular Gardner (BYK Gardner Pacific Scientific) de 360° para 1 h (Figura 7.3 do Apêndice 1) foi colocado sobre o filme em formação. Com o auxílio de um cronômetro o tempo de secagem foi determinado no momento em que o pêndulo do equipamento parou de marcar o filme. A norma ABNT NBR 15311³³ foi utilizada como referência. A rápida formação do filme é considerada o resultado desejado, pois usuários de tintas desejam que a tinta seque rapidamente no momento de utilizá-la.

4.3.4 - Viscosidade Brookfield (VB)

A viscosidade foi medida utilizando o equipamento Brookfield Viscometer LVT (Brookfield), *spindle* # 3, 50 rpm à temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) e o procedimento descrito na norma de referência ASTM 2196-05³⁴. Os resultados desejados para o teste de viscosidade Brookfield serão os baixos, pois isto indica que o coalescente poderia impactar de forma positiva na formulação de tinta.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões serão apresentados em dois grupos divididos em estudo univariado e multivariado. A avaliação dos dados, incluindo o planejamento dos experimentos e cálculos, foi feita utilizando o programa computacional Microsoft Excel e/ou JMP (versão 8 da SAS Institute Inc). JMP é um programa largamente utilizado no departamento de pesquisa e desenvolvimento da The Dow Chemical Company para planejar experimentos, tratar dados brutos e conduzir projetos seguindo a metodologia 6 sigma.

5.1 - Estudo univariado

Com base nos resultados de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield (Apêndice 2, Tabela 7-1) foi possível apresentar gráficos dos resultados obtidos em função da concentração de coalescente (Figura 5.1).

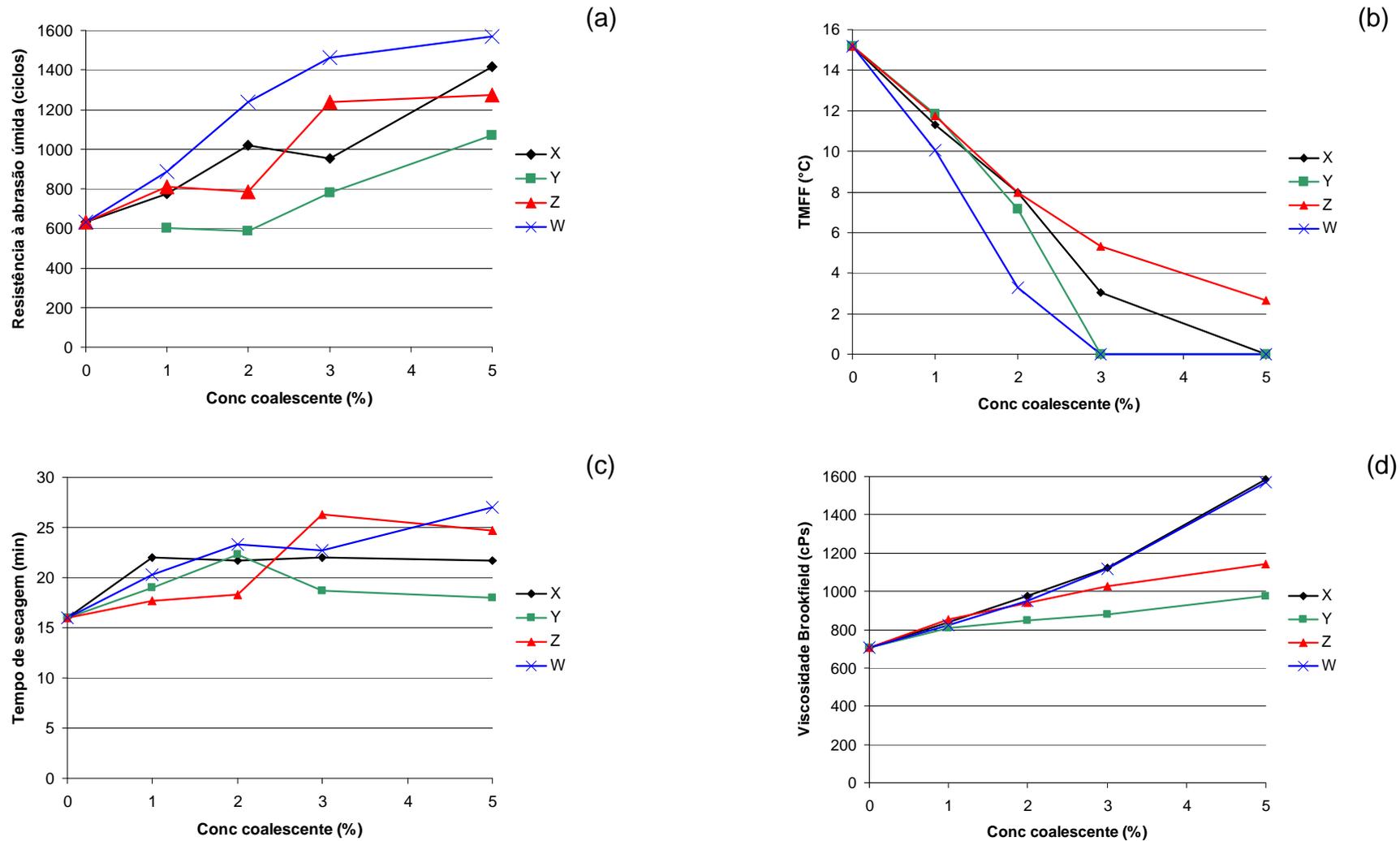


Figura 5.1: Gráficos dos resultados de resistência à abrasão úmida (a), TMFF (b), tempo de secagem (c) e viscosidade Brookfield (d) em função da concentração de coalescente para o estudo univariado.

A Figura 5.1 mostra que a resistência à abrasão úmida (a), o tempo de secagem (c) e a viscosidade Brookfield (d) aumentam e a TMFF (b) diminui quando a concentração de coalescente (X, Y, Z e W) aumenta. Comparando-se o desempenho dos coalescentes em uma determinada concentração, 2% (m/m), por exemplo, nota-se que o coalescente W foi o mais efetivo para aumentar a resistência à abrasão úmida e diminuir a TMFF (o que está de acordo com o resultado desejado).

Entretanto, este coalescente W (em 2% m/m) aumentou o tempo de secagem (mais do que os demais coalescentes) e aumentou a viscosidade Brookfield (tanto quanto os outros coalescentes) o que não é um resultado desejado. O coalescente Z, na concentração de 2% (m/m), foi o que resultou no menor tempo de secagem e em viscosidade intermediária, mas este coalescente não foi o mais adequado para obter alta resistência à abrasão úmida ou diminuir a TMFF.

Esta abordagem de “tratamento de dados brutos”, comparar os gráficos de resultados de diferentes coalescentes em função da concentração dos mesmos, não é muito eficiente para concluir qual o melhor coalescente nem qual concentração de coalescente deve ser utilizada. Todavia, esta forma de trabalhar é muito utilizada na avaliação de coalescentes por formuladores de tintas e pode ser considerada como sendo a forma convencional de avaliação de coalescentes.

Outra forma de tratar estes dados brutos é tentar definir um modelo para cada teste. Para isto é necessário preparar uma tabela correlacionando níveis codificados (-1, -0,5, 0,5 e 1) com as variáveis tipo de coalescente (X, Y, Z e W) e concentração de coalescente (1, 2, 3 e 5%, m/m). É possível prepará-la mesmo que estes experimentos tenham sido feitos sem nenhum tipo de planejamento. Em seguida, pode-se calcular um modelo utilizando as variáveis de forma individual e a interação entre elas:

- Tipo de coalescente (TC).
- Concentração de coalescente (CC).
- Tipo de coalescente x Concentração de coalescente (TCCC).

Os parâmetros de soma e média quadrática da regressão (SQ_R e MQ_R , respectivamente) e dos resíduos (SQ_r and MQ_r , respectivamente) foram calculados para a resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield, utilizando-se as equações 2 a 6 descritas na Tabela 3-2. A falta de ajuste e o erro puro não foram calculados, pois não havia réplicas autênticas.

Tabela 5-1: Análise de variância dos modelos de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield do estudo univariado.

	Resistência à abrasão úmida	TMFF	Tempo de secagem	Viscosidade Brookfield
SQ_R	2,48x10 ⁶	723	152	1,58x10 ⁶
MQ_R	8,26x10 ⁵	241	50,8	5,27x10 ⁵
SQ_r	2,24x10 ⁶	247	287	1,00x10 ⁶
MQ_r	5,08x10 ⁴	5,60	6,53	2,28x10 ⁴
MQ_R / MQ_r	16,3	43,0	7,78	23,1

Para todos os modelos calculados, o grau de liberdade da regressão foi 3 e do resíduo foi 12. Na avaliação do modelo proposto foi calculado o teste-*F*, com 95% de confiança, conforme Equação 6 da Tabela 3-2 com o objetivo de comparar as médias quadráticas da regressão e do resíduo (MQ_R e MQ_r, respectivamente). O valor obtido foi comparado com o valor tabelado de *F* para 3 e 12 graus de liberdade ($F_{3,12} = 3,49$). Para todos os testes (resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield) o valor obtido (16,3; 43,0; 7,78 e 23,1, respectivamente) foi maior do que o $F_{3,12}$ tabelado. Isto significa que a regressão é válida com 95% de confiança e que as MQ_R e MQ_r são originadas de populações diferentes.

Também foi possível calcular os coeficientes do modelo de resistência à abrasão úmida, TMFF e viscosidade Brookfield. A MQ_r foi utilizada como variância e somente os coeficientes válidos, com 95% de confiança, são apresentados nas equações a seguir. O modelo de tempo de secagem teve coeficientes menores do que os erros calculados, assim não foi possível propor nenhum modelo válido para este teste.

- Equação 13: Resistência à abrasão úmida (ciclos) = $410 + 101TC + 133CC$
 $\pm 100 \quad \pm 29 \quad \pm 22$
- Equação 14: TMFF (°C) = $13,4 - 2,59CC$
 $\pm 1,0 \quad \pm 0,23$
- Equação 15: Viscosidade Brookfield (cPs) = $674 + 123CC$
 $\pm 67 \quad \pm 15$

Pelas equações 13 à 15, nota-se que a variável tipo de coalescente (TC) somente foi válida para o modelo de resistência à abrasão úmida. A variável concentração de coalescente (CC) foi válida em todos os modelos.

A interação entre as variáveis tipo de coalescente e concentração de coalescente (TCCC) não foi válida para nenhum modelo.

Os resultados obtidos para este estudo univariado devem ser analisados com bastante senso crítico, pois eles não contemplam o tipo de látex como variável e não foram efetuadas réplicas autênticas. Todavia, foram calculados os resíduos dos resultados, conforme Equação 7 da Tabela 3-2. Em seguida, foi feito um gráfico dos resultados e os respectivos resíduos para o teste de resistência à abrasão úmida, TMFF e viscosidade Brookfield (Figura 5.2).

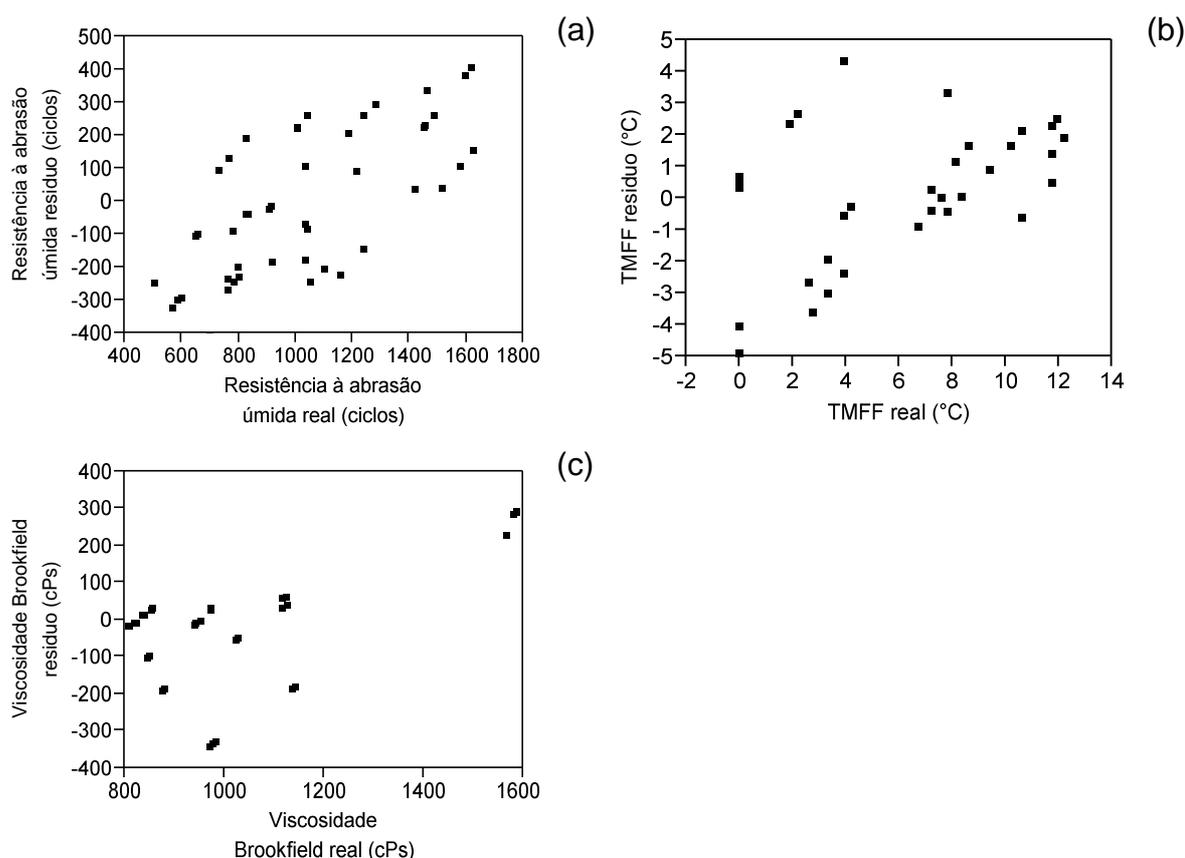


Figura 5.2: Gráficos dos resultados obtidos em função dos respectivos resíduos para resistência à abrasão úmida (a), TMFF (b) e viscosidade Brookfield (c) do estudo univariado.

Pela Figura 5.2 nota-se que há tendência linear entre valores altos para os resultados e seus respectivos resíduos. Além disso, com os resultados da Figura 5.1 não foi possível identificar qual coalescente deveria ser utilizado. Outro ponto importante a ser levantado é o fato de que para estudar os demais látexes (C, D, E e F) seriam necessários mais 60 experimentos o que demandaria bastante tempo e recurso.

5.2 - Estudo multivariado: DOE.

Os resultados obtidos para o estudo multivariado estão descritos na Tabela 7-2 do Apêndice 3. Com os resultados, das amostras 1 até 13, foram feitos os cálculos para propor um modelo para cada caracterização das amostras. Os coeficientes calculados foram respectivos às variáveis isoladamente, seus termos quadráticos e as interações de segunda ordem.

