

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE REVESTIMENTOS PARA PISOS:
CORRELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS DE FORMAÇÃO E
PROPRIEDADES DE FILMES A BASE DE RESINAS ACRÍLICAS**

Keila Cristina de Faria Borges

Orientador: Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza Freitas

Julho de 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE REVESTIMENTOS PARA PISOS: CORRELAÇÃO
ENTRE PARÂMETROS DE FORMAÇÃO E PROPRIEDADES DE FILMES A BASE DE
RESINAS ACRÍLICAS**

Keila Cristina de Faria Borges

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

123ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 08 DE JULHO DE 2010 POR:

Pesq. Marilene De Mori Morselli Ribeiro
Examinador – MSc.- Tanquímica

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Examinador – PhD – DEMET/UFMG

Profa. Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva
Examinadora – Dra. – DEQ/UFMG

Prof. Roberto Fernando de Souza Freitas
Orientador – PhD – DEQ/UFMG

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Roberto Freitas que acreditou ser possível a realização deste trabalho, enxergando a ciência acadêmica no cotidiano de uma indústria de saneantes e encarou o desafio de traduzir para a universidade através de abordagem científica os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento em acabamentos comerciais.

Agradeço aos Engenheiros Químicos Luiz Felipe Cerceau Guimarães e Thiago Magalhães Alves, pelo apoio, pelo trabalho em equipe e pelas incontáveis horas de testes e discussão de resultados.

Agradeço a empresa Unijohn Sistemas de Limpeza, pelo apoio e contribuição com infraestrutura e ponto de partida na questão discutida neste trabalho.

Agradeço à empresa Lúmen Química Ltda. na pessoa do Sr. Manoel Coelho pelas “aulas” sobre resinas acrílicas e propriedades das mesmas, pelo amor e energia dedicados por tantos anos ao assunto desta dissertação, e também à Sheila e Fabiana do laboratório da Lúmen Química, que tão prontamente se dispuseram a realizar alguns testes em equipamentos da Lúmen, em São Paulo.

Resumo

No presente trabalho, foi feito um estudo da formulação de resinas poliméricas impermeabilizantes, a base de resina acrílica, envolvendo a avaliação do efeito de dois componentes, um solvente (etildiglicol – EDG) e um plastificante (tributoxiethylfosfato – TBEP) em três propriedades importantes de películas utilizadas como revestimento para pisos: brilho, dureza e qualidade do filme. O planejamento estatístico de experimentos foi utilizado como ferramenta, com o auxílio do “software” MINITAB. O planejamento foi conduzido em quatro etapas, incluindo o planejamento fatorial com matriz 2^k , sendo $k = 2$, e experimentos preliminares, o método da superfície de resposta, o método da ascendente de maior inclinação e a análise conjugada. As variáveis estudadas (EDG e TBEP) tiveram, inicialmente, seus níveis fixados em valores máximos e mínimos, a partir da análise das formulações comercialmente disponíveis para o tipo de revestimento estudado. Para o EDG, foi fixado o mínimo em 0,5%p/p e o máximo em 7,2%p/p. Para o TBEP, foi fixado o mínimo em 1,5%p/p e o máximo em 7,2%p/p. Os resultados obtidos permitiram qualificar e quantificar o efeito dos parâmetros estudados nas variáveis-resposta selecionadas. O modelo proposto para a variável-resposta brilho foi validado, com resultados experimentais muito próximos dos teóricos, previstos pelo modelo. Enquanto o plastificante TBEP tem um efeito significativo na dureza das resinas preparadas, o solvente EDG, bem como a interação solvente/plastificante, têm influência significativa no brilho das resinas. Observou-se a influência de todos os parâmetros estudados nessa qualidade do filme. Determinou-se a composição ótima para as resinas, para as formulações estudadas, no que concerne às variáveis brilho, dureza e qualidade do filme, sendo esta composição igual a 1,5%p/p de TBEP e 7,6%p/p de EDG. O filme obtido nessa composição foi transparente, flexível, homogêneo, sem formação de “olho de peixe” (pontos de variação de tensão superficial) ou de pontos de poeira.

