

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
MESTRADO PROFISSIONALIZANTE EM ENGENHARIA**

**ESTUDO DO IMPACTO DA VARIABILIDADE DE RESINAS ALQUÍDICAS NAS
PROPRIEDADES DE TINTAS**

Cenira Cristine Verona

Porto Alegre, 2004

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
MESTRADO PROFISSIONALIZANTE EM ENGENHARIA**

**ESTUDO DO IMPACTO DA VARIABILIDADE DE RESINAS ALQUÍDICAS NAS
PROPRIEDADES DE TINTAS**

Cenira Cristine Verona

Orientador: Professor Dr. José Luis Duarte Ribeiro

**Banca Examinadora:
Prof. Dr. Carlos Rodolfo Wolf
Prof. Dr. Lori Viali
Prof^a. Dr^a. Mariliz Gutterres Soares**

**Trabalho de Conclusão do Curso Mestrado Profissionalizante em Engenharia
como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia –
Modalidade Profissionalizante – Ênfase em Qualidade e Desenvolvimento de
Produto e Processo**

Porto Alegre, 2004

Este Trabalho de Conclusão foi analisado e julgado adequado para a obtenção do título de mestre em ENGENHARIA e aprovada a sua forma final pelo orientador e pelo coordenador do Mestrado Profissionalizante em Engenharia, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. José Luis Duarte Ribeiro

Orientador
Escola de Engenharia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Helena Beatriz Bettella Cybis

Coordenadora
Mestrado Profissionalizante em Engenharia
Escola de Engenharia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Rodolfo Wolf
Departamento de Química / ULBRA

Prof. Dr. Lori Viali
FATMAT / PUCRS

Prof^a. Dr^a. Mariliz Gutterres Soares
Departamento de Engenharia Química / UFRGS

Tudo vale a pena se alma não é pequena.

AGRADECIMENTOS

Aos pais, por ensinar o valor do trabalho.

Ao Kid, meu grande amor e companheiro, pela caminhada conjunta, paciência e apoio.

A Isa, sem dúvida nenhuma, a grande obra da minha vida.

Ao meu eterno “chefe” César Rodrigues, apresentador da ciência de resinas e também da ética e do humanismo profissional, parceiro de conversas ao mundo da imaginação. Meu grande pai-técnico

A Vivian Adami, pela parceria técnica e psicológica de muitos anos, em busca do fazer bem feito.

Aos colegas de trabalhos, principalmente Aislan e Renata, pela imensa colaboração na concretização deste trabalho, acreditando na idéia e fazendo as coisas acontecerem.

ÍNDICE

1	COMENTÁRIOS INICIAIS	12
1.1	Introdução	12
1.2	Tema e Objetivos	14
1.3	Justificativa	15
1.4	Método	19
1.5	Limitações do trabalho	20
1.6	Estrutura do trabalho	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	Tintas	22
2.2	Resinas	23
2.2.1	Resinas alquídicas	24
2.2.2	Composição de resinas alquídicas	25
2.2.3	Síntese de resinas alquídicas	26
2.2.3.1	Alcoólise	27
2.2.3.2	Esterificação	29
2.2.3.3	Equipamentos	30
2.2.3.4	Controles de processo	32
2.2.4	Mecanismos de formação de filme	36
2.2.4.1	Secagem oxidativa	36
2.2.4.2	Secagem em estufa	37
2.2.4.3	Sistema bicomponente	38
2.3	Controle de qualidade	39
2.3.1	Significado de qualidade	39
2.3.2	Significado de controle	41
2.3.3	Significado de controle de qualidade	42
2.3.4	A qualidade na indústria de processos	44
2.4	Projeto de experimentos	45
2.4.1	Princípios de um planejamento de experimentos	47
2.4.2	Tipos de planejamentos de experimentos	49
2.5	Superfície de resposta	51
2.5.1	Projeto composto central	55
2.6	Análise de Regressão	56
2.7	Planilha de planejamento	58

3	ESTUDO DE CASO, RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
3.1	Ocorrência de desvios de propriedades de tinta	62
3.2	Variabilidade de resinas alquídicas	63
3.3	Seleção do caso	65
3.3.1	Selador K	66
3.3.2	Resina D	70
3.4	Planejamento do experimento	73
3.4.1	Variáveis de controle e variáveis de resposta	74
3.4.2	Modelo experimental	75
3.4.3	Outros fatores variáveis e restrições	78
3.5	Planilha de coleta de dados	79
3.6	Execução dos experimentos	79
3.6.1	Síntese e caracterização das Resinas D	80
3.6.2	Preparo e caracterização dos Seladores K	81
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	84
4.1	Análise numérica	84
4.2	Análise de regressão	87
4.2.1	Análise de regressão para teor de sólidos	88
4.2.2	Análise de regressão para viscosidade Copo Ford #6	90
4.2.3	Análise de regressão para viscosidade Copo Ford #4	92
4.2.4	Análise de regressão para viscosidade Copo Ford #2	94
4.3	Aplicação de regressão para limites de especificação	97
4.4	Novos limites de especificação	103
4.5	Implantação da nova especificação	105
5	COMENTÁRIOS FINAIS	106
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	107
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
	ANEXO A	113
	ANEXO B	114
	ANEXO C	115
	APÊNDICE	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Linha de tempo da evolução industrial	13
Figura 2	Volume de tinta e faturamento do mercado de tintas no Brasil	16
Figura 3	Representação da reação de alcoólise	28
Figura 4	Representação da reação de esterificação	29
Figura 5	Reator para produção de resina alquídica em escala industrial	31
Figura 6	Equipamento para produção de resinas alquídicas em escala laboratorial	32
Figura 7	Comportamento das características interrelacionadas índice de acidez e viscosidade, ao longo de processamento de uma resina alquídica	36
Figura 8	Reticulação de um filme alquídico por meio de secagem oxidativa (ao ar)	37
Figura 9	Representação esquemática da reticulação de sistema alquídico estufa, combinação de resina alquídica com resina melamínica	37
Figura 10	Representação esquemática da reação de reticulação em sistema alquídico bicomponente, cura com isocianato	38
Figura 11	Modelo genérico de um processo ou sistema	46
Figura 12	Representação gráfica de superfície de resposta	53
Figura 13	Modelo de projeto composto central	55
Figura 14	Características tomadas como especificação de resinas alquídicas, e o comportamento da propriedade de peso molecular	64
Figura 15	Característica teor de sólidos dos lotes de Selador K produzidos no período de setembro/03 a agosto/04	68
Figura 16	Característica viscosidade final dos lotes de Selador K produzidos no período de setembro/03 a agosto/04	68
Figura 17	Característica viscosidade da mistura A+B dos lotes de Selador K produzidos no período de setembro/03 a agosto/04	69
Figura 18	Característica teor de sólidos dos lotes de Resina D produzidos no período de setembro/03 a agosto/04	72
Figura 19	Característica viscosidade dos lotes de Resina D produzidos no período de setembro/03 a agosto/04	72
Figura 20	Característica índice de acidez dos dos lotes de Resina D produzidos no período de setembro/03 a agosto/04	73

Figura 21	Representação das variáveis de controle e seus níveis, em projeto composto central (PCC)	76
Figura 22	Região experimental das propriedades das resinas sintetizadas	81
Figura 23	Teor de sólidos determinado e teórico para as resinas e seladores	85
Figura 24	Viscosidades determinadas para as resinas e os seladores	86
Figura 25	Gráficos dos resíduos para a análise de regressão de teor de sólidos	89
Figura 26	Gráficos dos resíduos para a análise de regressão de viscosidade Copo Ford #6	91
Figura 27	Gráficos dos resíduos para a análise de regressão de viscosidade Copo Ford #4	93
Figura 28	Gráficos dos resíduos para a análise de regressão de viscosidade Copo Ford #2	95
Figura 29	Dados calculados a partir das especificações atuais	99
Figura 30	Atual variabilidade das propriedades do Selador K e suas especificações	100
Figura 31	Dados calculados a partir das especificações propostas	102
Figura 32	Variabilidade das propriedades do Selador K perante as novas especificações da Resina D	102

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1	Volume de tinta consumida no Brasil pelos diferentes mercados da área	15
Tabela 2	Faturamento dos mercados de tintas no Brasil	16
Quadro 1	Estruturas químicas de alguns componentes de resinas alquídicas	26
Quadro 2	Classificação dos projetos de experimentos	49
Quadro 3	Campos de planilha de planejamento de experimentos	59
Quadro 4	Diagrama de causa e efeito para o problema desvios de especificação de lotes de tintas	62
Tabela 3	Especificação do Selador K	67
Tabela 4	Especificação da Resina D	71
Tabela 5	Níveis das variáveis de controle para a Resina alquídica D	76
Tabela 6	Resinas experimentais do delineamento	77
Tabela 7	Resultados dos experimentos	83
Tabela 8	Modelo de regressão para teor de sólidos do Selador K, teste t para os coeficientes e teste F para o modelo	88
Tabela 9	Modelo de regressão para viscosidade Copo Ford #6 do Selador K, teste t para os coeficientes e teste F para o modelo	90
Tabela 10	Modelo de regressão para viscosidade Copo Ford #4 da mistura A+B do Selador K, teste t para os coeficientes e teste F para o modelo	92
Tabela 11	Modelo de regressão para viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B do Selador K, teste t para os coeficientes e teste F para o modelo	95
Tabela 12	Atual especificação da Resina D e conseqüentes faixas do Selador K	98
Tabela 13	Especificação proposta para a Resina D e conseqüentes faixas do Selador K	101

RESUMO

Este trabalho de conclusão tem como tema a relação entre as especificações de resinas alquídicas e de tintas preparadas com estas resinas, com foco nas características de teor de sólidos e viscosidade, fazendo uso das técnicas projeto de experimentos, superfície de resposta e análise de regressão. O objetivo principal é o estudo dos limites de especificação ideais para a resina alquídica, de forma que os lotes de tinta apresentem propriedades dentro da especificação já ao final do processamento, reduzindo a incidência de lotes fabris com necessidade de ajuste. Como consequência, temos redução de retrabalho e *lead time* fabril, adequação de custo de produtos, maior qualidade intrínseca e maior confiança na sistemática de desenvolvimento, produção e controle de qualidade. Inicialmente, foi realizada uma revisão bibliográfica sobre a tecnologia de tintas e resinas alquídicas, conceitos de controle de qualidade, planejamento de experimentos, análise por superfície de resposta e análise de regressão. Na seqüência, foi conduzido o estudo de caso, realizado na empresa Killing S.A. Tintas e Adesivos, planta localizada na cidade de Novo Hamburgo. Os resultados experimentais indicaram modelos de regressão polinomial válidos para as propriedades avaliadas. Foram tomadas as propriedades teor de sólidos e viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B como parâmetros para análise dos limites de especificação da resina alquídica, onde se comprovou que a variabilidade atualmente permitida é excessiva. A aplicação dos modelos de regressão indicou novos limites de especificação para a resina alquídica, mais estreitos, viabilizando a obtenção de tintas com propriedades especificadas.

Palavras-chave: Resina, Tinta, Qualidade, Projeto de experimentos, Análise de regressão.

ABSTRACT

This master thesis presents an analysis of the relationship between specification of alkyd resins and relative coatings, regarding two characteristics: solids value and viscosity. The study was conducted applying the techniques of design of experiments, response surface and regression analysis. The main objective was to study the ideal specification limits to the alkyd resin, so that the coatings batches present properties equivalent to the specification reducing the occurrence of batch adjustments. Reduction in adjustments lead to reduced rework, lead time, and manufacturing costs. It also contributes to higher intrinsic quality and trust in the development, production and quality control system. The first step was a literature review about the coating and alkyd resin technology, control quality concepts, design of experiments, response surface and regression analysis. Then, a case study was developed in the company Killing S.A. Tintas e Adesivos, a producer located in the city of Novo Hamburgo. The experimental results denoted valid polynomial regression models to the evaluated properties. It was studied the properties solids value and viscosity Ford Cup #2 to the mixture A+B as parameters to the specification limits analysis of the alkyd resin, being proved that the actual permitted variability is excessive. The application of the regression models pointed narrower specification limits to the alkyd resin, permitting the production of coatings with specified properties.

Keywords: Resin, Coating, Quality, Design of Experiments, Regression Analysis.

1 COMENTÁRIOS GERAIS

1.1 Introdução

No início do século XX, o engenheiro americano Frederick Winslow Taylor, introduziu conceitos de organização do trabalho, criando assim a administração científica. Sua teoria propõe planejamento gerencial, seleção de funcionários, adequação de tempos, prêmios por produtividade e trabalho em conjunto, com divisão equivalente de tarefas (TAYLOR, 1992). Taylor é considerado o fundador da gestão científica da administração. A sua proposta alterou a forma de condução de empresas, e serviu de base conceitual por várias décadas (KOCOUREK e HYDE, 2001).

Como não poderia deixar de acontecer, a evolução do âmbito industrial teve seqüência. Em 1913, o já bem sucedido empreendedor da área automotiva, Henry Ford, assombrou o mundo com o seu conceito de linha de produção, sistematização de blocos e atendimento de mercado. A substituição de homens por máquinas, e conseqüente redução do tempo de montagem e número de funcionários, revolucionou a administração da produção (LACEY apud GOUVÊA, 1988).

Em termos de gerenciamento de produção, a partir de 1945, o Japão começou a se preocupar não somente com produtividade, mas também com qualidade, custos e atendimento do mercado. A autonomia japonesa teve início com metodologias como *Just in Time*, passando por Troca Rápida de Ferramentas, *Andon*, *Kanban* e *Poka Yoke*, sendo o universo batizado como Sistema Toyota de Produção (OHNO, 1997). Este sistema gerencial chamou a atenção do mundo com a primeira crise do petróleo, já em 1973, tendo como objetivo mais importante o aumento da eficiência da produção através da eliminação consistente e completa de desperdícios.

A partir dos conceitos do Sistema Toyota de Produção, o meio industrial passou de uma filosofia puramente de *produção* para uma filosofia de *produto*. Entende-se por produto todo o conjunto que acompanha o objeto em comércio: qualidade intrínseca e extrínseca, atendimento dos desejos e necessidades, satisfação e confiabilidade por parte dos clientes. Após estes modelos de gerenciamento da produção, surgiram outros conceitos ou fatos que também marcaram a história industrial, como a Segunda Guerra Mundial, automatização, informatização e globalização. Resumidamente, a evolução

industrial pode ser representada em uma linha de tempo, onde cada fase representa mais do que um método de produção, mas uma filosofia de administração da produção.

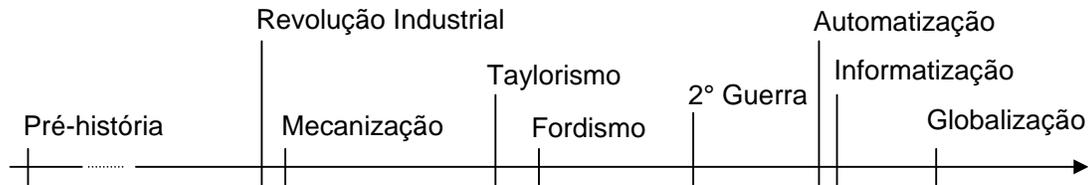


Figura 1 - Linha de tempo da evolução industrial

[Fonte: adaptação da apostila de Desenvolvimento de Produto, 2001, por Gilberto Cunha e Carla Buss]

A globalização é o marco mais recente, que sinaliza elementos de mudança nas sistemáticas de administração da produção, e ainda está sendo absorvido. Em tempos de globalização, não importa mais a localização ou distância do mercado consumidor. Todos os pontos do mundo são plenamente atingíveis fazendo-se uso da tecnologia de informação e de transporte. Três acontecimentos marcaram o aprofundamento do processo de globalização, segundo Alcoforado (1997): (i) a mundialização das atividades das empresas multinacionais, (ii) a rápida expansão dos mercados financeiros mundiais no final dos anos 70, estimulados pela desregulamentação e pelo advento das novas tecnologias de informação, e (iii) a exaustão do modelo de crescimento industrial. Assim, está montado um cenário mais acirrado em termos de competitividade. As empresas perderam a segurança de venda local, pois qualquer outra marca pode invadir o seu mercado, que até então parecia exclusivo. Um dos fatores que ainda pode fornecer diferenciação e segurança é a qualidade, a confiança no desempenho do produto. Segundo Coutinho e Ferraz (1994), o sucesso competitivo passa, assim, a depender da criação e da renovação das vantagens competitivas por parte das empresas, em um processo em que cada produtor se esforça por obter peculiaridades que o distingam favoravelmente dos demais, como, por exemplo, menor custo, melhor qualidade, menor *lead-time* e maior habilidade em servir o cliente.

Mas como transparecer qualidade e confiança para mercados novos? Surgiram as normas internacionais de qualidade. Em 1987, a associação suíça *International Organization for Standardization*, abreviadamente tratada pela sigla ISO, publicou a coleção de normas ISO 9000, estabelecendo um sistema de gestão de qualidade, o mais difundido atualmente. O mundo produtivo passou a adotar essa série de normas com o

propósito de aumentar a confiança dos clientes e consumidores com relação aos produtos comercializados.

Com o fortalecimento da necessidade de qualidade superior, as empresas passaram a especificar as características de seus produtos por meio de faixas, muitas vezes bastante estreitas, para representar um alto nível de exigência e controle de qualidade. Este conceito de limites de especificação mais rigorosos, então, foram implantados a todos os processos das empresas, como uma espécie de filosofia corporativa, exigindo uma variabilidade pequena para todo e qualquer componente que circule pela empresa, da matéria-prima recebida ao produto final expedido, passando inclusive pelos intermediários preparados para consumo interno.

A questão de variabilidade em indústrias químicas é bastante crítica, pois os produtos são oriundos de reações e interações nem sempre plenamente controláveis. Além disso, muitos produtos químicos são produzidos em lotes, o que aumenta ainda mais a amplitude dos resultados, como um todo. Vale ressaltar que processos químicos podem apresentar coeficiente de variação da ordem de 25% de lote a lote, muito distante da variação de 1% apresentada pela indústria metal-mecânica, onde é mais comum este tipo de estudo. Outro ponto importante que deve ser considerado é a sensibilidade do produto final do cliente as variações que possam ocorrer em matérias primas e processos, ou seja, nas características que podem ser avaliadas durante o processamento e que podem apresentar grande influência na qualidade e aceitação do produto final. O conjunto de características de interesse pode ter criticidade diferente daquela representada pelos limites de especificação. Neste contexto, cabe a pergunta: Estou controlando adequadamente o meu produto? Controles excessivos ou com limites muito estreitos não agregam valor perceptível pelo cliente, e somam custos a sua composição – custo de processo, mão-de-obra, retrabalho, refugo. Controles insuficientes ou com limites mais amplos que a necessidade, trazem grande variação ao produto final, empurrando para a etapa seguinte um ajuste de característica ou mesmo a classificação como produto não-conforme. Nesta etapa, já se agregou mais valor ao produto, arriscando perde-lo, ou pior, já se expôs o produto final ao mercado consumidor, arriscando a imagem da organização.

A evolução da produção chegou a um patamar onde se deve questionar o nível de qualidade exigido. Sabe-se que é possível se aproximar da excelência, porém deve-se questionar se ela é realmente necessária.

1.2 Tema e objetivos

Este trabalho trás como tema a qualidade de produtos químicos, abordando a questão de variabilidade tolerável a um componente intermediário de um sistema, em função das características exigidas do produto final. Neste contexto, o trabalho apresenta um estudo do impacto da variabilidade do componente *resina alquídica* nas propriedades do produto *tinta*, com o objetivo de verificar a adequação das faixas de especificação das características de qualidade determinadas para a *resina*.

O estudo tem como pano de fundo o cenário atual da empresa Killing S.A. Tintas e Adesivos, que atende vários segmentos de mercado, englobando diversas necessidades de desempenho. Após o estudo, são propostos novos limites de especificação para o componente *resina alquídica*, respeitando a tolerância do sistema de medição, a fim de proporcionar ganhos de produtividade, custo e qualidade do produto final *tinta*.

1.3 Justificativa

O mercado brasileiro de tintas apresenta crescimento do volume de consumo nos últimos anos, com pequena retração nos anos 1998 e 1999, reflexo da crise dos mercados de Repintura, Indústria Automotiva e Indústria Geral (<http://www.abrafati.com.br> , acesso em 20 de maio de 2004). O faturamento apresenta decréscimo ao longo deste mesmo período, apesar do crescente volume. Estes dados são numericamente apresentados nas Tab. 1, Tab. 2 e Fig. 2, a partir de onde podem ser realizadas análises e previsões, traçando estratégias.

Tabela 1 - Volume de tinta consumida no Brasil pelos diferentes mercados da área, expresso em milhões de litros

[Fonte: <http://www.abrafati.com.br> , acesso em 20 de maio de 2004]

SETORES/PERÍODO	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Imobiliária	557	583	627	640	641	653	654	663	662
Repintura	37	38	40	33	30	30	32	33	34
Ind. Automotiva	28	31	34	27	22	28	30	30	31
Ind. Geral	116	123	127	114	108	119	127	131	133
TOTAL (1 milhão)	738	775	828	814	801	830	843	857	860

Tabela 2 - Faturamento dos mercados de tintas no Brasil, em milhões de dólares
 [Fonte: <http://www.abrafati.com.br> , acesso em 20 de maio de 2004]

FATURAMENTO	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Imobiliária	1.033	1.155	1.122	1145	891	910	837	672	792
Repintura	201	215	221	182	135	140	128	101	119
Ind. Automotiva	133	145	158	126	85	90	90	67	79
Ind. Geral	488	506	498	447	328	380	350	280	330
TOTAL (US\$ milhão)	1.855	2.021	1.999	1.900	1.439	1.520	1.405	1.120	1320

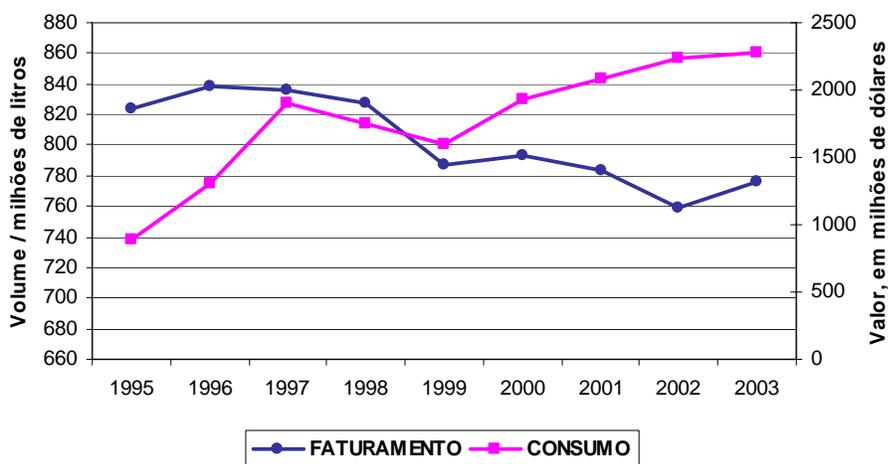


Figura 2 - Volume de tinta e faturamento do mercado de tintas no Brasil
 [Fonte: <http://www.abrafati.com.br> , acesso em 20 de maio de 2004]

A reflexão sobre os dados indica redução do valor agregado do produto tinta, podendo esta desvalorização ser associada à economia brasileira e, também, ao aumento da concorrência no setor. Com relação à economia, os valores de faturamento são analisados em termos da moeda dólar americano, sofrendo então impacto das fortes oscilações de câmbio ocorridas durante o período em análise. A dolarização do faturamento é válida, pois muitas matérias-primas são importadas, e os mercados de indústria automotiva e indústria geral contam com expressivos clientes multinacionais, que têm como base a moeda dólar americano para negociação. O fator aumento da concorrência, sem dúvida, apresenta grande peso na questão de desvalorização do

produto tinta. Seguindo a tendência de todos os mercados, a globalização fez surgir no mercado brasileiro filiais, parcerias e *joint-ventures* de grandes empresas multinacionais, trazendo maior opção de compra, e, segundo Cunha (1998), implicando uma ampliação da concorrência em nível internacional.

Ao mesmo tempo, a globalização dos setores consumidores de tinta também pressionou os custos para baixo, já que as empresas foram obrigadas a reduzir custos de produção para se manterem competitivas. Segundo Alcoforado (1997), o processo de globalização vem contribuindo para aumentar o risco de desregulação ou da perda de controle das economias nacionais. A reestruturação da economia mundial obriga as empresas a melhorar a qualidade de seus produtos e reduzir seus custos de produção para obterem a competitividade necessária à sobrevivência no mercado. Observa-se um efeito cascata – globalização trazendo aumento de competitividade e conseqüentemente redução de custos.

Também associada à globalização, verifica-se a entrada das especificações internacionais de qualidade e desempenho, normas ISO e QS, aplicáveis como conceito de padronização da qualidade, necessárias devido à circulação mundial de uma mesma mercadoria. Considerando o atraso tecnológico em relação a países de primeiro mundo, o Brasil acabou tendo que se adequar às normas internacionais em tempo menor que uma evolução natural traria. Este conceito de padronização invadiu as empresas, e, em muitos casos, acabou criando excessos, como a determinação da mesma faixa de variação de uma determinada característica em todos os produtos manufaturados, não importando o real grau de exigência individual de cada produto. Esta situação ilustra o comentário de Paladini (1990), que expõe a possibilidade de duas correntes para a definição de controle de qualidade: a visão acadêmica, com ênfase na estrutura matemática e estatística do método de controle; e a visão prática, voltada para resultados no produto. O ideal é justamente o equilíbrio destas duas visões, tarefa de difícil definição que acaba por trazer à tona o dilema das indústrias: definir o mais adequado sistema de controle de qualidade, identificando as atividades e os parâmetros necessários para produzir qualidade. A globalização acabou também difundindo conceitos gerenciais, como a filosofia japonesa de Produção Enxuta, com a corrente de redução de variabilidade, vindo então a estreitar as faixas de aprovação. No panorama geral, observa-se um maior número de itens controlados por especificações e, simultaneamente, limites mais estreitos.

Em alguns casos, o uso de especificações mais rigorosas pode ter sido excessivo. Isso acontece quando é reduzida a especificação de um componente intermediário sem o devido estudo, ou seja, descartando a importante etapa de mensuração do efeito dessa variabilidade sobre o desempenho do produto final. Os limites de especificação, algumas

vezes, são firmados com base na tolerância do sistema de medição, e não no efeito que a variação de determinada característica possa contemplar ao produto final. Essa determinação é que indicaria a ideal dimensão da variabilidade tolerável a um produto, aquela que não compromete o desempenho final, em qualquer propriedade ou característica. Assumir a tolerância do sistema de medição como limite de especificação não necessariamente prediz que esta variabilidade é aceita pelo produto final. Esta pode ser ainda superior à sensibilidade exigida, resultando produtos finais não-conformes, e assim perda da qualidade e confiabilidade. Em outros casos, a especificação baseada na tolerância do sistema de medição pode ser mais rígida que o necessário para a qualidade do produto final, e reprovar material com potencialidade de uso. Toda e qualquer reprovação tem um custo para o processo: tempo e mão-de-obra já utilizados, quebra da logística de entrega e estoque, descrédito do sistema.

Atualmente são aplicadas várias tecnologias de tintas, porém a tecnologia alquídica segue em destaque através dos anos, representando o maior volume do mercado, segundo Ryer (1998). Conforme Oldring e Hayward (1987), o domínio é associado à grande versatilidade e ao baixo custo deste tipo de polímero. No ano de 2003, a empresa Killing S.A. Tintas e Adesivos, cenário deste estudo, produziu em torno de 2 mil toneladas de resina alquídica para consumo próprio, gerando mais de 6 mil toneladas de tinta, para abastecimento dos mercados imobiliário, moveleiro e indústria geral.

Considerando as matérias-primas e o processo envolvido na manufatura de resinas alquídicas, estas podem apresentar uma grande variabilidade entre lotes, fator determinante da qualidade não só da resina, mas, também, dos produtos gerados a partir desta. Matérias-primas como óleos e ácidos graxos apresentam certa variação composicional lote a lote devido à sua origem natural. O quimismo envolvido na reação de obtenção do polímero alquídico ainda hoje apresenta etapas não plenamente elucidadas, e mecanismos muito dependentes de ruídos do processo, como agitação e velocidade de aquecimento. Estes fatores acabam causando distorções do modelo ideal, gerando assim a inerente variabilidade lote a lote. O nível de qualidade exigido por muitos clientes, e a necessidade de atendimento a diversos fins com a mesma tinta para racionalizar o *portfolio* de produtos, faz pensar na necessidade de uma variabilidade muito restrita, porém nunca determinada.

Por estes motivos, é importante a análise do efeito da variabilidade de resinas alquídicas a luz das propriedades dos produtos finais. Seja qual for a conclusão, o conhecimento da realidade provavelmente permitirá otimização de fórmulas e processos, proporcionando significativa redução de custos diretos (menor *lead-time*, retrabalhos) e indiretos (otimização de lotes, imagem perante o mercado).

1.4 Método

Este trabalho de conclusão configura-se como uma pesquisa aplicada quantitativa, com a geração de conhecimento para a solução de um problema específico, com base em dados numéricos. Trata-se de uma pesquisa de cunho experimental, elegendo resinas alquídicas como objeto de estudo, sendo definidos os tipos de variação, formas de observação e controle dos efeitos.

O desenvolvimento transcorrerá em cinco etapas. Num primeiro momento, serão apresentadas considerações que devem ser seguidas para a aplicabilidade do modelo de estudo proposto, levando em conta as condições operacionais e o caráter pioneiro do trabalho dentro da empresa. Tomando como base estas considerações, será apresentado o sistema escolhido para estudo.

Na segunda etapa, o sistema em estudo, resina e tinta, será mapeado em termos de especificações, faixas de controle e propriedades dos lotes produzidos ao longo de um ano, de agosto de 2003 a setembro de 2004. Com estes dados, será possível uma análise prévia do sistema, avaliando o índice de ajustes em lotes de tinta e as propriedades médias de tintas e resinas.

Na terceira etapa, serão definidos os métodos analíticos a serem utilizados para avaliar as resinas e as tintas experimentais sintetizadas para simular a variabilidade – planejamento de experimentos.

Na quarta etapa, serão sintetizadas em laboratório as resinas e as tintas experimentais que gerarão os dados para avaliação do impacto da variabilidade de resinas alquídicas em tinta. As resinas alquídicas experimentais serão sintetizadas de forma que apresentem características de controle variadas, englobando valores pouco além dos limites de especificação. Com isso, se simulará uma área maior que a amplitude aceitável, colaborando para uma adequada análise e interpretação dos dados finais. A partir das resinas experimentais geradas, serão preparadas as tintas, seguindo o processo convencional de manufatura em laboratório e medição das características finais.

Na quinta etapa será avaliado o impacto da variabilidade das resinas alquídicas no produto tinta, analisando os dados obtidos na quarta etapa por análise de regressão. A extrapolação gráfica dos valores indicará o conjunto das possíveis características que a resina alquídica deve assumir, de forma a gerar o produto tinta dentro das especificações deste.

1.5 Limitações do trabalho

O presente estudo do impacto da variabilidade de resinas alquídicas em tintas considera apenas os resultados de um único sistema, ou seja, de uma determinada resina alquídica em uma aplicação específica. Porém, este tema é muito mais amplo. A mesma resina alquídica, aplicada a outras formulações de tinta, poderia gerar conclusões diferentes, ou mesmo antagônicas. Outra resina na mesma formulação de tinta também poderia indicar conclusões próprias, caracterizando assim a particularidade do sistema em estudo. Cada conjunto em si deve ser detalhadamente estudado para que se possa inferir tais conclusões, sem erros de pré-julgamento. Dentro do ambiente da empresa Killing S.A. Tintas e Adesivos, tal trabalho completo seria praticamente impossível devido ao grande número de formulações de tinta em produção comercial. Além disso, as constantes formulações de novos produtos, caracterizariam o trabalho completo como momentâneo, representando o universo de formulações daquela resina por um curto intervalo de tempo, não justificando o esforço.

Em contrapartida, o estudo pode apontar uma metodologia de avaliação da abrangência de especificações de resinas, que pode ser aplicada a outras resinas alquídicas, como estudo de causa de não-conformidades, avaliação de novos processos, e principalmente, avaliação das especificações quando da definição de uma nova fórmula.

Uma limitação a ser considerada no desenvolvimento deste trabalho é o caráter químico do tema. Alguns pontos relativos à formulação e ao processo não são plenamente explicados no decorrer do texto, pois necessitariam grande aprofundamento referente aos conhecimentos químicos, o que fugiria da abordagem principal. Alguns tópicos importantes para a compreensão geral são superficialmente tratados, porém podem ser motivo de dúvidas para leitores oriundos de outras áreas científicas, senão a química.

Por se tratar de um sistema comercial, alguns detalhes de formulação e processo não podem ser divulgados em razão de segredo industrial. Com isso, o trabalho perde um pouco da sua riqueza de dados e compreensão das ações tomadas em etapas intermediárias. Tal medida de segurança é necessária considerando que este trabalho de conclusão é público.

1.6 Estrutura do trabalho

No primeiro capítulo, intitulado Comentários Gerais, é apresentada a introdução do assunto, o tema, seus objetivos e justificativas, além de método e limitações do trabalho.

No segundo capítulo, Revisão Bibliográfica, são apresentadas considerações sobre o tema, extraídas de materiais publicados no meio técnico e acadêmico, com o

objetivo de melhor preparar os leitores para o estudo de caso posterior. Neste capítulo, primeiramente é dada uma noção sobre tintas e resinas, especialmente a sistemas alquídicos. A seguir, são abordados os temas relativos a controle de qualidade e projeto de experimentos, detalhando a técnica de superfície de resposta e análise de regressão.

No terceiro capítulo, é apresentada a execução do estudo de caso, descrevendo os experimentos e os resultados determinados.

No quarto capítulo é apresentada a análise dos resultados, sob diferentes ângulos, devidamente explicados, encerrando-se com conclusões.