- Tipo de coalescente (TC).
- Concentração de coalescente (CC).
- Tipo de látex (TL).
- Tipo de coalescente x Concentração de coalescente (TCCC).
- Tipo de coalescente x Tipo de látex (TCTL).
- Concentração de coalescente x Tipo de látex (CCTL).
- Tipo de coalescente x Tipo de coalescente (TC²).
- Concentração de coalescente x Coalescente concentração (CC²).
- Tipo de látex x Tipo de látex (TL²).

Baseando-se nas equações 2 à 6 e 8 (Tabela 3-2) foram calculadas a soma e a média quadrática da regressão e do resíduo, razão das médias quadráticas e R quadrado (SQ_R , MQ_R , SQ_r , MQ_r , MQ_R/MQ_r e R^2 , respectivamente) para os modelos de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield (Tabela 5-2).

Tabela 5-2: Análise de variância dos modelos de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield dos dados brutos do estudo multivariado.

	Resistência à abrasão úmida	TMFF	Tempo de secagem	Viscosidade Brookfield
SQ_R	$5,06 \times 10^6$	$3,10 \times 10^3$	778	$1,03 \times 10^8$
MQ_R	$5,61 \times 10^5$	344	86,4	$1,15 \times 10^7$
SQ_r	$8,89 \times 10^5$	149	305	$9,69 \times 10^6$
MQ_r	$7,41 \times 10^4$	12,4	25,4	$8,08 \times 10^5$
MQ_R / MQ_r	7,57	27,7	3,40	14,2
R^2	0,850	0,954	0,718	0,914

Os graus de liberdade para a regressão e o resíduo foram iguais a 9 e 12, respectivamente. Considerando-se a variável 1 a MQ_R e variável 2 a MQ_r o teste F foi realizado conforme a Equação 6 da Tabela 3-2. Os valores obtidos da relação MQ_R / MQ_r foram comparados com o valor tabelado de $F_{9,12}$ com 95% de confiança. Para todos os testes avaliados, a relação entre as médias quadráticas da regressão e do resíduo (7,57; 27,7; 3,40; 14,2) foi maior do que o valor tabelado de $F_{9,12}$ (2,80). Isto indica que todos os modelos propostos são válidos com 95% de confiança e que as MQ_R e MQ_r são originadas de populações diferentes.

Baseando-se nas equações 9 a 12 e 6 (Tabela 3-2) foram calculadas a soma e média quadrática devido à falta de ajuste e erro puro e razão das médias quadráticas (SQ_{faj} , MQ_{faj} , SQ_{ep} , MQ_{ep} e MQ_{faj}/MQ_{ep} , respectivamente) para os modelos de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield (Tabela 5-3).

Tabela 5-3: Resumo da soma e média quadrática devido à falta de ajuste e erro puro dos modelos de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield dos dados brutos do estudo multivariado.

	Resistência à abrasão úmida	TMFF	Tempo de secagem	Viscosidade Brookfield
SQ_{faj}	$6,82 \times 10^5$	136	227	$9,69 \times 10^6$
MQ_{faj}	$2,27 \times 10^5$	45,2	74,6	$3,23 \times 10^6$
SQ_{ep}	$2,07 \times 10^5$	13,8	81,1	$2,28 \times 10^3$
MQ_{ep}	$2,30 \times 10^3$	1,53	9,01	$2,53 \times 10^2$
MQ_{faj} / MQ_{ep}	9,87	29,5	8,28	$1,28 \times 10^4$

Os graus de liberdade da falta de ajuste e do erro puro foram 3 e 9, respectivamente. Considerando-se a variável 1 como sendo a MQ_{faj} e a variável 2 MQ_{ep} o teste F foi realizado conforme a Equação 6 da Tabela 3-2. Os valores obtidos da relação MQ_{faj} / MQ_{ep} foram comparados com o valor tabelado de $F_{3,9}$ com 95% de confiança. Para todos os testes avaliados, a razão MQ_{faj} / MQ_{ep} (9,87; 29,5; 8,28; $1,28 \times 10^4$) foi maior do que o valor tabelado de $F_{3,9}$ (3,86).

Isto indica que os modelos propostos tem falta de ajuste e que a MQ_{faj} deve ser utilizada como variância para o cálculo do resíduo dos coeficientes dos modelos a serem propostos para cada teste. Para a viscosidade Brookfield a razão entre MQ_{faj} / MQ_{ep} foi relativamente alta ($1,28 \times 10^4$). Isto sugere que o modelo proposto é deficiente e precisa ser avaliado com cuidado.

Foi possível calcular os coeficientes do modelo para cada teste utilizando a Equação 1. As equações a seguir demonstram somente os coeficientes significativos com 95% de confiança.

- Equação 16: Resistência à abrasão úmida (ciclos) = $865 + 339 CC$
 $\pm 619 \quad \pm 326$
- Equação 17: TMFF (°C) = $-10,7 CC$
 $\pm 4,6$
- Equação 18: Tempo de secagem (min) = $22,7$
 $\pm 11,2$
- Equação 19: Viscosidade Brookfield (cPs) = $3,21 \times 10^3 - 5,77 \times 10^3 CTCC$
 $\pm 2,34 \times 10^3 \quad \pm 3,89 \times 10^3$

Pelas equações 16 a 19 nota-se que a concentração de coalescente (CC) e a interação desta variável com o tipo de coalescente (TCCC) foram os únicos coeficientes válidos com 95% de confiança. O modelo do tempo de secagem (equação 18) teve somente o intercepto como coeficiente válido.

Foi possível calcular os resíduos dos resultados, conforme Equação 7 da Tabela 3-2. Em seguida, foi feito um gráfico dos resultados e os respectivos resíduos para cada teste estudado (Figura 5.3).

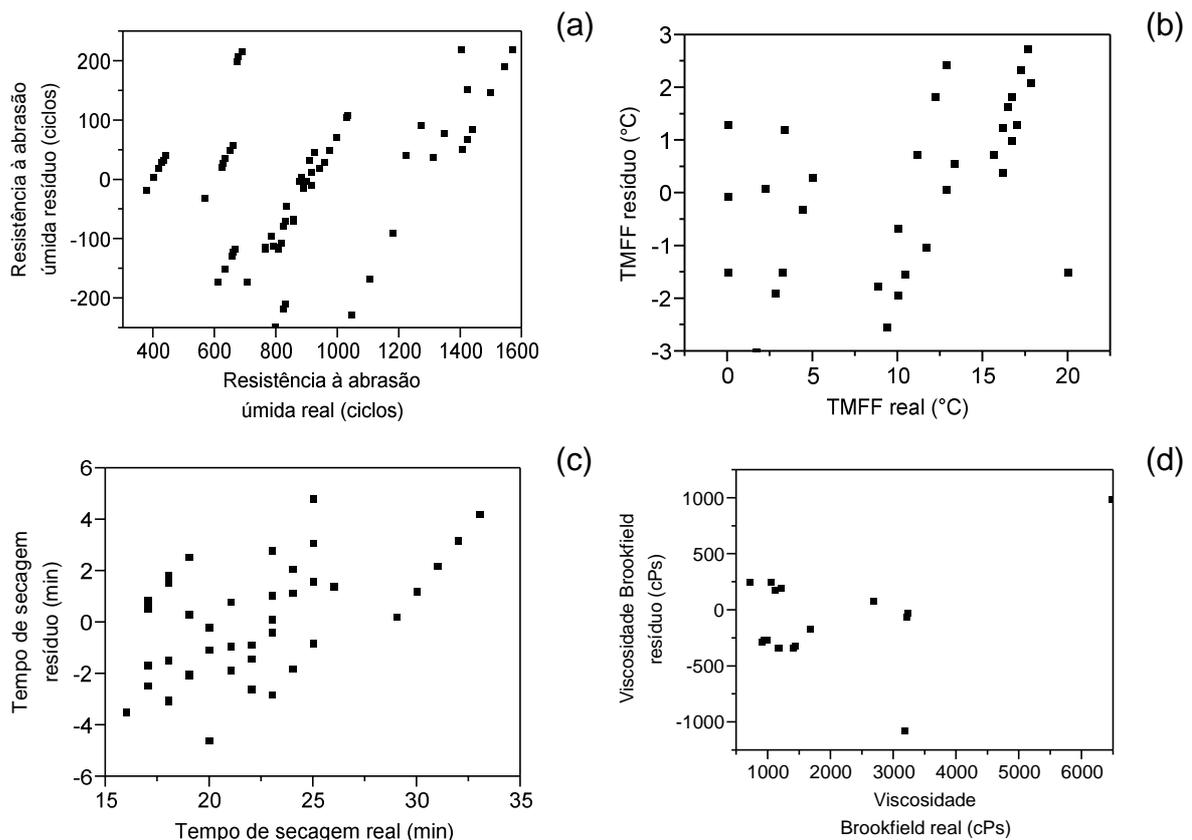


Figura 5.3: Gráficos dos resultados obtidos em função dos respectivos resíduos para resistência à abrasão úmida (a), TMFF (b), tempo de secagem (c) e viscosidade Brookfield (d) do estudo multivariado.

A Figura 5.3 demonstra o gráfico dos resultados obtidos em função dos respectivos resíduos. Por esta figura, é possível notar que existe tendência na distribuição dos valores. Para o teste de tempo de secagem, por exemplo, existe correlação entre os resultados e os resíduos para os altos tempos de secagem (~30min). Para a viscosidade Brookfield, existem poucas amostras com altos valores de viscosidade (> 3000 cPs) o que sugere que o modelo proposto pode ter limitação para prever resultados nesta região.

Foi aplicado logaritmo na base nos resultados de viscosidade Brookfield. Com os valores obtidos, foi re-calculado o modelo e re-feita a análise de variância, falta de ajuste e erro puro. O modelo proposto continuou com falta de ajuste e não apresentou melhorias quando comparado com o modelo proposto com os dados brutos. Desta forma, a análise dos dados, de viscosidade Brookfield, seguirá com os dados brutos sem nenhum tipo de transformação das respostas.

5.3 - Estudo multivariado: DOE + PCA

Conforme discutido, os modelos propostos para os testes (Equação 16 à Equação 19) têm falta de ajuste e foram compostos por poucos coeficientes. Com o objetivo de extrair mais informação deste banco de dados foi calculada a análise de componentes principais (PCA). Os resultados de resistência à abrasão úmida têm variação maior do que os valores de TMFF ou tempo de secagem, assim foi feita o autoescalamento dos dados antes da PCA.

A PCA foi executada utilizando todas as 20 amostras (1-13 para modelagem e 14-20 para validação do modelo descritas na Tabela 7-2 do Apêndice 3) e como resposta as variáveis estudadas (tipo de coalescente (TC), concentração de coalescente (CC) e tipo de látex (TL)) e o resultado de cada teste (RAU, TMFF, TS e VB) em separado.

Os resultados obtidos para a PCA da resistência à abrasão úmida estão apresentados a seguir e as demais PCA estão nos Apêndices de 4 até 6. A porcentagem de variância de cada uma das componentes principais e a porcentagem acumulada das componentes para a resistência à abrasão úmida estão descritos na Tabela 5-4.

Tabela 5-4: Porcentagem de variância para cada componente principal (% PC) e porcentagem acumulada dos componentes (% acumulada) para a PCA do teste de resistência à abrasão úmida.

PC	% PC	% acumulada
1	46,0	46,0
2	26,0	72,0
3	23,0	95,0
4	5,0	100

A Tabela 5-4 mostra as porcentagens de variância das quatro componentes principais onde é possível observar que a primeira, segunda e terceira componentes principais (PC1, PC2 e PC3, respectivamente) têm aproximadamente 46, 26 e 23% de variância total cada uma. Estas três componentes principais têm 95% de porcentagem acumulada e serão utilizadas para análise. Desta forma os gráficos de scores e loadings desta PCA foram feitos para PC1 x PC2, PC1 x PC3 e PC2 x PC3 e estão apresentados nas Figuras 5.4 a 5.7, respectivamente.

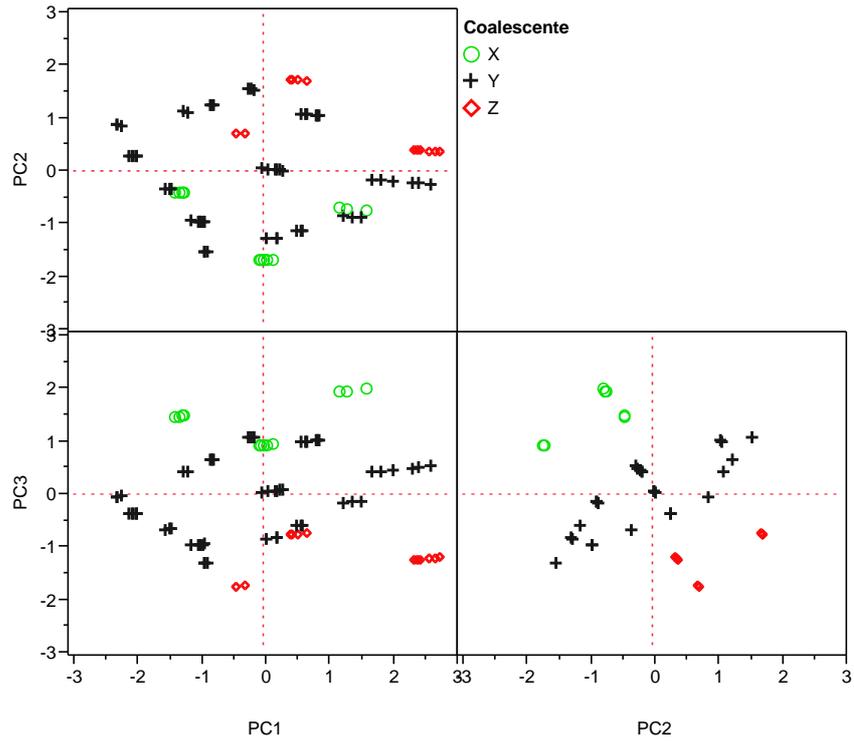


Figura 5.4: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da resistência à abrasão úmida do estudo multivariado (classe de tipo de coalescente).