Abstract

In this work, the formulation of polymeric resins coatings, based on acrylic resins was studied. The study involved the evaluation of the effect of two components, a solvent (ethyldiglicol – EDG) and a plasticizer (tributoxyethylphosphate – TBEP) on three important properties of films used as floor coatings: brightness, stiffness and film quality. Statistical design of experiments was used as a tool for the proposed study, with the aid of the software MINITAB. The statistical planning was conducted in four steps, including the factorial planning with a 2^k matrix, being $k = 2$, with preliminary experiments, the response surface design, the steepest ascent method and the conjugated analysis. The studied variables (EDG and TBEP) had, initially, their values fixed in maximum and minimum values, based on the analysis of the commercial formulations available for the type of coating studied. For EDG, the minimum was fixed at 0.5%w/w and the maximum at 7.2%w/w. For TBEP, the minimum was fixed at 1.5%w/w and the maximum at 7.2%w/w. The obtained results allowed the qualitative and quantitative effect of the studied parameters on the selected response-variables. The proposed model for the response-variable brightness was validated, with experimental results very close to the theoretical ones, predicted by the model. While the plasticizer TBEP presents a significant in the stiffness of the prepared resins, the solvent EDG, as well as the solvent / plasticizer interaction, showed a significant influence in the brightness of the resins. The influence of all studied parameters in the quality of the film was studied. The optimal composition for the resins, for the studied formulations, with respect to the variables brightness, stiffness and film quality, was determined, being equal to 1.5%w/w of TBEP and 7.6%w/w of EDG. The film obtained at this composition was transparent, flexible, homogeneous, with no “fish eyes” (points with surface tension variation) and no “dust points”.

Lista de Figuras


- Figura 2.1: Estrutura molecular do poliacrilato e do polimetacrilato
- Figura 2.2: Tipos de reflexão
- Figura 2.3: Exemplo de olho de peixe e ponto de poeira respectivamente
- Figura 2.4: Esquema de resina metalizada com zinco
- Figura 2.5: Fórmula estrutural do EDG ou EEDEG
- Figura 2.6: Fórmula estrutural do TBEP (Tributoxietilfosfato)
- Figura 2.7: Estrutura ilustrativa de um tensoativo ou surfactante
- Figura 2.8: Coalescência por capilaridade (a) e por tensão superficial (b)
- Figura 2.9: Diagrama esquemático do mecanismo de formação do filme
- Figura 2.10: Resíduos = observação na circunstância (Ex: $TBEP_{\min}/EDG_{\max}$) – 
- Figura 2.11: Esquema dos blocos
- Figura 2.12: Combinação dos blocos
- Figura 2.13: Esquema para ascendente de maior inclinação
- Figura 3.1: Sentidos de aplicação (1° vermelho, 2° azul, 3° preto)
- Figura 3.2: Processo de análise na placa preta
- Figura 3.3: Extensor, também chamado de aplicador BIRD
- Figura 3.4: Técnica de aplicação
- Figura 4.1: Tela do MINITAB após especificação da variável-resposta (brilho) e análise fatorial.
- Figura 4.2: Histograma de resíduos (brilho)
- Figura 4.3: Normalidade de resíduos (brilho)
- Figura 4.4: Resíduos versus fator TBEP (brilho)
- Figura 4.5: Resíduos versus fator EDG (brilho)
- Figura 4.6: Número de réplicas necessárias
- Figura 4.7: Tela do MINITAB após especificação da variável-resposta (dureza) e análise fatorial
- Figura 4.8: Histograma de resíduos (dureza)
- Figura 4.9: Normalidade de resíduos (dureza)
- Figura 4.10: Resíduos versus fator TBEP (dureza)
- Figura 4.11: Resíduos versus fator EDG (dureza)

Figura 4.12: Tela do MINITAB após especificações da variável-resposta brilho e parâmetros para o MSR.