Ao quinto capítulo cabe os comentários finais do trabalho, como conclusões e sugestões para seqüência do estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tintas

Segundo Fazenda (1993), a tecnologia de tintas e vernizes não deve ser subestimada. Envolve conhecimentos de diversas ciências, como química orgânica e inorgânica, físico-química e química de superfícies, reunindo vários conceitos em um único produto. O binômio custo-benefício justifica a importância. Como exemplo, pode ser citado o caso de tintas automotivas, que com uma espessura de 75 micrômetros, representa apenas 0,8% do valor total de um veículo mediano, e além do efeito estético conferido, protege o bem de deteriorações como corrosão. Um filme de tinta, com espessura 10 vezes inferior a de um fio de cabelo, reveste uma embalagem metálica destinada a armazenar alimentos, conferindo proteção à própria embalagem, e mantendo propriedades como assepsia, sabor e odor do alimento ali armazenado, garantindo o caráter nutricional deste.

Existem diversas definições para o produto tinta, dependendo do grau de especialização do ouvinte. Em uma definição genérica simplista descrita na obra *Dictionary of Scientific and Technical Terms* (1978), tinta é uma mistura de pigmentos e veículos, que juntos formam um líquido ou pasta que pode ser aplicada sobre uma superfície, formando um revestimento aderente que confere cor e proteção a esta superfície. Tecnicamente, a composição e as funções da tinta são mais complexas. Segundo Wicks (1992), tintas são misturas complexas de substâncias químicas, sendo que essas substâncias podem ser agrupadas em quatro largas categorias: *binders*, componentes voláteis, pigmentos e aditivos.

Os *binders*, também chamados de resinas, constituem a fase contínua que forma o filme aderente ao substrato (superfície que recebe a tinta). Também são responsáveis por aglutinar os outros componentes e conferir a maioria das propriedades físicas e químicas do filme através do mecanismo de cura, conforme Brandau (1988). Assim, o *binder* é um componente de grande importância em tintas, que sendo objeto deste estudo, é melhor detalhado na seqüência. Os componentes voláteis, historicamente denominados solventes, são encontrados na maioria das tintas, com exceção para as tintas em pó. Os solventes conferem viscosidade fluida à composição, própria para manter a mistura

homogênea e para proporcionar a aplicabilidade da tinta. A combinação *binder* (resina) e solvente também é denominada veículo da tinta, pois constitui a porção fluida da mistura. Os pigmentos têm a principal função de promover coloração à mistura, mas também podem conferir cobertura, proteção anticorrosiva e resistência a intempéries. Os pigmentos podem estar ausentes em tintas do tipo verniz, em função da característica de transparência do filme formado. Os aditivos, como a própria denominação indica, são componentes adicionados em menor quantidade global, para ajuste de propriedades específicas, como fluidez, dispersão, tixotropia e secagem.

As tintas são aplicadas aos substratos por meio de pincel, rolo, *spray*, imersão ou outras técnicas menos convencionais, conforme Brandau (1988). A técnica de aplicação depende do tipo de tinta, do tipo de substrato (material e dimensões), das propriedades finais necessárias e também da disponibilidade de recursos. Após a aplicação, o filme aplicado é submetido às condições de secagem ou cura, termo tecnicamente mais apropriado. As condições de cura também dependem de fatores como tipo de tinta, tipo de substrato e exigência de propriedades. A cura pode se dar de modo simples, como com a exposição do filme às condições ambiente para evaporação do solvente, ou de modo mais complexo, como por meio de um sistema de catálise, aquecimento e/ou irradiação. Como resultado de uma aplicação de tinta, tem-se a formação de um filme de revestimento sobre a superfície.

2.2 Resinas

De acordo com Lambourne (1987), a melhor descrição técnica para *binders* é resina, denominação a ser utilizada a partir de agora. Quimicamente, resinas são polímeros, termo derivado da língua grega, “poli” significando muitos, e “mero” significando partes. Em termos conceituais de química orgânica, conforme Brandau, (1988), polímeros são macromoléculas constituídas pela repetição de pequenas unidades químicas simples, sendo estas unidas por ligações covalentes em estrutura linear ou ramificada, assim formando uma rede tridimensional.

Segundo Fazenda (1995), a aplicação de polímeros como componente de tintas é datada ainda da época egípcia e grega, onde estas civilizações combinavam polímeros naturais como piche, leite, ovo e goma arábica com minerais para formar revestimentos. A tecnologia evoluiu ao longo do tempo, até que no início do século XX ocorreu um grande desenvolvimento na área com a associação de matérias-primas vegetais aos produtos derivados da carboquímica, permitindo assim o preparo de novos materiais poliméricos, utilizados até os dias de hoje.

Na tecnologia de tintas, a resina é o principal componente, a essência. Além de se tratar do meio de dispersão e mistura dos outros componentes, seu quimismo confere majoritariamente as propriedades físicas e mecânicas do filme, indicando aplicações e desempenho.

A química dos polímeros é variada, originando assim diversos tipos de resinas aplicáveis à tinta. As resinas, assim como os polímeros, são denominadas de acordo com o tipo de ligação química e/ou funcionalidade presente. Esta mesma denominação também é empregada para as tintas preparadas majoritariamente a partir de um determinado tipo de resina. Assim, temos as resinas e as tintas alquídicas, poliéster, epóxi, acrílica e uretânicas, entre outras de menor expressão. É justamente esta funcionalidade o que rege o sistema de reticulação do sistema aplicado, e conseqüentemente as propriedades do revestimento, conforme Hare (1994).

2.2.1 Resinas alquídicas

Conforme descrito por Lambourne (1987), a resina alquídica foi o primeiro polímero sintético a ser utilizado na tecnologia de tintas e revestimentos, sendo citada em 1927 por Kienle, de acordo com *Oil And Colour Chemists' Association* (1983). Quimicamente, trata-se de uma combinação de estruturas do tipo poliéster com óleos ou ácidos graxos. O termo alquídica é justamente derivado da fusão dos nomes dos componentes da porção éster, em inglês, com certa variação – *alcohol* mais *acid* = *alkyd*. As resinas alquídicas surgiram como aprimoramento dos polímeros utilizados na época, óleos e óleo-resinas, apresentando melhores propriedades mecânicas, secagem e durabilidade devido à incorporação de porção poliéster sintética.

Atualmente, os sistemas alquídicos já foram ultrapassados em termos de desempenho por outros tipos de polímeros, como acrílicos, porém seguem tendo grande importância devido à utilização de recursos renováveis (óleos e derivados) e infinidade de composições e aplicações possíveis. De acordo com Hare (1989), alquídicas são resinas muito versáteis, apresentando alto brilho e excelente adesão, características essenciais a um bom revestimento. As deficiências técnicas podem ser minimizadas através da mistura destas com outros tipos de resinas, já que as alquídicas apresentam boa compatibilidade com diversos tipos de sistemas. O menor custo em relação aos outros polímeros e o menor índice de defeitos de aplicação da tinta também são fatores que elevam o volume de utilização de sistemas alquídicos, segundo Wicks (1992).

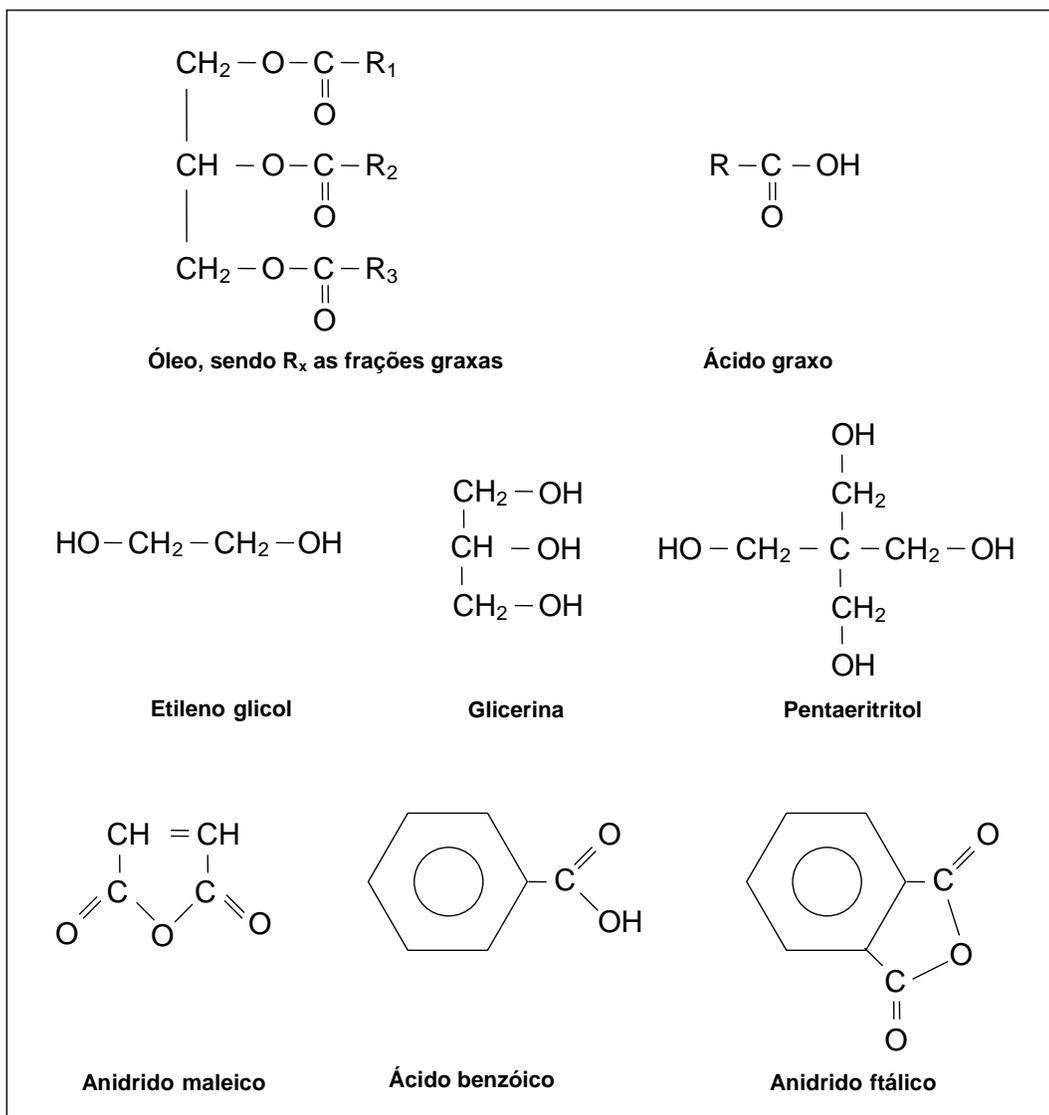
As resinas alquídicas, apesar da idade tecnológica e do quimismo básico, continuam sendo o cavalo de batalhada da indústria de tintas, conforme Hare (1989).

2.2.2 Composição de resinas alquídicas

Por Wicks (1992), resinas alquídicas são polímeros de condensação, obtidos a partir da reação entre polióis, poliácidos e óleos ou ácidos graxos, reação esta denominada poliesterificação. A seguir são descritas características e funções de cada um dos componentes, para melhor compreensão do quimismo envolvido em tal sistema. No Quadro 1 são apresentadas as estruturas químicas de alguns dos componentes citados.

- **Óleo:** substância natural, extraída de cereais e sementes, como soja, linhaça e coco. Confere as insaturações necessárias para a reticulação do filme de sistemas alquídicos, assim também determinando o caráter secativo da resina, de acordo com o tipo de óleo empregado – secativo, semi-secativo ou não-secativo dependendo do grau de insaturação deste. Os óleos conferem flexibilidade e poder de umectação a pigmentos, porém reduzem a resistência a intempéries do filme. O teor de óleo empregado classifica as resinas em longas (>55% de óleo), médias (35 a 55%) ou curtas em óleo (<35%) – teores percentuais sobre massa polimérica total.
- **Ácido graxo:** substância natural, derivada de óleo extraído de cereais e sementes, como soja, linhaça e coco. Confere as mesmas características que os óleos, com a vantagem de facilitar o processamento (ver item 2.2.3), assim melhorando o controle da reação. Apresenta como desvantagem maior custo e inconstância de qualidade ao fornecimento.
- **Polióis:** álcoois de funcionalidade 2 a 4, sendo a maior parte das hidroxilas consumidas durante a reação de esterificação, formando então o polímero. Como exemplo temos etileno glicol, glicerina, trimetilol propano e pentaeritritol. Em geral, contribuem para a retenção de cor do filme, porém as demais propriedades como flexibilidade, resistência química e física, variam de acordo com a estrutura do polioliol.
- **Poliácidos:** ácidos ou anidridos de funcionalidade 1 a 2, sendo a maior parte das carboxilas consumidas durante a reação de esterificação, formando então o polímero. Como exemplo temos anidrido ftálico, ácido benzóico e anidrido maleico. A contribuição aos filmes também depende da estrutura química, porém genericamente conferem dureza e resistência química.
- **Modificadores:** componentes adicionados durante ou após a polimerização principal, com o objetivo de modificar certas propriedades específicas, como dureza, secagem e resistência química. São considerados modificadores se adicionados em proporção até 10% da massa total. Exemplo para breu, xarope fenólico, isocianato e estireno.

Quadro 1 - Estruturas químicas de alguns dos componentes de resinas alquídicas
 [Fonte: literatura técnicas diversas dos fornecedores dessas matérias-primas]



2.2.3 Síntese de resinas alquídicas

Conforme Fazenda (1995), a síntese de resinas alquídicas se dá por polimerização em etapas, onde as macromoléculas são formadas pela reação gradual das matérias-primas, em certa ordem. Cada etapa da reação forma uma espécie de bloco, e o polímero final então é constituído pela união destes blocos.

O processo de síntese de resinas alquídicas é determinado pela presença ou não de óleo no sistema. Caso as frações graxas sejam incorporadas por meio de óleo, é necessária uma pré-reação deste óleo, convertendo-o a uma forma reativa para a seguinte reação de poliesterificação. Esta reação geralmente é efetuada pelo processo denominado

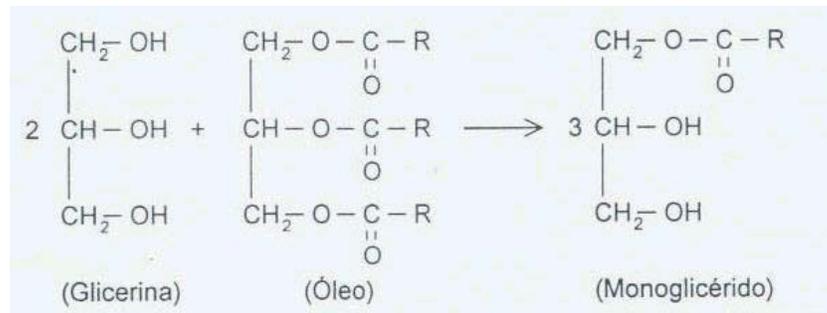
de alcoólise (ver item 2.2.3.1). Caso as frações graxas sejam incorporadas por meio de ácidos graxos, estes já se encontram em forma química adequada para a reação de esterificação formadora do polímero, sendo então tratado como as outras matérias-primas, polióis e poliácidos (ver item 2.2.3.2).

Para Fazenda (1995), este tipo de polimerização por condensação, mais especificamente esterificação, apresenta como principais características:

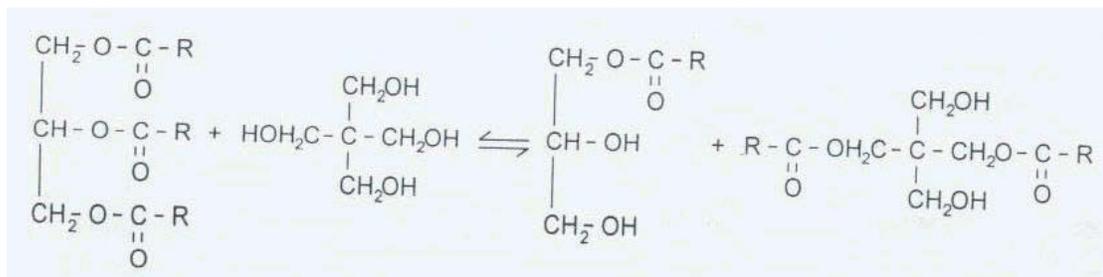
- Processamento à alta temperatura, 200 a 250°C, devido à elevada energia de ativação das reações envolvidas;
- A cadeia polimérica forma-se vagorosamente, mesmo em condições de aquecimento e catálise, necessitando de horas de processamento;
- Todas as matérias-primas em sua forma inicial de monômeros são rapidamente convertidas a espécies esterificadas de maior massa molecular, dímeros, trímeros e oligômeros em geral (blocos). Isto significa que a qualquer instante da polimerização tem-se alta concentração de cadeias em crescimento e baixa concentração de monômeros;
- Massa molecular final moderada em se tratando de um polímero, de ordem inferior a 20.000 usualmente;
- Relativo controle de linearidade, ramificação e reticulação da cadeia polimérica, em função da seleção das matérias-primas e também ordem de reação;
- A extensão de cadeia se dá através de uma reação preferencial, poliesterificação, podendo também ocorrer reações secundárias de aumento de massa molecular, como polimerização térmica via radicalar;
- Polímero final com larga curva de distribuição de massa molecular, ou seja, alta polidispersidade.

2.2.3.1 Alcoólise

Em um processo de alcoólise, o óleo, a partir da sua forma triglicérideo (triéster), é convertido à forma monoglicérideo (monoéster), por meio de reação com poliálcool, mediante condições de catálise básica com hidróxido de lítio ou óxido de chumbo, à temperatura de 230 a 250°C, sob agitação e atmosfera inerte de gás carbônico ou gás nitrogênio para minimizar a oxidação do óleo (FAZENDA, 1995). Trata-se de uma reação de transesterificação, representada genericamente na Fig. 3.



(a)



(b)

Figura 3 – Representação da reação de alcoólise, (a) reação entre óleo e glicerina; (b) reação entre óleo e pentaeritritol
[Fonte: Fazenda , 1995]

A forma triglicerídeo do óleo não é diretamente reativa em reações de esterificação, já que não possui funcionalidade carboxílica ou hidroxílica livre. Já a forma monoglicérido, por conter grupamentos hidroxílicos reativos, participa da poliesterificação, fazendo com que a fração graxa seja incorporada à cadeia polimérica em formação. Além desta conversão à forma reativa, é necessária a pré-reação do óleo, pois segundo Wicks (1992), o poliácido anidrido ftálico não é solúvel em óleos, mas solúvel em monoglicéridos.

A reação de alcoólise resulta uma mistura de poliálcool não reagido, monoglicérido, diglicérido e também óleo não convertido (triglicerídeo). A proporção entre estes produtos depende da relação inicial de óleo e poliálcool, e das condições de reação como catálise, temperatura e tempo (WICKS, 1992). A reação atinge o seu equilíbrio normalmente após uma hora de processo a 230-250°C, sendo então verificado o grau de conversão do óleo na massa reacional por meio de testes empíricos: solubilidade em metanol e/ou aspecto da solução a quente com a adição anidrido ftálico. Ambos os testes se baseiam no princípio da insolubilidade do metanol ou do anidrido ftálico em óleo, e solubilidade destes em monoglicéridos. Verificada a conversão adequada, o processo segue com a poliesterificação deste produto de alcoólise e outras matérias-primas. Apesar de

características finais importantes como viscosidade e propriedades química serem influenciadas pela extensão da reação de alcoólise, não há qualquer método genérico que determine com maior precisão o grau de transesterificação, aplicável a resinas com diferentes tipos e teores de óleo, conforme Wick (1992).

A cinética de reação de alcoólise, principalmente quando envolve o poliol pentaeritritol, é bastante complexa, chegando a ser citada como não possível de ser estudada de maneira científica por Petit *apud* Hércules (1973). Esta limitação de compreensão do mecanismo de alcoólise acaba acarretando menor uniformidade de produção entre lotes.

Nesta etapa, além da reação de transesterificação desejada, podem ocorrer reações secundárias não planejadas que acabam distorcendo ainda mais o produto obtido do modelo idealizado – consumo não planejado das funcionalidades. Entre as reações secundárias mais comuns pode-se citar eterificação de polióis e polimerização térmica do óleo, de acordo com Fazenda (1995).

2.2.3.2 Esterificação

A partir do produto de alcoólise ou diretamente a partir de ácidos graxos, é conduzida a reação de poliesterificação que origina as resinas alquídicas. Os polióis e poliácidos são adicionados ao meio reacional juntos ou em partes, conforme a necessidade, em função das propriedades físicas dos produtos (ponto de fusão, sublimação), ou conforme o perfil de reação desejado (orientação dos blocos). A reação é conduzida sob agitação em atmosfera inerte de gás carbônico ou gás nitrogênio, a temperatura de 180 a 250°C, normalmente na presença de pequena quantidade de solvente, 2 a 5% (HÉRCULES, 1973). A reação de esterificação é representada na Fig. 4.

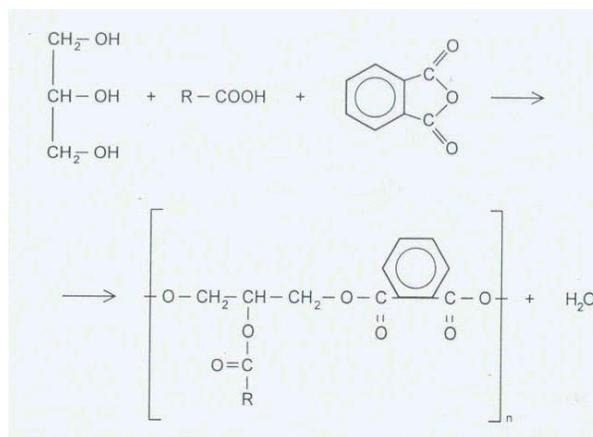


Figura 4 – Representação da reação de esterificação
[Fonte: Fazenda, 1995]

Conforme ilustrado na Fig. 4, temos o subproduto água em formação conjunta com o éster. A água deve ser removida do meio reacional para deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos, aumentando assim o grau de conversão. Considerando que o meio reacional está em temperatura superior a 100°C (ponto de ebulição da água), a remoção pode ser efetuada por meio de arraste pelo insuflamento de gás inerte, em um processo denominado fusão, ou por meio de destilação azeotrópica com a adição de solvente apropriado (xilenos, tolueno) em teor em torno de 5% sobre peso da carga, em um processo denominado solvente. O processo solvente é mais eficiente, requerendo equipamentos adequados para estabelecer o fluxo de solvente e remoção da água formada – conjunto de condensadores e tanque de separação e coleta da água. Conforme Hércules (1973), a maior eficiência se observa através de maior rendimento da reação, coloração mais clara do produto final, menor temperatura de esterificação, menor tempo de processamento, melhor distribuição de massa molecular, maior facilidade de limpeza dos equipamentos e poluição ambiental reduzida. Segundo Wicks (1992), o vapor do solvente em refluxo também colabora com a inertização da atmosfera, reduzindo a quantidade necessária de gás inerte a ser insuflado, e evita acúmulo de matéria sólida sublimada nos condensadores de refluxo.

As reações secundárias de esterificação e polimerização térmica também estão presentes na etapa de esterificação de uma resina alquídica, conforme Fazenda (1995), podendo ser minimizadas com controles de processo como velocidade de aquecimento e temperatura final.

2.2.3.3 Equipamentos

As propriedades finais de uma resina alquídica dependem essencialmente das matérias-primas de composição e do processo de condução do polímero, conforme descrito por Hércules (1973). As matérias-primas definem a linha de características básicas do polímero, porém o processo define a forma de arranjo destes materiais, e com isso, muitas das características finais da resina, bem como a sua reprodutibilidade. Por este motivo, os parâmetros de processo e equipamentos são tão importantes quanto a própria composição, devendo ser explicitados.

Em escala industrial, as resinas alquídicas são convencionalmente produzidas em reatores cilíndricos de aço-inox, acoplados de equipamentos para promover o refluxo da destilação azeotrópica – condensador vertical ou parcial, condensador horizontal ou total, decantador e tubulação de retorno. Os reatores são providos de agitador em eixo central movido por motor elétrico, entrada de gás inerte, sensor de temperatura, bocas para adição de matérias-primas e coleta de amostra. O reator pode ser aquecido por meio de fogo

direto, caldeira incidindo chama diretamente ao fundo do reator, ou por meio de fluido térmico, óleo aquecido passando em camisa ao longo do corpo do reator. O resfriamento pode se dar por meio de fluido frio passando em serpentina interna ou pela camisa do corpo. O esgotamento da carga é realizado por válvula localizada na parte inferior do reator. O sistema pode estar depositado sobre célula de carga. A Fig. 5 apresenta esquematicamente um típico reator de resina alquídica, com sistema de aquecimento por fluido térmico.

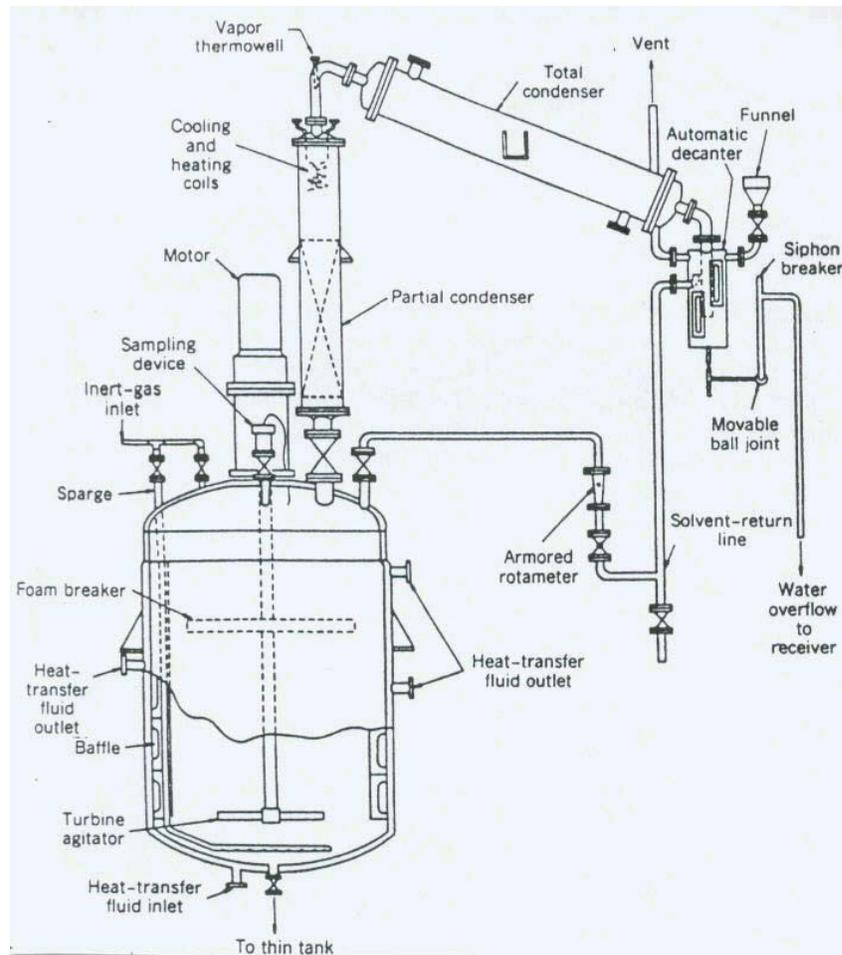


Figura 5 – Reator para produção de resina alquídica em escala industrial
[Fonte: Wicks, 1992]

Conforme Hercules (1973), a produção de resinas alquídicas em escala laboratorial deve ser realizada em equipamentos que cumpram duas considerações principais:

- Conduzam a condições de processo comparáveis às criadas em reatores de produção em escala industrial, assegurando que o produto experimental possa ser reproduzido em equipamentos de larga escala;

- Conduza a processo padronizado e reproduzível.

Convencionalmente, as resinas alquídicas são preparadas em arranjos conforme ilustrado esquematicamente na Fig. 6, um processo solvente. Um balão de vidro de fundo redondo acomoda a massa reacional, sendo equipado com agitação por meio de hélice central movida por motor, entrada de gás inerte borbulhante à carga, indicador de temperatura, cano de coleta de amostra e sistema de destilação azeotrópica (vaso separador), condensador vertical ou total e tubulação de retorno. O aquecimento é conduzido por meio de manta elétrica.

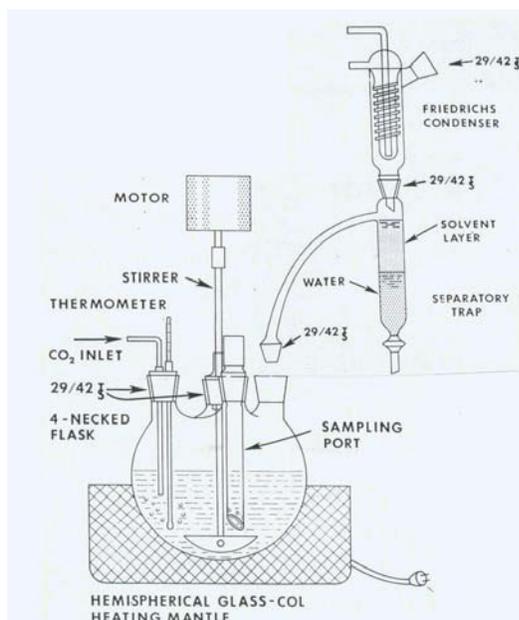


Figura 6 –Equipamento para produção de resinas alquídicas em escala laboratorial
[Fonte: Hercules, 1973]

2.2.3.4 Controles de processo

O aspecto crítico da síntese de resinas alquídicas é a decisão do ponto final, reconhecer a reação como completa, conforme Wicks (1992). O reconhecimento do andamento da reação se dá por meio de análises de amostras da massa reacional durante o processo, análises estas denominadas de controles de processo. As análises empregadas como controle de processo normalmente seguem normas internacionais de procedimento, como o conjunto de normas ASTM (*American Society for Testing and Materials*), com o objetivo de padronizar os resultados. Isto torna possível a compreensão e o correto entendimento de um determinado conjunto de dados para qualquer leitor, bem como possibilita a comparação de resultados entre resinas distintas.

Na etapa de pré-reação do óleo presente na composição, etapa de alcoólise, se verifica empiricamente o grau de conversão de óleo, fração triglicérido, a ésteres do tipo di e monoglicéridos. Não há método de avaliação normatizado internacionalmente devido ao caráter individual de cada formulação – composição e processo, conforme Wicks (1992). A análise então é baseada em métodos empíricos, de eficiência comprovada por testes práticos. A verificação se faz por avaliação da solubilidade do produto de reação em metanol a quente e/ou aspecto da solução a quente com a adição anidrido ftálico.

Na etapa de esterificação do polímero, são realizadas análises de amostras da massa reacional com o objetivo de acompanhar a evolução da polimerização. Como controles de processo da síntese de resinas alquídicas, temos as análises de viscosidade, cor e índice de acidez, realizadas a cada 60 minutos do processo, ou em intervalos de tempo que o formulador responsável julgar conveniente. Os resultados destas análises fornecerão dados relevantes para a tomada de decisão de seqüência ou interrupção da reação, onde esta já teria atingido o grau de conversão desejado.

Solubilidade em metanol

Literaturas especializadas como Fazenda (1995), Wicks (1992) ou Hércules (1973), indicam procedimento genérico para avaliação do grau de transesterificação do óleo por meio de teste de solubilidade em metanol, a quente. Cerca de 5 mililitros de massa reacional é transferida para recipiente de vidro graduado, proveta como exemplo, sendo adicionado metanol em pequenas porções (máximo 5 mililitros por adição). A mistura é homogeneizada a cada adição, sendo verificado o aspecto da solução quanto à transparência. A adição de porções de metanol é continuada até que a solução apresente o primeiro aspecto turvo, indicativo de insolubilidade. O resultado é expresso em percentagem de metanol adicionado sobre o volume inicial de massa reacional, no momento do primeiro aspecto turvo. Genericamente se toma como resultado aprovativo para alcoólise uma solubilidade equivalente ou superior a 200% conforme Hercules (1973) ou 300% conforme Fazenda (1995) - solução límpida com a adição de metanol em volume duas ou três vezes superior ao volume de massa reacional inicial do teste. É importante que o teste seja conduzido com os materiais aquecidos, o mais rápido possível, para a obtenção de resultado significativo. A frio, o produto de alcoólise apresenta inferior solubilidade em metanol, podendo indicar falso resultado reprovativo.

Aspecto da solução com adição de anidrido ftálico

Conforme Wick (1992), uma pequena porção da massa reacional é transferida para recipiente de vidro, copo becker como exemplo, sendo adicionado massa proporcional de anidrido ftálico sólido, mantendo a relação em peso de massa reacional de alcoólise /

anidrido ftálico prevista na composição global. A mistura então é aquecida à temperatura determinada para condução da reação de esterificação da etapa seguinte, sendo observado o aspecto da solução formada com a fusão do anidrido ftálico. É tomado como resultado aprovativo para alcoólise a formação de solução límpida transparente, indicativo de solubilidade de anidrido ftálico fundido ao meio reacional proporcionado pela alcoólise. Aspecto turvo ou com grumos é indicativo de resultado reprovativo. Este teste tem a vantagem de ter relação direta com a premissa básica para seqüência da reação de polimerização: conversão de óleo a outras espécies formadoras de meio em que o anidrido ftálico seja solúvel, conforme descrito por Wicks (1992).

Viscosidade

A avaliação da viscosidade do polímero em formação, dissolvido em tipo e teor específico de solvente, fornece de modo indireto uma noção da massa molecular do produto - do grau de polimerização atingido até o momento. A viscosidade é medida em escala Gardner através de viscosímetro Gardner.

A avaliação em escala Gardner tem como referência a norma internacional ASTM D1545, que determina que uma amostra representativa seja retirada do meio reacional, dissolvida em solvente e teor conforme especificado pela fórmula, e devidamente acondicionada em tubo Gardner padrão. Após estabilização de temperatura em $25 \pm 1^\circ\text{C}$, a viscosidade da amostra é comparada à viscosidade de líquidos padrões Gardner, pela observação da velocidade de deslocamento de bolha de ar interna destes tubos, amostra e padrões, quando invertidos lado a lado. As viscosidades dos líquidos padrões Gardner são expressas em letras ou letras e números: A5 à A1, seguindo escala de A à Z, e posterior escala de Z1 à Z10. O tubo A5 representa a menor viscosidade e o tubo Z10 a maior viscosidade da escala Gardner. O resultado de viscosidade da amostra é expresso por duas viscosidades padrões seqüenciais (letra ou letra e número) que apresentam velocidade de bolha imediatamente superior e inferior à da amostra. Exemplo: tubo contendo amostra apresenta bolha com velocidade de escoamento intermediário entre os padrões U e V (seqüenciais) – amostra com Viscosidade Gardner U-V.