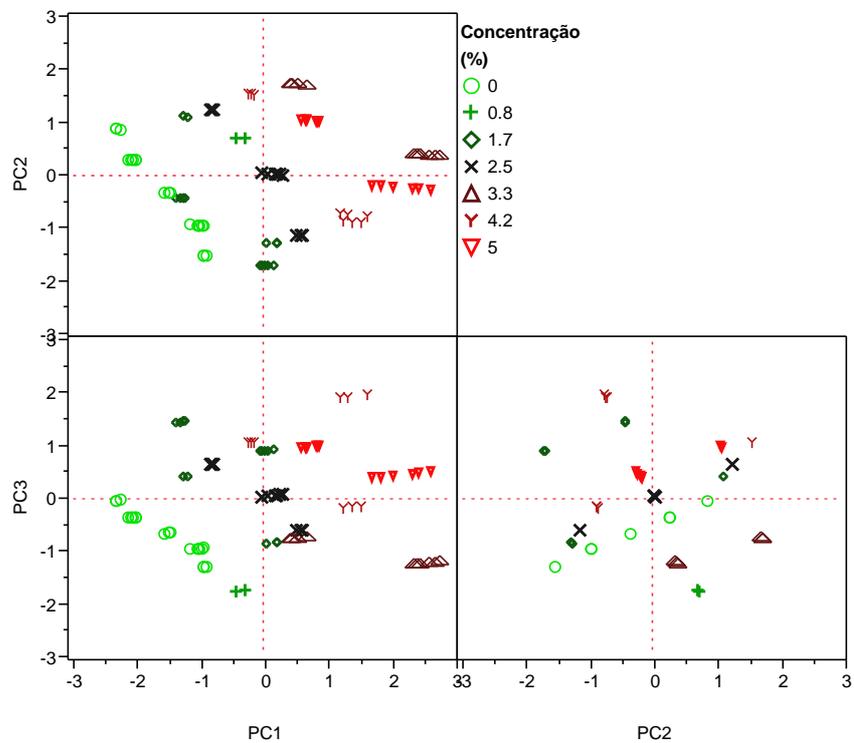


Figura 5.5: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da resistência à abrasão úmida do estudo multivariado (classe de concentração de coalescente).

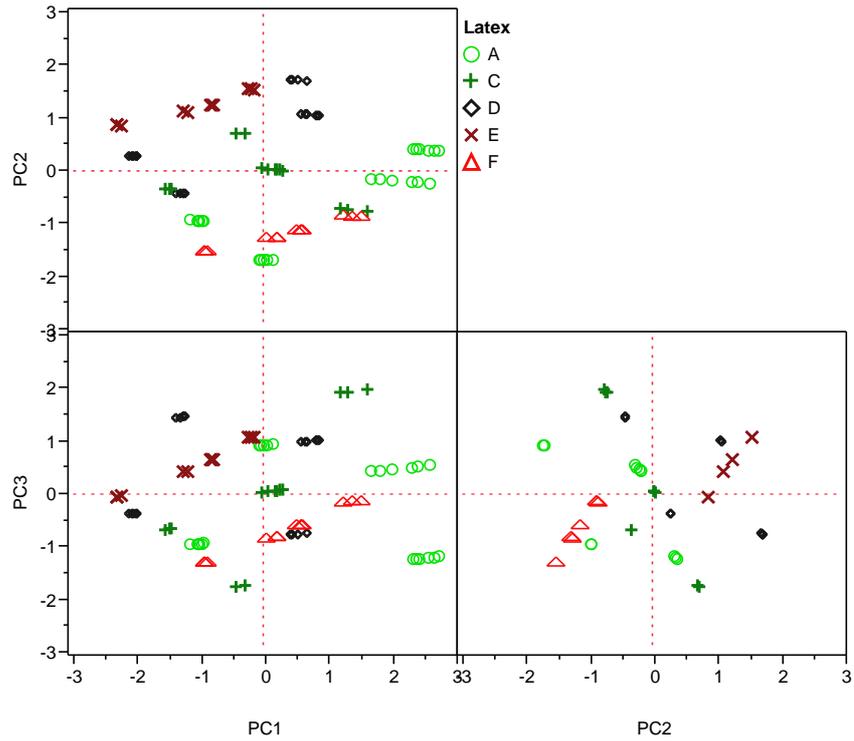


Figura 5.6: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da resistência à abrasão úmida do estudo multivariado (classe de tipo de latex).

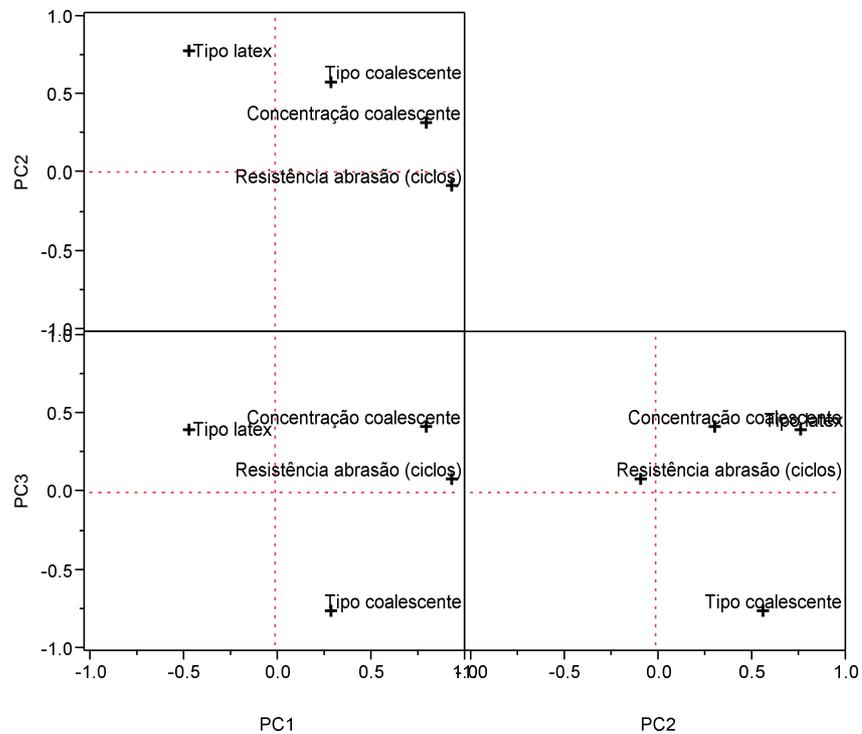


Figura 5.7: Gráfico de loadings da PC1, PC2 e PC3 da resistência à abrasão úmida do estudo multivariado.

As amostras nos gráficos de scores, Figura 5.4 até Figura 5.6, estão codificadas de acordo com as classes tipo de coalescente, concentração de coalescente e tipo de látex, respectivamente. Por estas figuras nota-se a PC1 foi capaz de separar as amostras em grupos somente para a classe de tipo de látex e concentração de coalescente (Figura 5.4 e Figura 5.5). Para a classe tipo de coalescente não houve separação significativa entre as amostras.

O gráfico de loadings da PC1, PC2 e PC3 (Figura 5.7) mostra que a variável resistência à abrasão úmida, “resistência abrasão (ciclos)”, tem valores altos de loadings para PC1 e perto de zero para PC2 e PC3. Isto significa que a informação de resistência à abrasão úmida está agrupada na PC1 e que as outras duas PC não têm contribuição do resultado do teste.

Este procedimento de análise de componentes principais realizado para a resistência à abrasão úmida, foi feito para os outros testes (TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield). A tabela de variância das PCs e os gráficos de scores e loadings estão descritos nos Apêndices 4 a 6. Os resultados obtidos para TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield foram análogos àqueles obtidos para a resistência à abrasão úmida: há tendência de separação das amostras quando as classes de concentração de coalescente e tipo de látex são acionadas (gráfico de scores) e o resultado do teste (gráfico de loadings) apresenta maior contribuição na PC1.

Desta forma, os scores da PC1 de cada PCA foram salvos e renomeados com as iniciais do teste correspondente: PC_{RAU} , PC_{TMFF} , PC_{TS} e PC_{VB} (respectivamente, resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield). Os scores da PC1 para as amostras de validação (14 à 20) foram excluídas e uma nova regressão foi feita para os dados, considerando como resposta os scores da PC1 e as variáveis previamente utilizadas para calcular o modelo dos dados brutos descritas no item 5.2 desta dissertação. A Tabela 5-5 resume a análise de variância destes modelos e a Tabela 5-6 os cálculos de falta de ajuste e erro puro.

Tabela 5-5: Análise de variância dos modelos de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield de scores da PCA.

	PC_{RAU}	PC_{TMFF}	PC_{TS}	PC_{VB}
SQ_R	115	121	91,4	80,9
MQ_R	12,8	13,4	10,2	8,99
SQ_r	5,01	1,46	10,3	3,32
MQ_r	$4,18 \times 10^{-1}$	$1,22 \times 10^{-1}$	$8,58 \times 10^{-1}$	$2,77 \times 10^{-2}$
MQ_R / MQ_r	30,7	110	11,9	32,5
R²	0,958	0,988	0,899	0,961

O modelo e o resíduo tem grau de liberdade de 9 e 12, respectivamente. Comparando-se a razão MQ_R / MQ_r com o $F_{9,12}$ tabelado, nota-se que para todos os testes esta relação (30,7; 110; 11,9; 32,5) foi maior do que o valor tabelado de $F_{9,12}$ (2,80). Isto indica que todos os modelos são válidos com 95% de confiança.

Tabela 5-6: Resumo da soma e média quadrática devido à falta de ajuste e erro puro dos modelos de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield dos scores da PCA.

	PC_{RAU}	PC_{TMFF}	PC_{TS}	PC_{VB}
SQ_{faj}	3,84	1,32	7,56	3,32
MQ_{faj}	1,28	$4,41 \times 10^{-1}$	2,52	1,11
SQ_{ep}	1,17	$1,35 \times 10^{-1}$	2,74	$7,83 \times 10^{-4}$
MQ_{ep}	$1,30 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$3,04 \times 10^{-1}$	$8,70 \times 10^{-5}$
MQ_{faj} / MQ_{ep}	9,85	29,4	8,28	$1,24 \times 10^4$

O grau de liberdade da falta de ajuste e erro puro são 3 e 9, respectivamente. Todos os valores da relação MQ_{faj} / MQ_{ep} (9,85; 29,4; 8,28; $1,24 \times 10^4$) foram maiores do que o valor tabelado de $F_{3,9}$ (2,86). Esta falta de ajuste do modelo também foi obtida anteriormente para os modelos de dados brutos. A MQ_{faj} foi utilizada como variância para calcular o resíduo de cada coeficiente. Desta forma, foi possível verificar quais coeficientes eram válidos, com 95% de confiança, para o modelo e escrever as equações para cada teste (Equação 20 a Equação 23).

- Equação 20: $PC_{RAU} = 1,80CC - 1,20TL$
 $\pm 0,78 \quad \pm 0,85$
- Equação 21: $PC_{TMFF} = -2,15CC + 0,814TL$
 $\pm 0,46 \quad \pm 0,498$
- Equação 22: $PC_{TS} = 1,21CC + 1,68TL$
 $\pm 1,09 \quad \pm 1,19$
- Equação 23: $PC_{VB} = 1,18TC + 1,09TL - 3,38TCCC$
 $\pm 0,76 \quad \pm 0,79 \quad \pm 2,28$

A análise de variância e falta de ajuste, do modelo de dados brutos e scores da PCA estão resumidas na Tabela 5-7 e Tabela 5-8, respectivamente, para comparar ambos tratamentos de dados (DOE e DOE + PCA).

Tabela 5-7: Comparação da análise de variância dos modelos obtidos dos dados brutos e dos scores da PCA.

	Resistência à abrasão úmida	PC _{RAU}	TMFF	PC _{TMFF}	Tempo de secagem	PC _{TS}	Viscosidade Brookfield	PC _{VB}
SQ_R	5,06x10 ⁶	115	3,10x10 ³	121	778	91,4	1,03x10 ⁸	80,9
MQ_R	5,61x10 ⁵	12,8	344	13,4	86,4	10,2	1,15x10 ⁷	8,99
SQ_r	8,89x10 ⁵	5,01	149	1,46	305	10,3	9,69x10 ⁶	3,32
MQ_r	7,41x10 ⁴	4,18x10 ⁻¹	12,4	1,22x10 ⁻¹	25,4	8,58x10 ⁻¹	8,08x10 ⁵	2,77x10 ⁻²
MQ_R / MQ_r	7,57	30,7	27,7	110	3,40	11,9	14,2	32,5
R²	0,850	0,958	0,954	0,988	0,718	0,899	0,914	0,961

Tabela 5-8: Comparação da falta de ajuste e erro puro dos modelos obtidos dos dados brutos e dos scores da PCA.

	Resistência à abrasão úmida	PC _{RAU}	TMFF	PC _{TMFF}	Tempo de secagem	PC _{TS}	Viscosidade Brookfield	PC _{VB}
SQ_{faj}	6,82x10 ⁵	3,84	136	1,32	227	7,56	9,69x10 ⁶	3,32
MQ_{faj}	2,27x10 ⁵	1,28	45,2	4,41x10 ⁻¹	74,6	2,52	3,23x10 ⁶	1,11
SQ_{ep}	2,07x10 ⁵	1,17	13,8	1,35x10 ⁻¹	81,1	2,74	2,28x10 ³	7,83x10 ⁻⁴
MQ_{ep}	2,30x10 ³	1,30x10 ⁻²	1,53	1,50x10 ⁻²	9,01	3,04x10 ⁻¹	2,53x10 ²	8,70x10 ⁻⁵
MQ_{faj} / MQ_{ep}	9,87	9,85	29,5	29,4	8,28	8,28	1,28x10 ⁴	1,24x10 ⁴

A Tabela 5-7 mostra que a razão MQ_R / MQ_r aumentou quando foram utilizados os scores da PCA para propor o modelo ao invés dos dados brutos. Para a resistência à abrasão MQ_R / MQ_r aumentou de 7,57 para 30,7. Isto representa um aumento de aproximadamente 306%. Para a TMFF a razão aumentou de 27,7 para 110 (~297% de aumento), para o tempo de secagem de 3,40 para 11,9 (~250%) e para a viscosidade Brookfield MQ_R / MQ_r subiu de 14,2 para 32,5 (~129%).

O R quadrado (R^2), que representa a razão entre a soma quadrática da regressão e do total, teve aumento significativo para a resistência à abrasão úmida e para o tempo de secagem (de 0,850 para 0,958 e de 0,718 para 0,899, respectivamente). Isto é um indicativo de que os modelos baseados nos scores da PCA têm mais informação do que aqueles preparados com os dados brutos. Isto significa que a análise de componentes principais foi capaz de extrair mais informações do banco de dados.

Pela Tabela 5-7 também se nota a relação MQ_{faj} / MQ_{ep} foi igual para os testes independente do modelo (dados brutos ou scores de PCA) e que a falta de ajuste está presente em todos os modelos propostos.

As equações dos modelos (dados brutos e scores da PCA) estão resumidas na Tabela 5-9 para fins de comparação.

Tabela 5-9: Comparação das equações dos modelos de dados brutos e dos scores da PCA.

	Dado bruto	Scores PC
Resistência à abrasão úmida (ciclos) / PC_{RAU}	$865 + 339CC$ $\pm 619 \quad \pm 326$	$1,80CC - 1,20TL$ $\pm 0,78 \quad \pm 0,85$
TMFF (°C) / PC_{TMFF}	$-10,7CC$ $\pm 4,6$	$-2,15CC + 0,814TL$ $\pm 0,46 \quad \pm 0,498$
Tempo de secagem (min) / PC_{TS}	22,7 $\pm 11,2$	$1,21CC + 1,68TL$ $\pm 1,09 \quad \pm 1,19$
Viscosidade Brookfield (cPs) / PC_{VB}	$3,21 \times 10^3 - 5,77 \times 10^3 TCCC$ $\pm 2,34 \times 10^3 \quad \pm 3,89 \times 10^3$	$1,18TC + 1,09TL - 3,38TCCC$ $\pm 0,76 \quad \pm 0,79 \quad \pm 2,28$

A Tabela 5-9 mostra as equações dos testes discutidos nesta dissertação. As variáveis concentração de coalescente (CC) e tipo de látex (TL) isoladas estão presentes em todos os modelos de scores da PCA. Para o modelo da viscosidade Brookfield nota-se que a interação entre o tipo de coalescente e a concentração de coalescente (TCCC) também está presente.