Figura 4.13: Normalidade de resíduos para o MSR (brilho)

Figura 4.14: Superfície de contorno para o brilho em função dos fatores

Figura 4.15: Superfície da variável-resposta em função dos fatores (brilho)

Figura 4.16: Tela do MINITAB após especificações da variável-resposta dureza e parâmetros para o MSR

Figura 4.17: Histograma de resíduos (dureza)

Figura 4.18: Resíduos versus fator TBEP (dureza)

Figura 4.19: Resíduos versus ordem dos dados (dureza)

Figura 4.20: Resíduos versus fator TBEP (dureza)

Figura 4.21: Observações dos tratamentos realizados (dureza x TBEP)

Figura 4.22: Tela do MINITAB após especificações da variável resposta e parâmetros para o MSR de segunda ordem.

Figura 4.23: Normalidade de resíduos para o MSR de segunda ordem.

Figura 4.24: Superfície de contorno para o brilho em função dos fatores para o MSR de segunda ordem.

Figura 4.25: Superfície da variável-resposta em função dos fatores para o MSR de segunda ordem.

Figura 4.26: EDG e TBEP na formação de filme

Figura 4.27: Resultados de Dureza x TBEP, utilizando-se a resina HG05 TAN na formulação

Figura 4.28: Curva de dureza x % de TBEP para resina HCH Lúmen

Lista de tabelas

- Tabela 2.1: Efeito nas propriedades dos polímeros com o aumento do radical
- Tabela 2.2: Efeito da massa molecular nas propriedades do Polietilacrilato
- Tabela 2.3: Características de pisos mais utilizados institucionalmente
- Tabela 2.4: Efeito de monômeros nas propriedades do revestimento
- Tabela 2.5: Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^3
- Tabela 2.6: Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^2
- Tabela 3.1: Formulação das resinas
- Tabela 4.1: Tabela gerada após especificação dos parâmetros do modelo e o brilho obtido.
- Tabela 4.2: Resultados gerados no MINITAB
- Tabela 4.3: Tabela gerada após especificação dos parâmetros do modelo e a dureza obtida.
- Tabela 4.4: Qualidade do filme para a primeira parte
- Tabela 4.5: Tabela gerada após especificação dos parâmetros do MSR e os brilhos obtidos
- Tabela 4.6: Tabela gerada após especificação dos parâmetros do MSR e os valores de dureza encontrados.
- Tabela 4.7: Qualidade do filme para a segunda parte
- Tabela 4.8: Composições que limitam a superfície resposta restrita.
- Tabela 4.9: Tabela gerada após especificação dos parâmetros do MSR de segunda ordem e os brilhos obtidos.
- Tabela 4.10: Qualidade do filme
- Tabela 4.11: Resultados dos filmes obtidos após análise conjugada (Não codificada)
- Tabela 4.12: Resultados dos filmes obtidos após análise conjugada (codificada)
- Tabela 4.13: Resultados de testes da quarta parte para HG05 – TAN
- Tabela 4.14: Resultados de dureza após teste superfície resposta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1 Polímeros.....	12
2.1.1 Base conceitual.....	12
2.1.2 Estados físicos.....	13
2.1.3 Resinas acrílicas.....	16
2.2 Pisos.....	20
2.2.1 Tipos de pisos.....	20
2.2.2 Sistema de tratamento.....	23
2.3 Revestimentos.....	24
2.3.1 Classificação.....	25
2.3.2 Propriedades desejáveis.....	25
2.3.3 Formulação das resinas acrílicas impermeabilizantes.....	28
2.3.4 Formação do filme.....	39
2.4 Planejamento estatístico de experimentos.....	44
3. METODOLOGIA.....	57
3.1 Procedimento estatístico.....	58
3.2 Preparação das resinas.....	61
3.3 Determinação das propriedades.....	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1 Primeira parte: planejamento fatorial e experimentos preliminares.....	69
4.2 Segunda parte: método da superfície de resposta.....	79
4.3 Terceira parte: método da ascendente de maior inclinação.....	88
4.4 Quarta parte: análise conjugada.....	95
4.5 Análise dos resultados.....	99
5. CONCLUSÕES.....	104
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106

1. INTRODUÇÃO

Os diversos tipos de pisos, tanto domésticos quanto comerciais, constituem elemento importante em qualquer empreendimento. Como resultado das propriedades dos materiais que os constituem, existe, hoje, uma variedade muito grande de pisos, com diferenças envolvendo desde aspectos estruturais até aspectos estéticos.