Cor

A cor de uma resina alquídica é consequência das matérias-primas da fórmula - tipo, teor e qualidade - e também do processo no que se refere a queima ou oxidação excessiva dos produtos em reação. É avaliada segundo a norma internacional ASTM D1544, que estabelece comparação com a escala padrão de cor Gardner. A amostra é preparada de maneira análoga a avaliação de viscosidade Gardner, contida em tubo Gardner padrão, tendo a coloração comparada visualmente a tubos padrões de cor

Gardner, tendo os cuidados operacionais que permitam comparação direta - grau de incidência de luz sobre os tubos, ângulo de observação. As cores padrões Gardner são expressas em números seqüenciais de 1 a 18, sendo 1 a cor mais clara e 18 a cor mais escura, evoluindo em escala cromática amarela-castanha, típica de oxidação de óleo. O resultado de cor da amostra é expresso por duas cores padrões seqüenciais que apresentem coloração / tonalidade imediatamente superior e inferior à da amostra. Exemplo: tubo contendo amostra apresenta cor / tonalidade intermediária aos padrões 4 e 5 (seqüenciais) – amostra com Cor Gardner 4-5.

Índice de acidez

A avaliação do índice de acidez do polímero em formação, assim como a característica viscosidade, fornece de modo indireto uma noção da massa molecular do produto. Conforme esquema ilustrado na Fig. 4, durante a reação de esterificação, ocorre o consumo da funcionalidade carboxílica (origem da acidez do meio, reagente ácido) para a formação do produto éster. Assim, o nível de acidez do produto em reação é um indicativo do grau de conversão ou polimerização atingido até o momento. Teoricamente é possível calcular o índice de acidez de certo ponto de conversão, levando em consideração as massas das matérias-primas, bem como sua massa molar e funcionalidade, conforme Fazenda (1995). Com base nestes cálculos teóricos, se pré-determina o índice de acidez ótimo ou atingível para uma resina alquídica.

O índice de acidez de uma resina alquídica é determinado conforme a norma internacional ASTM D1639, através de titrometria. Uma certa massa conhecida de amostra é acondicionada em frasco de vidro apropriado para titulação, erlenmeyer como exemplo, dissolvida em mistura de solvente neutralizado tolueno/etanol 1/1 em volume, acrescida de 3 a 5 gotas de solução de fenolftaleína a 1% em tolueno como indicador. A amostra então é titulada com solução padronizada de hidróxido de potássio (KOH) 0,1N, até apresentar ponto de viragem do incolor para o róseo. Considerando a estequiometria da reação ácido-base envolvida nesta titulação, o índice de acidez é calculado pela eq. 1.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{(\text{mL KOH gasto}) \times (\text{normalidade da solução KOH}) \times 56.100}{(\text{massa da amostra}) \times (\text{teor de sólidos da amostra})} \text{ mg KOH/g sólidos} \quad (1)$$

O valor de índice de acidez é expresso em miligramas de hidróxido de potássio por grama de resina sólida, que indica de modo indireto o número de equivalentes ácidos por massa de amostra. A expressão de cálculo de índice de acidez apresentada acima já

considera as unidades e os fatores de conversão adequados para esta forma de expressão.

O índice de acidez e a viscosidade de uma resina alquídica são características conjugadas, pois ambas traduzem a massa molecular do polímero. A relação entre índice de acidez e viscosidade ao longo do tempo de processamento da resina é inversamente proporcional: com o andamento da reação, tem-se menor índice de acidez devido ao consumo das funcionalidades hidroxílicas com a esterificação, e maior viscosidade devido a menor solubilidade acarretada pelo aumento de massa molecular. Esta relação é representada na Fig. 7.



Figura 7 – Comportamento das características interrelacionadas índice de acidez e viscosidade, ao longo do processamento de uma resina alquídica
[Fonte: Fazenda, 1995]

2.2.4 Mecanismos de Formação de Filme

As resinas alquídicas podem formar o filme de revestimento de superfícies seguindo diferentes mecanismos, de acordo com a composição da resina, da tinta e das condições de aplicação e exposição deste filme, conforme Fazenda (1995).

2.2.4.1 Secagem oxidativa

Conforme Fazenda (1995), a transformação de uma tinta alquídica em um revestimento segundo o mecanismo de secagem oxidativa ocorre pela ação do oxigênio nas insaturações presentes ao longo das cadeias graxas, componente presente na estrutura polimérica da resina, originada da fração de óleo vegetal ou ácido graxo de partida. O mecanismo de oxidação das insaturações é catalisado por metais, adicionados à composição na forma de sais orgânicos como octoatos e naftenatos, convencionalmente denominados de secantes. Com a oxidação, ocorre a reticulação da tinta, transformando a estrutura polimérica linear de partida em uma estrutura tridimensional, de propriedades

químicas e físicas distintas. Representação esquemática de reticulação por oxidação na Fig. 8.

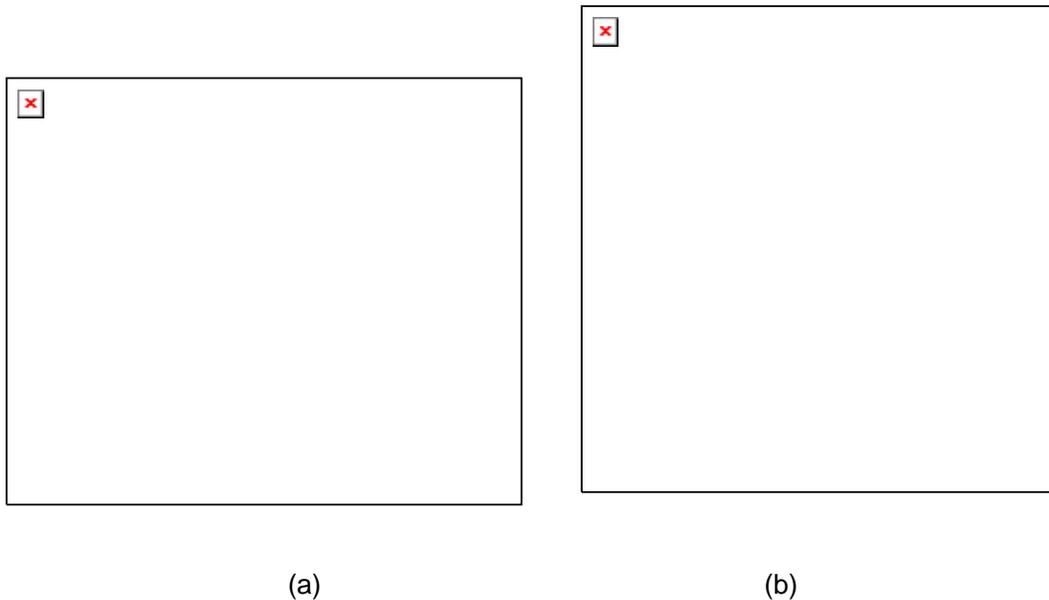


Figura 8 – Reticulação de um filme alquídico por meio de secagem oxidativa (ao ar): (a) fração graxa com insaturações não-conjugadas; (b) fração graxa com insaturações conjugadas

[Fonte: Fazenda,1995]

Neste mecanismo de secagem oxidativa, é importante salientar que a velocidade de secagem da tinta é dependente da estrutura polimérica da resina alquídica. O tipo e teor de óleo determinam a oferta e a reatividade das insaturações presentes, e por conseqüência a velocidade de secagem da tinta final. Além disso, o parâmetro de massa molecular influencia de forma global a velocidade de secagem, pois indica o grau de polimerização inicial do filme – quanto maior a massa molecular, menor o tempo de secagem, pois o filme já partiria de um estágio avançado de reticulação.

2.2.4.2 Secagem em estufa

Os sistemas alquídicos de secagem em estufa têm a transformação de tinta em revestimento baseada na reação entre as funcionalidades hidroxílicas da resina alquídica com as funcionalidade hidroxílicas ou éter de resinas amínicas, adicionadas juntamente na composição da tinta. A reação de reticulação é esquematicamente apresentada na Fig. 9.

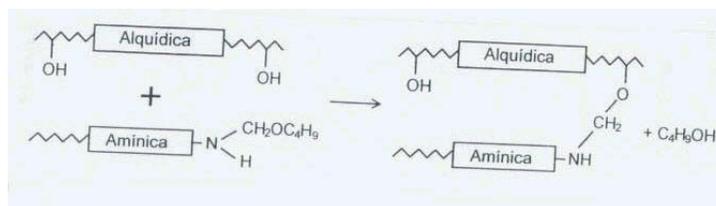


Figura 9 - Representação esquemática da reticulação de sistema alquídico estufa, combinação de resina alquídica com resina melamínica
[Fonte: Fazenda, 1995]

Neste tipo de sistema, as resinas alquídicas devem apresentar teor hidroxílico final considerável, e índice de acidez entre 10 e 15 mg KOH/g de sólidos para catalisar a reação entre os grupos reativos. Tipicamente se emprega como condição de cura 20 minutos a 150°C, sendo necessária a catálise do sistema com ácidos fortes como p-tolueno sulfônico em condições de secagem mais brandas.

2.2.4.3 Sistema bicomponente

As resinas alquídicas também podem ser combinadas com componentes do tipo isocianato para reticulação da tinta, formando filme a temperatura ambiente. Neste sistema, a resina alquídica deve apresentar teor hidroxílico final considerável, a ser reagido com a funcionalidade isocianato dos poliisocianatos, conforme demonstra a Fig. 10, representação esquemática deste tipo de reticulação.

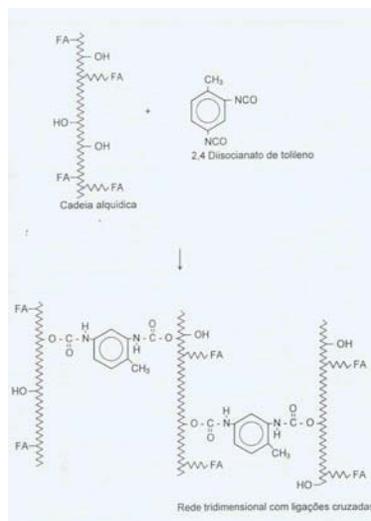


Figura 10 – Representação esquemática da reação de reticulação em sistema alquídico bi-componente, cura com isocianato
[Fonte: Fazenda, 1995]

Neste caso, o componente contendo a resina alquídica é misturado ao componente contendo o isocianato, instantes antes da aplicação, (sistema bicomponente), a partir de quando já se tem início a reação de reticulação do sistema.

2.3 Controle de Qualidade

A competitividade do mercado cria a necessidade de aperfeiçoamento constante, principalmente na área de qualidade em produtos e serviços, vivenciada nas indústrias no contexto de controle de qualidade total, conforme Feigenbaum (1994). A obtenção e manutenção de níveis de qualidade aceitáveis determinam a saúde, o crescimento e a viabilidade econômica dos negócios. Procura-se desenvolver a qualidade com a mesma tenacidade com a qual se analisam novas técnicas e métodos de produção, de acordo com Paladini (1990).

A qualidade pode ser considerada um guia no desenvolvimento e na implementação bem-sucedida de programas técnicos e gerenciais para o alcance das metas. Neste sentido, o controle da qualidade, composto por objetivos gerenciais, ferramentas e técnicas, deve ser estruturado de forma efetiva a fim de satisfazer o novo modelo de mercado e administração (FEIGENBAUM, 1994). Mas tão importante quanto o plano de qualidade, é esclarecer os conceitos referentes à qualidade, controle e controle de qualidade.

2.3.1 Significado de qualidade

Paladini (2000) afirma que o termo qualidade apresenta um conceito dinâmico pela sua própria natureza. Depende da época, do referencial a que vem atrelado. Apresenta características que implicam em dificuldades de perfeita definição por não ser um termo técnico exclusivo, de contexto perfeitamente delimitado.

Para Feigenbaum (1994), a determinação da qualidade de um produto provém do cliente, e não da área técnica ou da gerência de uma empresa. Fundamenta-se no desempenho do produto na sua aplicação real, desempenho esse medido de acordo com suas exigências, explícitas ou não, conscientes ou percebidas, técnicas ou subjetivas. Desta forma, qualidade pode ser definida como: “A combinação de características de produtos e serviços referentes a marketing, engenharia, produção e manutenção, através das quais produtos e serviços em uso corresponderão às expectativas do cliente”. Como expectativas do cliente, deve-se considerar condições essenciais para utilização do produto, objetivo real da utilização e custo, e também condições adicionais: especificação das características, objetivos de vida e confiabilidade, exigências de segurança, normas relevantes, custos relacionados à engenharia, produção e qualidade, condições de produção, instalações no campo e objetivos de manutenção e assistência, utilização de energia e fatores de conservação de material, considerações ambientais e efeitos

secundários, custos de utilização e assistência técnica. Esse conjunto de elementos forma o equilíbrio custo-benefício da qualidade de um produto.

Paladini (1990) cita a definição da qualidade segundo a Organização Europeia de Controle de Qualidade (1972): “Qualidade é a condição necessária de aptidão para o fim a que se destina”. Esse conceito concorda com o proposto por Feigenbaum, uma vez que o “fim” é definido como o desejo do consumidor. Paladini (1990) ainda associa a qualidade de um produto com a apresentação de um custo permissível ao mercado, com a produção de acordo com o projeto e especificações.

Conforme explanado e também seguindo Paladini (2000), qualidade pode tomar várias definições, com maior ou menor equívoco, porém estas refletem diretamente no processo de gestão, gerando decorrências. Vale citar algumas definições freqüentes de qualidade e suas decorrências.

- Qualidade tomada como algo abstrato, indefinido, inatingível: os esforços e os investimentos para melhorar a qualidade podem ser eliminados uma vez que o objetivo está fora de alcance.
- Qualidade tomada como sinônimo de perfeição: estado não comportaria mais alteração, também cessando possíveis esforços de melhoria.
- Qualidade tomada como algo imutável: considerar não necessário o acompanhamento de tendências, a possibilidade de alteração das preferências e necessidades dos consumidores.
- Qualidade tomada como aspecto subjetivo das pessoas: dificuldade de identificar, entender e classificar a qualidade desejada, tornando-a mensurável apenas por especialistas da área.
- Qualidade tomada como a capacidade de um produto ou serviço sair conforme o projeto: não verificar a relação real entre o projeto e os usuários, caindo no equívoco de investir somente na modelagem de fábricas capazes de desenvolver os produtos projetados.
- Qualidade tomada como requisito mínimo de funcionamento: associação com condição mínima, fazendo acreditar na facilidade de atingi-la.
- Qualidade tomada como classe, estilo ou categoria de produto e serviço: associação com luxo, sofisticação, variedade, levando a investimentos em agregação de itens e *marketing* sobre a marca.
- Qualidade tomada como a área que envolve esta questão: tida apenas como tarefa de especialistas, eliminando a responsabilidade das melhorias e defeitos das outras pessoas da empresa.

Todos os aspectos citados são realmente identificadores de qualidade em algum momento. O erro é considerar apenas algum item de maneira isolada. A lista compõe o conceito básico da qualidade, envolvendo múltiplos elementos, com diferentes níveis de importância. Cabe à gestão da qualidade a criação de uma “cultura de qualidade”, formando um conjunto de valores que a sociedade atribui a determinados elementos e situações.

2.3.2 Significado de controle

Na terminologia industrial, controle pode ser definido como responsabilidade e autoridade à atividade, assegurando resultados satisfatórios. Considerando o objetivo industrial de qualidade, temos então o controle da qualidade, que genericamente deve apresentar quatro etapas seqüenciais, conforme Feigenbaum (1994):

- Estabelecimento de especificações – padrões que asseguram as propriedades relevantes do produto (desempenho, custo, confiabilidade, segurança);
- Avaliação da conformidade – comparação entre características do produto produzido e dos padrões pré-estabelecidos;
- Ação em momento necessário – correção dos problemas e suas causas ao longo de toda a série de fatores que influenciam a satisfação do usuário;
- Planejamento de melhorias – desenvolvimento contínuo buscando aperfeiçoamento de padrões, desempenho, custo, segurança e confiabilidade.

Um controle efetivo, adequado nestes quatro itens, é fundamental para um gerenciamento bem-sucedido. Falhas em qualquer um dos pontos traz aumento de custo e redução de receita da empresa. Porém, cabe destaque ao primeiro item, estabelecimento das especificações, que, em virtude do aumento das exigências do consumidor com relação à qualidade, torna-se cada vez mais importante para a obtenção da qualidade. Importante salientar que estes controles devem conotar um sentido positivo e auto-direcionado, com padrões orientados de forma preventiva, avaliando o desempenho do produto e os resultados quanto à conformidade com esses padrões (FEIGENBAUM, 1994).

2.3.3 Significado de controle de qualidade

Compondo o termo “Controle de qualidade”, a palavra “qualidade” não tem o significado de “melhor”, conforme Feigenbaum (1994). O termo conjunto deve ser encarado com o significado de “desempenho a fim de satisfazer certas condições do cliente”. Paladini (1990) cita Controle de Qualidade como um conceito abrangente, de significado muito maior do que a simples inspeção. O conceito precede planejamento e organização

de uma estrutura com características específicas. É um sistema dinâmico e complexo, que tem como objetivo melhorar a qualidade do produto final e manter essa melhoria, operando em níveis admissíveis de custo. A dinamicidade vem da evolução gerada com a melhoria contínua e com a alteração da preferência dos clientes. A complexidade fica por conta da necessidade de envolver toda a rede, empresa e mercado, gerando ações que vão ao encontro dos interesses dessas duas partes. Esse conceito associa o controle de qualidade à uma estrutura, com imagem de esforços organizados em certa maneira (PALADINI, 2000).

Paladini (2000) indica que a abordagem sistêmica da qualidade é considerada básica. O conceito evidencia a qualidade gerada no próprio processo produtivo, deslocando a estratégia de concentrar toda a avaliação da qualidade no produto, em especial no produto acabado. Feigebaum *apud* Paladini (2000) mostra que os esforços para a produção da qualidade devem ser concentrados no processo, tornando a atividade de inspeção uma ação secundária, já que controlar produto é insuficiente para produzir qualidade.

Assim, a verdadeira função do controle de qualidade passa a ser analisar, pesquisar e prevenir ocorrências de defeitos, segundo Paladini (2000). É preciso desassociar a atividade de inspeção de defeitos, pois também pode ser voltada a melhorias. A abordagem de controle deve estar claramente presente, confrontando uma atividade planejada com o resultado que ela produziu, e à isso se atribui a atividade básica do controle da qualidade da organização: compara o que foi planejado, em termos de qualidade, com o que foi produzido. Esta comparação envolve o produto final, mas também o produto em todas as suas fases de operação, exigindo monitoramento de todo o processo. Este conceito define três etapas para o firmamento de um controle de qualidade:

- Com a comparação do produzido ao planejado, a empresa obriga-se a planejar a qualidade. Isso demonstra que qualidade requer planejamento, não bastando apenas os esforços para zero defeitos.
- Para determinar a qualidade a ser produzida, é preciso definir mecanismos e objetivos para avaliar a qualidade. Assim se definem indicadores e métodos quantitativos para avaliá-los.
- Há a obrigação de se definir um padrão ou referencial básico, refletindo as necessidades, as preferências e as conveniências do consumidor. Assim, caberá ao controle de qualidade definir até que ponto o consumidor está sendo atendido em suas reivindicações básicas, o que mais pode ser feito para atendê-lo e até mesmo superar suas expectativas.

Este referencial requer que todos os elementos do processo produtivo se integrem em um esforço único, fazendo que o controle de qualidade integre as bases e viabilize a almejada qualidade. Este conceito remete a um modelo de constante evolução, dinâmico assim como o conceito de qualidade, agregando cada vez mais valor ao produto.

Paladini (1990) cita benefícios do controle de qualidade, observados com a experiência: melhoria da qualidade do produto, melhoria de projetos, redução dos custos de fabricação, redução de perdas e refugos, redução do prazo de entrega, maior poder de previsão do processo produtivo, maior e mais estável produtividade, melhoria da moral dos colaboradores e melhoria da imagem da empresa.

Morris e Watson (1997) indicam que o planejamento e a implementação de um programa de qualidade é a primeira e mais importante ação para se atingir um processo estatisticamente controlado. Esses autores lembram que um bom programa de qualidade também deve considerar todos os aspectos do negócio que impactam nos meios produtivos, como perfil de produção, tempo entre pedido e entrega e exigências de qualidade do mercado.

Dentro de um programa de controle de qualidade, criam-se as especificações de produtos e matérias-primas, ou seja, conjunto de características que os materiais devem apresentar para se enquadrarem como aptos à produção e comercialização. Gibbons (2000) descreve sobre especificações de projetos de engenharia, propondo conceitos que podem muito bem se aplicar a produtos. Afirma que as especificações devem ser formuladas de forma que respondam de maneira clara e objetiva seis perguntas: o que, onde, como, quando, por que e quem. A possibilidade de respostas a essas seis questões indica pleno conhecimento do produto, do processo, do seu propósito e da sua inserção na cadeia produtiva da empresa e do cliente. Importante que todos os envolvidos com o produto tenham este conhecimento, assegurando manutenção da especificação previamente estabelecida e também a possibilidade de vislumbrar oportunidades de melhoria.

O controle de qualidade, nas suas etapas de planejamento, definição de mecanismos e padrões, e comparação, pode envolver aplicação de técnicas estatísticas. Conforme Carlyle, Montgomery e Runger (2000), a otimização destas etapas então pode se basear na construção de um modelo do sistema e aplicação de técnicas de otimização que determinem valores de parâmetros que resultem em melhoria da eficiência do sistema. Alguns exemplos incluem a determinação dos parâmetros de gráficos de controle, seleção dos objetivos do processo produtivo definindo as características de qualidade através de

limites de especificação, determinação dos ajustes das variáveis de processo para a otimização de uma ou várias características de qualidade.

Feigenbaum (1994) afirma que o controle de qualidade, formulado e aplicado de forma efetiva, em um primeiro momento, pode significar certo investimento para a empresa, porém este aporte é rápido e plenamente retornado através de redução de custos operacionais – maior produtividade, menor índice de rejeitos, menor índice de devoluções do mercado. Em qualquer análise financeira, deve ser encarado como um benefício permanente agregado ao produto.

Um programa de controle de qualidade adequado, além dos ganhos financeiros para a empresa, indiretamente também contribui para o bem-estar social. Agrega maior confiabilidade e segurança ao produto, com relação aos clientes e ao meio-ambiente, fator muito relevante se considerarmos produtos que exijam procedimentos especiais de descarte, como os gerados pela indústria química. O correto dimensionamento da qualidade agrega consumo racional das matérias-primas como um todo - produtos, energia, mão-de-obra e equipamento – colaborando para o equilíbrio dos recursos mundiais (FEIGENBAUM, 1994).

2.3.4 A qualidade na indústria de processos

Conforme Juran (1993), a indústria de processos realiza alterações físicas e químicas em materiais, onde os processos devem ser controlados a fim de obter produtos finais com as características de desempenho e custo desejados. Os controles envolvem avaliação de matérias-primas, características de processo, tempos, temperaturas, pressões, concentrações e várias outras, dependendo do produto em questão. Assim, além dos problemas de qualidade convencionais, a indústria de processo se depara com problemas de métodos de medição, de cinética de reação, de amostragem, de relação de tempo entre teste e tomada de decisão, e também dificuldade de especificação de produto considerando a ampla condição de uso do consumidor. Frequentemente, o mesmo material é empregado em múltiplos usos, fazendo com que os controles de qualidade devam atender ao duplo propósito de assegurar que os materiais produzidos possuam as características corretas, e também assegurar que os materiais desempenharão seu papel satisfatório no processo e produto dos vários tipos de consumidores envolvidos. Juran (1993) também afirma que as indústrias de processo devem aprender com exatidão quais os efeitos da qualidade da matéria-prima e das condições de processo nas propriedades e desempenho do produto final, sugerindo a avaliação por testes que permitam o estabelecimento dessa correlação, incluindo testes de desempenho de campo.

A qualidade da matéria-prima é chave em qualquer desenvolvimento, segundo Juran (1993). Sendo fornecida por terceiros ou preparada pela própria empresa como produto intermediário, deve-se avaliar a variação de qualidade lote a lote, determinando os limites dentro dos quais a matéria-prima deve ser mantida para que o produto final siga apresentando processo e propriedades satisfatórias.

Em uma indústria de processos químicos, tradicionalmente, são três as áreas responsáveis pelos controles de qualidade: Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento, Laboratório de Controle e Unidade de Manufatura (JURAN, 1993). Cabe a essas duas últimas áreas o monitoramento das matérias-primas e dos produtos, bem como estudo de oportunidades de melhoria. Porém, cabe ao Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento o estabelecimento das faixas de controle, e do momento e local em que devem ser exercitados. Essa tarefa pode se fundir aos estágios de desenvolvimento do produto com a utilização de delineamento de experimentos e outros procedimentos estatísticos apropriados, trazendo informações sobre quais características devem ser controladas, e quais os limites desse controle. Li e Wu (1999) afirmam que o planejamento dos parâmetros de especificação é uma metodologia embasada em conceitos das áreas de engenharia e estatística, com o objetivo de melhorar o sistema (projeto ou produto), tornando o desempenho deste insensível a variações (ruídos) e de difícil controle. Aplicando delineamento de experimentos e técnicas de análise de dados, podem ser identificados os fatores controláveis que tornam as características de qualidade menos sensíveis a variações de outros parâmetros. Com a especificação nascendo durante o desenvolvimento, a avaliação de campo citada anteriormente pode ser efetuada, sendo esse o meio mais econômico – realizado antes da produção em larga escala, não requerendo ajustes de um processo em andamento.

Morris e Watson (1997) reconhecem a complexidade de monitoramento da qualidade na indústria química de processos em batelada, devido ao fluxo da produção. As matérias-primas são introduzidas a partir de tanques, seguindo quantias, seqüências e momentos pré-determinados. A reação é iniciada e monitorada até seu ponto final, sendo genericamente inviável qualquer ajuste durante o processo. Outro empecilho seria o pequeno número de avaliações *on line* passíveis de serem conduzidas durante o processo.

2.4 Projetos de Experimentos

Segundo Montgomery (1991), experimentos são realizados com o intuito de descobrir algo sobre um determinado processo ou sistema, podendo então ser denominado de teste. Um experimento planejado, por sua vez, é um teste ou uma série destes, onde alterações propositais são impostas às variáveis de entrada, sendo

observadas e identificadas as causas das alterações das variáveis de resposta. Conforme Coleman (1993), qualquer série de experimentos com um único objetivo pode ser considerado um conjunto, com mais ou menos planejamento quanto à abordagem estatística. Box (1978) afirma que a pesquisa científica é um processo de aprendizagem guiado, onde métodos científicos são aplicados para tornar os experimentos mais eficientes possível.

A Fig. 11 ilustra um processo ou sistema a ser estudado, onde variáveis de entrada, fatores controláveis e não-controláveis alimentam a operação, resultando em variáveis de resposta. O objetivo de um experimento pode ser (i) determinar quais variáveis têm maior influência sobre a resposta, (ii) determinar o nível mais apropriado dos fatores controláveis para serem atingidas respostas próximas de um valor nominal desejado, (iii) determinar os parâmetros mais adequados das variáveis de entrada para se reduzir a variabilidade das respostas, (iv) determinar níveis de fatores controláveis e/ou parâmetros de variáveis de entrada que minimizem os fatores não-controláveis (MONTGOMERY, 1991). Box (1978) afirma que é mais eficiente estimar os efeitos de várias variáveis simultaneamente.

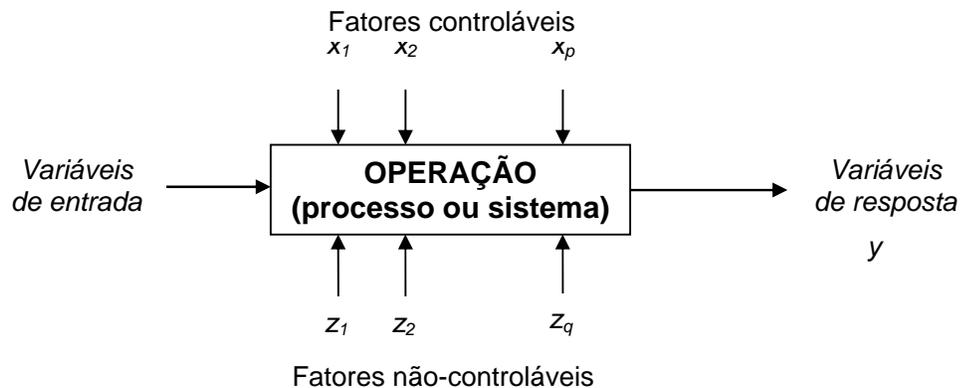


Figura 11 – Modelo genérico de um processo ou sistema
[Fonte: adaptação de Montgomery, 1991]

Neste contexto, um planejamento de experimento é muito útil para definir uma operação robusta, seja este conduzido durante o desenvolvimento ou na otimização de produtos. A área de engenharia em particular tem a técnica de planejamento de experimentos, ou *design* de experimentos, como uma importante técnica. A sua aplicação viabiliza a obtenção de processos mais simples, produtos com melhor desempenho e aplicabilidade, menor custo de produção, menor tempo de desenvolvimento e maior produtividade. Como exemplo prático pode-se citar a avaliação e comparação de

configurações, avaliação de materiais alternativos, determinação dos parâmetros que influenciam o desempenho do produto, seleção de parâmetros sobre os quais o produto final irá apresentar o desempenho desejado (MONTGOMERY, 1991).

Cada planejamento de experimentos conterá um grupo de experiências, novas ou já realizadas. O planejamento escolhido deve explorar as regiões desconhecidas do atual conhecimento, cuja elucidação se acredita ser importante para o progresso. A conjuntura inicial de um planejamento pode ser falsa ou inexata, mas os resultados certamente serão verídicos. Assim, com a evolução das hipóteses, necessariamente se converge à verdade, pois estas são renovadas continuamente pela comparação com os resultados (BOX, 1978).

Conforme Carlyle, Montgomery e Runger (2000), a conexão entre métodos de otimização e a estatística é antiga, e engloba muitos aspectos de estatística teórica e aplicada, incluindo teste de hipóteses, estimativa de parâmetros, seleção de modelos, projeto de experimentos e controle de processo.

2.4.1 Princípios de um planejamento de experimentos

Em qualquer experimento, os resultados e as conclusões possíveis e obtidas dependem fundamentalmente do modo com que os dados são coletados. Assim, um planejamento dos experimentos permite que os dados sejam analisados por meios estatísticos, inferindo maior validade e conclusões objetivas (MONTGOMERY, 1991).

Um planejamento de experimentos envolve três princípios básicos: replicação, aleatoriedade e blocagem. Por replicação se entende a repetição de experimentos básicos. Tem o objetivo de estimar o erro experimental, possibilitando a determinação de dados estatisticamente análogos ou diferentes, e também obter estimativas mais precisas de efeitos, com base em médias. Aleatoriedade é a alocação de material experimental e execução dos experimentos individuais de forma aleatória, fora de qualquer ordem seqüencial. Tem o objetivo de eliminar tendências dos experimentos, distribuindo os erros no conjunto. Blocagem é a divisão dos experimentos em blocos de execução sob condições análogas. Tem o objetivo de aumentar a precisão de um experimento, através da comparação entre condições de interesse dentro de um mesmo bloco (MONTGOMERY, 1991).

A aplicação de planejamento de experimentos utilizando métodos estatísticos requer a consideração de outros pontos importantes por parte do experimentador, a fim de atingir toda a potencialidade deste método, de forma inteligente, conforme listado e detalhado abaixo (MONTGOMERY, 1991).

- Uso de conhecimento técnico do assunto, não estatístico: fundamental para a escolha de variáveis, fatores, níveis, definição do número de replicações e interpretação dos resultados. O uso da estatística não substitui de modo algum o conhecimento do problema.
- Definição de planejamento e análise o mais simples possível: as técnicas relativamente simples são as mais indicadas na maioria das vezes. Isto facilita a elaboração e a execução do estudo, e naturalmente orienta a análises diretas. Estudos mais complexos tendem a trazer erros que nem mesmo as técnicas estatísticas conseguem corrigir.
- Reconhecimento da diferença entre significância prática e estatística: a conceituação de resultados estatisticamente diferentes obrigatoriamente não os caracterizam como diferentes na aplicação prática.

Experimentos são usualmente interativos: apesar do conhecimento técnico aplicado ao planejamento, as respostas agregam mais informações sobre o assunto, e assim as convenções iniciais podem sofrer alterações. Recomenda-se não investir mais do que 25% dos recursos em planejamentos iniciais de um tema não muito dominado.

Conforme Box (1978), três tipos de dificuldade comumente são enfrentados pelos investigadores:

- Erro experimental ou ruído: denominação dada à variação produzida por fatores de distúrbio, conhecidos ou não, podendo ser bastante reduzidos por um adequado planejamento dos experimentos, análise dos dados e investigação no campo de medidas de precisão.
- Confusão entre correlações e causa-efeito: uma certa correlação entre duas variáveis X e Y muitas vezes ocorre não devido à existência real de uma correlação direta entre estas duas variáveis, mas sim devido a ambas estarem associadas à um terceiro fator W , sendo este sim a causa do efeito. Planejamento experimental e aleatorização podem gerar resultados mais concretos com relação à causalidade dos eventos.
- Complexidade dos efeitos estudados: na avaliação simultânea de duas ou mais variáveis, estas podem apresentar efeitos de ordem linear e/ou aditiva, o que facilita muito a extrapolação dos resultados. Porém, os efeitos também podem estar sob influência de interações entre as variáveis, não sendo assim simplesmente linear e/ou aditiva, o que dificulta muito a conclusão. Alguns planejamentos de experimentos geram resultados de uma forma que efeitos de interação também são estimados, com baixo erro experimental.