É possível observar, pela Tabela 5-9, que houve um aumento do número de coeficientes, para todos os testes, quando se compara os modelos de dados brutos e scores da PCA. Para as equações de resistência à abrasão úmida, TMFF e viscosidade Brookfield o coeficiente tipo de látex (TL) tornou-se válido quando foram utilizados os scores da PCA nos cálculos do modelo.

O maior impacto foi observado para o modelo de tempo de secagem que para o modelo de dados brutos era formado somente pelo intercepto (22,7) e $\pm 11,2$ para o modelo de scores da PCA é composto de dois coeficientes válidos $(1,21CC + 1,68TL)$.
 $\pm 1,09$ $\pm 1,19$

Existe correlação entre os valores de scores da PCA e os resultados dos testes. Com o objetivo de determinar esta correlação, foram preparados os gráficos de scores da PCA em função do resultado para cada teste (Figura 7.16 do Apêndice 7) e feita a regressão linear para cada caso conforme descrito nas equações apresentadas a seguir.

- Equação 24: Resistência à abrasão úmida (ciclos) = $837 + 211PC_{RAU}$, $R^2 = 0,897$
- Equação 25: TMFF (°C) = $9,25 + 5,03PC_{TMFF}$, $R^2 = 0,951$
- Equação 26: Tempo de secagem (min) = $21,2 + 3,04PC_{TS}$, $R^2 = 0,868$
- Equação 27: Viscosidade Brookfield (cPs) = $1,79 \times 10^3 + 9,42PC_{VB}$, $R^2 = 0,662$

O R quadrado (R^2) e a Figura 7.16 demonstram que existe uma correlação positiva e significativa entre os scores da PCA e o resultado dos testes de resistência à abrasão úmida, TMFF e tempo de secagem (R^2 igual a 0,897, 0,951 e 0,868, respectivamente). Para a viscosidade Brookfield a correlação é relativamente baixa ($R^2 = 0,662$).

Baseando-se no fato de que as variáveis tipo de látex e concentração de coalescente são comuns aos modelos de resistência à abrasão úmida, TMFF e tempo de secagem e na correlação entre o scores PC1 e o resultado dos testes foram feitos gráficos de contorno apresentados na Figura 5.8.

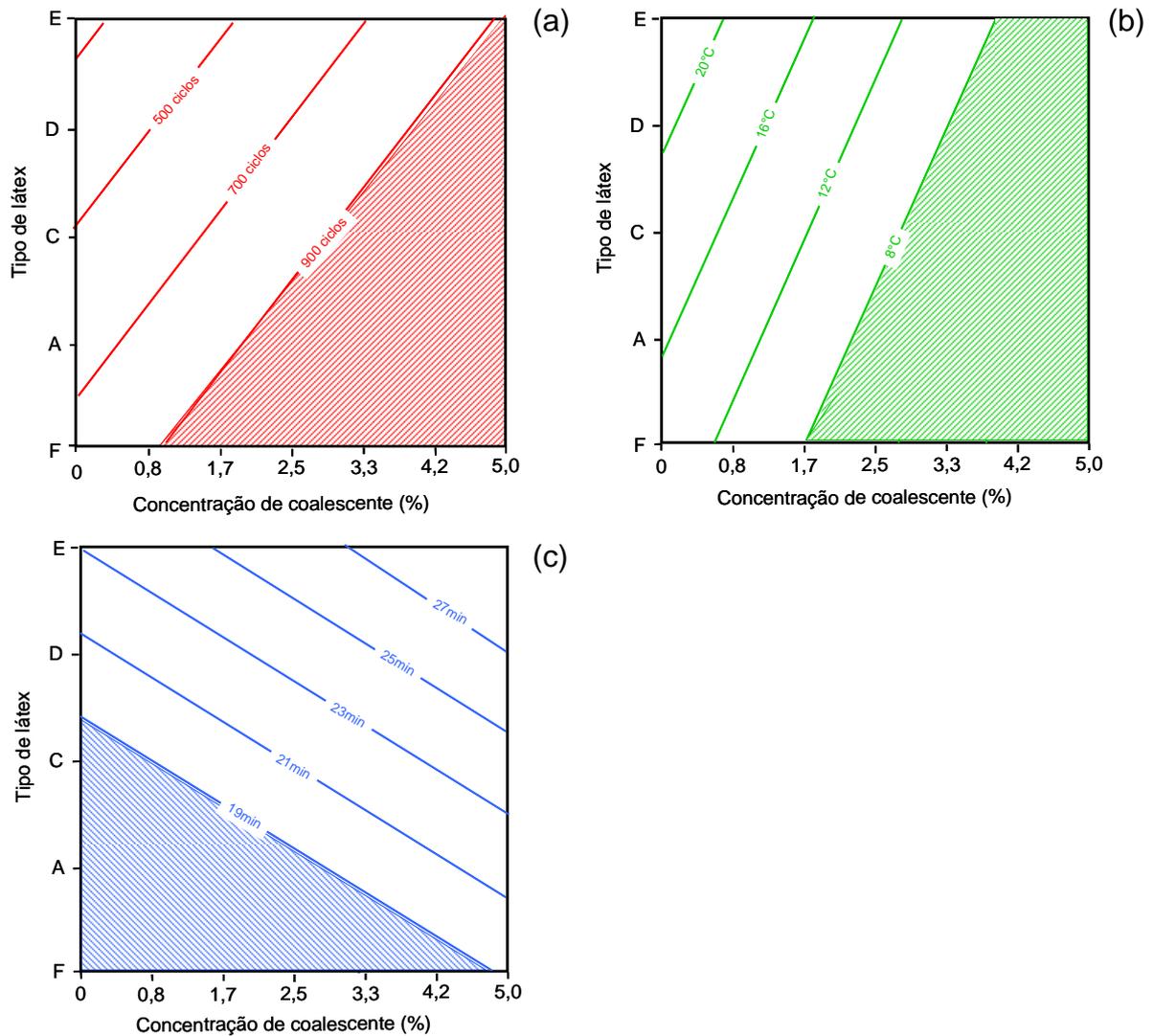


Figura 5.8: Gráficos de contorno de resistência à abrasão úmida (a), TMFF (b) e tempo de secagem (c) com o resultado desejado (área hachurada).

A Figura 5.8 mostra o gráfico de contorno de tipo de látex em função da concentração de coalescente para cada um dos testes. A área hachurada marca o resultado desejado para cada teste (máximo de resistência à abrasão úmida e mínimo de TMFF e tempo de secagem). Estas regiões foram definidas de acordo com o que é comumente convencionado pelo mercado nacional de tintas. A Figura 5.8 (a), por exemplo, é o gráfico da resistência à abrasão úmida e a área hachurada está no canto inferior direito. Esta área é formada de altos níveis da variável concentração de coalescente (1,7 à 5,0%) e baixos níveis da variável tipo de látex (C, A e F).

Os gráficos de contorno da resistência à abrasão úmida, TMFF e tempo de secagem estão na mesma escala e têm as mesmas variáveis, desta forma foi possível fazer a sobreposição destes gráficos com o intuito de determinar a área relativa à combinação dos três resultados desejados (Figure 5.9).

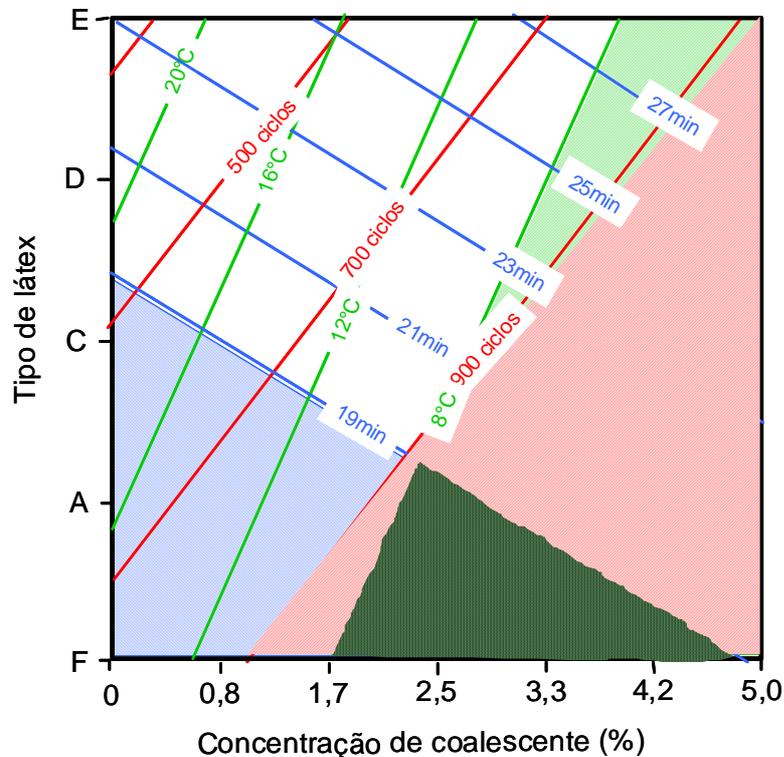


Figure 5.9: Combinação dos gráficos de contorno da resistência à abrasão úmida, TMFF e tempo de secagem com o resultado desejado (área hachurada) para cada teste.

Pela Figure 5.9 é possível observar a combinação dos gráficos de contorno da resistência à abrasão úmida, TMFF e tempo de secagem com o resultado desejado para cada teste (área hachurada). A combinação dos resultados desejados (máximo de resistência à abrasão úmida e mínimo de TMFF e de tempo de secagem) foi marcada com um triângulo. Isto sugere que seria necessário utilizar níveis intermediários da variável concentração de coalescente e baixo de tipo de látex. O critério para selecionar a concentração de coalescente e tipo de látex depende do resultado desejado, todavia estes valores devem estar entre 1,7 e ~5,0% dos látex A ou F.

5.3.1 - Estudo multivariado: DOE + PCA Validação do modelo.

As amostras 14 à 20 descritas na Tabela 4-2, foram utilizadas para validar os modelos de scores da PCA de resistência à abrasão úmida, TMFF e tempo de secagem. Para cada amostra foram calculados os PC scores e desvio padrão (com 95% de confiança) utilizando as equações 20 à 22. Em seguida, os scores foram convertidos em resultados dos testes utilizando as equações 28 à 30. Estas equações foram obtidas a partir da regressão linear dos gráficos de scores de PCA em função dos respectivos resultados das amostras de validação (Figura 7.17 do Apêndice 8).

- Equation 28: Resistência à abrasão úmida (ciclos) = $730 + 135PC_{RAU}$, $R^2 = 0,954$.
- Equation 29: TMFF (°C) = $8,42 + 4,87PC_{tmff}$, $R^2 = 0,985$.
- Equation 30: Tempo de secagem (min) = $20,9 + 1,80PC_{ts}$, $R^2 = 0,705$.

Para os resultados experimentais também foram feitos os cálculos de média e desvio padrão. Este último foi multiplicado por 1,96 para obter-se 95% de confiança e compará-lo com o desvio dos resultados dos modelos. As Tabelas 7-6 e 7-8 do Apêndice 9 resume estes valores.

Com base nestes cálculos, os resultados do modelo scores da PCA e experimental, para cada teste, foram colocados nos gráficos de contorno de concentração de coalescente em função de tipo de látex previamente preparados (Figura 5.10 a Figura 5.12). As amostras de validação foram identificadas com círculos, os resultados experimentais com desvio padrão (com 95% de confiança) foram representados por retângulos e os resultados previstos pelo modelo com barras de intervalo. Os resultados foram adicionados ao lado do retângulo / linha.

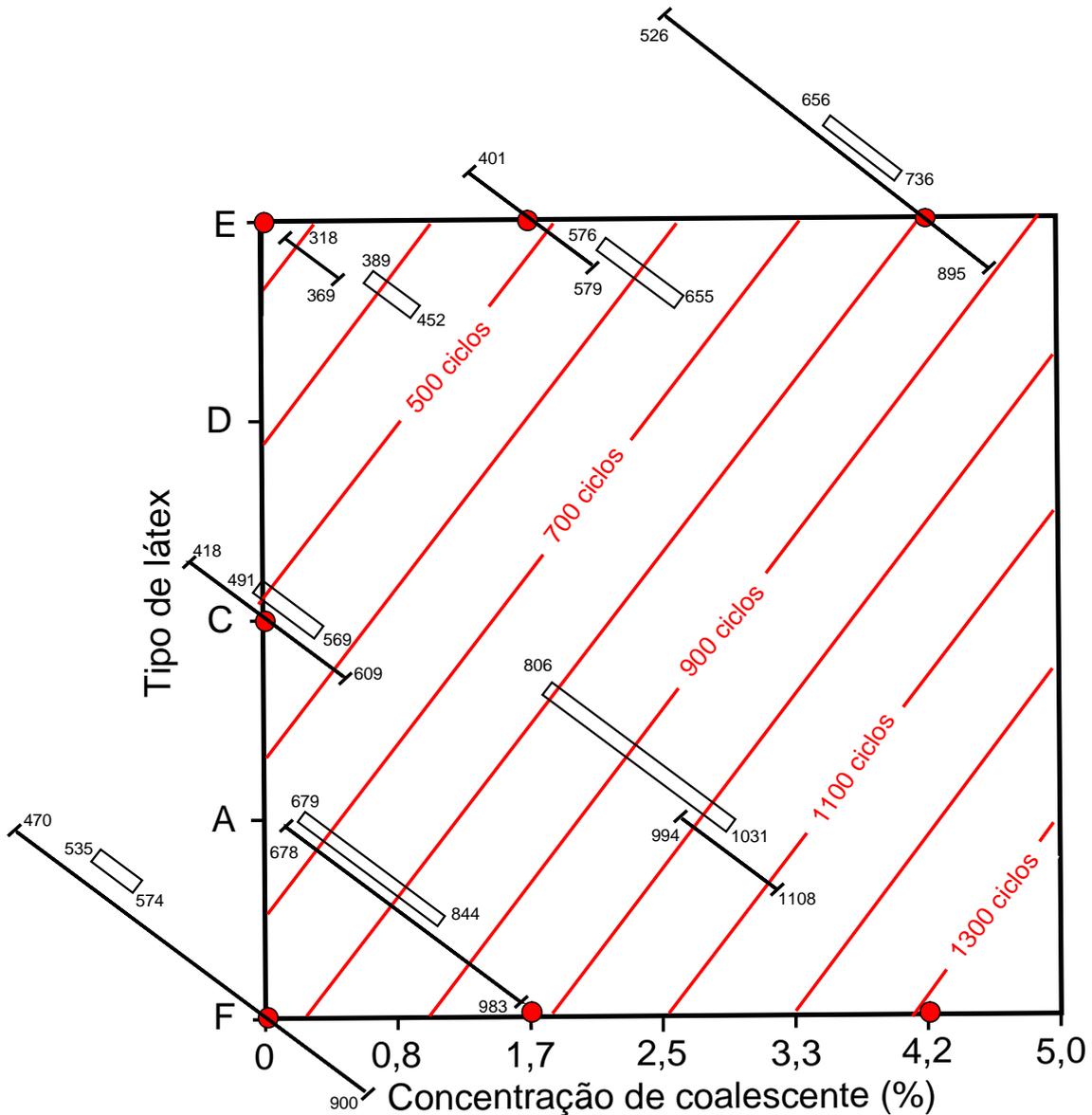


Figura 5.10: Gráfico de contorno da concentração de coalescente em função do tipo de látex com resultados experimentais (retângulos) e do modelo de scores da PCA (barras de intervalo) para resistência à abrasão úmida.