2.4.2 Tipos de planejamentos de experimentos

Conforme Juran (1993), os estatísticos desenvolveram uma série de programas estruturados denominados delineamento de experimentos, com o objetivo de orientar a obtenção de dados com validade estatística para o estudo de um problema. O problema básico de planejamentos experimentais é definir que modelo de planejamento de pontos que melhor revelará os aspectos da situação de interesse (BOX, 1978).

Para esta escolha, deve-se observar a descrição de cada tipo de delineamento, que além de orientar a forma de obtenção dos dados, também apresenta as relações racionais com os propósitos, necessidades e limitações físicas dos experimentos. Isto possibilita que o experimentador avalie qual o modelo que melhor se adapta ao cenário a ser estudado.

Em uma primeira instância, os delineamentos de experimentos são classificados pelo número de fatores experimentais a serem investigados, pela estrutura do delineamento (blocagem, aninhado, superfície de resposta), e pelo tipo de informação às quais o experimento se destina. O Quadro 2 lista os principais modelos de delineamento de experimentos em termos desses critérios de classificação.

Quadro 2 - Classificação dos projetos de experimentos
[Fonte: Juran, 1993]

Delineamento	Completamente aleatório
Tipo de aplicação	Adequado quando somente um fator experimental está sendo pesquisado.
Estrutura	Básica: um fator é pesquisado distribuindo-se aleatoriamente unidades experimentais para os tratamentos (níveis do fator). Blocagem: nenhuma.
Informações adicionais	Estimativa e comparação dos efeitos do tratamento; estimativa da variância.
Delineamento	Fatorial
Tipo de aplicação	Adequado quando diversos fatores estão sendo estudados em dois ou mais níveis, e a interação dos fatores pode ser importante.
Estrutura	Básica: diversos fatores são pesquisados em vários níveis, realizando-se todas as combinações de fatores e níveis. Blocagem: nenhuma.
Informações adicionais	Estimativa e comparação dos efeitos de diversos fatores; estimativa dos possíveis efeitos de interação; estimativa de variância.
Delineamento	Fatorial com blocagem
Tipo de aplicação	Adequado quando o número de experimentos necessários para o fatorial é muito grande para ser executado em condições homogêneas.

Estrutura	Básica: conjunto completo de combinações de fatores e níveis, divididos em subgrupos de forma que as interações de ordem superior são igualadas a blocos. Cada subgrupo constitui um bloco, e todos os blocos são utilizados. Blocagem: os blocos são normalmente unidades de espaço ou tempo. As estimativas de determinadas interações são sacrificadas para que se possa obter a blocagem.
Informações adicionais	O mesmo que o fatorial, com exceção do fato de que as determinadas interações de ordem superior não podem ser estimadas.
Delineamento	Fatorial fracionado
Tipo de aplicação	Adequado quando há muitos fatores e níveis, sendo impraticável a utilização de todos os fatores.
Estrutura	Básica: diversos fatores são pesquisados em diversos níveis, mas somente um subgrupo do fatorial completo é utilizado. Blocagem: às vezes possível.
Informações adicionais	Estimativa e comparação dos efeitos de diversos fatores; estimativa de determinados efeitos de interação (alguns não estimáveis); determinados delineamentos fatoriais fracionários pequenos podem não fornecer informações suficientes para a estimativa da variância.
Delineamento	Aleatório com blocagem
Tipo de aplicação	Adequado quando um fator está sendo estruturado e o material ou meio experimental pode ser dividido em blocos ou em grupos homogêneos.
Estrutura	Básica: cada tratamento ou nível do fator é utilizado em cada bloco. Blocagem: normalmente relacionado somente a uma variável.
Informações adicionais	Estimativa e comparação dos efeitos dos tratamentos livres dos efeitos de blocagem; estimativa dos efeitos de blocagem; estimativa da variância.
Delineamento	Incompleto balanceado com blocagem
Tipo de aplicação	Adequado quando todos os tratamentos não podem ser acomodados num mesmo bloco.
Estrutura	Básica: são feitas designações prescritas dos tratamentos para os blocos. Cada par de tratamento aparece no mínimo uma vez no experimento, mas cada lote contém somente um subgrupo de pares.
Informações adicionais	O mesmo que o delineamento com blocagem aleatória, onde todos os efeitos são estimados com igual precisão, e as médias ajustadas para os blocos.
Delineamento	Incompleto parcialmente balanceado com blocagem
Tipo de aplicação	Adequado caso um bloco incompleto exige um número maior de blocos do que o praticável.
Estrutura	Básica: designações prescritas de tratamentos para os lotes.
Informações adicionais	O mesmo que o delineamento aleatório com blocagem, mas os tratamentos não são estimados com a mesma precisão.
Delineamento	Quadrado latino

Tipo de aplicação	Adequado quando um fator primário está sendo pesquisado e os resultados podem ser afetados por duas outras variáveis experimentais ou por duas fontes de não homogeneidade. Pressupõe-se a não existência de interações.
Estrutura	Básica: dois agrupamentos cruzados de unidades experimentais são efetuados, correspondendo às colunas e linhas de um quadrado. Cada tratamento ocorre uma vez em cada linha e uma vez em cada coluna. O número de tratamentos deve ser igual ao número de linhas e ao número de colunas. Blocação: com relação a duas outras variáveis no arranjo bidimensional.
Informações adicionais	Estimativa e comparação dos efeitos do tratamento, livre dos efeitos de duas variáveis blocadas; estimativa e comparação dos efeitos de duas variáveis blocadas; estimativa da variância.
Delineamento	Quadrado de Youden
Tipo de aplicação	O mesmo do quadrado latino, mas não precisa ter o mesmo número de linhas, colunas e tratamentos.
Estrutura	Básica: cada tratamento ocorre uma vez em cada linha. O número de tratamentos deve ser igual ao número de colunas. Blocação: com relação a outras variáveis num arranjo bidimensional.
Informações adicionais	As mesmas do quadrado latino.
Delineamento	Aninhado
Tipo de aplicação	Adequado quando o objetivo é estudar a variabilidade relativa em vez do efeito médio das fontes de variação. Exemplo para a variância de testes numa mesma amostra e a variância em diferentes amostras.
Estrutura	Básica: fatores são estratos em alguma estrutura hierárquica; as unidades são testadas a partir de cada estrato.
Informações adicionais	Varição relativa em diversos estratos, componentes da variância.
Delineamento	Superfície de resposta
Tipo de aplicação	O objetivo é o fornecimento de mapas empíricos (diagramas de contorno) ilustrativos de como os fatores sob controle do experimenter influenciam a resposta.
Estrutura	Os grupos de fatores são vistos como pontos definidores no espaço do fator (que pode ser multidimensional) nos quais a resposta será registrada.
Informações adicionais	Mapas que ilustrem a natureza da superfície de resposta.
Delineamento	Delineamento de misturas
Tipo de aplicação	Os mesmos dos delineamentos fatoriais.
Estrutura	Muitas matrizes únicas. Os grupos de fatores são limitados. Os níveis dos fatores frequentemente são percentagens que devem totalizar 100%. São possíveis outros elementos limitadores de níveis de fatores.
Informações adicionais	As mesmas do fatorial.

2.5 Superfície de resposta

Conforme Cornell e Khuri (1987), a técnica de superfície de resposta, denominada, nasceu em trabalhos de J. Wishart, C.P. Winsor, E. Mitscherlich, F. Yates e outros ainda nos anos 30. Somente em 1951, G.E.P. Box e K.B. Wilson, entre outros, formalmente o desenvolveram, e então passou a ser conhecido pela comunidade científica.

A técnica de superfície de resposta consiste em um grupo de técnicas matemáticas e estatísticas utilizadas em estudo empírico das relações entre variáveis controladas e uma ou mais respostas mensuráveis, utilizadas para modelagem e análise de problemas (BOX, 1978; MONTGOMERY, 1991). Como exemplo de variáveis controladas pode-se citar tempo, temperatura, pressão e concentração; e como respostas mensuráveis pode-se citar rendimento, viscosidade e desenvolvimento de cor. Carlyle, Montgomery e Runger (2000) afirmam que a técnica de superfície de resposta é a mais óbvia conexão entre projeto de experimentos e otimização de produtos e processos.

Com a técnica de superfície de resposta, fatores selecionados como importantes e influenciadores do processo são cuidadosamente alterados, e se verificam os valores das respostas (JURAN, 1993). A análise destes dados traz informações que determinam e quantificam a relação entre as variáveis controladas e os fatores resposta, e também colaboram para a determinação das condições ideais que propiciem o melhor desempenho (CORNELL e KHURI, 1987).

Segundo Myers, Khuri e Carter Jr. (1999), a análise experimental em superfície de resposta envolve o conceito de que uma resposta η é uma função de um conjunto de variáveis controladas x_1, x_2, \dots, x_k , em que a função pode ser aproximada em alguma região de x por modelo polinomial. Conforme Montgomery (1991), na maioria dos casos, a forma de relação entre as variáveis controladas e as respostas não é conhecida. Assim, o primeiro passo para o modelamento seria achar uma aproximação aceitável para a real relação entre variáveis e respostas, onde usualmente se aplica um polinômio de baixa ordem. Se a resposta é bem modelada por uma função linear, então temos um modelo de primeira ordem, representado pela equação 2.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2)$$

Se o sistema apresentar curvatura, então deve-se partir para um polinômio com maior número de termos, de maior ordem, tendo assim um modelo de segunda ordem, representado pela equação 3.

$$\eta = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3)$$

A parcela ε denota o erro experimental. A maioria dos casos de superfície de resposta utiliza uma ou as duas aproximações polinomiais, considerando se mostrarem representativas da real relação em uma pequena região. O método dos mínimos quadrados é utilizado para estimar os coeficientes de aproximação polinomial, e a análise é efetuada com base na superfície formada.

A superfície de resposta pode ser graficamente representada como ilustrado na Fig. 12, onde η é plotado *versus* os níveis de x_1 e x_2 (MONTGOMERY, 1991). A resposta é representada como uma superfície em um espaço tridimensional.

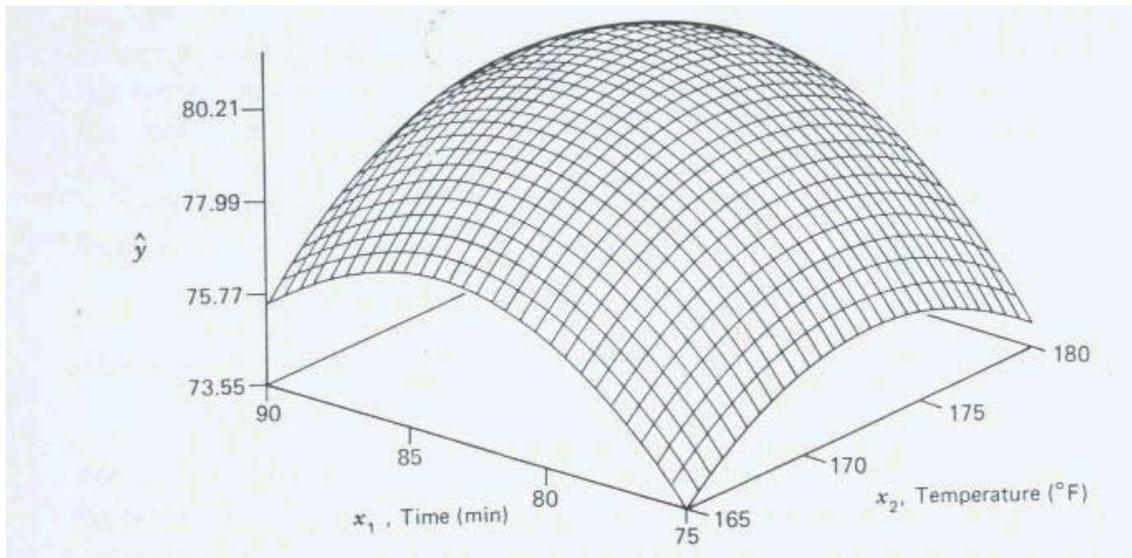


Figura 12 - Representação gráfica de superfície de resposta
[Fonte: Montgomery, 1991]

Borror, Montgomery e Myers (2002) afirmam que a técnica SUPERFÍCIE DE RESPOSTA se presta ao delineamento de produtos ou processos que podem apresentar fatores não controláveis ou ruídos. Como exemplo, têm-se variáveis como temperatura, umidade e propriedades de matérias-primas, que podem afetar significativamente o desempenho de um processo, e não são necessariamente controláveis quando a produção passa da escala laboratorial para planta piloto ou grande escala. Assim, é importante considerar as variáveis de ruído na etapa de delineamento do processo. O desenvolvimento de modelo considerando as variáveis de ruído e as variáveis controladas torna o sistema robusto. Tagushi *apud* Borror, Montgomery e Myers (2002), afirma que, em um processo, não se deve considerar apenas os fatores controlados, x , mas também fatores não controláveis e fatores de ruído, z , que eventualmente podem causar variação na resposta.

A aplicação da técnica de superfície de resposta deve seguir os princípios de metodologia científica, a fim de aumentar a chance do sucesso na obtenção de conhecimento (CORNELL e KHURI, 1987). O método científico é caracterizado pela realização de experimentos de forma seqüencial, e por utilizar as informações adquiridas nas etapas anteriores para planejar a estratégia de um novo conjunto de experimentos. A seqüência se inicia com uma idéia ou conjuntura envolvendo os fatores que influenciam a resposta de interesse. Isto leva ao planejamento e delineamento de experimentos inicial que tem dois objetivos: verificar a influência dos fatores na resposta e eliminar fatores não significativos. O processo de conjuntura-delineamento-experimento-análise é repetido, agregando maior conhecimento a cada bloco. Segundo Montgomery (1991), são aplicados métodos consecutivos variando os níveis das variáveis controladas a fim de mapear a região que apresente o ajuste ótimo, e/ou ajustar a equação polinomial para melhor descrever a realidade.

Hill e Hunter *apud* Myers, Khuri e Carters (1989) indicam quatro etapas para o procedimento de uma análise de superfície de resposta padrão: (i) execução de projeto de experimentos estatístico, (ii) estimativa dos coeficientes da equação de superfície de resposta, (iii) verificação da adequação da equação, e (iv) estudo da superfície de resposta na região de interesse.

Conforme Montgomery (1991), métodos de superfície de resposta são aplicados nos estágios de delineamento dos experimentos e de análise de resultados. O estágio de delineamento é importante, pois define como e quantos dados serão coletados. O sucesso da aproximação polinomial também depende deste modelo de delineamento experimental adotado. O ajuste e a análise de superfícies de resposta são facilitados pela escolha apropriada do delineamento experimental. Para a seleção, é aconselhável a observação dos seguintes critérios:

- Promover razoável distribuição de pontos na região de interesse.
- Permitir modelagem adequada, incluindo ajustes.
- Permitir execução dos experimentos em blocos.
- Permitir delineamentos de maior ordem para seqüência do estudo.
- Possibilitar estimativa interna de erro.
- Não requerer grande número de experimentos.
- Não requerer muitos níveis para as variáveis independentes.
- Implicar cálculos simples para a estimativa dos parâmetros.

Além disso, a escolha do modelo experimental depende da complexidade da relação proposta. Relações de primeira ordem, que geram superfícies planas, normalmente

seguem modelos fatoriais tipo 2^k , completos ou fracionados, delineamentos tipo Simplex ou Plackett-Burman (CORNELL e KHURI, 1987). Relações de segunda ordem, que geram superfícies com curvaturas, exigem no mínimo três fatores para cada nível, idealmente são delineamentos ortogonais e rotáveis, como fatoriais tipo 3^k , Box-Behnken ou projeto composto central.

2.5.1 Projeto composto central

Dos modelos experimentais utilizados para análise de superfície de resposta, o modelo de segunda ordem tipo projeto composto central (PCC) tem destaque devido a sua larga aplicabilidade. É construído a partir de um delineamento de primeira ordem tipo 2^k , adicionando pontos axiais 2^k e replicações de pontos centrais (CORNELL e KHURI, 1987). A Fig. 13 ilustra o modelo de projeto composto central a partir desta constituição, com pontos $\pm 1, \pm \alpha$ e 0.

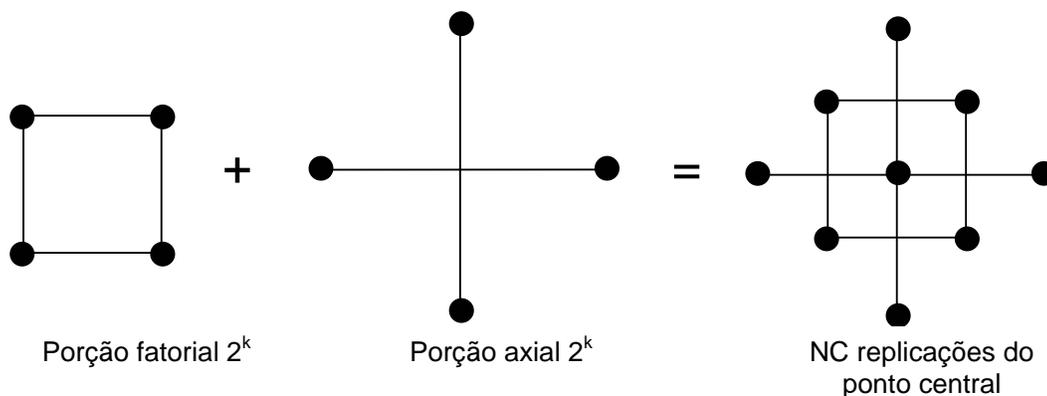


Figura 13 – Modelo de projeto composto central
[Fonte: Nunes, 1998]

Conforme Nunes (1998), um projeto composto central assume caráter rotável pela escolha do parâmetro α , sendo esse dependente do número de pontos do fatorial, (n_f). Essa relação é estabelecida pela eq. 4.

$$\alpha = (n_f)^{1/4} \quad (4)$$

O número de replicações do ponto central pode tornar o projeto composto central também ortogonal ou com precisão uniforme – a variância da resposta à origem ser igual em qualquer ponto. Isto promove maior proteção contra influências nos coeficientes de regressão em função de fatores de terceira ou maior ordem em uma superfície verdadeira.

Diamond (1989) afirma que qualquer valor pode ser adotado para α ou replicações do ponto central, porém um projeto de experimento apresenta propriedades especiais se α for firmado em 1,4142 e conter 5 replicações do ponto central, com duas variáveis. O projeto se torna ortogonal e rotável, o que facilita o tratamento estatístico dos resultados.

Juran (1993) cita que os delineamentos do tipo 3^k com $k < 4$, semelhantes ao projeto composto central, são comumente utilizados como delineamentos de seleção, aplicados para determinar quais os fatores que exercem maior influência sobre uma resposta, dentre uma larga lista de candidatos. Idealmente se parte de um diagrama de causa e efeito associando diversos fatores com a resposta em estudo. Então, é selecionado o subgrupo mais importante, sendo escolhido amplitudes ou níveis destes fatores para a condução do delineamento.

2.6 Análise de Regressão

A aplicação da técnica de superfície de resposta subentende o conhecimento e a aplicação de análise de regressão. É através desta que as variáveis envolvidas são relacionadas, modelando e explorando a região de relacionamentos (MONTGOMERY, 1991). De acordo com Cornell e Khuri (1987), a técnica de análise de regressão possibilita a quantificação do efeito de fatores em alguma propriedade mensurável, resposta. Por meio de dados coletados em conjunto de experimentos, a análise de regressão ajuda a estabelecer a relação empírica entre variáveis de resposta dependentes Y (*response*) e os fatores influenciáveis independentes x_1, x_2, \dots , (níveis explanatórios, variáveis regressoras ou *input*). O relacionamento entre estas variáveis é caracterizado por um modelo matemático denominado equação de regressão, construído com base nos dados experimentais. Na maioria dos casos, o experimentador desconhece a forma exata da função real, e então lança mão de funções aproximadas, utilizando modelos polinomiais para isso.

Análise de regressão é uma das técnicas mais utilizadas para a investigação de relacionamentos de causa e efeito, podendo ser aplicada em experimentos não planejados como dados históricos e observação de fenômenos não controlados (MONTGOMERY, 1991). Quando aplicado em projetos de experimentos, por análise de variância são identificados os fatores significativos, e por análise de regressão é construído um modelo que incorpore estes fatores (RIBEIRO e CATEN, 2001).

Segundo Montgomery (1991), as análises de regressão podem ser do tipo simples lineares, determinando a relação entre uma variável regressora x contínua e uma variável de resposta Y , representada pela eq. 5.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \varepsilon \quad (5)$$

A adição de mais variáveis regressoras x contínuas ao modelo traz então o tipo de regressão linear múltipla, onde uma variável de resposta Y é linearmente dependente de várias variáveis regressoras x contínuas, sendo o modelo representado por equações semelhante às eq. 2 e 3.

O modelo linear é genérico, e pode ser adaptado a qualquer relacionamento que seja linear em termos dos parâmetros desconhecidos β . Como exemplo têm-se polinômios de maior ordem, k -ésima ordem, com uma variável como representado na eq. 6, com duas variáveis conforme representado na eq. 7, ou mesmo seguindo modelo trigonométrico conforme representado na eq. 8.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \beta_2 X^2 + \dots + \beta_k X^k + \varepsilon \quad (6)$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \varepsilon \quad (7)$$

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \text{sen } x + \beta_2 \text{cos } x + \varepsilon \quad (8)$$

Conforme Montgomery (1991), a significância dos parâmetros β é avaliada por teste de hipóteses, sendo a hipótese nula H_0 a afirmação de que o coeficiente é nulo, não significativo, e a hipótese alternativa H_1 a afirmação de que o coeficiente deve permanecer no modelo, pois o termo correspondente exerce efeito significativo sobre a resposta. A avaliação estatística é feita através do cálculo de t_0 , o qual é comparado com o valor de $t_{1-\alpha, n-k-1}$, indicado pela Distribuição de *Student*, onde α é o nível de confiança unilateral desejado, n é o número de replicações e k é o número de variáveis (termos da equação), indicando os graus de liberdade do modelo. Se a relação $|t_0| > t_{1-\alpha, n-k-1}$ for satisfeita, a hipótese nula H_0 é rejeitada, devendo a estimativa do coeficiente permanecer no modelo. Porém, se $|t_0|$ se mostrar inferior a $t_{1-\alpha, n-k-1}$, a hipótese nula é aceita, devendo o coeficiente ser eliminado do modelo, e nova análise de regressão ser executada. O valor de *p-value* também contribui para a análise da estimativa já que indica a probabilidade de rejeição da hipótese nula H_0 quando esta é válida. A literatura, usualmente, recomenda a rejeição da hipótese nula H_0 quando *p-value* apresentar valor inferior a 0,005 (5%), porém este valor pode variar de acordo com o problema em consideração.

Na seqüência, Montgomey (1991) cita que a adequação do modelo proposto pela equação pode ser verificada pela análise dos resíduos gerados pela comparação entre os valores experimentais e os calculados pela equação construída. Recomenda-se verificar se os resíduos seguem uma distribuição normal através do gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Os gráficos relacionando resíduos com valores de resposta ajustados ou

com as próprias variáveis regressoras (x_j), devem apresentar pontos dispostos aleatoriamente no espaço, indicando ausência de tendências.

A avaliação da adequação da ordem do modelo proposto é realizada pela técnica denominada *lack-of-fit*, traduzida livremente para “aderência” da equação. Trata-se de um teste de hipóteses, sendo a hipótese nula H_0 a afirmação de que o modelo apresenta ajuste adequado aos dados, e a hipótese alternativa H_1 a afirmação de que o modelo não apresenta ajuste adequado aos dados.

A aderência do modelo pode ser testada utilizando-se o teste F (razão das variâncias). O modelo se mostra adequado se a relação $F_o > F_{1-\alpha, k, n-k-1}$, for cumprida, sendo $F_{1-\alpha, k, n-k-1}$ extraído da tabela de distribuição F, onde α é o nível de confiança unilateral desejado, k é o número de variáveis (termos da equação), n é o número de replicações. Nesse teste de hipóteses, o valor de *p-value* também colabora para a identificação da validade do modelo – *p-value* superior ao ponto de corte adotado indica modelo não ajustado aos dados.

O valor de R^2 , denominado de coeficiente de determinação, também é utilizado para julgar a adequação do modelo de regressão. Seu valor varia entre 0 e 1, e reflete a proporção de variabilidade dos dados explicada pelo modelo de regressão (MONTGOMERY, 1991), ou seja, a medida quantitativa de quão bem a combinação das variáveis independentes prediz a variável dependente (KLEINBAUM e KUPPER, 1978).

Maiores detalhes a respeito da forma de cálculo das estatísticas t_o , F_o e R^2 podem ser encontrados em bibliografia especializada na área, como obras dos autores Montgomery, Box e Kupper.

2.7 Planilha de planejamento

Considerando o número de informações e a complexidade que estas podem envolver, é fundamental que um planejamento de experimentos inicie com a elaboração de uma planilha-mestra de informações. A disposição dos dados em conjunto colabora para a escolha do delineamento estatístico mais adequado ao caso, e força o levantamento de maiores informações sobre o caso. Todos os envolvidos nos experimentos devem ter clara noção do objeto de estudo, de como e quais os dados serão coletados, e também devem possuir conhecimento, no mínimo qualitativo, de como estes dados serão analisados. Assim, a planilha-mestra deve apresentar de maneira clara e objetiva todos os dados do estudo (MONTGOMERY, 1991).

Nunes (1998) confirma que a realização de um estudo bem sucedido envolve definir os objetivos que se deseja alcançar, identificar o cenário experimental e selecionar corretamente as técnicas estatísticas mais indicadas a esse cenário.

Nestas considerações sobre o problema real, Box (1978) destaca a importância de não esquecer os conhecimentos não estatísticos envolvidos no experimento, e também propor aprendizagem com a constante correlação entre a teoria e a prática, através de ciclos comparativos entre hipóteses e resultados, melhor ainda se discutidos em conjunto.

Coleman e Montgomery (1993) propõem uma sistemática de planejamento para delineamentos experimentais aplicados à indústria, com o intuito de prever ações, produzir documentação e propor discussões. Os autores indicam a elaboração de uma série de planilhas anteriormente ao início dos experimentos, a fim de cobrir a lacuna existente entre a teoria dos planejamentos e a prática do chão-de-fábrica, através de preenchimento conjunto por estatísticos, cientistas, engenheiros e técnicos. Os campos desta planilha são apresentados no Quadro 3, incluindo breve descrição.

Quadro 3 - Campos de planilha de planejamento de experimentos
[Fonte: Coleman e Montgomery, 1993]

Identificação do projeto	Citar empresa, responsável e breve texto descritivo do experimento.
Objetivos do experimento	Descrever objetivos, não tendenciosos, específicos, mensuráveis e com consequência prática.
Histórico relevante	Incluir informações de experimentos anteriores, estabelecendo contexto do problema e o que se busca, motivando discussão sobre os conhecimentos atuais, e verificar regiões de interesse e não-interesse experimental.
Variáveis de resposta	Listar as variáveis de resposta, os níveis e a faixa convencionais em que ocorre o processo, a precisão ou faixa em que deveria ser medida, e o método para isso.
Variáveis controladas	Listar as variáveis controladas, os níveis e a faixa convencionais do processo, a precisão ou faixa em que devem ser ajustadas, as propostas de ajustes e os seus efeitos pressupostos.
Fatores mantidos constante	Listar os fatores a serem mantidos constantes durante o experimento, o nível / variação desejada, precisão ou faixa em que podem ser medidos, método de controle e impacto esperado.
Fatores de ruído	Listar os fatores considerados ruído ao experimento,

	medida de precisão, estratégia e efeitos antecipados.
Interações	Listar e registrar conhecimento ou interações suspeitas.
Restrições do experimento	Listar restrições dos experimentos, como materiais, duração, limites de aleatorização, custos, etc.
Tipos de delineamentos preferenciais	Expor tipos de delineamentos preferenciais, motivos da preferência, incluindo blocagem e aleatorização.
Análise e apresentação	Se possível, propor técnicas de análise e apresentação dos dados, como gráficos e regressão, entre outros.
Coordenador	Nome da pessoa responsável pela coordenação do planejamento.
Experimentos prévios	Resposta sobre ocorrência de experimentos prévios, e o motivo.

3 ESTUDO DE CASO, RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente estudo de caso foi realizado na empresa Killing S.A. Tintas e Adesivos, uma grande fábrica de tintas industriais, tintas imobiliárias, adesivos e acabamentos para couro, situada na cidade de Novo Hamburgo, Rio Grande do Sul.

A produção de tintas da empresa, ramo onde é popularmente mais conhecida, segue o processo convencional de preparo: pesagem das matérias-primas, mistura, inspeções durante e após o processamento, acertos de propriedades e envase. Dentre as matérias-primas utilizadas para a produção de alguma linhas de tinta, estão as resinas alquídicas de fabricação própria. A síntese destas consiste na reação ordenada de algumas matérias-primas em reator, polimerização por condensação, verificação das propriedades durante o processo indicando o ponto final da polimerização, diluição, caracterização do lote e armazenamento em tambores ou tanques.

O conhecimento dos conceitos de controle de qualidade faz pensar no possível relacionamento que pode ser criado para o estabelecimento dos limites de variação toleráveis. A experiência profissional na área de tintas, mais especificamente em formulação de resinas, traz o conhecimento técnico necessário para questionar a validade das faixas de especificação estabelecidas apenas levando em consideração a tolerância dos métodos de medição. Neste contexto, se desdobra o estudo do problema levantado: avaliação dos limites de especificação adotados para o produto intermediário resina alquídica, verificando se são consistentes com os limites de especificação e desempenho do produto final tinta. O tema se enquadra como primeira etapa de um sistema de controle de qualidade, citada na seção 2.2.2, estabelecimento das especificações.

Os limites de especificação de uma resina alquídica, atualmente, são definidos em função da tolerância dos métodos de medição dos ensaios prescritos, não existindo relacionamento direto com as faixas estabelecidas para o desempenho do produto final tinta. A tinta, por sua vez, também apresenta limites de especificação de determinadas propriedades, definidos pelos clientes de acordo com suas necessidades, sendo estas verificadas durante o processo e/ou após a sua conclusão. Quando surgem desvios (características fora da especificação), são realizados ajustes aos níveis pré-determinados. Os ajustes, via de regra, deveriam ocorrer esporadicamente, porém a prática mostra a necessidade de ajustes na grande maioria dos lotes.

Este cenário indica que o processo não está em controle estatístico, sendo necessário estudo da sua causa, buscando a identificação e respectiva correção.

3.1 Ocorrência de desvios de propriedades de tintas

O processo produtivo de uma tinta compreende a execução de várias etapas em seqüência. Apesar de se tratarem basicamente de operações de mistura e moagem, apresentam certo grau de complexidade, uma vez que envolvem conceitos físico-químicos de dispersão sujeitos a uma série de fatores de ruído que podem afetar as propriedades finais da tinta.

Utilizando Diagramas de Causa e Efeito, pode-se avaliar as causas de um problema, identificando a causa-raiz. O diagrama apresentado no Quadro 4 expõe uma análise dos fatores que podem afetar as propriedades finais da tinta.

Quadro 4 - Diagrama de causa e efeito para o problema desvios de especificação de lotes de tintas

[Fonte: elaborado por equipe multidisciplinar da empresa]

O diagrama esclarece que o problema de desvio de especificação em lotes de tinta pode ter várias causas, ocorrendo de forma isolada ou em conjunto, o que dificulta a identificação. Considerando o cenário produtivo da empresa Killing S.A., pode-se afirmar que cerca de 80% dos lotes de tinta têm propriedades ajustadas durante o processo ou ao final deste, com o objetivo de alcançar as especificações. Infelizmente não há registros estatísticos destes ajustes, sendo que o valor de 80% foi estimado com base na observação dos laboratoristas responsáveis pela liberação dos produtos.

Alguns destes acertos já são tidos como inerentes à fórmula, pois a própria ordem de produção indica adição de menor quantidade de matéria-prima em determinada parte da operação, prevendo adição posterior à análise, em volume mais apropriado. Este tipo de circunstância indica a falta de confiança no processo produtivo, onde o químico formulador, responsável pela elaboração da ordem de produção, já toma como certa a necessidade de acerto em todos os lotes.

A ocorrência de desvios é um fato comum na concepção da área produtiva, até tido como etapa inerente do processo, inevitável e imutável. Este conceito piora ainda mais a situação, pois insere outra possível causa para o problema: o operador tendo em mente a necessidade de retrabalhos para ajuste do lote, não realiza as etapas com extrema precisão, pois sabe que ao final todas as características serão ajustadas.

Os ajustes são indesejados, pois aumentam o *lead time* de produção baixando a produtividade, agregam maior custo de processo e de matéria-prima ao produto, não computados ao formar o custo final, e trazem a imagem de descontrole de processo a todas as áreas da empresa.

O presente estudo se detém à análise de um dos fatores listados como causa no Diagrama de Causa e Efeito do Quadro 4, independente de variáveis como mão-de-obra e ordem de produção: variação lote a lote de matérias-primas, especificamente resinas alquídicas, intermediário de produção interna.

3.2 Variabilidade de resinas alquídicas

As resinas alquídicas, conforme explanado na seção 2.2, são polímeros sintetizados por reação de poliesterificação, tendo o ponto final determinado pelo conjunto de características índice de acidez, viscosidade e teor de sólidos. A formação de arranjos em blocos e a ocorrência de reações secundárias agregam grande variabilidade lote a lote. Diferentes processamentos, mesmo seqüenciais, podem apresentar perfis distintos de evolução de viscosidade e queda de índice de acidez, e propriedades finais variadas, indicando se tratarem de polímeros não exatamente iguais.

Antes de pensar em reduzir a variabilidade lote a lote das resinas alquídicas, analisando e atuando sobre as causas, é importante avaliar se a atual variabilidade impacta no processo produtivo e na qualidade do produto final tinta, uma vez que as resinas são produtos intermediários internos. Assim, o presente estudo propõe a análise do impacto da variabilidade de resinas alquídicas sobre os produtos finais, onde a variabilidade decorre da combinação de características dentro dos limites especificados.

Uma discussão técnica sobre os parâmetros que especificam uma resina alquídica colabora para o entendimento do assunto. Como polímero, a característica mais importante de uma resina alquídica é a sua massa molecular, juntamente com seu perfil de distribuição. Tal propriedade pode ser analisada diretamente através da técnica instrumental Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). Porém, por ser uma técnica de prática elaborada e de alto custo, resultados em 12 a 24 horas com custo em torno de U\$ 100,00 por análise, não é viável a sua aplicação como parâmetro de acompanhamento da produção. O controle dos lotes, então, é realizado por meio de métodos indiretos, que de certa forma traduzem a massa molecular da resina-polímero: índice de acidez, teor de sólidos e viscosidade nesta determinada diluição.

O conjunto destas três propriedades caracteriza a resina. São estipuladas faixas de variação permissíveis para cada propriedade, cercando o alvo central. A amplitude destas faixas é estabelecida com base no método de medição da própria característica, autorizando a menor variação possível, equivalente à sensibilidade de determinação.

Agora, considerando as propriedades índice de acidez, viscosidade e teor de sólidos como faixas, é necessária uma releitura do comportamento do massa molecular da resina. A Fig. 14 ilustra estas relações e também indica possíveis combinações.

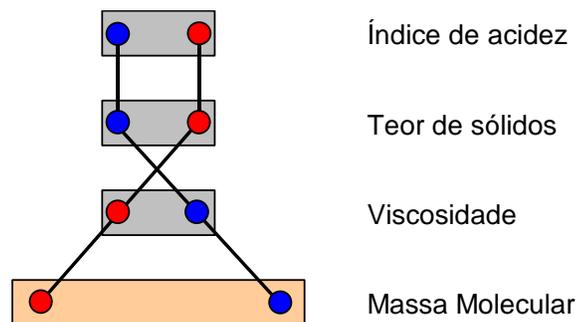


Figura 14 – Características tomadas como especificação de resinas alquídicas, e o comportamento da propriedade de massa molecular
[Fonte: elaborado pela autora]

A Fig. 14 ilustra em retângulos cinza a variação permitida como especificação para as propriedades índice de acidez, teor de sólidos e viscosidade – retângulos de igual largura, correspondentes às faixas estabelecidas. Os círculos de igual cor, vermelho ou azul, indicam possíveis características técnicas de um lote de resina alquídica, dentro das especificações, porém em seus limites. Os círculos azuis correspondem a um lote com índice de acidez e teor de sólidos no limite inferior da especificação, e viscosidade na faixa superior; enquanto que os círculos vermelhos correspondem a um lote com índice de acidez e teor de sólidos na faixa superior da especificação, e viscosidade na faixa inferior. A análise das propriedades deste lotes, à luz do quimismo envolvido na reação, indica variação considerável de massa molecular, variação esta possivelmente superior à dimensionada pela faixa de cada uma das propriedades de forma isolada. Esta variação superior de massa molecular é representada pela continuidade da linha que une os círculos de igual cor, gerando assim um novo círculo que corresponde à provável massa molecular do lote – superior para o lote com menor índice de acidez, menor teor de sólidos e maior viscosidade (círculos azuis); inferior para o lote com maior índice de acidez, maior teor de sólidos e menor viscosidade (círculos vermelhos) - englobados em um retângulo de cor laranja que representa variação desta propriedade. Essas “combinações perigosas” de características limites são tecnicamente viáveis e ocorrem na prática.

Considerando que a massa molecular de uma resina é uma propriedade muito influente em características especificadas de tinta, como viscosidade, dureza, resistência física e química, a análise do seu comportamento se faz necessária para a compreensão e até mesmo para previsão do comportamento do lote de tinta no seu processamento e após aplicação, como desempenho.

3.3 Seleção do caso

Considerando a relevância do tema, seria interessante avaliar o impacto da variabilidade de resinas alquídicas em tintas estudando todo o universo de produtos da empresa. Porém, este seria um trabalho muito extenso, praticamente impossível, considerando o perfil de produção da empresa – grande número de produtos, preparados na sua maioria em vários lotes pequenos ao decorrer do tempo. Uma avaliação específica de cada uma das resinas produzidas internamente na empresa também não é possível, pois estas não são consumidas exclusivamente por um tipo de produto, variando inclusive de teor e propriedades finais conferidas. Cada conjunto em si deve ser detalhadamente estudado para que se possa inferir conclusões, sem erros de pré-julgamento.

Sendo assim, para uma primeira aplicação da técnica de avaliação do impacto da variabilidade de resinas alquídicas em tintas, sugere-se a escolha de um único sistema

resina-tinta, de composição e ensaios simples, para facilitar a compreensão dos conceitos e a modelagem matemática. A escolha do produto deve observar os seguintes critérios:

- Composição incluindo apenas uma resina, variável em estudo.
- Processo reprodutível.
- Ausência de componentes que requeiram moagem ou dispersão mais elaborada.
- Fatores de resposta influenciados majoritariamente pela variável resina.
- Considerável número de lotes em determinado tempo, permitindo inferência estatística sobre dados reais passados.
- Considerável volume de produção / venda, para que uma provável melhoria possa apresentar impacto financeiro substancial.
- Possível segregação de quantidade considerável de matérias-primas de um mesmo lote para o preparo das amostras, isolando estas variáveis do planejamento de experimentos.

Observou-se que nenhum produto da empresa atende a todos estes critérios de seleção. Então se buscou um produto com apenas pequeno desvio de algum dos critérios de seleção listados acima, isolável ou insignificante, considerando as propriedades a serem avaliadas. Chegando-se à indicação do produto Selador K.

3.3.1 Selador K

O Selador K é um produto comercializado para a indústria moveleira, tendo a função de dar um primeiro tratamento à madeira bruta, selando os seus poros a fim de conferir proteção, suavidade ao toque e possibilidade de aplicação de acabamentos. É aplicado em mistura com componente do tipo catalisador isociânico, formando um sistema poliuretânico denominado A + B – componente A se refere ao Selador K, componente B se refere ao catalisador isociânico – em relação de mistura 1/1 em volume. Apresenta como composição genérica em peso 60 a 70% de Resina D, 1 a 5% de Resina Z, 20 a 30% de pasta de carga, 5 a 15% de carga, 0 a 1% de aditivo dispersante, e de 0 a 5% de solvente. Esta composição deflagra o não cumprimento de dois critérios de seleção listados para o produto ideal de um primeiro estudo deste tipo: presença de uma segunda resina e de carga dispersável. O pequeno teor e a possibilidade de segregação de volume total da Resina Z a ser utilizado nos experimentos a partir de um único lote de preparo, minimizam a interferência deste fator nas variáveis de resposta. A carga a ser dispersa apresenta facilidade de incorporação, também não devendo afetar significativamente as propriedades em estudo. A formulação do Selador K se mostra vantajosa para a análise, na questão de interferência de evaporação durante o preparo, pois apresenta pequeno teor de solvente a

ser incorporado durante o processo, fonte de variação significativa. Selador K apresenta como especificação as características e faixas listadas na Tab. 3.

Tabela 3 – Especificação do Selador K
[Fonte: elaborado pela autora]

Inspeções	Faixa de especificação	Descrição do ensaio
Determinação do teor de sólidos	56,0 a 60,0%	Análise instrumental do conteúdo não-volátil, através de aquecimento em estufa.
Viscosidade Krebs Stormer	95 a 105KU	Análise instrumental de viscosidade, baseada no comportamento reológico do produto, mediante cisalhamento.
Viscosidade Copo Ford #4 (A + B)	20 a 25 seg	Análise da viscosidade da mistura A + B, baseada no princípio de tempo de escoamento.
Densidade a 25°C	0,8 a 1,0g/cm ³	Análise da relação entre peso e volume do produto na temperatura especificada, medida por picnômetro.
Determinação de Brilho	27 a 33 unidades de brilho	Análise instrumental do índice de reflexão de luz a partir de incidência orientada.
Avaliação visual do produto pronto	Opaco, liso	Análise do aspecto do produto aplicado sobre madeira, em condições específicas.
Avaliação do toque e do aspecto do filme	Igual ao padrão	Análise do aspecto e da sensação ao toque de filme do produto aplicado em condições específicas, comparativamente a padrão interno.

O histórico da produção do Selador K comprova a necessidade de um estudo sobre a causa da grande incidência de acertos ao final dos lotes, ajustando principalmente as características de viscosidade e teor de sólidos. Em um ano de produção, de setembro de 2003 a agosto de 2004, foram produzidas aproximadamente 97 toneladas de Selador K, em um total de 39 lotes, na sua maioria com volume de 2.800 quilos. Dos 39 lotes produzidos, 38 lotes (97,4%) necessitaram de acerto de alguma propriedade: 37 lotes (94,9%) com redução do teor de solvente, 25 lotes (64,1%) com adição de carga mineral para ajuste de brilho, e 5 lotes (12,8%) com outros ajustes. As características finais dos lotes não demonstram relação padrão com os ajustes realizados (produto e quantidade). Lotes com o mesmo teor de redução de solvente apresentam viscosidade consideravelmente distintas, indicando assim não se tratar de desbalanço de fórmula.

Mesmo com a realização de acertos, verifica-se a ocorrência de vários lotes com viscosidade final e de mistura A + B alterados em relação à especificação. Embora ambas propriedades traduzam a característica de viscosidade do produto, estas não apresentam relação diretamente proporcional, pois pequenas diferenças de massa molecular dos

polímeros envolvidos ou de interações de dispersão têm efeitos distintos nestas propriedades.

As Fig. 15, 16 e 17 ilustram o comportamento das características teor de sólidos, viscosidade final e viscosidade da mistura A + B dos 39 lotes de Selador K produzidos ao longo de um ano fabril – setembro de 2003 a agosto de 2004. As barras horizontais vermelhas indicam a faixa especificada para estas propriedades.

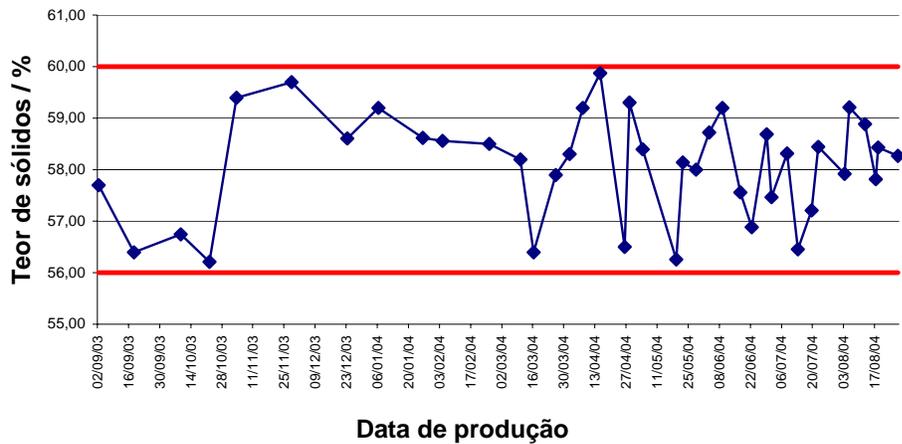


Figura 15 – Característica teor de sólidos dos lotes de Selador K produzidos no período de setembro/03 a agosto/04
 [Fonte: elaborado pela autora a partir de dados históricos do produto]

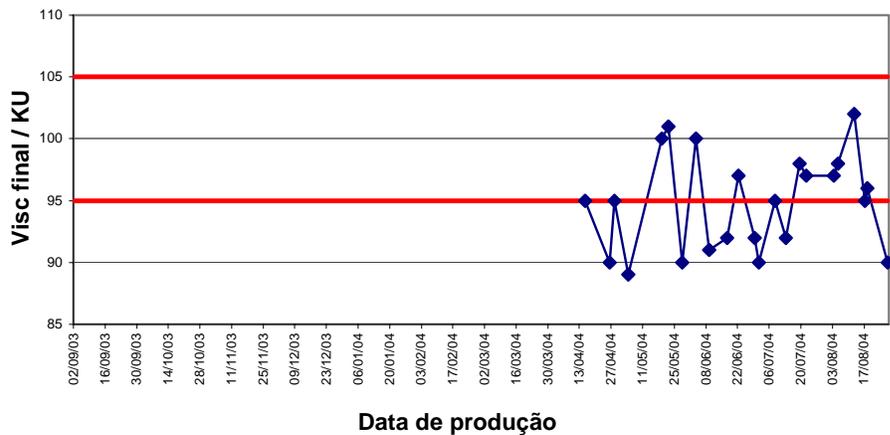


Figura 16 – Característica viscosidade final dos lotes de Selador K produzidos no período de setembro/03 a agosto/04
 [Fonte: elaborado pela autora a partir de dados históricos do produto]

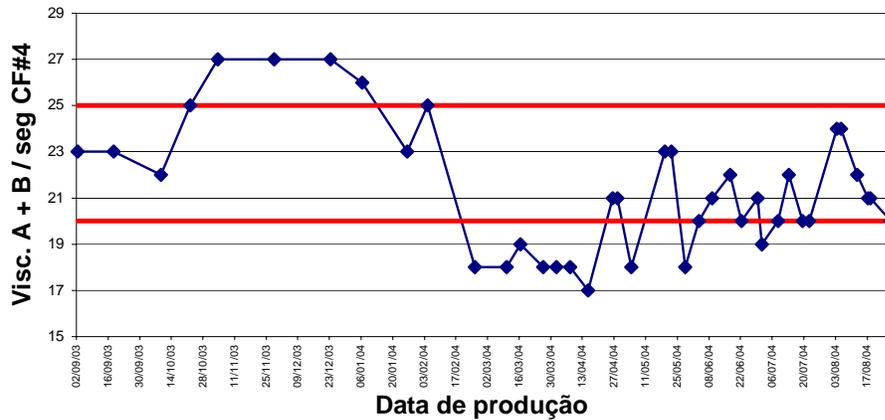


Figura 17 – Característica viscosidade da mistura A + B dos lotes de Selador K produzidos no período de setembro/03 a agosto/04

[Fonte: elaborado pela autora a partir de dados históricos do produto]

A análise das Fig. 15 e 17 indica diferentes comportamentos ao longo do tempo, formando grupos de dados de perfis semelhantes. Tal inferência não é aplicável à Fig. 16 devido ao limitado número de dados e sua localização no tempo. Os primeiros dez dados que compõem o comportamento da propriedade viscosidade da mistura A+B (Fig. 17, lotes de 02/09/03 a 04/02/04) não são válidos, pois nesta última data se observou um grave erro de método de análise, que contribuía significativamente para uma maior viscosidade e também maior erro de medição. Isto anula os dez primeiros dados e qualquer relação a partir destes.

O lote seguinte, de 25/02/04, décimo primeiro ponto, já faz notar a alteração de método de medição considerando a propriedade viscosidade da mistura A+B – muito inferior à série anterior. A partir desta data foram realizadas várias alterações de processo, lote a lote, na tentativa de ajustar esta propriedade, o que se reflete no perfil dos dados correspondentes – aleatoriedade de valores. Este estudo fez sentir a necessidade de mais dados sobre viscosidade, e a partir de 15/04/04, também se passou a medir a viscosidade Krebs Stormer (KU) do produto final, medição mais robusta, com menor número de fatores ruídos – dados ilustrados na Fig. 16.

Considerando que os lotes apresentam composições exatamente iguais, a alternância de valores e acertos fez pensar em forte influência por parte de variáveis não controladas. Para análise do problema, utilizou um Diagrama de Causa e Efeito, onde a partir do problema proposto, desvios de especificação de lotes de tinta, foram listadas várias causas possíveis, analisando o contexto de matéria-prima, máquina, meio-ambiente, mão-de-obra, método e medida. Esse Diagrama de Causa e Efeito, elaborado por uma

equipe multidisciplinar, está apresentado no Quadro 4. Importante ressaltar que várias causas podem se fazer presentes em um mesmo momento.

Após compor todo o quadro, a equipe decidiu que o item “Variação lote a lote”, dentro do contexto de matéria-prima, apresenta influência significativa ao problema, devendo ser melhor avaliado.

Entende-se por matérias-primas do Selador K aquelas listadas anteriormente, quando apresentada sua composição genérica: Resina D, Resina Z, pasta de carga, carga, aditivo dispersante e solvente. A carga, o aditivo e o solvente são matérias-primas diretas, que são utilizadas da mesma forma que recebidas dos fornecedores. Já as resinas e a pasta de carga são produtos intermediários, preparados dentro da empresa a partir de matérias-primas básicas, cabendo então controle interno de qualidade. Sobre as matérias-primas puras, não se tem grande poder de controle sobre variação lote a lote, apenas se analisando as propriedades especificadas como qualidade de fornecimento. É importante ressaltar que existe considerável freqüência de troca de fornecedores, em função de custo e disponibilidade no mercado, o que pode contribuir para o descontrole do processo. Sobre os produtos intermediários, resinas e pasta, a empresa tem maior controle de qualidade, uma vez que também detém as informações de processo e a autonomia para alterar especificações. Além disso, considerando que a Resina D representa de 60 a 70% da composição do Selador K, este produto intermediário foi eleito como o primeiro objeto de estudo na análise do impacto da variabilidade de matérias-primas em desvios de especificação de lotes de tinta.

3.3.2 Resina D

A Resina D é uma resina alquídica secativa, média em óleo de soja, de formulação típica para produtos da linha moveleira. Apresenta composição genérica de 30 a 40% de óleo de soja, 20 a 35% de trimetilol propano, 0 a 15% de pentaeritritol, 0 a 10% de ácido benzóico e 25 a 40% de anidrido ftálico. O seu processo também é padrão de resinas alquídicas médias, com perfeita reprodutibilidade entre lotes e equivalência entre equipamentos de escala industrial e laboratorial, o que permite a extrapolação de resultados de um meio para outro.

Apresenta como especificação as características e faixas listadas na Tab. 4.

Tabela 4 – Especificação da Resina D
[Fonte: elaborado pela autora]

Inspeções	Faixa de especificação	Descrição do ensaio
Teor de monoéster	$\geq 300\%$	Avaliação do grau de conversão em etapa intermediária da reação, com base na solubilidade do produto da reação em metanol, à quente.
Determinação do teor de não voláteis	48,0 a 52,0%	Análise do conteúdo de matéria não volátil no produto, por aquecimento em estufa.
Viscosidade Gardner	U - W	Análise comparativa de viscosidade, baseada em padrões da escala Gardner, com base no tempo de escoamento de bolha em tubo contendo a resina.
Viscosidade Gardner, concentração reduzida	D - F	Equivalente a análise de Viscosidade Gardner, porém a partir de amostra diluída da resina, teoricamente a 40% de sólidos.
Cor Gardner	≤ 7	Análise comparativa de cor, baseada em padrões da escala Gardner.
Índice de acidez	≤ 20 mg KOH/g sólidos	Análise do conteúdo ácido da resina, por titulação ácido-base com hidróxido de potássio em meio alcoólico.
Densidade	0,8 a 1,0g/cm ³	Análise da relação entre volume e peso, por meio de picnômetro.

O histórico da produção da Resina D no período considerado para análise do Selador D não indica a ocorrência de lotes com as três propriedades combinadas na forma de “combinações perigosas” – índice de acidez no limite inferior + teor de sólidos no limite inferior + viscosidade no limite superior = alta massa molecular; índice de acidez no limite superior + teor de sólidos no limite superior + viscosidade no limite inferior = baixa massa molecular. As Fig. 18, 19 e 20 ilustram estes dados, apresentando as propriedades teor de sólidos, viscosidade e índice de acidez dos 52 lotes de Resina D preparados entre setembro de 2003 e agosto de 2004 – o quarto lote do período resultou em resina não aproveitável em tinta devido a comprovado erro operacional, não sendo possível a determinação de propriedades. Vale salientar que esta resina também é utilizada por outros produtos da empresa além do Selador K, justificando o grande número de lotes / volume de produção, decorrido no período de análise.

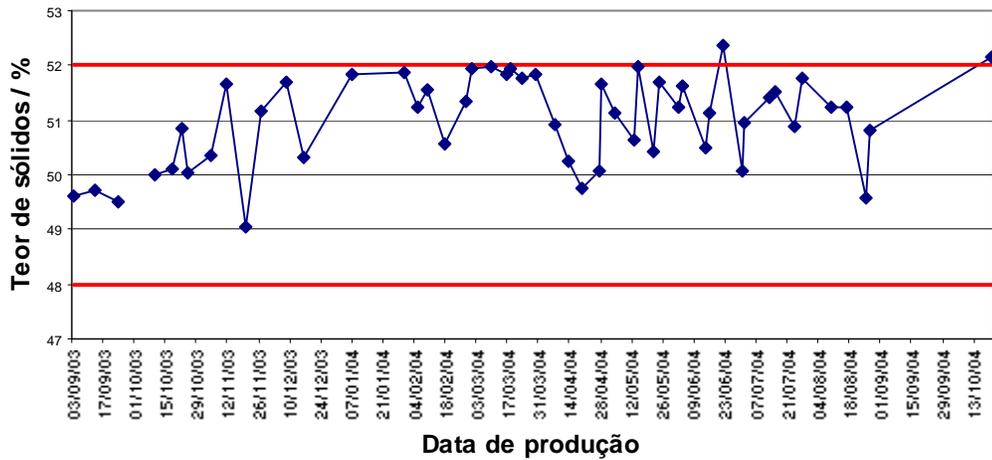


Figura 18 – Característica teor de sólidos dos lotes de Resina D produzidos no período de setembro/03 a agosto/04
 [Fonte: elaborado pela autora a partir de dados históricos do produto]

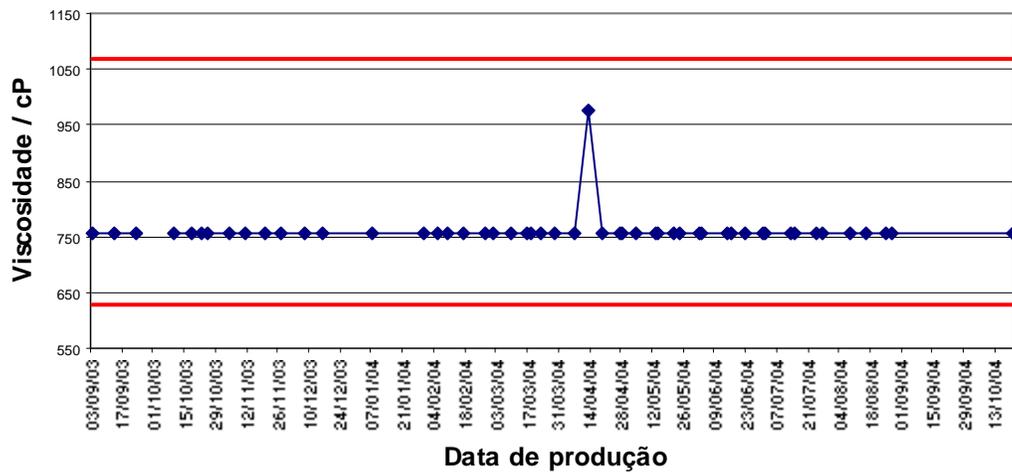


Figura 19 – Característica viscosidade dos lotes de Resina D produzidos no período de setembro/03 a agosto/04
 [Fonte: elaborado pela autora a partir de dados históricos do produto]

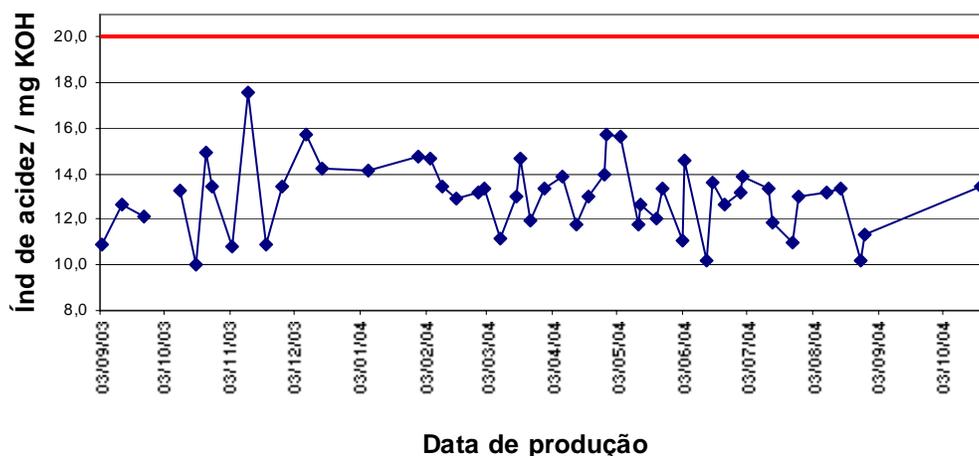


Figura 20 – Característica índice de acidez dos lotes de Resina D produzidos no período de setembro/03 a agosto/04
 [Fonte: elaborado pela autora a partir de dados históricos do produto]

A Fig. 18 indica variação de teor de sólidos dentro da faixa permitida, observando-se maior incidência de lotes com teor de sólidos próximo ao limite superior. A Fig. 19 indica estabilidade da propriedade viscosidade para os 52 lotes do período, próximo ao limite inferior, com apenas um lote em viscosidade pouco superior, de U-V para V-W, ainda dentro do limite de especificação, ocasional. A Fig. 20 indica variação aleatória da propriedade índice de acidez, abaixo do limite superior especificado, porém sem constância de valor. A análise conjunta destes três gráficos não aponta lotes com “combinações perigosas” de propriedades, porém comprova certo grau de variabilidade lote a lote, e tendência de valores deslocados do valor alvo da especificação. A resina apresenta constância de viscosidade e variação aleatória de teor de sólidos e índice de acidez – a massa molecular, teoricamente, irá apresentar variação em determinada proporção desconhecida e não avaliada.

3.4 Planejamento do experimento

Experimentalmente, a avaliação do impacto pode ser efetuada pela síntese em laboratório de resinas com características de qualidade em valores específicos, determinados pelo cenário do estudo e apoiados no modelo experimental, seguida de preparo e caracterização de tintas processadas a partir destas resinas sintetizadas.

3.4.1 Variáveis de controle e variáveis de resposta

Como características de qualidade controladas nas resinas alquídicas, variáveis de controle, são consideradas as propriedades teor de sólidos e viscosidade da solução.

São propriedades plenamente manipuláveis, ajustáveis durante o processo, porém apresentam certa dependência entre si. Para contornar a dependência das variáveis, neste estudo, não são fixados valores para outra característica de qualidade identificadora de resinas alquídicas – índice de acidez. Este parâmetro é deixado livre, com o objetivo de tornar tecnicamente possíveis as combinações entre teor de sólidos e viscosidade, propostas pelo modelo experimental. Isto é viável considerando uma faixa não muito ampla de teor de sólidos e viscosidade, a ponto de não descaracterizar o polímero formado, uma vez que é associada certa flutuação teórica de massa molecular para a variação de índice de acidez. Uma variação muito acentuada das características de qualidade não faz sentido técnico, considerando o ambiente de estudo – constituiria uma resina considerada fora de especificação, não aplicável ao preparo de tintas. A característica cor Gardner também caracteriza as resinas alquídicas, porém não interfere nas propriedades em estudo, não sendo levada em consideração.

Como características de qualidade avaliadas nos seladores, variáveis de resposta, se tomam propriedades de mesmo princípio, teor de sólidos, viscosidade do selador puro e viscosidade da mistura de selador e catalisador isociânico (mistura A+B), em relação 1/1 em volume, conforme indicado para aplicação do produto. As demais propriedades especificadas como padrão de desempenho do Selador K, não serão avaliadas nesta etapa do estudo pois dependem de aplicação do produto, incluindo outras variáveis de sistema.

A característica de qualidade teor de sólidos, também denominada teor de não voláteis ou abreviadamente NV, é uma variável contínua, representando o percentual de massa seca sobre massa total, determinada pela evaporação de solvente da amostra através de exposição ao calor. A caracterização do teor de sólidos é efetuada por aquecimento em estufa, aplicando-se a resinas e tintas. Sucintamente consiste em aquecimento de 0,5 a 1,0g de amostra em estufa a 105°C por 3 horas, avaliando a diferença de massa da amostra antes e após a exposição ao calor. A metodologia de teste segue norma interna, baseada em normas internacionais.

A característica de qualidade viscosidade pode ser medida em diferentes escalas. Para resinas, se avalia a viscosidade em escala Gardner, comparando a velocidade de escoamento de bolha de ar da amostra e de líquidos padrões contidos em tubos. A viscosidade Gardner expressa em letras pode ser convertida a unidades próprias de viscosidade por tabela de conversão, assumindo certo erro. Para tintas e seladores, a viscosidade pode ser determinada em unidades Krebs Stormer (KU), fazendo uso de equipamento homólogo, sendo este um método baseado em cisalhamento. A amostra é agitada por hélice movida a determinado peso, indicando a viscosidade. A viscosidade de

tintas e seladores também pode ser indicada de forma associada a instrumentos Copo Ford, sendo esta uma medida de fluidez da amostra. Nesta forma, é avaliado o tempo de escoamento de determinada quantidade de amostra pelo orifício do copo, sendo este orifício variável de acordo com o número do Copo Ford (CF) – CF#6 apresenta orifício maior que o CF#4, sendo indicado para fluidos mais viscosos. Neste estudo, o Selador K é avaliado quanto à viscosidade Krebs Stormer e CF#6, e a mistura A+B avaliada quanto à viscosidade CF#4 e CF#2. Todos os métodos de determinação de viscosidade são realizados em temperatura padrão controlada, 25°C, sendo devidamente normatizados pela empresa, seguindo referências internacionais.

3.4.2 Modelo experimental

Tendo em vista as variáveis a serem trabalhadas, propriedades teor de sólidos e viscosidade de resinas, e as respostas desejadas, comportamento relativo das propriedades teor de sólidos e viscosidade de tinta, é adequado um delineamento de experimentos do tipo superfície de resposta, a partir do modelo de projeto composto central, sendo então adotado como linha de trabalho deste estudo. Tais delineamento e modelo são detalhados nos itens 2.5 e 2.5.1.

A proposta de estudo adapta-se ao modelo escolhido, pois atende a requisitos fundamentais para uma boa estimativa do modelo de superfície de resposta: ortogonalidade, rotatibilidade e blocagem ortogonal. Considerando se tratar de um projeto rotável de 2ª ordem, é possível a estimativa de termos quadráticos puros (β_{ii}).

O modelo de projeto composto central em questão é de 2ª ordem, a partir de um projeto fatorial contendo dois fatores (teor de sólidos e viscosidade da resina) que são investigados em três níveis ($0, \pm 1, \pm \alpha$), avaliando dois tipos de respostas (teor de sólidos e viscosidade da tinta). Considerando que se deseja avaliar o impacto da amplitude de variação de propriedades de resinas alquídicas em tintas, são tomados como pontos ± 1 justamente os limites das especificações, simulando a máxima variabilidade permitida para as propriedades teor de sólidos e viscosidade das resinas alquídicas. A partir desta definição, o ponto 0 vem a ser o ponto central da especificação (alvo), e os pontos $\pm \alpha$ são calculados com base nessas definições. O cálculo do valor de α foi conduzido conforme indicado pela bibliografia especializada da área, e resultou no valor de 2,82 unidades de variação para a propriedade teor de sólidos (aproximado a $\pm 2,8\%$ de sólidos a partir do alvo), e no valor de 1,41 unidades de variação para a propriedade viscosidade Gardner (aproximado a $\pm 1,5$ letras na escala Gardner, a partir do alvo).

A Tab. 5 indica os valores ou níveis das variáveis de controle teor de sólidos e viscosidade das resinas alquídicas, Resina D.

Tabela 5 – Níveis das variáveis de controle para a Resina alquídica D
[Fonte: elaborado pela autora]

PROPRIEDADE	- α	-1	0	+1	+ α
Teor de sólidos	47,2%	48,0%	50,0%	52,0%	52,8%
Viscosidade Gardner	T-U	<u>U</u> -V	V	W	W-X

Considerando a figura que ilustra o modelo de projeto composto central, as variáveis de controle estabelecidas e os seus níveis, o conjunto de experimentos envolvidos neste delineamento pode ser representado pela Fig. 21, facilitando a compreensão do contexto.

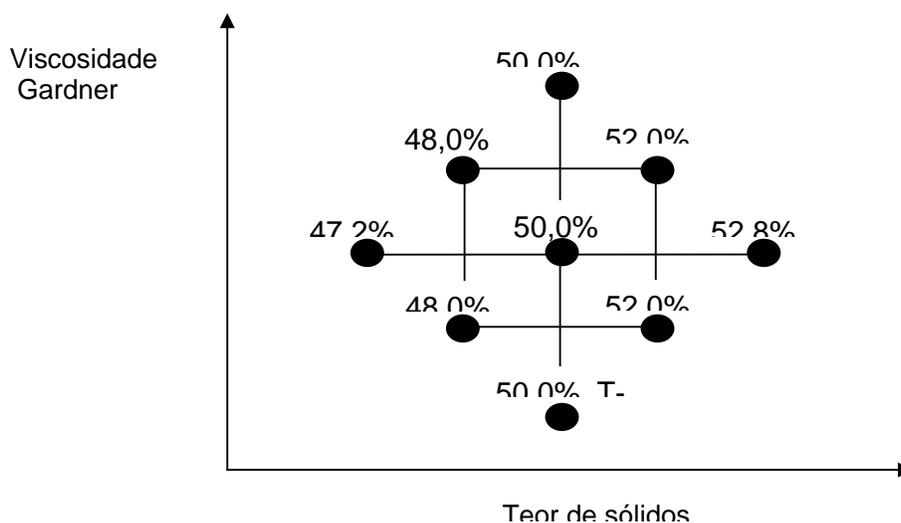


Figura 21 – Representação das variáveis de controle e seus níveis, em projeto composto central
[Fonte: adaptação de Montgomery, 1991]

Experimentalmente, é difícil obter resinas alquídicas que apresentem a combinação exata de propriedades modeladas pelo planejamento. A síntese trata de uma reação química que envolve evolução de massa molecular, polimerização, sendo difícil acertar exatamente o ponto em que a massa reacional deve ser resfriada para que apresente um par de características específicas. Além disso, também podem ocorrer algumas interações aleatórias de um processo de síntese para outro, que alterem o

andamento da reação em termos de cadência de teor de sólidos e viscosidade. Assim, o modelo proposto serve de base experimental, não exigindo necessariamente que as resinas sintetizadas se enquadrem perfeitamente nos pontos planejados. Os pontos delimitam certa região nas dimensões teor de sólidos e viscosidade, onde as características das resinas devem se localizar, a fim de construir uma superfície de resposta.