A figura 5.10 mostra o gráfico de contorno de concentração de coalescente em função do tipo de látex com os resultados experimentais (retângulos) e previstos pelo modelo de scores da PCA (barras de intervalo), relativos resistência à abrasão úmida, para as amostras de validação (círculos). Observando-se esta figura é possível notar que todos os resultados experimentais estão sobrepostos à faixa do resultado previsto pelo modelo de scores da PCA, exceto a amostra E0. Estas amostras tiveram resultados experimentais divergentes daqueles previstos pelo modelo. Isto significa ~86% de concordância entre o resultado experimental e o previsto.

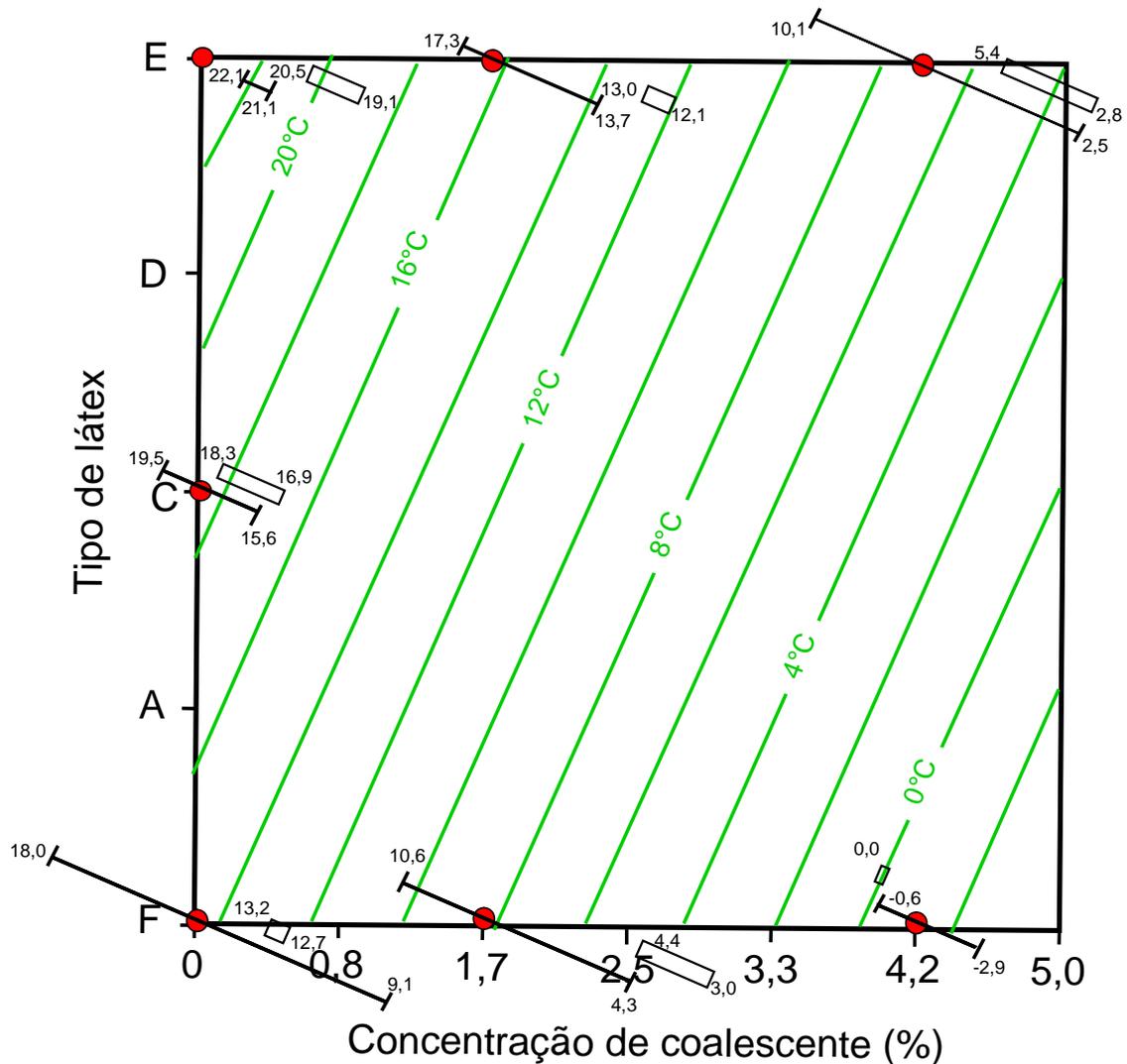


Figura 5.11: Gráfico de contorno da concentração de coalescente em função do tipo de látex com resultados experimentais (retângulos) e do modelo de scores da PCA (barras de intervalo) para a TMFF.

Pela figura 5.11 é possível notar que todos os resultados experimentais estão sobrepostos à faixa do resultado previsto pelo modelo de scores da PCA, exceto as amostras E0, E1,7 e F4,2Y. Estas amostras tiveram resultados experimentais divergentes daqueles previstos pelo modelo. Isto significa ~57% de concordância entre o resultado experimental e o previsto.

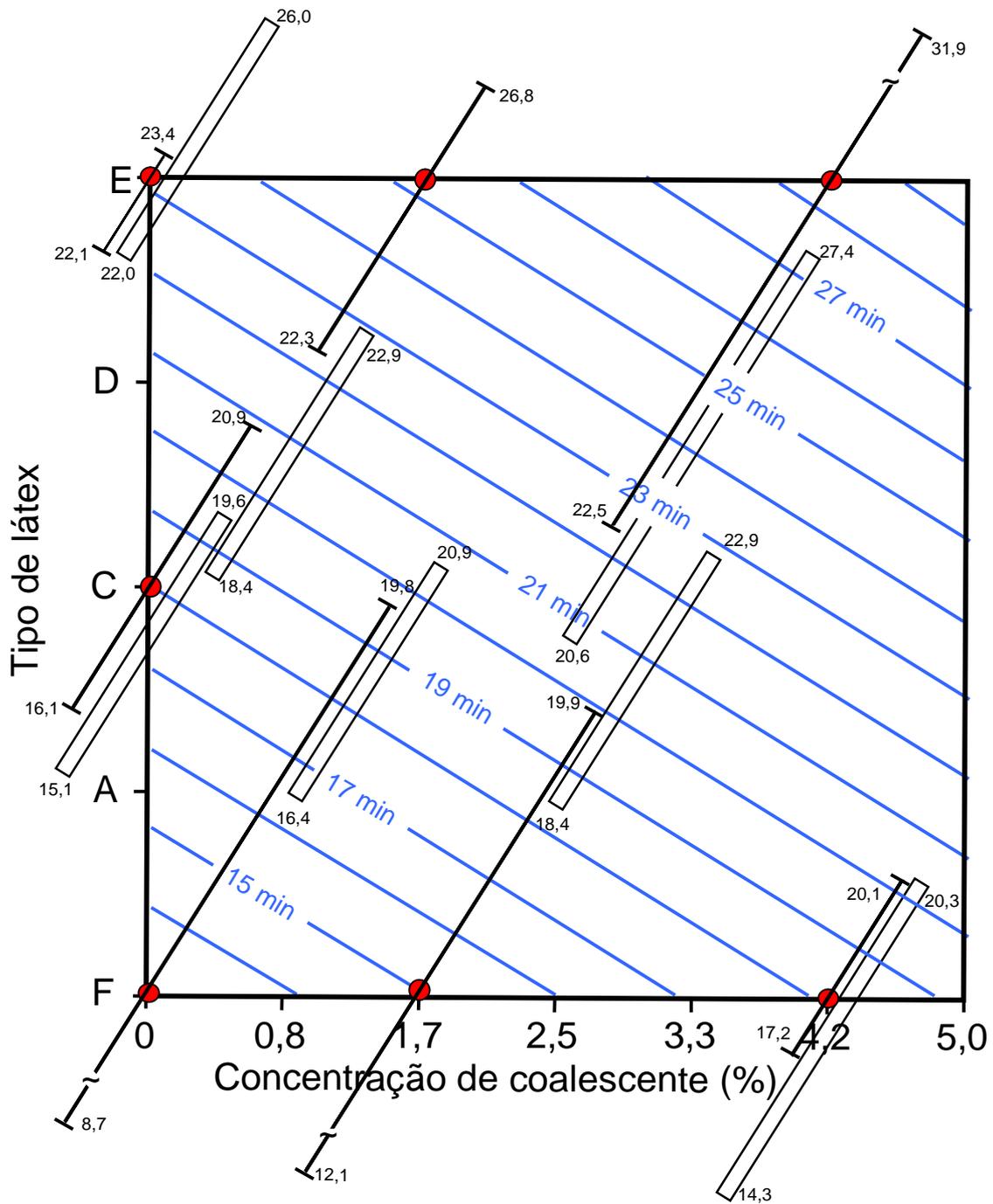


Figura 5.12: Gráfico de contorno da concentração de coalescente em função do tipo de látex com resultados experimentais (retângulos) e do modelo de scores da PCA (barras de intervalo) para o tempo de secagem.

Pela figura 5.12 é possível notar que todos os resultados experimentais estão sobrepostos à faixa do resultado previsto pelo modelo de scores da PCA. Isto significa 100% de concordância entre o resultado experimental e o previsto.

CONCLUSÃO

6 - CONCLUSÃO

A formação de filme de emulsões estireno acrílica foi avaliada utilizando a metodologia convencional (estudando uma variável por vez) e o uso de ferramentas estatísticas (DOE do tipo Doehlert e PCA). Foram utilizadas as variáveis de tipo de coalescente, concentração de coalescente e tipo de látex e as respostas de resistência à abrasão úmida, temperatura mínima de formação de filme, tempo de secagem e viscosidade Brookfield.

Comparando-se as duas metodologias, notou-se que pela abordagem convencional foi difícil concluir qual seria o melhor coalescente ou mesmo qual a concentração de coalescente mais apropriada para obter o resultado desejado (máxima resistência à abrasão úmida e mínimo da temperatura mínima de formação de filme, tempo de secagem e viscosidade Brookfield).

O planejamento de experimento possibilitou com relativamente poucos experimentos propor modelos válidos para as respostas investigadas. A análise de componentes principais foi feita com os dados brutos do DOE e a primeira componente dos scores foi utilizada para propor modelos para as respostas. Combinando DOE e PCA foi possível aumentar a razão MQ_R/MQ_I , r^2 e o número de coeficientes válidos dos modelos. Isto indica que a combinação destas ferramentas estatísticas (DOE e PCA) foi mais eficiente na extração de informações do banco de dados.

Com base nos modelos de scores da PCA para resistência à abrasão úmida, TMFF e tempo de secagem foi possível preparar gráficos de contorno. Os resultados desejados foram marcados com o intuito de identificar a melhor combinação de tipo de látex e concentração de coalescente para obter o máximo de resistência à abrasão úmida e o mínimo de TMFF e tempo de secagem. Segundo o modelo isto poderia ser obtido com os látex A ou F e com concentração de coalescentes entre 1,7 e 5,0%.

Esta otimização do uso de coalescente para este conjunto de látex resulta em não adicionar coalescente em excesso. O que proporciona a diminuição do odor, do impacto ambiental e do custo da tinta imobiliária produzida com base neste estudo. O estudo mais aprofundado dos látex A e F, bem como as conclusões acima, servirão de base para o desenvolvimento de novos látexes e coalescentes. Visando assim melhorar o tipo de látex oferecido ao mercado brasileiro de tintas e maximizar a adição de coalescente.

Amostras de validação foram utilizadas para verificar o modelo de scores da PCA para resistência à abrasão úmida, TMFF e tempo de secagem. Em média ~80% dos resultados previstos foram similares aos resultados experimentais dentro de um intervalo de 95% de confiança.

APÊNDICES

7 - APÊNDICES

7.1 - Apêndice 1 – Foto de alguns dos equipamentos utilizados na parte experimental.



Figura 7.1: Equipamento para a determinação de resistência à abrasão úmida.



Figura 7.2: Equipamento para a determinação da TMFF.



Figura 7.3: Equipamento para a determinação de tempo de secagem.

7.2 - Apêndice 2 – Estudo univariado: resultados de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e Viscosidade Brookfield.

Tabela 7-1: Resultados de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield do estudo univariado.

Exp	Amostrad id	Tipo de coalescente	Concentração de coalescente (%) (m/m)	Réplica da análise	Resistência à abrasão úmida (ciclo)	TMFF (°C)	Tempo de secagem (min)	Viscosidade Brookfield (cPs)
1	A0	NA	0	a	640	16,7	16	706
				b	625	13,3	16	706
				c	630	15,6	16	706
2	AX1	X	1	a	828	11,7	23	841
				b	769	11,7	25	838
				c	733	10,6	18	840
3	AX2		2	a	1044	7,8	20	974
				b	1007	8,3	22	974
				c	1004	7,8	23	972
4	AX3		3	a	1034	3,3	24	1122
				b	912	3,3	21	1118
				c	905	2,6	21	1122
5	AX5		5	a	1596	0,0	22	1580
				b	1036	0,0	20	1588
				c	1621	0,0	23	1586
6	AY1	Y	1	a	648	11,7	19	810
				b	654	12,2	18	808
				c	506	11,7	20	810
7	AY2		2	a	568	6,7	24	845
				b	589	7,2	22	850
				c	596	7,6	21	850

NA: não aplicável

Tabela 7-1: Resultados de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield do estudo univariado (cont.).