Para menor erro experimental, o modelo de planejamento propõe duplicatas de experimentos em todos os níveis, sendo recomendado um número maior de replicações para o ponto central do delineamento, alvo. Além disso, é recomendável aleatoriedade para a seqüência de resinas sintetizadas, evitando acúmulo de erros e tendência de resultados. Assim, a matriz de experimentos foi composta conforme apresentado na Tab. 6, com 21 resinas, contemplando as diferentes combinações de propriedades e replicações.

Tabela 6 – Resinas experimentais do delineamento
[Fonte: elaborado pela autora]

RESINA EXPERIMENTAL	ORDEM	NÍVEIS	TEOR DE SÓLIDOS	VISCOSIDADE
1	10	+ ; +	52,0%	W
2	14	+ ; +	52,0%	W
3	7	+ ; -	52,0%	U
4	18	+ ; -	52,0%	U
5	12	- ; +	48,0%	W
6	16	- ; +	48,0%	W
7	5	- ; -	48,0%	U
8	13	- ; -	48,0%	U
9	1	- α ; 0	47,2%	V
10	15	- α ; 0	47,2%	V
11	9	α ; 0	52,8%	V
12	19	α ; 0	52,8%	V
13	11	0 ; - α	50,0%	T-U
14	17	0 ; - α	50,0%	T-U
15	3	0 ; α	50,0%	W-X
16	20	0 ; α	50,0%	W-X
17	4	0 ; 0	50,0%	V
18	6	0 ; 0	50,0%	V

19	21	0 ; 0	50,0%	V
20	2	0 ; 0	50,0%	V
21	8	0 ; 0	50,0%	V

3.4.3 Outros fatores variáveis e restrições

Em se tratamento de delineamento experimentos, antes da execução dos ensaios, é importante refletir sobre outras variáveis que influenciam o objeto de estudo. Os fatores que podem influenciar os resultados e que são passíveis de controle, devem ser identificados e mantidos constante, a fim de eliminar os efeitos destes das variáveis de resposta, deixando o modelo mais sensível às variações dos fatores em estudo.

Para a síntese de resinas e preparo dos seladores, foram elencados os seguintes fatores a serem mantidos constantes:

- Preparo de todas as resinas e seladores a partir de matérias-primas de um mesmo lote, segregadas e caracterizadas quando necessário, no início dos experimentos.
- Padronização do tamanho dos lotes de resina e de selador, para todos os experimentos – 4.300g para resinas e 3.000g para seladores.
- Manutenção dos mesmos equipamentos de pesagem das matérias-primas dos lotes de resina e de selador, impedindo alterações durante o delineamento.
- Execução das sínteses das resinas e dos preparos dos seladores por operadores treinados, preferencialmente o mesmo operador para todos os experimentos análogos.
- Rígida manutenção das condições operacionais entre as sínteses das resinas e os preparos dos seladores, condições estas estabelecidas na ficha de processo – equipamentos, ordem de adição, tempos e temperaturas, procedimentos, agitação, critérios de avaliação.
- Seleção de um único equipamento de cada tipo para a determinação das características de qualidade em avaliação – balança analítica, estufa, bureta, conjunto de padrões Gardner, Copo Ford #6, #4 ou #2, viscosímetro Krebs Stormer.
- Realização de análises somente por operadores treinados nos métodos.

Como restrição do estudo, é preciso salientar o caráter laboratorial do experimento, com a síntese das resinas e preparo dos seladores em pequeno volume, a partir de equipamentos de menor escala. Estas condições apresentam boa correlação com as praticadas em escala industrial, porém não são exatamente equivalentes. Como diferença podem ser citadas: (i) o sistema de aquecimento dos balões de resina, (ii) a necessidade de interrupção de processo na síntese de resinas devido ao turno de trabalho do operador ser inferior ao tempo de reação, (iii) e a velocidade de agitação para o preparo dos seladores. Estes fatores podem atribuir certa diferença de comportamento, porém a

condução do estudo em laboratório é a alternativa que assegura viabilidade econômica e operacional.

3.5 Planilha de coleta de dados

Todas as informações necessárias para o bom planejamento do experimento foram previamente registradas em uma planilha de coleta de dados, seguindo metodologia proposta por Coleman e Montgomery (1993), explicada na seção 2.7. A planilha compõe o Apêndice, e reapresenta de forma detalhada e sistemática o objetivo do trabalho, histórico, variáveis de resposta e de controle, fatores mantidos constantes, fatores ruído, interações, restrições, preferências de planejamento, testes preliminares e cronograma de tarefas.

3.6 Execução dos experimentos

Para a execução dos experimentos, inicialmente se segregou quantidade suficiente de matéria-prima para a síntese das Resinas D e dos Seladores K, com certo acréscimo como margem de segurança. Os materiais foram segregados de um mesmo lote ou partida de fornecedor, sendo analisadas as matérias-primas que poderiam apresentar certa variabilidade, como a Resina alquídica Z e a pasta de carga que compõe o Selador D.

Incluindo ainda a fase de planejamento que precede a execução dos experimentos propostos pelo delineamento, se executou uma síntese de Resina D e um preparo de Selador K como teste da adequação das condições operacionais estabelecidas, um *trial out*. Neste teste, se verificou a perfeita adequação prática dos parâmetros planejados, e também serviu de base para uma previsão de tempo de duração de cada ensaio e do estudo completo.

3.6.1 Síntese e caracterização das Resinas D

A partir das matérias-primas segregadas foram sintetizadas as 21 resinas propostas pelo delineamento experimental, seguindo a ficha de processo própria a cada uma destas. O modelo genérico da ficha de processo é apresentado no Anexo A. Esta contém as informações fixas à série de experimentos, como processo, massas e matéria-prima; campos variáveis de acordo com a resina experimental em questão, como identificação, teor de sólidos e viscosidade objetivos, e também campos para o registro do andamento da síntese, tempos, temperaturas, descrição de operações e características das amostras. Com base nestes registros pode-se avaliar se o experimento teve processo típico, podendo ter os resultados incluídos no estudo.

As 21 resinas apresentaram processamento típico, sem intercorrências. Este fato reforça a validade da resina escolhida como objeto de estudo, e também das condições operacionais propostas. Cada processo consumiu de 12 a 18 horas de processamento, interrompidos uma única vez em função do turno de trabalho do operador / laboratório.

Imediatamente após a síntese concluída, a resina era caracterizada quanto ao teor de sólido, viscosidade Gardner, cor Gardner e índice de acidez, sendo então estocada, aguardando o preparo do respectivo Selador K. Estas características de qualidade são propriedades estáveis, não se alterando com o tempo, desde que o produto seja armazenado em condições adequadas – embalagem lacrada, não exposta a calor.

Durante as sínteses e com a caracterização, se observou dificuldade de atingir as combinações das propriedades estabelecidas pelo delineamento experimental, (pontos do modelo). Assumiu-se então a condição de que as resinas sintetizadas representariam pontos próximos aos ideais, delimitando certa região nas dimensões teor de sólidos e viscosidade, passíveis de construção de uma superfície de resposta.

A Fig. 22 ilustra a região coberta pelas resinas experimentais, sobre as dimensões teor de sólidos e viscosidade. A propriedade viscosidade Gardner determinada é convertida à escala centipoise (cP), seguindo tabela de conversão de catálogo do equipamento viscosímetro Gardner – BYK Gardner 2002.

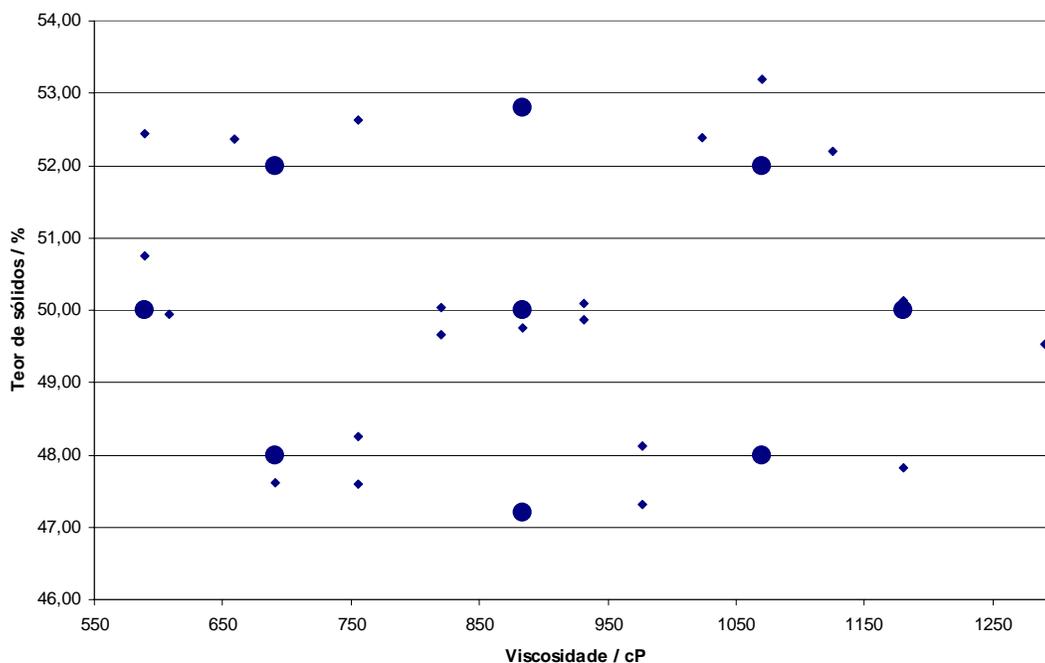


Figura 22 – Região experimental das propriedades das resinas sintetizadas
[Fonte: elaborado pela autora]

Na Fig. 22, os círculos maiores representam os pontos propostos pelo delineamento experimental, projeto composto central, com pontos em 0, ± 1 e $\pm \alpha$. Os losângulos menores representam as propriedades de cada uma das 21 resinas experimentais. Pode-se verificar o não cumprimento exato da maioria dos pontos propostos, mas sim uma delimitação de região experimental. Maiores detalhes sobre as características das resinas sintetizadas são expostos na tabela completa dos resultados, Tab. 7.

3.6.2 Preparo e caracterização dos Seladores K

A seqüência experimental seguiu com o preparo de 22 seladores - 21 propostos pelo delineamento experimental, e um a partir de amostra industrial de Resina D, colhida diretamente nos tanques de estocagem, incluída como parâmetro de comparação entre resultados obtidos a partir de resinas experimentais de laboratório e resinas de produção em escala industrial. Os preparos seguiram a ficha de processo próprio de cada selador, sendo um modelo genérico deste apresentado no Anexo B. Esta ficha contém informações fixas à série de experimentos, como processo, massas e matéria-prima; campos variáveis de acordo com a resina experimental em processo, como identificação, teor de sólidos e viscosidade teóricos, e também campos para o registro do andamento do preparo, tempos, velocidades de agitação e descrição de operações. Com base nestes registros pode-se avaliar se o preparo teve processo típico, podendo ter os resultados incluídos no estudo.

Os 21 seladores apresentaram processamento típico, sem intercorrências, reforçando a validade do sistema escolhido como objeto de estudo, e também das condições operacionais propostas. Cada processo consumiu cerca de uma hora de processamento, sem interrupções. Após os preparos, os seladores foram estocados de forma adequada, aguardando caracterização – embalagem lacrada, livre de exposição ao calor.

Dias após o preparo, os seladores foram caracterizados quanto ao teor de sólidos, viscosidade puro e viscosidade da mistura com catalisador isociânico, em relação de mistura 1/1 (mistura A+B). A caracterização do teor de sólidos se deu pelo método de aquecimento em estufa. A caracterização da viscosidade do selador puro se deu pelo método Krebs Stormer, baseado em cisalhamento do material, e pelo método de Copo Ford #6, baseado em fluidez do material - tempo de escoamento. O método Krebs Stormer é aplicado comumente para a avaliação do produto, porém se inclui a viscosidade Copo Ford #6 por acreditar que esse método traga resultados mais sensíveis, de maior valor analítico. A determinação da viscosidade da mistura A+B, selador + catalisador isociânico em relação 1/1 em volume, se deu pelos métodos Copo Ford #4 e Copo Ford #2, ambos

métodos baseados em fluidez da amostra - tempo de escoamento.¹ Esta medida se dá normalmente em Copo Ford #4, porém também se adotou o Copo Ford #2 por acreditar na maior adequação desse método aos produtos em questão.

Os resultados completos dos experimentos, incluindo características das resinas, são apresentados na Tab. 7.

Tabela 7 - Resultados dos experimentos
[Fonte: elaborado pela autora]

EXPERIMENTO		FATORIAL		PROPRIEDADES RESINA				PROPRIEDADES SELADOR					
EXP	ORDEM	NV	VISC	SÓLIDOS	VISCOSIDADE	ACIDEZ	COR	SÓLIDOS TEÓRICO	SÓLIDOS ESTUFA	VISC KU	VISC CF#6	VISC A+B CF#4	VISC A+B CF#2
1	10	52,0	W	52,19	<u>W</u> - X 1125	14,67	4 - 5	57,60	58,25	97	149	21,22	65
2	14	52,0	W	52,38	V - <u>W</u> 1024	12,75	2 - 3	57,70	59,54	100	172	28,32	92
3	7	52,0	<u>U</u> - V	52,36	UU - V 659	17,94	2 - 3	57,70	58,64	112	126	17,34	51
4	18	52,0	<u>U</u> - V	52,45	T - U 589	16,16	2 - 3	57,70	58,76	109	113	19,91	60
5	12	48,0	W	47,83	W - X 1180	10,51	3 - 4	54,80	55,88	250	200	50,72	155
6	16	48,0	W	48,13	V - W 977	9,22	2 - 3	55,00	57,66	250	243	116,00	538
7	5	48,0	<u>U</u> - V	47,62	<u>U</u> - V 691	11,91	2 - 3	54,70	56,59	112	132	27,34	87
8	13	48,0	<u>U</u> - V	48,25	U - <u>V</u> 755	11,63	2 - 3	55,10	56,13	118	154	30,88	108
9	1	47,2	V	47,60	U - V 755	11,67	1 - 2	54,70	56,92	116	169	31,57	106
10	15	47,2	V	47,31	V - <u>W</u> 977	10,84	2 - 3	54,50	56,49	250	210	46,57	162
11	9	52,8	V	53,20	W 1070	16,20	3 - 4	58,20	59,86	250	201	21,47	64
12	19	52,8	V	52,62	U - V 755	11,57	2 - 3	57,80	58,58	120	164	26,50	78
13	11	50,0	T-U	49,95	T - <u>U</u> 608	12,90	2 - 3	56,20	58,71	118	163	27,21	86
14	17	50,0	T-U	50,75	T - U 589	15,40	2 - 3	56,70	58,09	120	170	24,80	76
15	3	50,0	W-X	49,53	X 1290	10,76	2 - 3	55,90	57,29	250	245	43,74	150
16	20	50,0	W-X	50,13	W - X 1180	10,22	2 - 3	56,30	58,16	250	240	52,72	183
17	4	50,0	V	50,03	U - <u>V</u> 820	15,40	3 - 4	56,20	57,87	120	195	33,08	113
18	6	50,0	V	49,67	U - <u>V</u> 820	12,13	2 - 3	56,00	58,07	250	198	30,66	98
19	21	50,0	V	50,10	<u>V</u> - W 931	12,82	2 - 3	56,30	57,65	250	192	27,29	84
20	2	50,0	V	49,87	<u>V</u> - W 931	14,97	2 - 3	56,10	57,80	120	225	31,51	97
21	8	50,0	V	49,76	V 884	12,55	2 - 3	56,00	58,26	250	200	29,68	90
22	22	50,0	V	46,95	U - V 755	11,69	3 - 4	56,00	57,92	120	197	30,49	93

¹ Vale ressaltar que a medida em qualquer copo deve ser compreendida pelo intervalo de 30 a 100 segundos para ter validade técnica. Medidas inferiores à 30 segundos devem ser reavaliadas em Copo Ford de menor número (menor orifício de escoamento), e medidas superiores a 100 segundos devem ser reavaliadas em Copo Ford de maior número (maior orifício de escoamento).

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos foram analisados sob diferentes abordagens, buscando obter o maior número de informações relativas a este trabalho. As diferentes análises são apresentadas de forma isolada em subseções, facilitando a organização de idéias e a compreensão do leitor. Todos os valores se reportam à tabela geral de resultados apresentada na Tab. 7.

4.1 Análise numérica

Inicialmente, apresenta-se uma análise numérica dos valores de resposta determinados para as propriedades teor de sólidos, viscosidade Krebs Stomer e viscosidade Copo Ford #6 dos seladores puros, e viscosidades Copo Ford #4 e Copo Ford #2 para a mistura A + B, observando a validade destes. Esta análise numérica implica apenas a observação comparativa das respostas e conclusões simples, sem aplicação de técnicas mais elaboradas que a plotagem dos valores em forma gráfica.

A propriedade teor de sólidos determinada apresenta coerência com os valores de teor de sólidos das resinas de partida e, conseqüentemente, com os valores de teor de sólidos teóricos desses seladores, com pequena distorção positiva (maior teor de sólidos) para todos os experimentos – maioria com variação de +1 a +2%. Os valores obtidos para os seladores preparados a partir de resinas “alvo”, experimentos 17 a 21, se mostraram semelhantes aos valores históricos de teor de sólidos do Selador K - produção de setembro de 2003 a agosto de 2004. Essa proporcionalidade valida os resultados determinados, sendo que a variação positiva pode ser facilmente explicada pela evaporação de solvente durante o preparo do selador, aumentando a proporção de massa não-volátil do produto. Este ruído foi previsto e minimizado no planejamento do experimento, não sendo possível eliminá-lo por meio de ações comuns. As relações podem ser visualizadas na Fig. 23, onde também aparecem plotadas as especificações da Resina D e do Selador K – linhas vermelhas para os limites especificados e linhas verdes para o alvo. Vale a pena ressaltar que apenas um dos seladores apresentou teor de sólidos fora de especificação, sendo este derivado de resina com a propriedade teor de sólidos também aquém dos limites especificados. Este comportamento demonstra que a variação

positiva observada é contemplada pela especificação atual, tendo sido firmada com base em resultados práticos observados nos primeiros lotes de grande escala do produto.

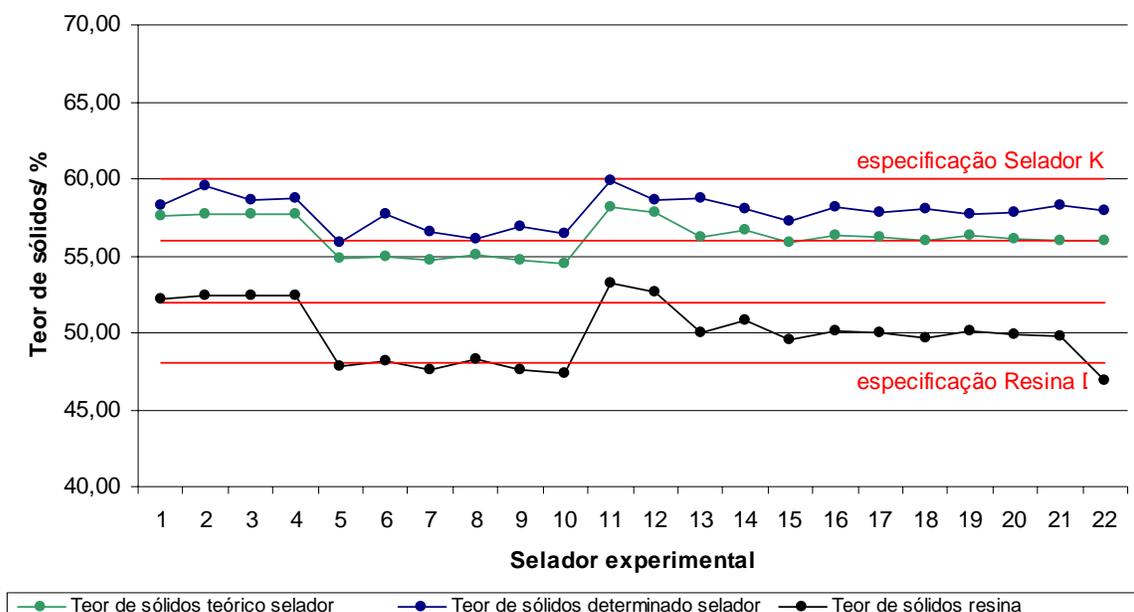


Figura 23 – Teor de sólidos determinado e teórico para as resinas e seladores
[Fonte: elaborado pela autora]

As medidas de viscosidade, tanto dos seladores puros quanto das misturas A+B, se mostraram superiores aos valores históricos do Selador K, produção de setembro de 2003 a agosto de 2004, incluindo o selador experimental preparado a partir de Resina alquídica D produzida em escala industrial (experimento 22). Isto demonstra certa diferença de processo entre laboratório e produção, típico, provavelmente decorrente de escala, equipamentos e operadores. A diferença entre os valores experimentais e históricos não invalida o estudo, pois estes demonstram proporcionalidade entre si. As conclusões podem ser aplicadas aos lotes fabris mediante ajuste com fator de correção.

As medidas de viscosidade no sistema Krebs Stomer não se mostraram adequadas a este estudo, pois 9 dos 22 seladores preparados apresentaram resultados superiores à faixa de trabalho do equipamento, e 5 seladores apresentaram resposta coincidente ao limite da técnica, invalidando o uso do método. Assim, serão desconsideradas da análise.

As características viscosidade Copo Ford #6 dos seladores puros e viscosidades Copo Ford #4 e Copo Ford #2 para a mistura A + B, apresentaram resultados adequados à seqüência do estudo, apesar de grande incidência de pontos fora da faixa ideal de trabalho dos equipamentos, 30 a 100 segundos para qualquer copo, conforme norma internacional

que rege o método. Este fato não inviabiliza os dados, apenas indica que não se encontram na melhor condição de medição. Considerando a observação de grande variação de viscosidade para o conjunto e a limitação do método de medida de viscosidade Copo Ford a uma faixa relativamente estreita, seria interessante a avaliação desta propriedade por meio de técnica mais abrangente, como viscosímetro rotacional.

Seguindo a análise numérica, a plotagem das três diferentes viscosidades Copo Ford em um único gráfico indica que estas apresentam forte relação direta entre si, novamente validando os resultados. Esta tendência não se mostra tão clara quando comparadas à viscosidade da resina de partida, indicando a presença de interações com outros fatores. Pode-se dizer que esse comportamento era esperado, pois o processo contribui para a formação da viscosidade de um produto, e a parametrização proposta ao processo laboratorial de preparo destes seladores não se mostrou suficiente para eliminar este ruído. Estas relações podem ser visualizadas na Fig. 24.

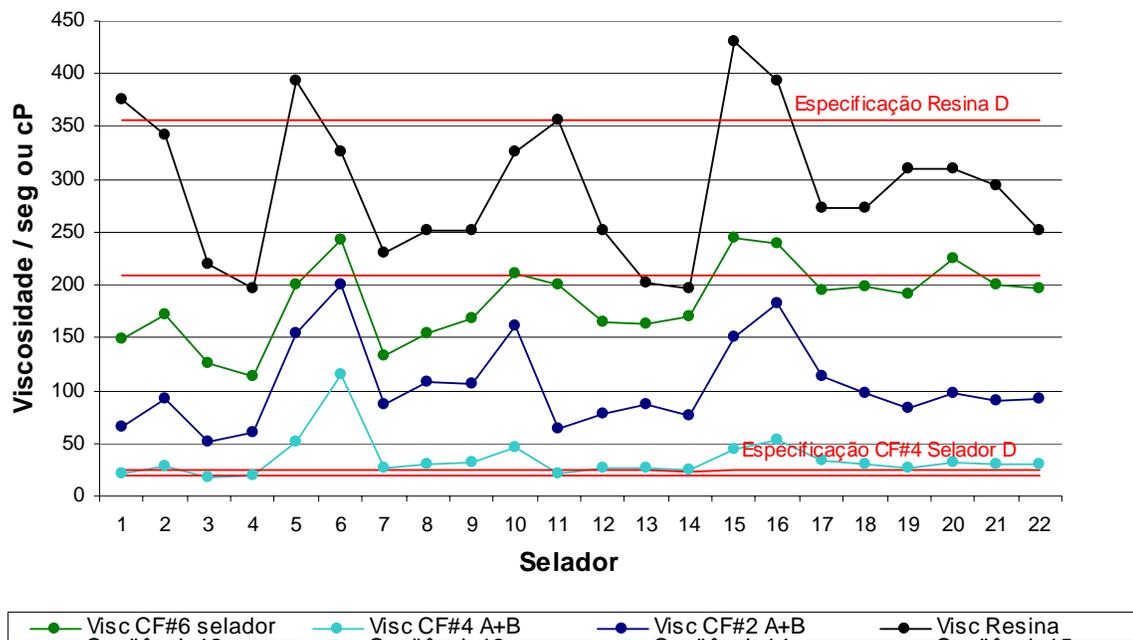


Figura 24 – Viscosidades determinadas para as resinas e os seladores
[Fonte: elaborada pela autora]

Pela análise da Fig. 24, observa-se que os resultados de viscosidade Copo Ford #4 apresentam uma variabilidade muito maior que os limites de especificação, com maiores distorções para os seladores que partem de resina de viscosidade fora de especificação.

4.2 Análise de regressão

Utilizando o *software* estatístico Minitab®, procedeu-se a análise de regressão dos dados, por regressão polinomial de segunda ordem, partido de valores codificados (sistema ± 1) para as variáveis controladas teor de sólidos e viscosidade da Resina D, sendo esta expressa em *centipoise* a partir de conversão da escala Gardner. Considerando que as propriedades teor de sólidos e viscosidade das resinas sintetizadas (variáveis controladas) não se apresentam exatamente nos pontos previstos pelo planejamento experimental ($0; \pm 1; \pm \alpha$), procedeu-se a conversão destas por meio de equação formulada considerando os valores envolvidos, colaborando para um melhor ajuste do modelo. As equações de codificação das propriedades teor de sólidos e viscosidade de resina são respectivamente apresentadas nas eq.13 e 14. A aplicação dos valores das variáveis controladas às eq. 13 e 14 faz com que os resultados destas, após a conversão, apresentem média zero e variação $\pm \alpha$.

$$\text{Nível teor de sólidos} = 0,5 * (\text{teor de sólidos}) - 25 \quad (13)$$

$$\text{Nível viscosidade} = 0,005277 * (\text{viscosidade}) - 4,64639 \quad (14)$$

A seguir, nas Tab. 8 a 11, são apresentadas as estimativas dos parâmetros calculados pelo *software* estatístico na análise de regressão das diferentes respostas, sendo o parâmetro *TRS* equivalente ao teor de sólidos codificado da resina, e o parâmetro *VR* equivalente à viscosidade codificada da resina. Também são apresentados comentários destes resultados, indicando a aplicação prática das estimativas dos parâmetros.

A avaliação da significância dos coeficientes é realizada por comparação entre o valor da estimativa do parâmetro t_0 calculado para o modelo, e o valor t indicado na Distribuição de Student (teste t), considerando intervalo de confiança de 95% unilateral ($\alpha=0,05$) e 16 graus de liberdade (22 dados; 5 variáveis; $22-5-1=16$), obtendo-se $t_{0,05,16} = 1,746$. A faixa de variação dos resultados da equação é calculada considerando um intervalo de confiança de 95% bilateral ($\alpha=0,025$), também com base na Distribuição de Student, que indica variação de $\pm 2,12$ desvios padrões (S), sendo S o erro padrão da regressão (coeficiente de variação ou desvio padrão). A variabilidade dos resultados atribuída ao modelo é indicada pelo valor do coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado). O teste de hipóteses avaliando a significância do modelo de regressão múltipla é efetuado pela comparação entre o valor de F calculado a partir da análise de variância ANOVA (F_0) e o valor atribuído à F na Tabela de Distribuição F , considerando intervalo de confiança de 95% unilateral ($\alpha=0,05$), 5 graus de liberdade para o numerador (5 variáveis),

e 16 graus de liberdade para o denominador (22 dados; 5 variáveis; $22-5-1=16$) – $F_{0,050, 5,16} = 2,85$.

Para o teste t de avaliação da significância dos coeficientes, optou-se por manter no modelo todos os coeficientes que apresentaram valor p (significância) igual ou inferior a 15% (0,15), devido à variabilidade relativamente grande presente no conjunto de dados.

Os gráficos dos resíduos em papel de probabilidade normal, e resíduos x valores ajustados são apresentados nas Fig. 25 a 28, dando idéia da adequação do modelo proposto aos resultados experimentais determinados.

4.2.1 Análise de regressão para teor de sólidos

A análise de regressão considerando todas as variáveis propostas, termos simples, quadráticos e interação, indicou significância apenas para os coeficientes TSR (teor de sólidos da resina) e $TSR \times VR$ (interação entre teor de sólidos e viscosidade da resina). Assim, retirando os termos não significativos do modelo, procedeu-se nova análise de regressão, que então trouxe os valores apresentados na Tab. 8, e gráficos de resíduos apresentados na Fig. 25.

Tabela 8 – Modelo de regressão para teor de sólidos do Selador K, teste t para os coeficientes e teste F para o modelo
[Fonte: elaborado pela autora utilizando o software Minitab]

MODELO DE REGRESSÃO

Teor de sólidos do Selador K = $57,9 + 0,869TSR + 0,226TRS \times VR$

TESTE t PARA OS COEFICIENTES

VARIÁVEL	COEF	DESV PADRÃO	t CALCULADO	VALOR p
Constante	57,900	0,1214	476,94	0,000
TSR	0,869	0,1279	6,80	0,000
TSR \times VR	0,226	0,1298	1,74	0,098

S = 0,5690

R² ajustado = 68,6%

TESTE F PARA O MODELO

FONTE	SOMA DOS QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA DOS QUADRADOS	F CALC.	VALOR p
MODELO	15,5309	2	7,7654	23,99	0,000
RESÍDUOS	6,1511	19	0,3237		
TOTAL	21,6820	21			

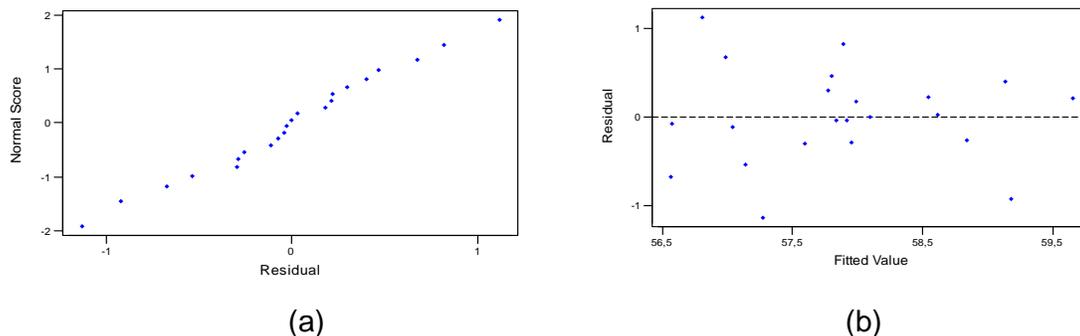


Figura 25 – Gráficos dos resíduos para a análise de regressão de teor de sólidos, (a) papel de probabilidade normal, (b) resíduos x valores ajustados [Fonte: elaborado pela autora utilizando o software Minitab]

O teste t aplicado ao modelo de regressão ajustado confirma significância dos coeficientes referentes a TSR e $TRSxVR$, ambos com valor de t superior a $t_{\alpha,16} = 1,746$, e valor p inferior a 0,15.

Analisando o modelo de regressão proposto, a não significância dos termos relativos à viscosidade da resina para a propriedade teor de sólidos do selador faz sentido técnico, uma vez que essas propriedades não apresentam relação direta. Os termos relativos a teor de sólidos da resina, TSR e interação $TSRxVR$, apresentam efeito positivo sobre a resposta teor de sólidos do Selador K, sendo o maior efeito atribuído ao termo TSR , o que também faz sentido técnico, devido a proporcionalidade direta entre essas propriedades – quanto maior o teor de sólidos da resina, maior o teor de sólidos do selador preparado. O termo constante indica teor de sólidos médio ou alvo de 57,9%.

O valor de S indica desvio padrão de 0,5690, o que implica em faixa de variação de $\pm 1,21\%$ para os resultados de teor de sólidos do Selador K, calculados a partir do modelo de regressão proposto, considerando um intervalo de confiança de 95% ($t_{0,025, 16} = 2,120$). Essa variação se mostra adequada à propriedade em avaliação, considerando a faixa de especificação estabelecida.

O valor de R^2 indica que 68,6% da variabilidade nos resultados de teor de sólidos do Selador K é explicada pelo modelo, sendo essencialmente derivada do valor de teor de sólidos da resina, com pequena parcela atribuída à viscosidade da mesma, devido a presença de interação. A variabilidade que não é explicada pelo modelo, 31,4%, é atribuída a outros fatores, não considerados neste modelamento. É provável que o ruído referente a evaporação de solvente durante o preparo esteja exercendo efeito. Assim, o processo pode ser melhorado caso se reduza esse ruído através de ações que minimizem

a perda de solvente durante o preparo – recipientes tampados, com dimensões coerentes ao volume do produto em processo, e controle de temperatura seriam ações que poderiam reduzir esse ruído. O valor calculado para F , superior a $F_{\alpha,5,16} = 2,85$ confirma a validade do modelo.

Os gráficos dos resíduos demonstram adequação do modelo de regressão proposto – pontos satisfatoriamente dispostos em uma reta no gráfico de probabilidade normal, e dispostos aleatoriamente no gráfico de resíduos x valores ajustados.