Exp	Amostra	Tipo de coalescente	Concentração de coalescente (%) (m/m)	Réplica da análise	Resistência à abrasão úmida (ciclo)	TMFF (°C)	Tempo de secagem (min)	Viscosidade Brookfield (cPs)	
8	AY3	Y	3	a	783	0,0	18	880	
				b	760	0,0	19	876	
				c	800	0,0	19	876	
9	AY5		5	a	1056	0,0	17	976	
				b	1098	0,0	18	970	
				c	1055	0,0	19	982	
10	AZ1	Z	1	a	777	11,7	17	854	
				b	828	11,7	18	858	
				c	829	11,9	18	854	
11	AZ2		2	a	762	8,6	20	942	
				b	799	7,2	18	942	
				c	799	8,1	17	940	
12	AZ3		3	a	1464	7,8	28	1024	
				b	1040	4,2	26	1028	
				c	1215	3,9	25	1028	
13	AZ5		5	a	1242	3,9	23	1142	
				b	1159	1,9	25	1138	
				c	1420	2,2	26	1144	
14	AW1		W	1	a	921	9,4	20	822
					b	1033	10,6	22	820
					c	700	10,2	19	820
15	AW2	2		a	1190	3,9	24	952	
				b	1242	2,7	23	952	
				c	1280	3,3	23	952	

Tabela 7-1: Resultados de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield do estudo univariado (cont.).

Exp	Amostra	Tipo de coalescente	Concentração de coalescente (%) (m/m)	Réplica da análise	Resistência à abrasão úmida (ciclo)	TMFF (°C)	Tempo de secagem (min)	Viscosidade Brookfield (cPs)
16	AW3	W	3	a	1455	0,0	22	1126
				b	1487	0,0	23	1116
				c	1452	0,0	23	1116
17	AW5		5	a	1624	0,0	27	1568
				b	1513	0,0	26	1568
				c	1577	0,0	28	1568

7.3 - Apêndice 3 – Estudo multivariado: resultados de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e Viscosidade Brookfield.

Tabela 7-2: Resultados de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield do estudo multivariado.

Exp	Amostra	Tipo de coalescente	Concentração de coalescente (%) (m/m)	Tipo de látex	Réplica da análise	Resistência à abrasão úmida (ciclos)	TMFF (°C)	Tempo de secagem (min)	Viscosidade Brookfield (cPs)
1	CY2,5	Y	2,5	C	a	780	5,0	23	3192
					b	908	4,4	21	3188
					c	880	4,4	23	3188
	CY2,5r				a	922	4,4	22	3220
					b	829	4,4	23	3224
					c	872	5,0	24	3220
2	EY2,5	Y	2,5	E	a	666	8,9	26	2660
					b	682	10	22	2664
					c	673	10	20	2662
3	DY5	Y	5,0	D	a	828	0,0	32	1168
					b	787	0,0	31	1164
					c	821	0,0	31	1164

Tabela 7-2: Resultados de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield do estudo multivariado.
(cont)

Exp	Amostra	Tipo de coalescente	Concentração de coalescente (%) (m/m)	Tipo de látex	Réplica da análise	Resistência à abrasão úmida (ciclos)	TMFF (°C)	Tempo de secagem (min)	Viscosidade Brookfield (cPs)
3	DY5r	Y	5,0	D	a	912	0,0	29	1160
					b	885	0,0	30	1160
					c	897	0,0	33	1160
4	DZ3,3	Z	3,3	D	a	814	12,8	18	1188
					b	803	11,1	19	1188
					c	806	12,8	20	1188
	DZ3,3r				a	851	11,1	19	1188
					b	913	12,2	20	1192
					c	853	12,8	20	1192
5	FY2,5	Y	2,5	F	a	820	3,3	17	1678
					b	828	2,2	18	1674
					c	791	3,3	18	1678
6	A0	Y	0	A	a	619	16,7	17	690
					b	566	16,1	17	690
					c	633	16,7	18	690
	A0r				a	656	17,8	16	692
					b	625	17,8	17	692
					c	646	17,0	16	692
7	AX1,7	X	1,7	A	a	1028	10,4	17	916
					b	1031	10,0	18	916
					c	994	10,0	18	918
	AX1,7r				a	953	10,0	18	910
					b	971	10,0	19	906
					c	941	9,4	17	906

Tabela 7-2: Resultados de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield do estudo multivariado.
(cont)

Exp	Amostra	Tipo de coalescente	Concentração de coalescente (%) (m/m)	Tipo de látex	Réplica da análise	Resistência à abrasão úmida (ciclos)	TMFF (°C)	Tempo de secagem (min)	Viscosidade Brookfield (cPs)
8	D0	Y	0	D	a	414	20,0	23	1108
					b	428	20,0	25	1104
					c	435	20,0	23	1104
	D0r				a	378	20,0	20	1104
					b	400	20,0	23	1100
					c	426	20,0	21	1100
9	DX1,7	X	1,7	D	a	654	17,2	25	1408
					b	660	17,6	24	1408
					c	607	15,6	24	1408
	DX1,7r				a	608	16,1	25	1416
					b	631	16,7	23	1416
					c	664	16,5	23	1416
10	AY5	Y	5,0	A	a	1421	0,0	18	970
					b	1345	0,0	18	970
					c	1305	0,0	18	972
	AY5r				a	1179	0,0	19	960
					b	1100	0,0	18	958
					c	1040	0,0	19	958
11	CX4,2	X	4,2	C	a	1268	0,0	23	6480
					b	1219	0,0	22	6472
					c	1397	0,0	25	6480
12	AZ3,3	Z	3,3	A	a	1570	1,7	25	1050
					b	1436	2,8	21	1048
					c	1542	2,8	23	1048

Tabela 7-2: Resultados de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield do estudo multivariado.
(cont)

Exp	Amostra	Tipo de coalescente	Concentração de coalescente (%) (m/m)	Tipo de látex	Réplica da análise	Resistência à abrasão úmida (ciclos)	TMFF (°C)	Tempo de secagem (min)	Viscosidade Brookfield (cPs)
12	AZ3,3r	Z	3,3	A	a	1403	3,2	23	1044
					b	1421	2,8	24	1044
					c	1497	3,2	24	1044
13	CZ0,8	Z	0,8	C	a	761	11,7	19	3180
					b	759	13,3	17	3172
					c	701	12,8	19	3172
					b	976	0,0	16	2008
					c	918	0,0	19	2008
14	C0	NA	0	C	a	546	17,8	16	2712
					b	508	17,2	18	2700
					c	537	17,8	18	2704
15	E0	NA	0	E	a	439	19,4	24	2840
					b	414	20,0	25	2834
					c	409	20,0	23	2834
16	F0	NA	0	F	a	545	13,0	18	1672
					b	565	12,8	20	1672
					c	553	13,0	18	1670
17	E1,7Y	Y	1,7	E	a	605	12,8	22	2816
					b	639	12,4	20	2816
					c	603	12,4	20	2816

Tabela 7-2: Resultados de resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield do estudo multivariado.
(cont)

Exp	Amostra	Tipo de coalescente	Concentração de coalescente (%) (m/m)	Tipo de látex	Réplica da análise	Resistência à abrasão úmida (ciclos)	TMFF (°C)	Tempo de secagem (min)	Viscosidade Brookfield (cPs)
18	E4,2Y	Y	4,2	E	a	675	3,9	26	2640
					b	697	3,5	23	2640
					c	716	4,8	23	2632
19	F1,7Y	Y	1,7	F	a	783	3,9	20	1840
					b	789	3,9	20	1840
					c	713	3,3	22	1840
20	F4,2Y	Y	4,2	F	a	861	0,0	17	2008
					b	976	0,0	16	2010
					c	918	0,0	19	2008

7.4 - Apêndice 4 - PCA do teste de temperatura mínima de formação de filme.

Tabela 7-3: Porcentagem de variância para cada componente principal (% PC) e porcentagem acumulada dos componentes (% acumulada) para a PCA do teste de TMFF.

PC	% PC	% acumulada
1	48,9	48,9
2	25,8	74,7
3	23,7	98,4
4	1,60	100

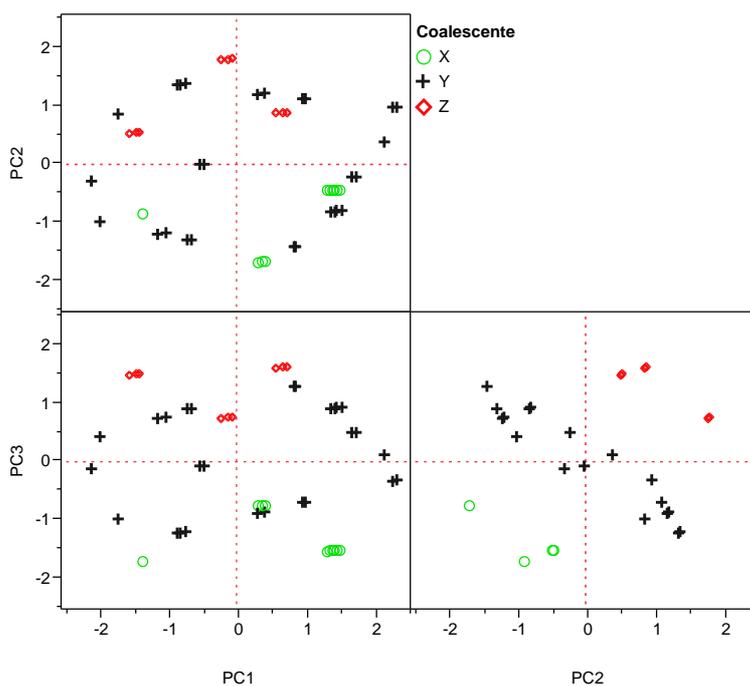


Figura 7.4: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da TMFF do estudo multivariado (classe de tipo de coalescente).

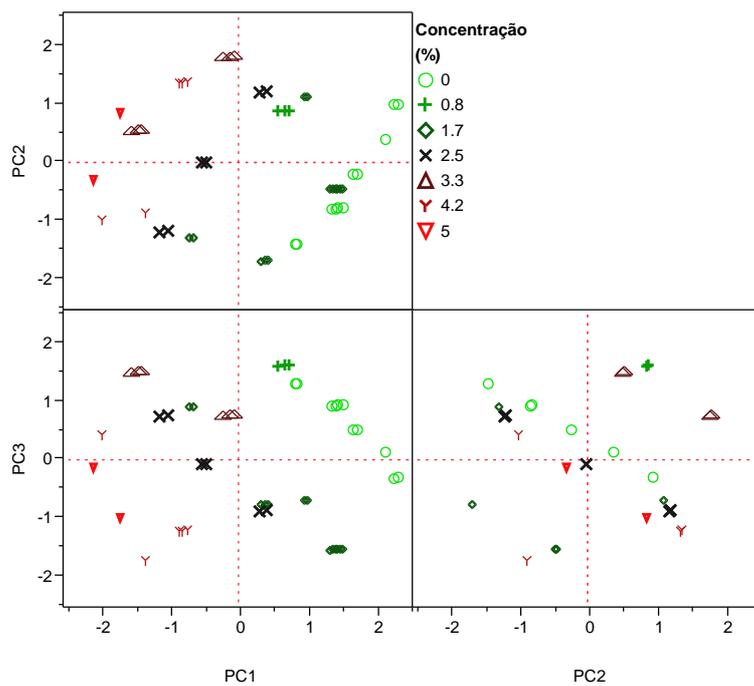


Figura 7.5: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da TMFF do estudo multivariado (classe de concentração de coalescente).

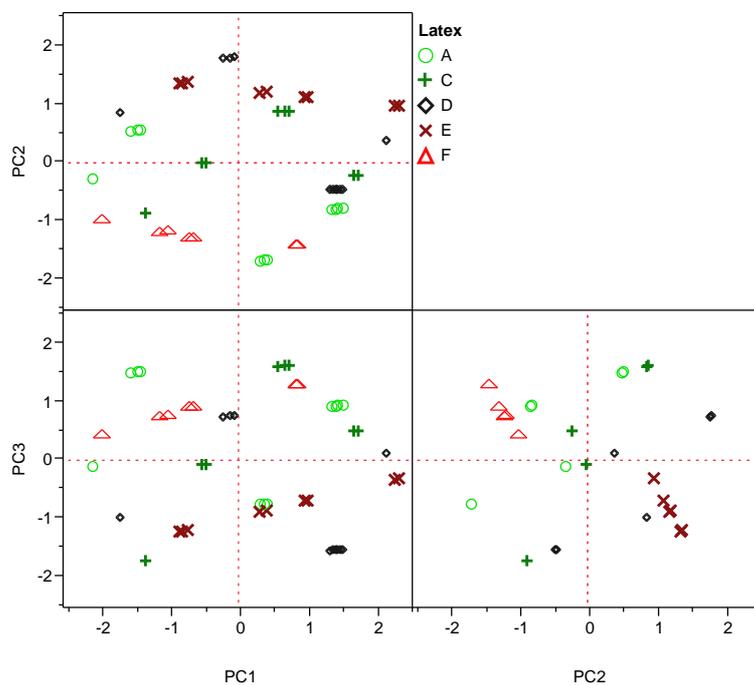


Figura 7.6: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da TMFF do estudo multivariado (classe de tipo de látex).

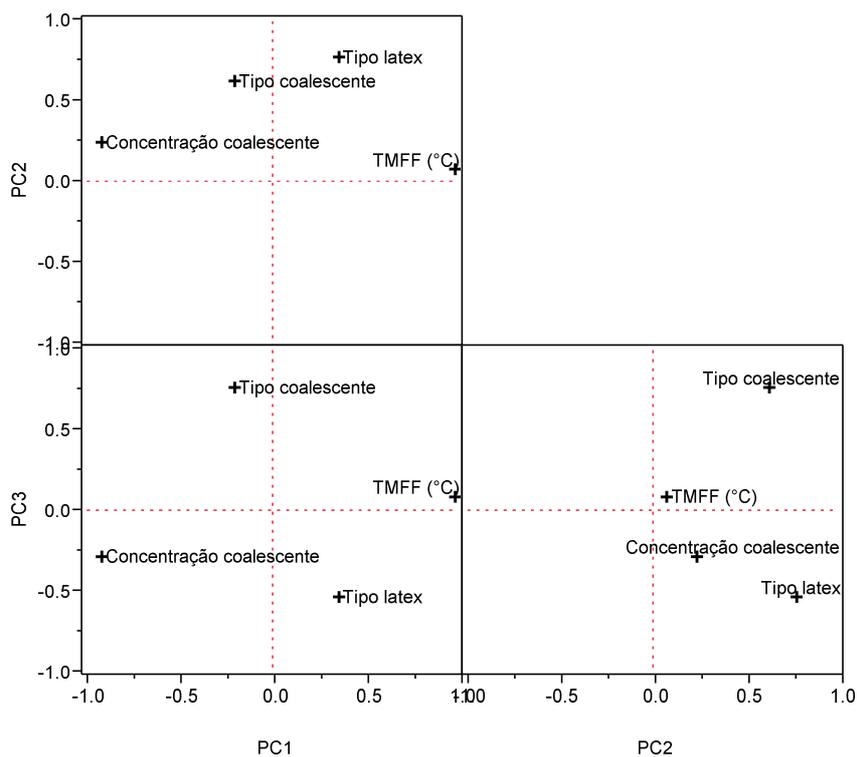


Figura 7.7: Gráfico de loadings da PC1, PC2 e PC3 da TMFF do estudo multivariado.

7.5 - Apêndice 5 – PCA para o teste de tempo de secagem.

Tabela 7-4: Porcentagem de variância para cada componente principal (% PC) e porcentagem acumulada dos componentes (% acumulada) para a PCA do teste de tempo de secagem.