4.2.2 Análise de regressão para viscosidade Copo Ford #6

A análise de regressão considerando todas as variáveis propostas, termos simples, quadráticos e interação, indicou significância apenas para os coeficientes TSR (teor de sólidos da resina), VR (viscosidade da resina) e TSR^2 (termo quadrático do teor de sólidos da resina). Assim, retirando os termos não significativos do modelo, procedeu-se nova análise de regressão, obtendo-se os valores apresentados na Tab. 9, e os gráficos de resíduos apresentados na Fig. 26.

Tabela 9 – Modelo de regressão para viscosidade Copo Ford #6 do Selador K, teste t para os coeficientes e teste F para o modelo
[Fonte: elaborada pela autora utilizando o software Minitab]

MODELO DE REGRESSÃO

$$\text{Viscosidade Copo Ford \#6 do Selador K} = 195 - 11,3TSR + 22,4VR - 11,9 TSR^2$$

TESTE t PARA OS COEFICIENTES

VARIÁVEL	COEF	DESV PADRÃO	t CALCULADO	VALOR p
Constante	194,878	7,676	25,39	0,000
TSR	-11,307	5,423	-2,09	0,052
VR	22,426	4,859	4,61	0,000
TSR ²	-11,868	6,292	-1,89	0,076

S = 24,10

R² ajustado = 57,5%

TESTE F PARA O MODELO

FONTE	SOMA DOS QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA DOS QUADRADOS	F CALC.	VALOR p
MODELO	18223,2	3	6074,4	10,45	0,000
RESÍDUOS	10458,2	18	581		
TOTAL	28681,5	21			

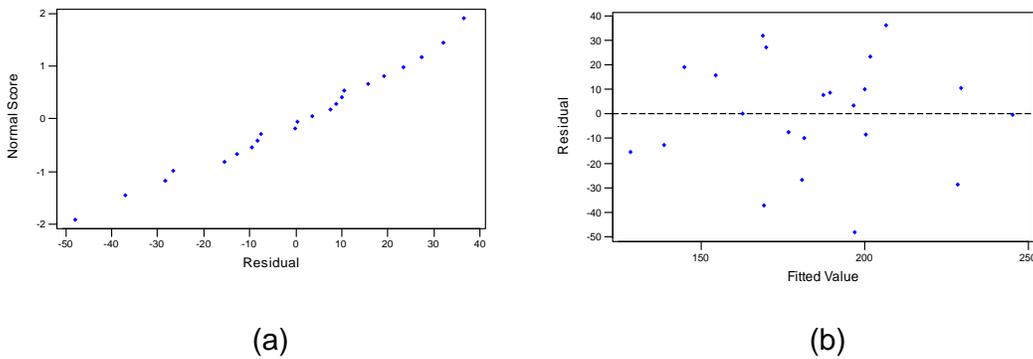


Figura 26 – Gráficos dos resíduos para a análise de regressão de viscosidade Copo Ford #6, (a) papel de probabilidade normal, (b) resíduos x valores ajustados [Fonte: elaborada pela autora utilizando o software Minitab]

O teste t aplicado ao modelo de regressão ajustado confirma significância dos coeficientes TSR , VR e TRS^2 , ambos com valor de t superior a $t_{\alpha,16} = 1,746$, e valor p inferior a 0,15.

Analisando o modelo de regressão proposto, a significância positiva do termo relativo à viscosidade da resina VR faz sentido técnico, uma vez que essas propriedades são diretamente proporcionais – quanto maior a viscosidade da resina, maior a viscosidade do selador preparado. A significância negativa dos termos relativos ao teor de sólidos da resina, TSR e TRS^2 , faz sentido técnico se associarmos maior teor de sólidos a menor peso molecular como consequência de decisão do ponto de descarga da reação. A redução da viscosidade estaria então indiretamente associada a menor peso molecular. Analisando os resultados das resinas experimentais, pode-se suspeitar da ocorrência de tal relação, pois os seis experimentos de maior teor de sólidos (resinas 1, 2, 3, 4, 11 e 12) apresentam índice de acidez em faixa superior às demais resinas, com pequena distorção para os experimentos 2 e 12. Tecnicamente, considerando as relações estequiométricas envolvidas na reação de polimerização, um maior índice de acidez significa menor grau de conversão e conseqüentemente menor peso molecular.

O termo constante indica viscosidade Copo Ford #6 médio ou alvo de 195 segundos para o Selador K puro.

O valor de S indica desvio padrão de 24,10, o que implica em faixa de variação de $\pm 51,1$ segundos para os resultados de viscosidade Copo Ford #6 do Selador K, calculados a partir do modelo de regressão proposto, considerando um intervalo de confiança de 95% ($t_{0,025,16} = 2,120$).

O valor de R^2 indica que 57,5% da variabilidade nos resultados de viscosidade Copo Ford #6 do Selador K é explicada pelo modelo, sendo essencialmente derivada da viscosidade da resina, com menor contribuição do teor de sólidos da mesma. A variabilidade que não é explicada pelo modelo, 42,5%, é atribuída a outros fatores, não considerados neste modelamento. É bem provável que sistema de medição seja responsável por uma parcela considerável da variabilidade observada, conforme exposto anteriormente. Assim, os resultados podem ser melhorados caso se reduza esse ruído através de ações que aprimorem a precisão da medida. O valor calculado para F , superior a $F_{\alpha,5,16} = 2,85$, confirma a validade do modelo.

Os gráficos dos resíduos demonstram adequação do modelo de regressão proposto – pontos satisfatoriamente dispostos em uma reta no gráfico de probabilidade normal, e dispostos aleatoriamente no gráfico de resíduos x valores ajustados.

4.2.3 Análise de regressão para viscosidade Copo Ford #4

A análise de regressão considerando todas as variáveis propostas, termos simples, quadráticos e interação, indicou a presença de dois pontos muito distintos do conjunto – viscosidade Copo Ford #4 das misturas A + B dos seladores 6 e 16. Considerando que retratem erro de preparo, erro de medição ou algum outro fator não controlado, esses pontos foram excluídos do conjunto de dados e procedeu-se nova análise de regressão. Esta indicou conjunto de pontos válidos, com significância apenas para os coeficientes TSR (teor de sólidos da resina), VR (viscosidade da resina) e $TSR \times VR$ (termo de interação entre teor de sólidos e viscosidade da resina). Assim, retirando os termos não significativos do modelo, procedeu-se nova análise de regressão, conduzindo aos valores apresentados na Tab. 10 e gráficos de resíduos apresentados na Fig. 27.

Tabela 10 – Modelo de regressão para viscosidade Copo Ford #4 da mistura A+B do Selador K, teste t para os coeficientes e teste F para o modelo
[Fonte: elaborada pela autora utilizando o software Minitab]

MODELO DE REGRESSÃO

Viscosidade Copo Ford #4 da mistura A+B do Selador K = $30,6 - 6,04TSR + 4,84VR - 3,56TRS \times VR$

TESTE t PARA OS COEFICIENTES

VARIÁVEL	COEF	DESV PADRÃO	t CALCULADO	VALOR p
Constante	30,6151	0,7394	41,41	0,000
TSR	-6,0352	0,7571	-7,97	0,000

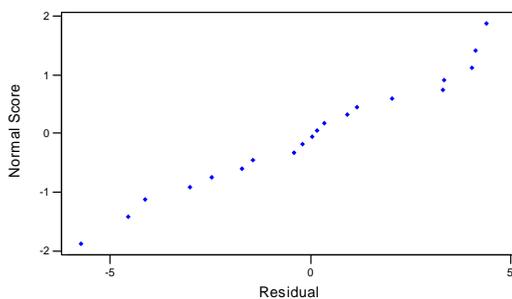
TSR	4,8376	0,7145	6,77	0,000
TSRxVR	-3,5634	0,7655	-4,66	0,000

S = 3,289

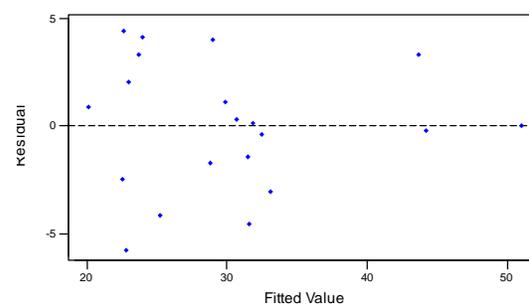
R² ajustado = 85,7%

TESTE F PARA O MODELO

FONTE	SOMA DOS QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA DOS QUADRADOS	F CALC.	VALOR p
MODELO	1267,82	3	422,61	39,06	0,000
RESÍDUOS	173,13	16	10,82		
TOTAL	1440,95	19			



(a)



(b)

Figura 27 – Gráficos dos resíduos para a análise de regressão da propriedade viscosidade Copo Ford #4, (a) papel de probabilidade normal, (b) resíduos x valores ajustados [Fonte: elaborada pela autora utilizando o software Minitab]

O teste *t* aplicado ao modelo de regressão ajustado confirma significância dos coeficientes *TSR*, *VR* e *TRsVR*, com valores de *t* superior a $t_{\alpha,16} = 1,746$, e valor *p* inferior a 0,15.

Analisando o modelo de regressão proposto, a significância positiva do termo relativo à viscosidade da resina *VR* faz sentido técnico, uma vez que essas propriedades são diretamente proporcionais – quanto maior a viscosidade da resina, maior a viscosidade da mistura A+B do selador preparado. A significância negativa dos termos relativos ao teor de sólidos da resina, *TSR*, faz sentido técnico se associarmos maior teor de sólidos a menor peso molecular como consequência de decisão do ponto de descarga da reação. Tal explicação é discutida na seção 4.2.2, e concorda com os resultados das resinas experimentais.

O termo constante indica viscosidade Copo Ford #4 média ou alvo de 30,6 segundos para a mistura A+B do Selador K.

O valor de S indica desvio padrão de 3,289, o que implica em faixa de variação de $\pm 7,0$ segundos para os resultados de viscosidade Copo Ford #4 da mistura A+B do Selador K, calculados a partir da equação de regressão indicada, considerando um intervalo de confiança de 95% ($t_{0,025, 16} = 2,120$). Essa variação não se mostra adequada à propriedade em avaliação, considerando a amplitude da faixa de especificação, 5 segundos. Isso demonstra variabilidade excessiva no processo de preparo do selador, no preparo da mistura A+B e/ou no sistema de medição. O processo pode ser melhorado com uma maior padronização da forma de execução. O preparo da mistura A+B pode ser melhor executado tendo-se maior cuidado ou padronização na medição dos volumes de mistura. Relativo ao sistema de medição, este pode ser avaliado em estudo de Repetibilidade e Reprodutibilidade (R&R), a partir de onde pode se ter maiores informações para atuar nas causas da variabilidade – método e/ou operador.

O valor de R^2 indica que 85,7% da variabilidade nos resultados de viscosidade Copo Ford #4 da mistura A+B do Selador K é explicada pelo modelo, sendo derivada do teor de sólidos e da viscosidade da resina. A variabilidade que não é explicada pelo modelo, 14,3%, é atribuída a outros fatores, não considerados neste modelamento. É bem provável que o sistema de medição esteja inserindo variabilidade considerável aos resultados, conforme exposto anteriormente. Assim, os resultados podem ser melhorados com a redução desse ruído através de ações que aprimorem a precisão da medida. O valor calculado para F , superior a $F_{\alpha, 5, 16} = 2,85$, confirma a validade do modelo.

Os gráficos dos resíduos demonstram adequação do modelo de regressão proposto – pontos satisfatoriamente dispostos em uma reta no gráfico de probabilidade normal, e dispostos aleatoriamente no gráfico de resíduos x valores ajustados.

4.2.4 Análise de regressão para viscosidade Copo Ford #2

A análise de regressão considerando todas as variáveis propostas, termos simples, quadráticos e interação, indicou a presença de dois pontos muito distintos do conjunto – viscosidade Copo Ford #2 das misturas A + B dos seladores 6 e 16, mesmos dados considerados atípicos para a propriedade viscosidade Copo Ford #4 da mistura A+B. Analogamente considerando que retratem erro de preparo, erro de medição ou algum outro fator não controlado, esses pontos foram excluídos do conjunto de dados e procedeu-se nova análise de regressão. Esta indicou conjunto de pontos válidos, com significância apenas para os coeficientes TSR (teor de sólidos da resina), VR (viscosidade da resina) e $TSR \times VR$ (termo de interação entre teor de sólidos e viscosidade da resina). Assim, retirando os termos não significativos do modelo, procedeu-se nova análise de

regressão, obtendo-se os valores apresentados na Tab. 11 e os gráficos de resíduos apresentados na Fig. 28.

Tabela 11 – Modelo de regressão para viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B do Selador K, teste *t* para os coeficientes e teste *F* para o modelo
[Fonte: elaborada pela autora utilizando o software Minitab]

MODELO DE REGRESSÃO

Viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B do Selador K = $97,7 - 21,4TSR + 16,2VR - 10,5TSR \times VR$

TESTE *t* PARA OS COEFICIENTES

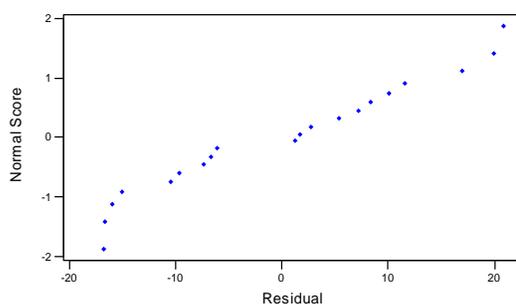
VARIÁVEL	COEF	DESV PADRÃO	<i>t</i> CALCULADO	VALOR <i>p</i>
Constante	97,664	3,035	32,18	0,000
TSR	-21,430	3,108	-6,90	0,000
TSR	16,227	2,933	5,53	0,000
TSR \times VR	-10,501	3,142	-3,34	0,004

S = 13,50

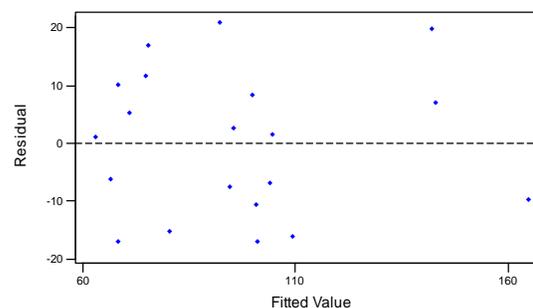
R² ajustado = 80,4%

TESTE *F* PARA O MODELO

FONTE	SOMA DOS QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA DOS QUADRADOS	<i>F</i> CALC.	VALOR <i>p</i>
MODELO	14788,6	3	4929,5	27,04	0,000
RESÍDUOS	2917,2	16	182,3		
TOTAL	17705,7	19			



(a)



(b)

Figura 28 – Gráficos dos resíduos para a análise de regressão da propriedade viscosidade Copo Ford #2, (a) papel de probabilidade normal, (b) resíduos x valores ajustados
[Fonte: elaborada pela autora utilizando o software Minitab]

O teste t aplicado ao modelo de regressão ajustado confirma significância dos coeficientes TSR , VR e $TRSxVR$, com valores de t superior a $t_{\alpha,16} = 1,746$, e valor p inferior a 0,15.

O modelo de regressão proposto apresenta as mesmas características que o modelo determinado para viscosidade Copo Ford #4 conforme esperado por se tratar do mesmo sistema de medição – efeito positivo para o termo relativo à viscosidade da resina VR , e efeito negativo para o termo relativo ao teor de sólidos da resina, TSR . Novamente, observa-se efeito negativo dos termos relativos ao teor de sólidos da resina, TSR , podendo ser atribuída a mesma hipótese – relação entre maior teor de sólidos e menor peso molecular conseqüente de decisão do ponto de descarga da reação. Tal explicação é discutida na seção 4.2.2, e concorda com os resultados das resinas experimentais.

O termo constante indica viscosidade Copo Ford #2 média ou alvo de 97,7 segundos para da mistura A+B do Selador K.

O valor de S indica desvio padrão de 13,50, o que implica faixa de variação de $\pm 28,6$ segundos para os resultados de viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B do Selador K, calculados a partir da equação de regressão indicada, considerando um intervalo de confiança de 95% ($t_{0,025, 16} = 2,120$). Essa variação não se mostra adequada à propriedade em avaliação, considerando os valores obtidos experimentalmente e considerações técnicas de aplicação. Assim, semelhante ao discutido nas seções 4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4, recomenda-se avaliação de melhorias do processo de preparo e estudo do sistema de medição por R&R para a redução da variabilidade dos resultados.

O valor de R^2 indica que 80,4% da variabilidade nos resultados de viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B do Selador K é explicada pelo modelo, sendo derivada do teor de sólidos e da viscosidade da resina. A variabilidade que não é explicada pelo modelo, 19,6%, é atribuída a outros fatores, não considerados neste modelamento. É bem provável que o sistema de medição esteja inserindo variabilidade considerável aos resultados, conforme exposto anteriormente. Assim, o processo pode ser melhorado caso se reduza esse ruído através de ações que aprimorem a precisão da medida. O valor calculado para F superiores a $F_{\alpha,5,16} = 2,85$, indicam validade do modelo.

Os gráficos dos resíduos demonstram adequação do modelo de regressão proposto – pontos satisfatoriamente dispostos em uma reta no gráfico de probabilidade normal, e dispostos aleatoriamente no gráfico de resíduos x valores ajustados.

A equipe técnica da empresa, incluindo formuladores de resina, formuladores de tinta e analistas de processo, avaliou os resultados obtidos e as equações geradas, definindo que o Selador K pode ser especificado pelas propriedades teor de sólidos e

viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B. Estas propriedades traduzem a percepção e as necessidades dos clientes referentes a esses parâmetros, mostram adequação do método de medição e podem ser ajustadas utilizando o modelo de regressão polinomial. Assim, a seqüência de análise dos resultados contempla somente essas duas propriedades.

A propriedade viscosidade Copo Ford #2 não é avaliada atualmente nos lotes industriais do Selador K, não tendo especificação definida. Considerando que a viscosidade Copo Ford #2 equivale aproximadamente à 3 vezes a viscosidade Copo Ford #4 para esta formulação, esta especificação poderia ser tomada como o intervalo 60 a 75 segundos – especificação de viscosidade Copo Ford #4 de 20 a 25 segundos multiplicada por três. Este relação é verificada experimentalmente nos próprios dados deste estudo. O intervalo proposto se enquadra na faixa de trabalho ideal do equipamento de medição, e apresenta amplitude aceitável ao sistema de medição.

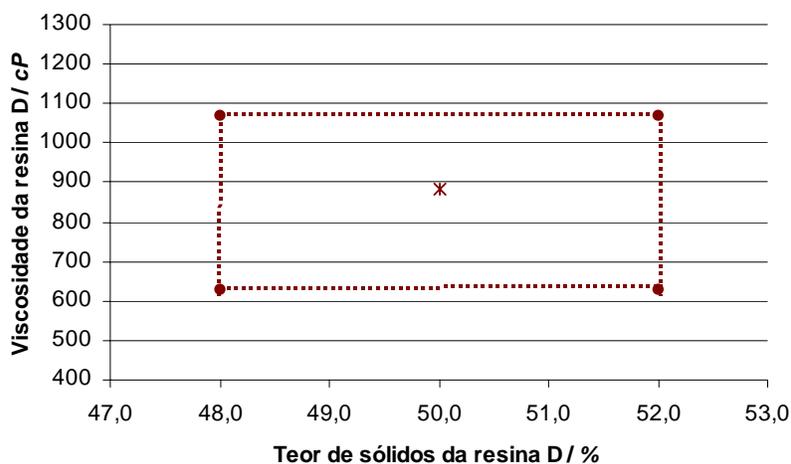
4.3 Aplicação de regressão para limites de especificação

A partir das equações de regressão geradas, parte-se para o objetivo deste trabalho: avaliação da faixa de especificação das propriedades teor de sólidos e viscosidade da Resina alquídica D, perante a faixa de especificação das propriedades teor de sólidos e viscosidade do Selador K.

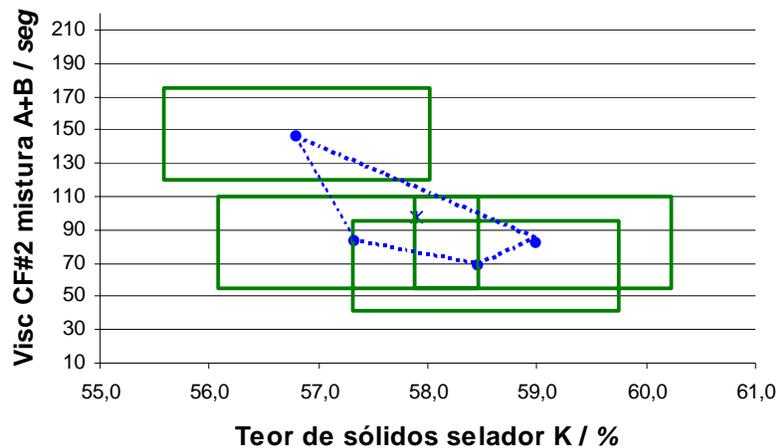
Aplicando os valores atualmente especificados para as propriedades teor de sólidos e viscosidade da Resina alquídica D nos modelos de regressão determinados para as propriedades teor de sólidos do Selador K e viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B, compõe-se os valores apresentados na Tab. 12 e plotados na Fig. 29. Nestas já se inclui o intervalo de confiança para os resultados de teor de sólidos (1,21%) e viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B ($\pm 28,6$ seg) do Selador K. É reconhecido que a variação de 28,6 segundos na medida de viscosidade Copo Ford #2 é muito ampla, provável decorrência do método de medição. Acredita-se que os métodos tipo Copo Ford apresentam ruído considerável, porém, devido a praticidade e padronização, seguem sendo utilizados.

Tabela 12 – Atual especificação da Resina D e conseqüentes faixas do Selador K
 [Fonte: elaborada pela autora]

Resina D		Teor de Sólidos	Viscosidade cP - Gardner		
Especificação		48,0 - 52,0%	627 - 1070cP	<i>U - W</i>	
Possíveis propriedades da Resina D / combinações de limites					
Combinções	Sólidos alvo / Visc alvo	50,0	884	<i>V</i>	
	Sólidos inferior / Visc inferior	48,0	627	<i>U</i>	
	Sólidos inferior / Visc superior	48,0	1070	<i>W</i>	
	Sólidos superior / Visc inferior	52,0	627	<i>U</i>	
	Sólidos superior / Visc superior	52,0	1070	<i>W</i>	
Selador K		Teor de Sólidos	Visc CF#2 mistura A+B		
Especificação		56,0 - 60,0%	60 - 75seg		
Conseqüentes propriedades do Selador K e faixa de variação					
Combinções	Sólidos alvo / Visc alvo	57,9	56,7 - 59,1	98	69 - 127
	Sólidos inferior / Visc inferior	57,3	56,1 - 58,5	83	54 - 112
	Sólidos inferior / Visc superior	56,8	55,6 - 58,0	146	117 - 175
	Sólidos superior / Visc inferior	58,5	57,3 - 59,7	69	40 - 98
	Sólidos superior / Visc superior	59,0	57,8 - 60,2	82	53 - 111



(a)



(b)

Figura 29 – Dados calculados a partir das especificações atuais - (a) especificação da Resina D, (b) conseqüentes faixas do Selador K
 [Fonte: elaborada pela autora]

A variabilidade permitida à Resina D, representada pela região compreendida entre os pontos da Fig. 29a, acarreta determinada oscilação de propriedades do Selador K, representada pela região compreendida entre os pontos da Fig. 29b. Nesta, a faixa de variação de cada ponto, calculada a partir do desvio padrão do modelo, é representada por um retângulo verde, onde então o conjunto de pontos e retângulos dão noção da variabilidade das propriedades teor de sólidos e viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B do Selador K. Para melhor dimensionar esta variabilidade, comparando-a à especificação, é apresentada a Fig. 30, onde os retângulos verdes dão lugar à uma elipse tracejada também verde, que representa aproximadamente a região dos possíveis resultados, e os limites de especificação são indicados por linhas vermelhas.

Os dados indicam que a atual especificação da Resina D não contempla o atendimento da especificação do Selador K. O intervalo de confiança dos resultados de viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B é muito superior aos limites de especificação, e o intervalo de confiança para os resultados da propriedade teor de sólidos ultrapassa a faixa de especificação. Assim, fica óbvia a necessidade de adequação da variabilidade permitida às propriedades da Resina D, a fim de proporcionar Seladores K com propriedades mais próximas à especificação deste.

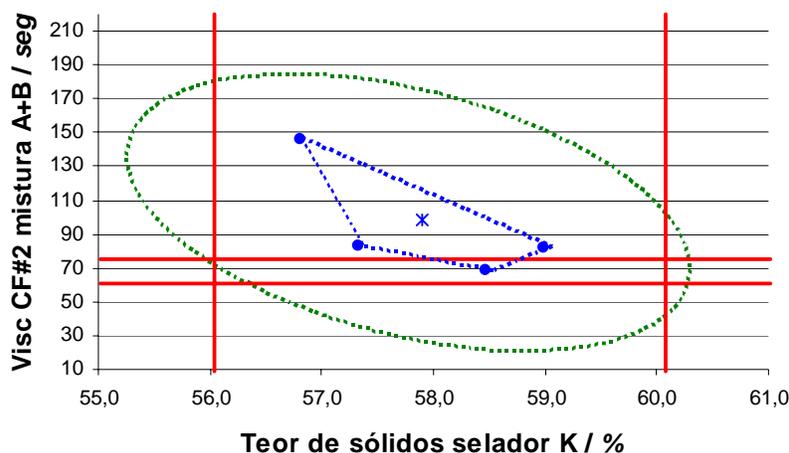


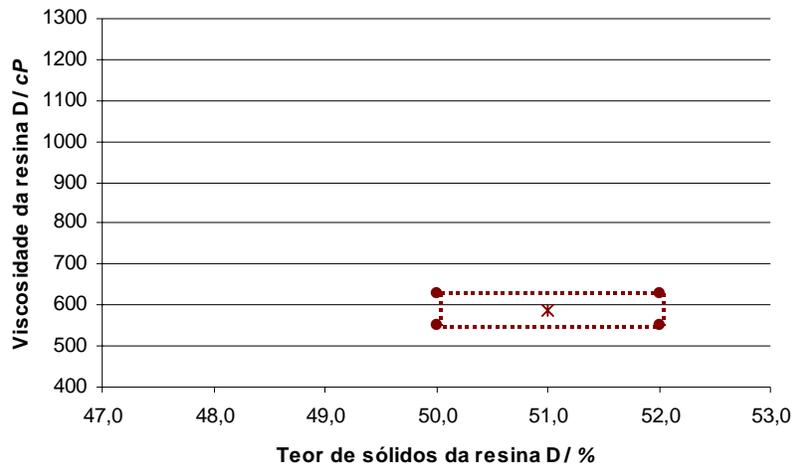
Figura 30 – Atual variabilidade das propriedades do Selador K e suas especificações
[Fonte: elaborada pela autora]

A determinação dos valores ideais para especificação da Resina D pode ser realizada através dos modelos de regressão calculados em função dos resultados experimentais. Alterando os valores das propriedades teor de sólidos e viscosidade da Resina D nas equações, e avaliando os novos valores determinados para teor de sólidos e viscosidade do Selador K, são identificados os valores ideais de especificação. Com a execução deste procedimento por tentativa e erro, foram estabelecidos novos limites de especificação para a Resina D, de forma que os resultados de teor de sólidos e viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B do Selador K apresentassem maior probabilidade de se enquadrarem à especificação, sendo esta alterada em termos de viscosidade Copo Ford #2 para valores realizáveis. As novas especificações propostas são comentadas na seção 4.5. A nova relação de propriedades é apresentada na Tab. 13 e plotada na Fig. 31. São mantidas os mesmos formatos e escalas da Tab. 12 e Fig.29 para facilidade de comparação.

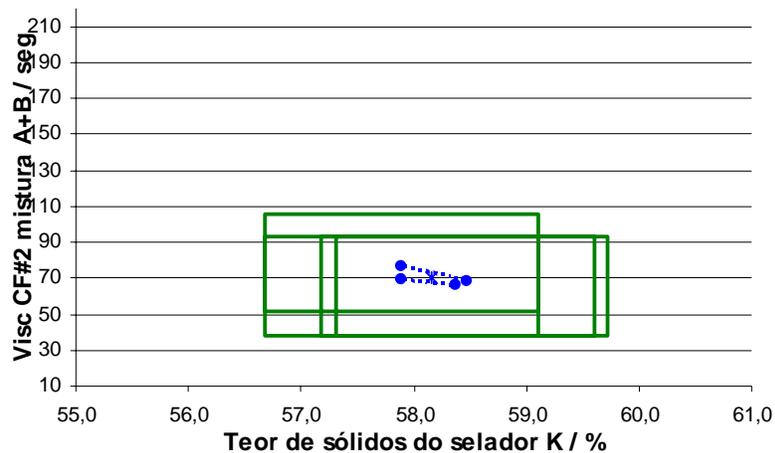
A nova variabilidade permitida à Resina D, representada pela região compreendida entre os pontos da Fig. 31a, acarreta menor oscilação de propriedades do Selador K, representada pela região compreendida entre os pontos da Fig. 31b. Os retângulos verdes que representam a faixa de variação de cada ponto, praticamente se superpõem, estreitando a variabilidade das propriedades teor de sólidos e viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B do Selador K. Analogamente à Fig. 30, a Fig. 32 apresenta os pontos calculados, uma elipse tracejada representando aproximadamente a região dos possíveis resultados substituindo os retângulos verdes da Fig. 30, e linhas vermelhas indicando os novos limites de especificação propostos para o Selador K.

Tabela 13 – Especificação proposta para a resina D e conseqüentes faixas do Selador K
 [Fonte: elaborada pela autora]

Resina D		Teor de Sólidos	Viscosidade cP - Gardner		
Especif proposta		50,0 - 52,0%	550 - 627cP	<i>T - U</i>	
Possíveis propriedades da Resina D / combinações de limites					
Combinções	Sólidos alvo / Visc alvo	51,0	589	<i>T - U</i>	
	Sólidos inferior / Visc inferior	50,0	550	<i>T</i>	
	Sólidos inferior / Visc superior	50,0	627	<i>U</i>	
	Sólidos superior / Visc inferior	52,0	550	<i>T</i>	
	Sólidos superior / Visc superior	52,0	627	<i>U</i>	
Selador K		Teor de Sólidos	Visc CF#2 mistura A+B		
Especif proposta		56,0 - 60,0%	55 - 80seg		
Conseqüentes propriedades do Selador K e faixa de variação					
Combinções	Sólidos alvo / Visc alvo	58,2	57,0 - 59,4	70	41 - 99
	Sólidos inferior / Visc inferior	57,9	56,7 - 59,1	69	40 - 98
	Sólidos inferior / Visc superior	57,9	56,7 - 59,1	76	47 - 105
	Sólidos superior / Visc inferior	58,4	57,2 - 59,6	66	37 - 95
	Sólidos superior / Visc superior	58,5	57,3 - 59,7	69	40 - 98



(a)



(b)

Figura 31 – Dados calculados a partir das especificações propostas - (a) especificação da Resina D, (b) conseqüentes faixas do Selador K
[Fonte: elaborada pela autora]

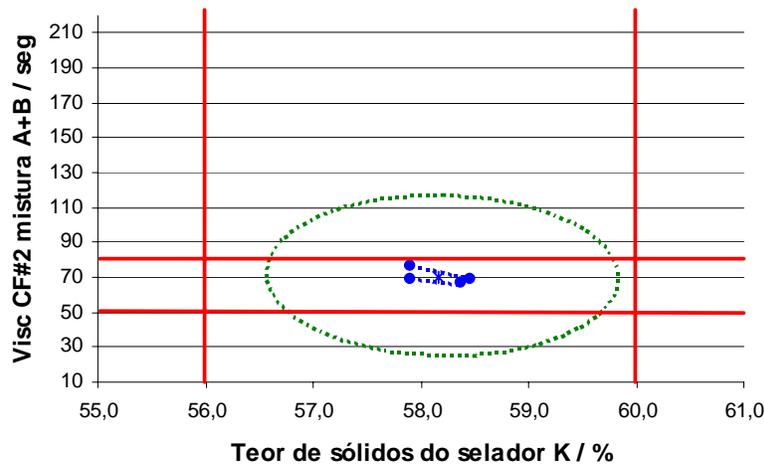


Figura 30 – Atual variabilidade das propriedades do Selador K e suas especificações
[Fonte: elaborada pela autora]

Os dados indicam que a especificação mais estreita proposta para a Resina D reduz significativamente a variabilidade das propriedades do Selador K, porém ainda não é suficiente para atender a especificação deste em termos de viscosidade Copo Ford #2.. Todos os pontos e a faixa de variabilidade para os resultados de teor de sólidos se enquadram dentro da especificação, porém a faixa de variabilidade para os resultados de viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B se mantém superior aos limites de especificação.

4.4 Novos limites de especificação

A simulação de resultados aplicando as equações de regressão modeladas indica que para ajustar os valores de teor de sólidos e viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B do Selador K, é necessário a alterar o alvo e reduzir os limites de especificação das propriedades da Resina D – passar da especificação teor de sólidos 48,0 a 52,0% para 50,0 a 52,0%, e viscosidade Gardner U a W para T a U. A nova amplitude da especificação corresponde à menor faixa de detecção dos métodos de medição, 2% para teor de sólidos e uma letra para a escala Gardner. Para o estabelecimento de uma variabilidade ainda menor às Resinas D, limites de especificação mais estreitos que colaborariam para maior ajuste das propriedades do Selador K, seria necessário alterar os métodos de medição, aplicando técnicas mais precisas e com maior poder de resolução de resultados.

A nova especificação proposta para a Resina D confere valores de teor de sólidos de Selador K dentro dos atuais limites de especificação, 56,0 a 60,0%, incluindo nessa faixa o intervalo de confiança da medição com certa folga. Uma maior segurança em obter produtos dentro da faixa especificada de teor de sólidos é muito importante para a empresa, pois há relação direta entre teor de sólidos, custo do produto e imagem de honestidade da empresa.

Considerando os custos das matérias-primas que compõem os seladores e também as tintas, os materiais não-voláteis (resinas, cargas e pigmentos) são os mais caros. Assim, se o teor de sólidos de um produto for muito superior ao valor alvo, o produto passa a ter um custo também superior, não compensado no valor de venda do produto, já que este é estabelecido considerando a composição original do produto (teor de sólidos alvo) e a margem de lucro desejada. Não é possível um ajuste de custo lote a lote devido ao tipo de mercado atendido. Um maior teor de sólidos não é problema para o cliente, inclusive traz melhor desempenho em algumas propriedades, porém é um problema de custo para a empresa. Distorções para maior teor de sólidos, e conseqüente maior custo, acabam consumindo parcela da margem de lucro, perda não evidenciada pelo sistema, gerando diferenças negativas de caixa sem explicações – recolhimento de menor valor que o estimado. Dependendo do volume e grau desta distorção de custo, a saúde financeira da empresa passa a correr risco.

Caso ocorra a liberação de produtos com teor de sólidos inferior ao alvo, o cliente pode se sentir lesado, pois reconhece a relação de sólidos x custo, explicada anteriormente, e o produto também pode apresentar desempenho deficiente em algumas propriedades, como, por exemplo, cobertura. Em termos de custo, a empresa teria um acréscimo de margem, positivo, porém a perda de imagem perante o cliente é imensurável.

Quanto à viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B, a análise indica que esta deve ser reparametrizada do intervalo proposto de 60 a 75 segundos para o intervalo de 55 a 80 segundos, contemplando assim os pontos calculados. A faixa anteriormente proposta de 60 a 75 segundos não é viável, pois implicaria em ainda menor variabilidade das resinas alquídicas, o que não é possível a curto prazo, pois as propriedades já se encontram no limite de detecção do sistema de medição atual. Alterações destes sistemas de medição podem melhorar a relação, se isso for necessário. A nova faixa proposta de 55 a 80 segundos é considerada aceitável pela equipe Killing.

Mesmo com a máxima redução da variabilidade da Resina D, não é viável que os limites de especificação para viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B do Selador K contemple os intervalos de confiança dos resultados desta propriedade. Conforme exposto na seção 4.2.4, há um problema quanto ao desvio padrão e conseqüente intervalo de confiança calculado para este método a partir dos resultados experimentais, devendo ser otimizado. De qualquer forma, a nova especificação proposta à Resina D já traz melhorias com relação à adequação do intervalo de confiança aos limites de especificação, validando o estudo. A equipe da empresa tem ciência deste problema associado ao método de medição.

A obtenção de produtos com viscosidade de mistura A+B dentro dos valores estipulados é de extrema importância, pois variações são percebidas pelo cliente que têm esta como a propriedade mais importante do produto. Viscosidades de mistura A+B distintas da faixa especificada podem trazer vários problemas de aplicação ao cliente, como escorrimento no caso de menor viscosidade e maior tempo de secagem no caso de maior viscosidade. O desvio de viscosidade é motivo para devolução de lotes e indenizações por parte da empresa, gerando assim um grande custo de não-qualidade, desnecessário. São estes os motivos que obrigam a conferência e, se necessário, o ajuste da característica viscosidade de todos os lotes de tinta produzidos, agregando custos de controle de qualidade.

Considerando o ajuste de viscosidade, convém salientar que uma correção do tipo redução de viscosidade é relativamente fácil, bastando a adição de quantidade apropriada de solvente ao lote e novo processo de mistura, caso o teor de sólidos assim o permitir. Caso o lote já apresente teor de sólidos no limite inferior, este então é tido como fora de especificação, não sendo possível ajuste. Já uma correção do tipo aumento de viscosidade é mais complexa, requerendo a adição de materiais espessantes ao lote, nem sempre tecnicamente possível, devido a alteração de cor, transparência, aspecto e outras propriedades. Se adicionado, requer praticamente o trabalho operacional de preparo de um novo lote, com mistura e moagem da nova porção de sólidos incorporada.

Todas essas operações representam custos para a empresa - custos de matéria-prima, de mão-de-obra e utilização de equipamentos. É bastante difícil dimensionar estes custos de não-qualidade, pois varia significativamente de lote a lote, dependendo do tipo de acerto necessário, alocação de equipamento, pessoal e matéria-prima.

Além do impacto financeiro e moral já listado, a adequação das especificações e conseqüente redução da incidência de ajustes aos lotes de tinta trazem maior confiança ao processo, evitando desgastes entre as áreas envolvidas no processo e seus colaboradores - laboratório de desenvolvimento, produção, laboratório de controle de qualidade e área comercial.

4.5 Implantação da nova especificação

Os novos limites de especificação propostos para a Resina D e para o Selador K são plenamente aplicáveis à área fabril, e podem ser implantados a qualquer momento, mediante treinamento dos colaboradores envolvidos.

Considerando que os resultados obtidos por experimentos em laboratório apresentam certa diferença daqueles historicamente obtidos por lotes em escala industrial, é indicado que inicialmente se conduzam lotes pilotos a partir de resinas alquídicas nos limites de especificação, validando o modelo. As diferença de resultados podem ser ajustadas mediante aplicação de um fator de correção (fator de escala, por exemplo, $Y_{1_{prod}} = 1,06 Y_{1_{lab}}$), devidamente calculado, sendo redefinidas as especificações por processo análogo ao desenvolvido neste estudo.

O plano de ação da implantação da nova especificação da resina D e do Selador K é apresentado no Anexo C.

5 COMENTÁRIOS FINAIS

Este trabalho abordou o emprego combinado das técnicas projeto de experimentos, superfície de resposta e análise de regressão para o estudo do impacto da variabilidade de resinas alquídicas no produto final tinta, com vistas a sua adequação. Limites de especificação corretamente delimitados para resinas alquídicas resultará na redução da incidência de lotes de tinta com necessidade de ajuste, conseqüentemente, eliminando custos de retrabalho, ajustando o custo real do produto ao estimado, e trazendo maior confiança ao processo produtivo.

A síntese em laboratório das resinas alquídicas mostrou dificuldades para a obtenção de resinas com as exatas propriedades indicadas pelo projeto de experimentos, teor de sólidos e viscosidade, confirmando a variabilidade lote a lote. Apesar disso, o modelo experimental planejado seguiu sendo válido considerando que as resinas representam pontos na região do espaço estipulado pelo planejamento.

O preparo das tintas, especificamente dos seladores, indicou processo não sensível às variações das resinas sintetizadas, sendo possível a produção de todos os seladores. A caracterização destes indicou grande incidência de experimentos com viscosidade fora da especificação, comprovando a necessidade de ajustes na maioria dos lotes. O método Krebs Stormer para análise da propriedade viscosidade do selador puro, trouxe resultados não compreendidos na faixa de trabalho do equipamento, sendo então eliminado do estudo.

A análise numérica do conjunto de resultados indicou validade das propriedades teor de sólidos, viscosidade Copo Ford #6 para os seladores puros, viscosidade Copo Ford #4 e Copo Ford #2 para a mistura A+B. Os resultados de teor de sólidos determinados apresentaram coerência com os limites de especificação e relação direta com o teor de sólidos teórico - valores pouco superiores a estes, explicados pela possível evaporação de solvente durante o preparo. Os resultados de viscosidade Copo Ford mostraram relação entre si, com diferentes graus de sensibilidade, porém variação muito além da especificação para a propriedade viscosidade da mistura A+B, determinada pelo método Copo Ford #4. A relação entre viscosidade da resina e dos seladores não mostrou relação diretamente proporcional em alguns pontos, comportamento diferente do esperado.

A análise de regressão executada com o ajuste dos parâmetros significativos e eliminando alguns valores atípicos, trouxe modelos válidos para todas as propriedades do Selador K - teor de sólidos, viscosidade Copo Ford#6 para Selador K puro, viscosidade Copo Ford #4 e #2 para mistura A+B. Os resultados de viscosidade Copo Ford provavelmente foram prejudicados por variabilidade do processo de preparo e/ou do sistema de medição, sendo este efeito reconhecido pela equipe da empresa.

A análise do impacto da variabilidade das propriedades de Resinas alquídicas D nas propriedades do Selador K foi efetuada considerando apenas as propriedades teor de sólidos e viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B dos seladores. Estas foram selecionadas por equipe multidisciplinar por caracterizar qualidades perceptíveis aos clientes, apresentaram resultados coerentes com o sistema de medição e modelos de regressão utilizados.

A análise de regressão indicou que a atual variabilidade permitida à resina alquídica, teor de sólidos de 48,0 a 52,0% e viscosidade Gardner de U a W, não é adequada para atender a especificação do selador, teor de sólidos de 56,0 a 60,0% e viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B de 60 a 75 segundos, sendo muito ampla. Um ajuste indicou que a resina deve apresentar limites de especificação da ordem de 50,0 a 52,0% para teor de sólidos, e T a U para viscosidade Gardner, faixa equivalente aos limites de detecção destes métodos de medição. Assim, o selador poderia assumir especificação de teor de sólidos de 56,0 a 60,0% e viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B de 55 a 80 segundos. Os resultados extrapolados a partir das equações de regressão considerando os novos limites da resina, estão contidos no intervalo de 56,0 a 60,0% de teor de sólidos do selador, incluindo variação referente ao intervalo de confiança de 95% desta medida. Mesmo com a menor variabilidade possível atribuída à Resina D, a faixa de especificação de viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B deve ser ampliada para 55 a 80 segundos, assumindo valores coerentes com os resultados da extrapolação do modelo de regressão para os novos limites da Resina D.

Um plano de ação, apresentado no capítulo 4 / Anexo C, propõe a implementação dos novos limites de especificação da Resina D e do Selador K.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Para ratificar as especificações propostas tanto para a Resina D quanto para o Selador K, é interessante a avaliação dos experimentos quanto as outras propriedades especificadas do Selador K, como densidade, aspecto visual do produto pronto, toque e aspecto de filme aplicado.

Considerando que os modelos de regressão aplicados para o estabelecimento das novas especificações indicam que 35 a 36% da variabilidade nos resultados é atribuída a outros fatores não considerados no modelo, é conveniente estudar outras fontes de variação. Estas são indicadas no Diagrama da Causa e Efeito apresentado no Quadro 4, e podem ser melhor parametrizadas e/ou vir a constituir uma nova parcela da equação de regressão do modelo.

Por se mostrar um método de estudo de fácil execução, análise e interpretação dos resultados, pode ser aplicado a outros produtos representativos da empresa. Inicialmente poderia-se continuar trabalhando em produtos contendo a Resina D, verificando a aplicabilidade dos novos limites de especificação propostos.

O método de estudo pode ser incluído como etapa final obrigatória de todo e qualquer desenvolvimento de nova resina, fazendo com que essa e o próprio produto final foco do desenvolvimento (tinta) já tenham os limites devidamente estabelecidos no momento da sua criação. Assim, o produto final já seria implantado de forma ajustada quanto a retrabalhos de acerto de lotes, conferindo maior confiança ao processo, e evitando trabalhos mais complexos no futuro, de redefinição de especificação tanto do produto quanto da resina alquídica.

De posse do modelo de regressão para um determinado produto, pode-se avaliar o impacto decorrente de certa propriedade de resina fora de especificação no produto final. Isso colabora para a compreensão da importância dos limites de especificação e também indica a possibilidade de aproveitamento de resina fora de especificação em produtos, norteando formuladores e analistas de processo.

O método de medição da propriedade viscosidade de resinas alquídicas poderia ser aprimorado, partindo da discreta escala Gardner para uma escala contínua, como *centipoise* (cP), medida através de reômetro rotacional por exemplo. Isto traria maior precisão de medida e ajuste de modelo de regressão, uma vez que eliminaria a necessidade de conversão dos dados. Um sistema de medição contínuo também permitiria estreitar ainda mais os limites de especificação de viscosidade de resinas alquídicas devido ao maior poder discriminatório dos resultados, assim viabilizando especificações menos amplas para as tintas – caso da viscosidade Copo Ford #2 da mistura A+B desde estudo. Vários fornecedores mundiais de resinas já indicam a viscosidade dos seus produtos em escala contínua, unidade própria de viscosidade, como *centipoise*.

O método de medição da viscosidade das tintas também merece atenção, uma vez que o método Copo Ford mostrou variabilidade significativamente ampla, considerando um intervalo de confiança de 95%. Este próprio método pode ser estudado pela técnica de

Reprodutibilidade e Repetibilidade, avaliando seu erro intrínseco. Dependendo do resultado, um aprimoramento da técnica pode torná-lo mais adequado. Caso contrário, a viscosidade das tintas poderia ser determinada por métodos mais precisos como reômetro rotacional, por exemplo. Neste caso, deve-se também avaliar as especificações dos clientes, já que é padrão de mercado a expressão de viscosidade em termos de segundos Copo Ford.

A partir de certo tempo da implantação das novas faixas de especificação da Resina alquídica D e do Selador K, com o acúmulo de dados, pode-se realizar análises de capacidade do processo, verificando a adequação dos métodos e dos resultados, sendo este um bom indicador para controle.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAFATI. Apresenta estatísticas do mercado de tintas brasileiro. Disponível em: <<http://www.abrafati.com>>. Acesso em: 20 maio 2004.
- ALCOFORADO, F. **Globalização**. São Paulo: Livraria Nobel, 1997.
- ALVES, M.; ARRUDA, S. **Como fazer referências**. Florianópolis, 2002. Disponível em:<<http://www.bu.ufsc.br/home982.html>>. Acesso em: 10 janeiro 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Acid Value of Organic Coating Materials**: ASTM D1639. Philadelphia, 1994. Volume 06.03.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Color of Transparent Liquids**: Gardner Color Scale, ASTM D1544. Philadelphia, 1994. Volume 06.01
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Viscosity of Transparent Liquids by Bubble Time Method**: ASTM D1545. Philadelphia, 1994. Volume 06.03.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Nonvolatile Content of Resin Solutions**: ASTM D1259. Philadelphia, 1994. Volume 06.02.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Nonvolatile Content of Varnishes**: ASTM D1644. Philadelphia, 1994. Volume 06.01.
- BYK-GARDNER. **Instruments Catalog 2003/2004**, p. 320.
- BONILHA, J. **Textos didáticos de Engenharia**: instruções para apresentações de trabalhos. Porto Alegre, 1996.
- BORROR, C.; MONTGOMERY, D.; MYERS, C. Evaluation of statistical designs for experiments involving noise variables. **Journal of Quality Technology**. Wisconsin, v.34, n.1, p.54-70, janeiro 2002.
- BOX, G.; HUNTER, W.; HUNTER, J. **Statistics for Experimenters** – An introduction to design, data analysis and model building. New York: John Wiley & Sons, 1978.
- CAMPOS, M. **Qualidade Seis Sigma: Formação de Green Belts** – Apostila de Curso. Porto Alegre: Siqueira Campos e Associados, 2001.
- CARLYLE, W.; MONTGOMERY, D.; RUNGER, G. Optimization problems and methods in quality control and improvement. **Journal of Quality Technology**. Wisconsin, v.32, n.1, p.1-15, janeiro 2000.

- CATEN, C. **Método de otimização de produtos e processos medidos por múltiplas características de qualidade**. 1995. 154f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- COLEMAN, D.; MONTGOMERY, D. A Systematic approach to planning for a designed industrial experiment. **Technometrics**. Virginia, v.35, n.1, p.1-12, fevereiro 1993.
- CORNELL, J.; KHURI, A. **Response Surfaces**. New York: Marcel Dekker, 1987.
- COUTINHO, L.; FERRAZ, J. C. **Estudo da competitividade da indústria brasileira**. Campinas: Editora Papirus, 1994.
- CUNHA, A.; BECKER, D. **Competitividade: o (des)caminho da globalização**. Lajeado: Fates Editora, 1998.
- CUNHA, G; BUSS, C. **Desenvolvimento de Produto** – Apostila de curso. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
- DIAMOND, W. **Practical Experiment Designs**. 2 ed. New York: Van Nostrand Reinholds, 1989.
- FAZENDA, R. (Coord.). **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: ABRAFATI, 1993. 2v. v.1.
- FAZENDA, R. (Coord.). **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**. 2. ed. São Paulo: ABRAFATI, 1995. 2v. v.1.
- FEIGENBAUM, A. **Controle da Qualidade Total**. Tradução de Regina Cláudia Loverri. São Paulo: Makron Books, 1994. 4v. v1.
- GIBBONS, T. Especificaciones: lo bueno, lo malo y lo feo. **Inpra Latina**. Medellin, v.6, n.5, p. 36-41, setembro 2001.
- GUNTER, B. A Systematic approach to planning for a designed industrial experiment - Discussion. **Technometrics**. Virginia, v.35, n.1, p.13-14, fevereiro 1993.
- HAALAND, P.; O'CONNEL, M. A Systematic approach to planning for a designed industrial experiment - Discussion. **Technometrics**. Virginia, v.35, n.1, p.17-20, fevereiro 1993.
- HAHN, G. A Systematic approach to planning for a designed industrial experiment - Discussion. **Technometrics**. Virginia, v.35, n.1, p.15-17, fevereiro 1993.
- HARE, C. **Protective Coatings: fundamentals of chemistry and composition**. Pittsburg: Technology Publishing Company, 1994.
- HARE, C. Chemistry of film forming systems: oxidizing systems. **Journal of Protective Coatings & Linings**, Philadelphia, v. 6, n. 10, p. 55-66, outubro 1989.
- JURAN, J., GRZYNA, F. **Controle da Qualidade: métodos especiais de apoio à qualidade**. Tradução coordenada por Maria Cláudia de Oliveira Santos. 4. ed. São Paulo: Makron Books do Brasil Editora, 1993. 9v. v.VII.
- JURAN, J. **Controle de Qualidade: Qualidade em Diferentes Sistemas de Produção**. Tradução coordenada por Maria Cláudia de Oliveira Santos. 4. ed. São Paulo: Makron Books, 1993. 9v. v. VIII.

- KLEINBAUM, D., KUPPER, L. **Applied regression analysis and other multivariable methods**. North Scituaile: Duxbury Press, 1978.
- LACEZ, R. **Ford – os homens e a máquina**. Sumarizado por Leila Gouvêa. São Paulo: Círculo do Livro, 1998 (Programa Livros Sumarizados – Série Tema Executivo).
- LAMBOURNE, R. (Ed.). **Paint and Surface Coatings: theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- LEON, R.; SHOEMAKER, A. A systematic approach to planning for a designed industrial experiment - Discussion. **Technometrics**. Virginia, v.35, n.1, p.21-24, fevereiro 1993.
- LI, W.; WU, C. An integrated method of parameter design and tolerance design. **Quality Engineering**. New York, v.3, n. 11, p.417-425, março 1999.
- MYERS, R. Response Surface Methodology - current status and future directions. **Journal of Quality Technology**. Wisconsin, v.31, n.1, p.30-44, janeiro 1999.
- MYERS, R.; KHURI, A.; CARTER Jr, W. Response Surface Methodology: 1966-1988. **Technometryrics**. Virginia, v.31, n.2, p.137-157, maio 1989.
- MONTGOMERY, D. **Design and Analysis of Experiments**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1991.
- MORRIS, R.; WATSON, E. Determinig processo capability in a chemical batch process. **Quality Engineering**. New York, v.2, n. 10, p.389-396, outubro 1997.
- NUNES, D. **Rotinas para a otimização experimental de misturas**. 1998. 162f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- OHNO, T. **O Sistema Toyota de Produção: além da produção em larga escala**. Tradução de Cristina Schumacher. Porto Alegre: Editora Artes Médicas Sul, 1997.
- OIL AND COLOUR CHEMISTS´ ASSOCIATION. **Surface Coatings**. Kensington: Tafe Educacional Books,1983. 2v. v.1.
- BRANDAU, A. **Introduction to Coatings Technology**. Philadelphia: Federation of Societies for Coatings Technology, 1990.
- PALADINI, E. **Controle de Qualidade: uma abordagem abrangente**. São Paulo, Editora Atlas, 1990.
- PALADINI, E. **Gestão da Qualidade: teoria e prática**. São Paulo: Editora Atlas, 2000.
- RIBEIRO, J.; CATEN, C. **Estatística Industrial – apostila de curso**. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção. Porto Alegre: Universidade Feredal do Rio Grande do Sul, 2001.
- ROESLER, R. Designs of times: or, “Just the Factorials, Ma’am”. **Paint & Coatings Industry**. Miami, v. XVIII, n.10, p.66-70, outubro 2002.
- SANDERS, D.; HILD, C. A discussion os strategies for Six Sigma® implementation. **Quality Engineering**, New York, v.12, n.3, 2000.

TAYLOR, F. **Princípios da Administração Científica**. Tradução de Arlindo Vieira Ramos. 8. ed. São Paulo, Editora Atlas, 1992.

WICKS, Z.; JONES, F.; PAPPAS, P. **Organic Coatings**: science and technology. Volume 1. New York: John Wiley & Sons, 1992.

Planilha de pré-planejamento de experimentos

AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA VARIABILIDADE DE RESINAS ALQUÍDICAS EM TINTAS

OBJETIVO

Verificar se os limites de especificação das características de qualidade teor de sólidos e viscosidade estabelecidos para uma resina alquídica, são adequados para a obtenção de produtos finais tintas dentro das especificações das mesmas características de qualidade, teor de sólidos e viscosidade.

HISTÓRICO

A faixa de especificação das características de qualidade de resinas alquídicas é estabelecida considerando o alvo e resolução e tolerância dos sistemas de medição destas. Não é avaliada na prática a consequência desta variabilidade permitida como faixa de especificação.

As resinas alquídicas apresentam variação de características de qualidade, lote a lote, inerente a fórmula e processo de preparo. Dados históricos comprovam a obtenção de resinas alquídicas com propriedades distintas, apesar de seguirem processo de preparo análogo.

No processo de preparo de tintas, invariavelmente temos a necessidade de ajustes aleatórios de características de qualidade, apesar de seguirem processo equivalente.

A resina alquídica, como matéria-prima do processo de preparo de tintas, é um fator a ser considerado como possível causa da variabilidade dos lotes de tinta, requerendo ajustes.

As resinas alquídicas são armazenadas em tanque de capacidade superior ao volume sintetizado a cada lote. Assim, a porção de resina matéria-prima de um lote de tinta é uma mistura de lotes de resina, não sendo possível fazer uma associação direta entre lotes. Neste contexto, é inviável um estudo do impacto da variabilidade de resinas alquídicas em lotes de tinta, diretamente no chão-de-fábrica.

VARIÁVEIS DE RESPOSTA	Faixa de variação	Método de determinação	Precisão do resultado	
Teor de sólidos da tinta	55,0 a 60,0%	norma interna específica	décimo de percentual	
Viscosidade da tinta (A) *	90 a 100KU	norma interna específica	KU	<i>conforme dados históricos</i>
Viscosidade da tinta (A)	sem especificação	norma interna específica	segundos CF#6	<i>sistema mais apropriado</i>
Viscosidade do sistema (A+B) *	20 a 25 seg	norma interna específica	segundos CF#4	<i>conforme dados históricos</i>
Viscosidade do sistema (A+B)	sem especificação	norma interna específica	segundos CF#2	<i>sistema mais apropriado</i>

VARIÁVEIS DE CONTROLE	Faixa de variação	Método de determinação	Precisão do resultado	Método de controle	Efeito sobre variáveis de resposta
Teor de sólidos da resina	47,2 a 52,8%	norma interna específica	décimo de percentual	Condução da síntese da resina até ponto em que a massa reacional apresente a característica de sólidos desejado, associada à determinada viscosidade, conforme planejamento experimental.	Variação proporcional do teor de sólidos da tinta.
Viscosidade da resina	T-U a W-X	norma interna específica	faixa de viscosidade, expressa por letras	Condução da síntese da resina até ponto em que a massa reacional apresente a característica de viscosidade desejada, associada a determinado teor de sólidos, conforme planejamento experimental.	Variação proporcional da viscosidade da tinta.

FATORES MANTIDOS CONSTANTES	Nível de controle	Método de medida	Precisão de medida	Método de controle	Efeito sobre variáveis de resposta
Matérias-primas	único lote	-	-	Utilização de matérias-primas provenientes de um único lote para o preparo de todas as resinas e tintas previstas no planejamento. Segregação prévia de quantidade apropriada, e avaliação das propriedades, comparando com especificação.	Varição aleatória devido a maior variabilidade conferida ao sistema.
Tamanho dos lotes	único 2.100,0g de sólidos para resinas; 2.500,0g de solução de tinta	-	décimo de quilo	Indicação de mesmo peso de matéria-prima em todas as receitas de resina e de tinta experimentais. Conseqüente carga total de lote equivalente para todos os experimentos.	Varição aleatória devido a maior variabilidade conferida ao sistema.
Precisão de pesagem	conforme calibração da balança utilizada	-	décimo de quilo	Pesagem de todas as receitas de resina ou de tintas em uma mesma balança, devidamente calibrada e aferida pela área de Metrologia responsável. Não permitir alterações neste(s) equipamento(s) durante execução do <i>design</i> de experimentos.	Varição aleatória devido a maior variabilidade conferida ao sistema.
Operador de resina / operador de tinta	Único operador A	-	-	Seleção de um único operador do grupo para condução das sínteses das resinas e de tintas, experimentos envolvidos no <i>design</i> . Treinamento nas tarefas, execução de procedimentos análogos entre experimentos.	Varição aleatória devido a maior variabilidade conferida ao sistema.

Condições de processo da resina – tempos, temperatura, fluxo de inertização, velocidade de agitação.	Único escrita	conforme parâmetro: controlador CLP, contagem, indicadores de rotação	conforme parâmetro: minutos, °C, n° de bolhas/min, rpm	Especificação nas receitas de resina experimentais sempre o mesmo valor para os parâmetros de processo a serem mantidos fixos.	Varição aleatória devido a maior variabilidade conferida ao sistema.
Condições de preparo das tintas – tempos, rotação, equipamento	Único	conforme parâmetro: cronômetro digital, contagem, segregação	conforme parâmetro: minutos, rpm	Especificação nas receitas de tinta experimentais sempre o mesmo valor para os parâmetros de processo a serem mantidos fixos.	Varição aleatória devido a maior variabilidade conferida ao sistema.
Equipamentos utilizados para caracterização das variáveis de controle e variáveis de resposta	Único	conforme variável: viscosidade Copo Ford, viscosidade Krebs Stormer, viscosidade Gardner, pesagem em balança	Conforme variável: segundos, unidades KU, letras Gardner, milésimo de grama	Especificação nas receitas de resina e de tintas experimentais quanto ao equipamento a ser utilizado para determinação de cada propriedade. Equipamentos devidamente identificados e calibrados, não permitindo alterações durante a execução do <i>design</i> de experimentos.	Varição aleatória devido a maior variabilidade conferida ao sistema.

FATORES RUÍDO	Precisão de medida	Estratégia de redução de impacto	Efeito sobre variáveis de resposta
Continuidade do processo de síntese das resinas	-	Síntese das resinas experimentais em processos contínuos e descontínuos, aleatoriamente. Produção fabril se dá em processo contínuo, não sendo viável em todos os experimentos em laboratório. Repetição da resina com variáveis de controle centradas (alvo) nas duas condições de processo.	Variação aleatória devido a maior variabilidade conferida ao sistema.
Variação entre 2 conjuntos de equipamentos utilizados para a síntese das resinas – motor de agitação, indicador de rotação, sensor e controlador de temperatura.	conforme equipamento: rpm, décimo de °C	Síntese das resinas experimentais nos dois conjuntos, em ordem aleatória. Repetição da resina com variáveis de controle centradas (alvo) nos dois conjuntos.	Variação aleatória devido a maior variabilidade conferida ao sistema.
Desgaste dos equipamentos envolvidos nos experimentos, devido ao uso – descalibração	conforme equipamento	Utilização de equipamentos robustos, em bom estado de conservação, com boas práticas de manuseio. Avaliações no menor intervalo de tempo possível. Aleatorização da ordem de experimentos caracterizados.	Variação aleatória devido a maior variabilidade conferida ao sistema.
Evaporação de solvente dos produtos em solução, resinas, tintas e outras matérias-primas destas, devido à manipulação e condições ambientais.	-	Manutenção das embalagens fechadas; exposição a condições ambientais o menor tempo possível; descarte de porções manipuladas, não retornando a embalagens de origem.	Aumento da viscosidade e do teor de sólidos da tinta.

INTERAÇÕES

Considerando a mesma composição, as características teor de sólidos e viscosidade de um produto (resina ou tinta) apresentam relação diretamente proporcional - produto com maior teor sólidos apresenta maior viscosidade. Fator de proporcionalidade dependente da unidade de medida da viscosidade.

RESTRIÇÕES

Projeto conduzido em condições laboratoriais, semelhantes, porém não perfeitamente equivalentes às condições fabris – volumes, dimensão de equipamentos.

Reproduções somente de experimentos com características centradas (alvo) para viabilizar a execução do estudo, considerando o número de experimentos. Seguindo modelo de planejamento, executado número de reproduções do centro adequado para minimizar o erro.

PREFERÊNCIAS DE PLANEJAMENTO

Variação de um fator em 2 ou mais níveis, dando margem à análise da variável de resposta em forma de área, e não somente pontual.

Número de experimentos inferior a 20, considerando análise de 2 fatores.

Níveis coerentes com a variação observada na realidade fabril.

Conclusão com aplicação prática, de fácil tratamento e interpretação.

TESTES PRELIMINARES

Estudo de Reprodutibilidade e Repetibilidade (R&R) dos métodos analíticos utilizados para avaliar as variáveis de resposta e variáveis de controle, validando estatisticamente os resultados determinados.

Síntese de resina alquídica com características centradas (alvo) para avaliar consistência das determinações de fatores mantidos constantes, fatores ruídos e existência de qualquer outro parâmetro não listado, avaliar recursos, tempo e mão-de-obra necessários.

Preparo de tinta a partir da resina sintetizada (características centradas) para avaliar consistência das determinações de fatores mantidos constantes, fatores ruídos e existência de qualquer outro parâmetro não listado, avaliar recursos, tempo e mão-de-obra necessários.

TAREFA	RECURSOS	TEMPO	MÃO-DE-OBRA
Segregação das matérias-primas	Embalagens adequadas para cada matéria-prima (volume, forma física e reações), local apropriado para acondicionamento, etiquetas de identificação, transportador.	2 horas	Operador A
Síntese das resinas alquídicas	Capela com instalações de água, energia elétrica, iluminação, exaustão, gás nitrogênio, sensor e controlador de temperatura, manta elétrica, macaco, motor, hélice de agitação, vidrarias para síntese (balão de vidro, condensador, cachimbo solvente, cano para gás nitrogênio) vidrarias de apoio para amostragens (copo becker, pipeta, pipetador, bastão de vidro, erlenmeyer de 250mL, tubo Gardner padrão com rolha), rolhas de teflon apropriadas para o balão de síntese, matérias-primas em quantidade indicadas na receita, chapa elétrica de aquecimento, balança eletrônica para pesagens, conjunto de padrões de viscosidade e cor Gardner, banho-maria com água em temperatura estabilizada a $25\pm 1^{\circ}\text{C}$, bureta âmbar de 25mL, soluções para determinação de índice de acidez (KOH0,1N, mistura de solventes neutralizada, solução de fenolftaleína 1%), recipiente para acondicionar resina final, material de limpeza das vidrarias (solvente, água, sabão em pó), equipamentos de proteção individual para operador (luvas, óculos, máscara de respiração com filtros para vapores orgânicos, jaleco, sapato de segurança, calças).	15 minutos para montagem do sistema inicial, 15 minutos para pesagens, 9 a 14 horas de processo para síntese das resinas, 1 hora para limpeza dos materiais	Operador A
Preparo das tintas	Sala com instalações elétricas e iluminação, moinho xxxxx, hélice, recipiente para preparo da tinta, recipiente para conter matérias-primas adicionadas durante o processo, espátula, matérias-primas em quantidade indicadas na receita, balança eletrônica para pesagens, equipamentos de proteção individual para operador (luvas, óculos, máscara de respiração com filtros para vapores orgânicos, jaleco, sapato de segurança, calças).	30 minutos para pesagens, 1 hora para preparo da tinta, 30 minutos para limpeza dos materiais	Operador A
Caracterização das resinas sintetizadas	Espátula para homogeneização da resina e transferência, tubo Gardner padrão vazio com rolha, conjunto de padrões de viscosidade e cor Gardner, banho-maria com água em temperatura estabilizada a $25\pm 1^{\circ}\text{C}$, erlemeyer de 250mL, balança eletrônica para pesagens, chapa elétrica de aquecimento, bureta âmbar de 25mL, soluções para determinação de índice de acidez (KOH0,1N, mistura de solventes neutralizada, solução de fenolftaleína 1%), balança analítica, papel alumínio, estufa em temperatura estabilizada de 105°C , dessecador, material de	15 minutos para análise de viscosidade e cor Gardner, 15 minutos para determinação de índice de acidez, 3 horas e 30 minutos para determinação de teor de sólidos, 10 minutos	Operador A

	limpeza das vidrarias (solvente, água, sabão em pó), equipamentos de proteção individual para operador (luvas, óculos, máscara de respiração com filtros para vapores orgânicos, jaleco, sapato de segurança, calças).	para lavagem de vidrarias.	
Caracterização das tintas preparadas	Espátula para homogeneização e transferência, banho-maria em temperatura estabilizada de $20\pm 1^\circ\text{C}$, recipiente para ambientação de 100 a 150mL tinta, Copo Ford #6, #4 e #2, viscosímetro Krebs Stormer, balança analítica, papel alumínio, estufa em temperatura estabilizada de 105°C , dessecador, aparelho determinador de sólidos com aquecimento por infra-vermelho, material de limpeza das vidrarias (solvente, água, sabão em pó), equipamentos de proteção individual para operador (luvas, óculos, máscara de respiração com filtros para vapores orgânicos, jaleco, sapato de segurança, calças).	15 minutos para determinação de viscosidade Copo Ford #6, #4 ou 2, 15 minutos para determinação de viscosidade Krebs Stormer, 5 minutos para determinação de teor de sólidos por aquecimento ao infra-vermelho, 3 horas e 30 minutos para determinação de teor de sólidos por aquecimento em estufa.	Operador A, Operador B
Análise dos resultados	Resultados obtidos, conhecimento técnico na área de resinas e tintas, conhecimento estatístico, microcomputador, software Excel e Minitab.	10 horas	Responsável pelo experimento

RESPONSÁVEL

Cenira Verona