PC	% PC	% acumulada
1	50,4	50,4
2	27,4	77,8
3	22,2	100,0

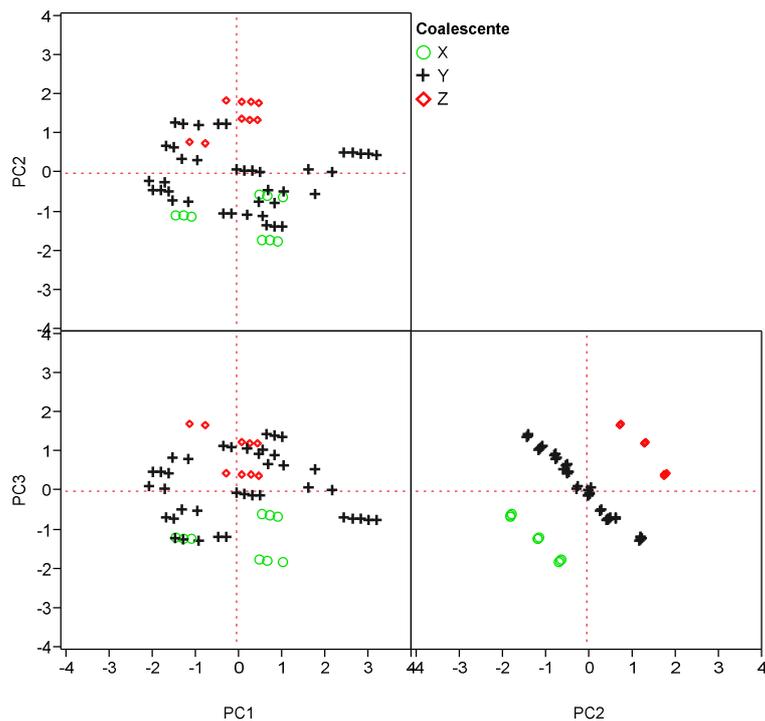


Figura 7.8: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 do tempo de secagem do estudo multivariado (classe de tipo de coalescente).

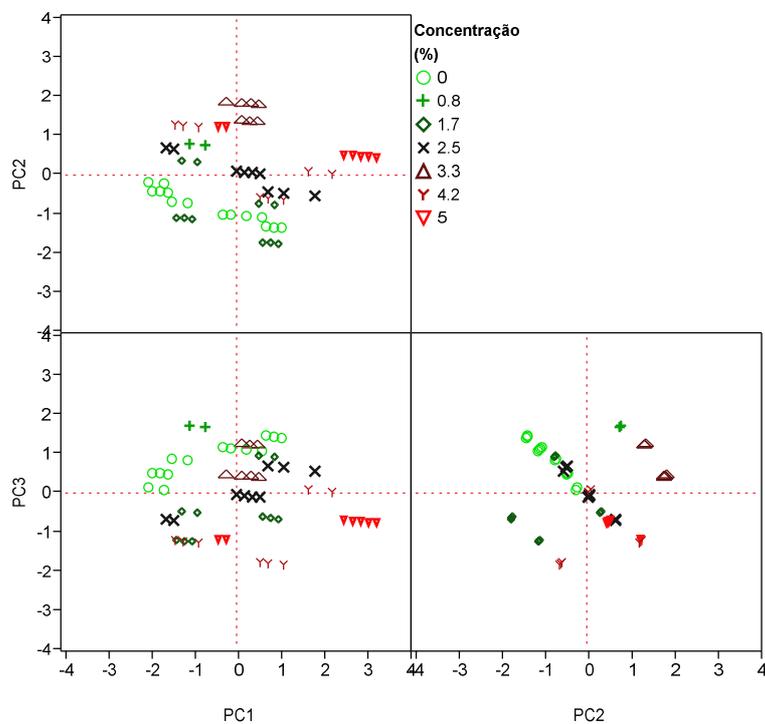


Figura 7.9: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 do tempo de secagem do estudo multivariado (classe de concentração de coalescente).

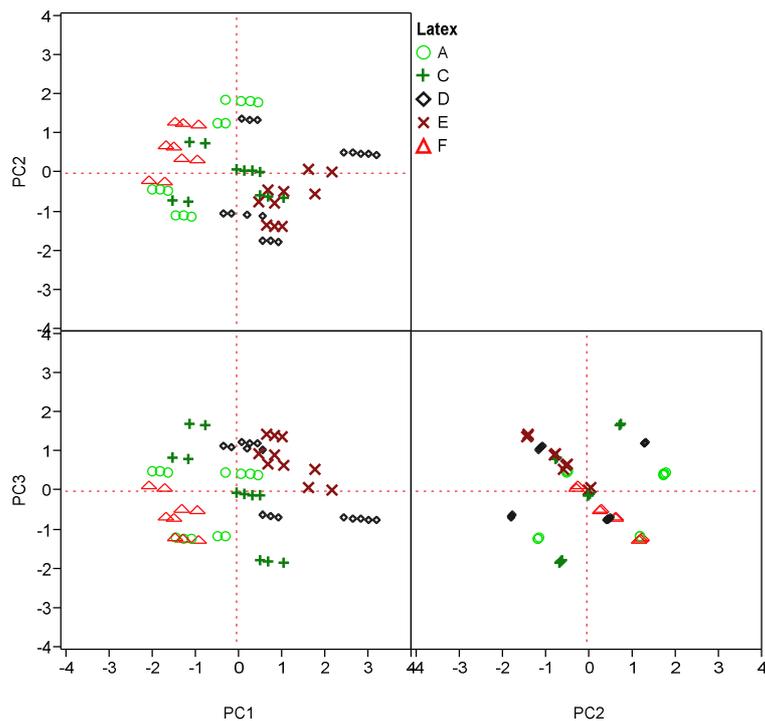


Figura 7.10: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 do tempo de secagem do estudo multivariado (classe de tipo de látex).

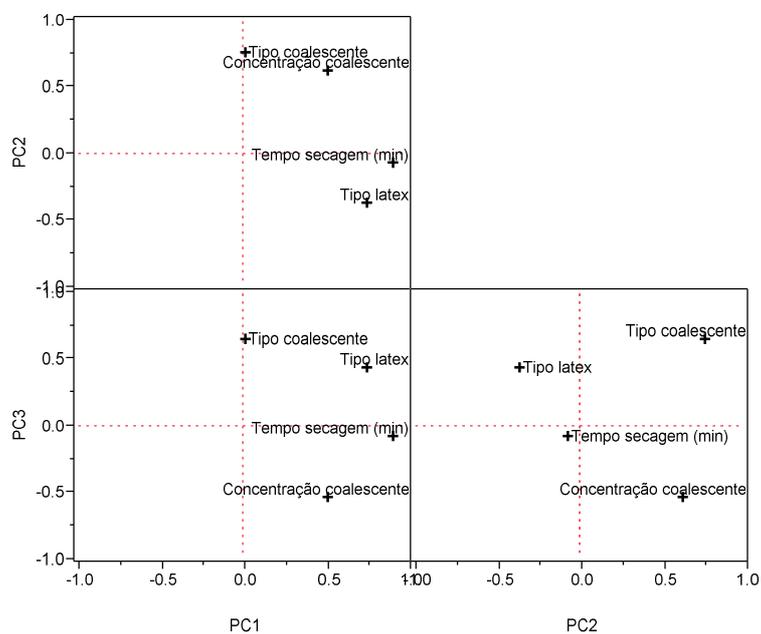


Figura 7.11: Gráfico de loadings da PC1, PC2 e PC3 do tempo de secagem do estudo multivariado.

7.6 - Apêndice 6 – PCA do teste de viscosidade Brookfield.

Tabela 7-5: Porcentagem de variância para cada componente principal (% PC) e porcentagem acumulada dos componentes (% acumulada) para a PCA do teste de viscosidade Brookfield.

PC	% PC	% acumulada
1	32,1	32,1
2	27,6	59,7
3	23,2	82,8
4	17,2	100

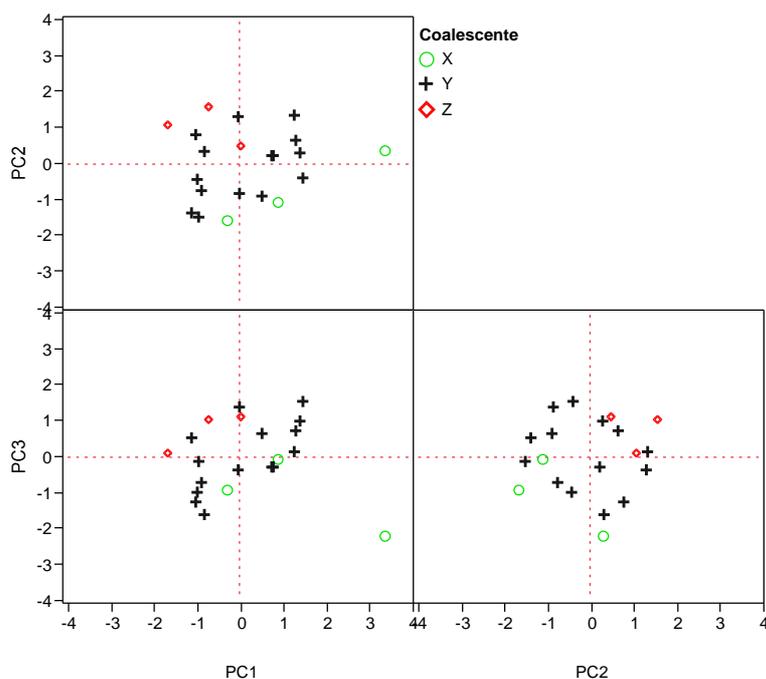


Figura 7.12: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da viscosidade Brookfield do estudo multivariado (classe de tipo de coalescente).

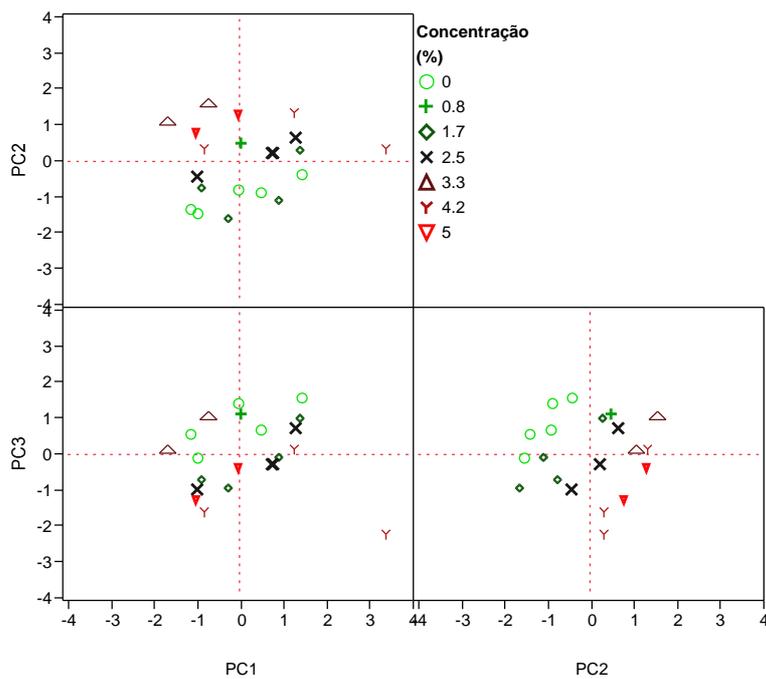


Figura 7.13: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da viscosidade Brookfield do estudo multivariado (classe de concentração de coalescente).

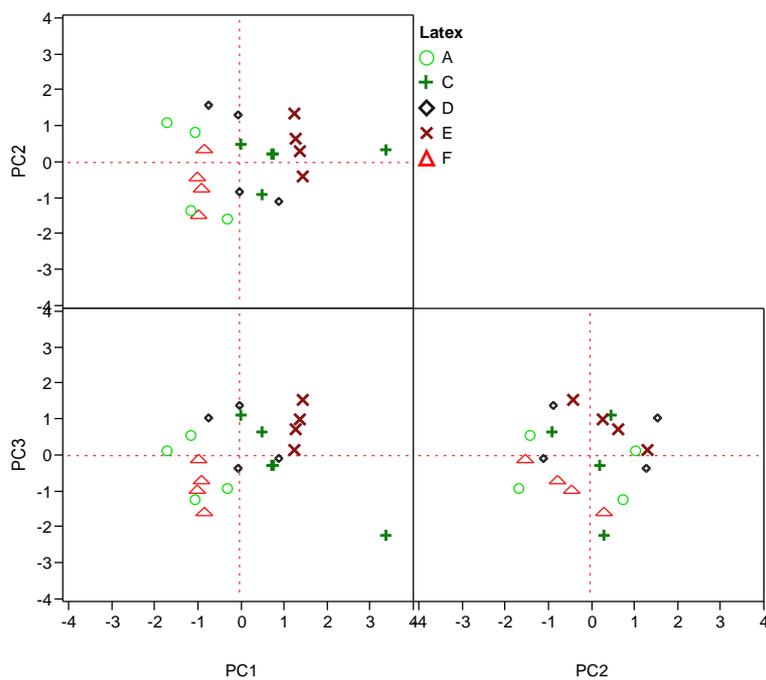


Figura 7.14: Gráfico de scores da PC1, PC2 e PC3 da viscosidade Brookfield do estudo multivariado (classe de tipo de látex).

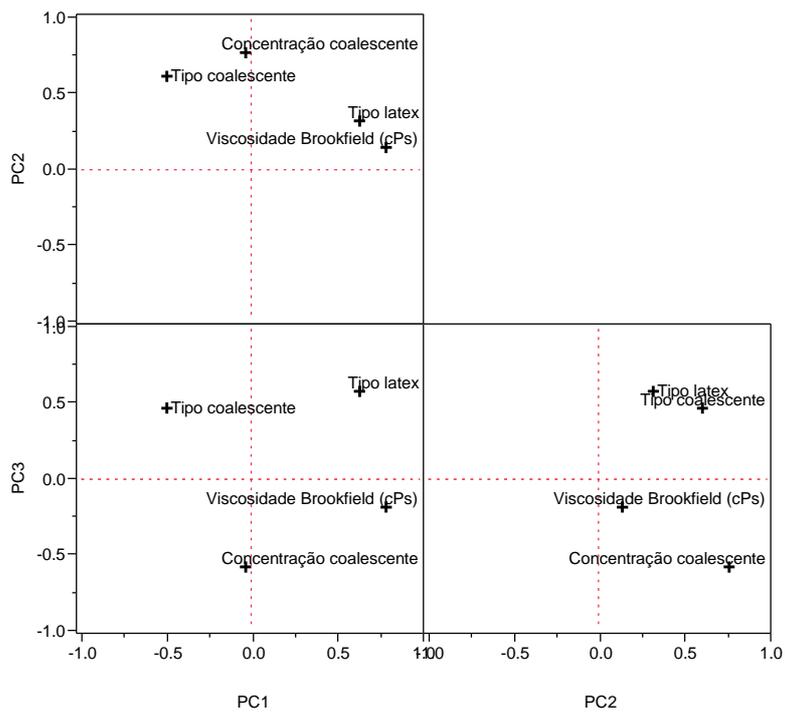


Figura 7.15: Gráfico de loadings da PC1, PC2 e PC3 da viscosidade Brookfield do estudo multivariado.

7.7 - Apêndice 7 – Gráficos dos resultados em função dos scores da PCA para as amostras do modelo dos testes resistência à abrasão úmida, TMFF, tempo de secagem e viscosidade Brookfield.

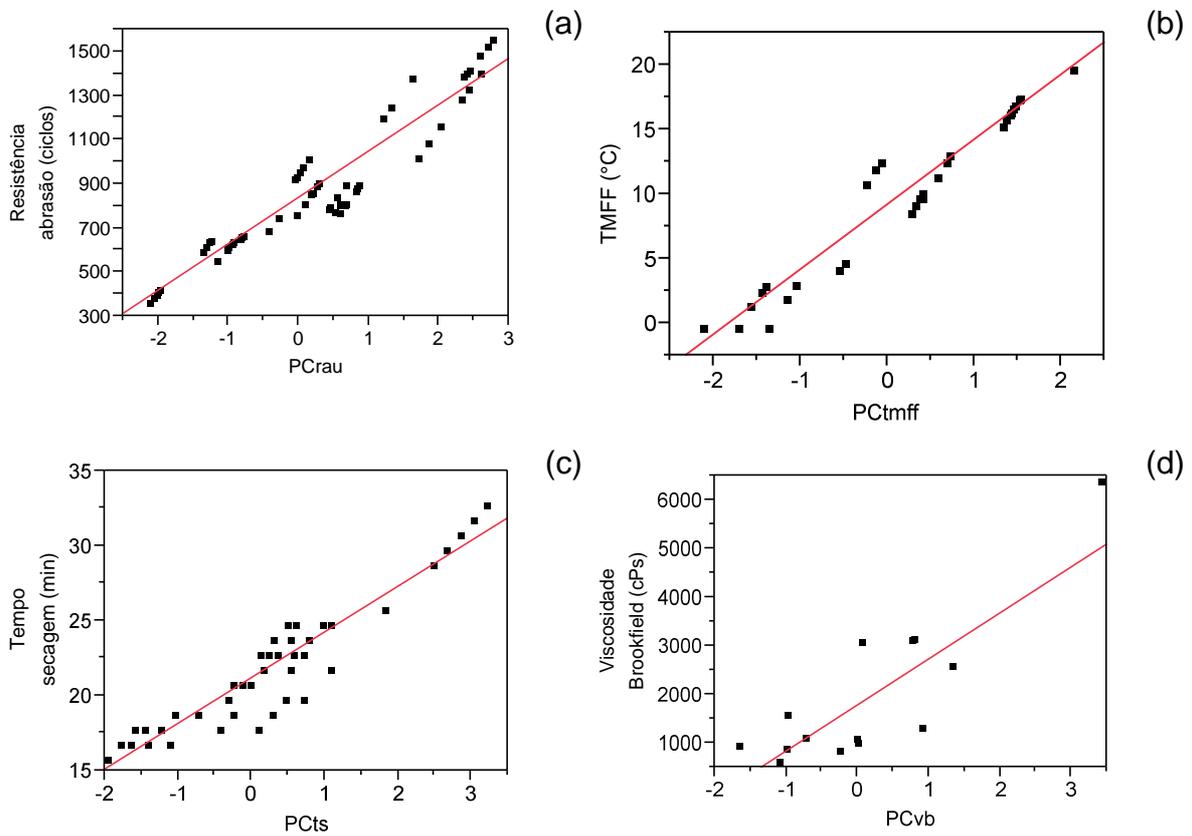


Figura 7.16: Gráficos dos resultados das amostras do modelo em função do scores da PCA para resistência à abrasão úmida (a), TMFF (b), tempo de secagem (c) e viscosidade Brookfield (d).

7.8 - Apêndice 8 – Gráficos dos resultados em função dos scores da PCA para as amostras de validação dos testes resistência à abrasão úmida, TMFF e tempo de secagem.

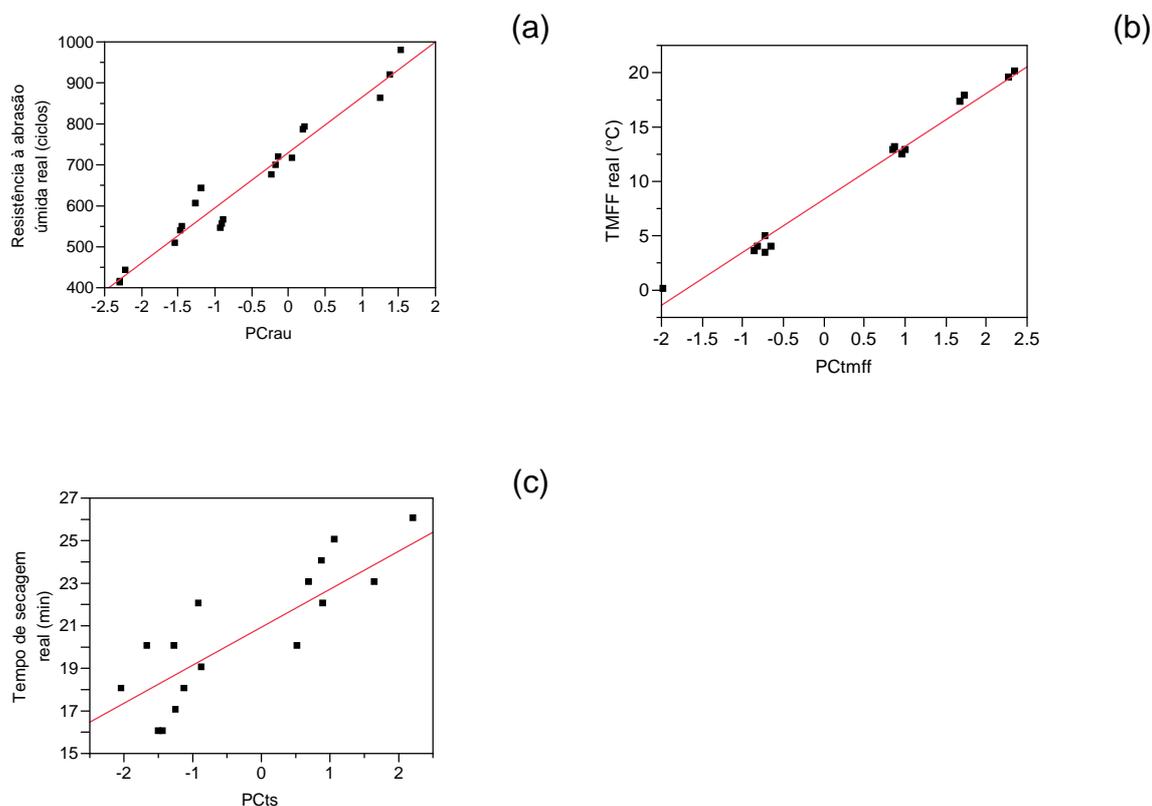


Figura 7.17: Gráficos dos resultados das amostras de validação em função do scores da PCA para resistência à abrasão úmida (a), TMFF (b) e tempo de secagem (c).

7.9 - Apêndice 9 – Média e desvio padrão dos resultados experimentais e do modelo de scores da PCA da resistência à abrasão úmida, TMFF e tempo de secagem.

Tabela 7-6: Média e desvio padrão com 95% de intervalo de confiança dos resultados experimentais e do modelo de scores da PCA da resistência à abrasão úmida.

Exp	Amostra	Resultado experimental (ciclos)		Resultado previsto pelo modelo (ciclos)	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
14	C0	530	39	514	95
15	E0	421	32	343	25
16	F0	554	20	684	216
17	E1,7Y	616	40	490	89
18	E4,2Y	696	40	711	184
19	F1,7Y	762	83	831	153
20	F4,2Y	918	113	1051	57

Tabela 7-7: Média e desvio padrão com 95% de intervalo de confiança dos resultados experimentais e do modelo de scores da PCA da TMFF.

Exp	Amostra	Resultado experimental (°C)		Resultado previsto pelo modelo (°C)	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
14	C0	17,6	0,7	17,6	2,0
15	E0	19,8	0,7	21,6	0,5
16	F0	12,9	0,2	13,5	4,5
17	E1,7Y	12,5	0,5	15,5	1,8
18	E4,2Y	4,1	1,3	6,3	3,8
19	F1,7Y	3,7	0,7	7,4	3,1
20	F4,2Y	0,0	0,0	-1,8	1,2

Tabela 7-8: Média e desvio padrão com 95% de intervalo de confiança dos resultados experimentais e do modelo de scores da PCA do tempo de secagem.

Exp	Amostra	Resultado experimental (min)		Resultado previsto pelo modelo (min)	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
14	C0	17,3	2,3	18,5	2,4
15	E0	24,0	2,0	22,8	0,6
16	F0	18,7	2,3	14,2	5,5
17	E1,7Y	20,7	2,3	24,5	2,3
18	E4,2Y	24,0	3,4	27,2	4,7
19	F1,7Y	20,7	2,3	16,0	3,9
20	F4,2Y	17,3	3,0	18,7	1,5

REFERÊNCIAS

8 - REFERÊNCIAS

- 1 VOGT, N. B. "Quality by design Managing research and development", *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **14**, 93, 1992.
- 2 MUTEKI, K.; MAcGREGOR, J. F.; UEDA, t.; "Mixture designs and modelos for the simultaneous selection of ingredients and their ratios", *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **86**, 17, 2007.
- 3 CLAEYS-BRUNO, M.; LAMANT, J.; BLASCO, L.; PHAN-TAN-LUU, R.; SERGENT, M.; "Development of skin care formulation using experimental designs", *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **96**, 101, 2009.
- 4 STALIKAS, c.; FIAMEGOS, Y.; SAKKAS, V.; ALBANIS, T.; "Developments on chemometric approaches to optimize and evaluate microextraction", *J. Chromatogr. A.*, **1216**, 175, 2009.
- 5 BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A., "Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry", *Talanta*, **76**, 965, 2008.
- 6 BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. "Como fazer experimentos", Campinas, Editora Unicamp, 3° edição, 2007.
- 7 FAZENDA, J. M. R. "Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia", São Paulo, Editora Edgard Blücher, 3° edição, 2005.
- 8 KEDDIE, J. L. Reports: A Journal Review "Formação de filme of Látex", *Mater. Sci. Eng.*, **21**, 101, 1997.
- 9 KIIL, S. "Drying of Látex filmes and Coatings: Reconsidering the Fundamental Mechanissm", *Prog. Org. Coat.*, **57**, 236, 2006.
- 10 HENDRIKS, M. M. W. B.; BOER, J. H.; SMILDE, A. K.; DOORNBOS, D. A.; "Multicriteria decision making", *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **16**, 175, 1992.
- 11 COJOCARU, C.; KHAYET, M.ZAKRZEWSKA-TRZNADEL, G.; JAWORSKA, A. "Modeling and multi-response optimization of pervaporation of organic aqueous solutions using desirability function approach", *J. Hazard. Mater.*, **167**, 52, 2009.
- 12 TEOFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. "Quimiometria II: planilha eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial" *Quim. Nova*, **29**, 338, 2006.
- 13 WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P.;"Principal component analysis", *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2**, 37, 1987.
- 14 FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S. VOLPE, P. L. O., "Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial", *Quim Nova*, **22**, 724, 1999.
- 15 KOWALSKI, S. K.; SCHATZKI, T. F.; STROSQ, F. H., "Classification of archaeological artifacts by applying pattern recognition to trace element data", *Anal. Chem.*, **44**, 13, 1972.
- 16 EMELIE, B; SCHUSTER, U.; ECKERSLEY, S. "Interaction between styrene / butalacrylate látex and water soluble associative thickener for coalescente free wall paints" *Prog. Org. Coat.*, **34**, 49,1998.

-
- 17 FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; NETO, B. BARROS BOSQUE-SENDRA, J. M. "Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry – review", *Talanta*, **63**, 1061, 2004.
- 18 BEZERRA, M. A.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, S. L. C.; "Statistical design-principal component analysis optimization of a multiple response procedure using cloud point extraction and simultaneous determination of metals by ICP OES", *Anal. Chim. Acta*, **580**, 251, 2006.
- 19 BRUNS, R. E, SCARMINIO, I. S.; BARROS NETO, B.; "Statistical Design – Chemometrics: Data Handling in Science and Technology", Editora Elsevier, volume 25, 2006
- 20 PRIOR, R. A.; Hinson, W. R.; SMITH, O.W.; BASQUETT, D. R. "Statistical studies of branched ester látex and paint properties", *Prog. Org. Coat.*, **29**, 209, 1996.
- 21 FATEMI, S.; VARKANI, M. K.; RANJBAR, Z.; BASTANI, S."Optimization of the water-based road-marking paint by experiment design, mixture method" *Prog. Org. Coat.*, **55**, 337, 2006.
- 22 TOUSQAIN, A.; WILDE, M. de; MOLENAAR, F. MULVIHILL, J. "Calculation of Tg and TMFF depression due to added coalescing agent" *Prog. Org. Coat.*, **30**, 179, 1997.
- 23 IMOTO, I. "The mechanism of film formation of emulsions", *Prog. Org. Coat.*, **2**, 193, 1973.
- 24 WANDERHOFF, J. W., "The transport of water through látex filmes". *J Polymer Sci: Symposium*, **41**, 155, 1973.
- 25 BROWN, G. L. "Formation of films from polymer dispersions", *J. Polym. Sci.*, **22**, 423, 1956.
- 26 VISQCHERS, M.; LAVEN, J.; GERMAN, A. L.; "Current understanding of the deformation of latex particle during film formation" *Prog. Org. Coat.*, **30**, 39, 1997.
- 27 BRUN, A.; DIHANG, H. BRUNEL, L. "Film formation of coating studied by diffusing-wave spectroscopy" *Prog. Org. Coat.*, **61**, 181, 2008.
- 28 TOUSQAIN, A.; WILDE, M. de, "A comprehensive model of sintering and coalescence of unpigmented latex" *Prog. Org. Coat.*, **30**, 113, 1997.
- 29 MULVIHILL, J; TOUSQAIN, A.; WILDE, M. De, "Onset, follow up and assessment of coalescence" *Prog. Org. Coat.*, **30**, 127, 1997.
- 30 Norma ASTM D 2486-06 (Standard Test Methods for Scrub Resistance of Wall Paints).
- 31 Norma ASTM D 2354-98 "Standard test method for Minimum Film Formation Temperature (MFFT) of emulsion vehicles".
- 32 Norma ABNT NBR 14940 "Tinta para construção civil método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação da resistência a abrasão úmida".
- 33 Norma ABNT NBR 15311 "Métodos para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais: Determinação do tempo de secagem de tintas e vernizes por medida instrumental".
- 34 Norma ASTM D 2196-05 "Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational (Brookfield type Viscometer)".

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)