Em geral, independentemente do tipo de piso, é fundamental que o mesmo seja tratado, por razões funcionais e/ou estéticas. Tal tratamento envolve a aplicação de um revestimento, na forma de uma película (filme), também denominado genericamente de cera, constituindo-se no que é denominado resina polimérica impermeabilizante.

Com o objetivo de ajustar e melhorar as propriedades dos pisos, diferentes tipos e classes de revestimentos foram historicamente desenvolvidos e utilizados, constituindo-se, hoje, em um setor com um mercado bastante desenvolvido e diversificado, caracterizado por uma inovação permanente.

A escolha de um determinado revestimento para pisos deve, necessariamente, levar em consideração o tipo de piso, além da sua destinação de uso. São inúmeras as propriedades que um revestimento deve apresentar, várias das quais associadas ao tipo e ao uso do piso.

Funcionalmente, o revestimento oferece aspectos como proteção, economia e limpeza. Esteticamente, a cera realça a beleza natural das superfícies, refletindo cores e luz.

Atualmente, o setor apresenta um mercado bastante diversificado de artigos para o tratamento de superfícies. As formulações de ceras sintéticas específicas para aplicações predominam no mercado. Apresentam como vantagem a possibilidade de uma maior flexibilidade nas formulações, muitas vezes em produtos finais de qualidade superior. As superfícies que recebem estas resinas podem ser pisos, couros, paredes, móveis, carros e até mesmo frutas (recobrimentos comestíveis).

Dentre as classes de revestimento para pisos, destacam-se as denominadas ceras auto-brilho ou acrílicas, compostas somente por resinas acrílicas, inicialmente formuladas para pisos institucionais, aqueles com intenso tráfego de pessoas.

A formulação das resinas para serem utilizadas como revestimento em pisos envolve, em geral, a formação de uma emulsão incluindo seis grupos de componentes: resina-mãe (resina acrílica), plastificante, solvente, surfactante, coadjuvantes e veículo de formulação. Dentre esses componentes, a resina-mãe e vários dos coadjuvantes utilizados são materiais poliméricos. Em geral, os fabricantes das resinas e materiais usados na formulação de acabamentos orientam em relação às formulações a serem utilizadas. Tal orientação envolve uma carga grande de empirismo.

Enquanto a literatura comercial sobre a formulação de ceras para revestimento é farta, a literatura científica é extremamente escassa. Não obstante, a base conceitual envolvendo os materiais poliméricos é ampla, incluindo as resinas acrílicas e os aditivos poliméricos.

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da formulação de resinas poliméricas impermeabilizantes, a base de resina acrílica, envolvendo a avaliação do efeito de dois componentes, um solvente (etilglicol – EDG) e um plastificante (tributoxietilfosfato – TBEP) em três propriedades importantes de películas utilizadas como revestimento: brilho, dureza e qualidade do filme.

Para tanto, utilizou-se como ferramenta o planejamento estatístico de experimentos, com auxílio do “software” MINITAB. O procedimento para o planejamento estatístico foi organizado ao longo de quatro etapas.

No capítulo 2, é apresentada uma Revisão Bibliográfica incluindo aspectos importantes para o desenvolvimento do trabalho: Polímeros, em particular resinas acrílicas, pisos e revestimentos e planejamento estatístico de experimentos. No capítulo 3, é descrita a Metodologia utilizada, consoante com os objetivos propostos. No capítulo 4, são apresentados os Resultados obtidos e a Discussão dos mesmos e, no capítulo 5, são sumarizadas as Conclusões. No capítulo 6, são relacionadas as Referências Bibliográficas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros

2.1.1 Base conceitual

Polímeros são macromoléculas constituídas pela repetição de unidades químicas pequenas e simples, chamadas de meros. São considerados polímeros as moléculas relativamente grandes (massas molares da ordem de 10^3 a 10^6), em cuja estrutura se encontram repetidas unidades químicas simples.

• Ligações químicas

As ligações químicas presentes em uma molécula polimérica podem ser classificadas como primárias, ligações covalentes responsáveis pela formação da cadeia polimérica, de ramificações e de ligações cruzadas entre cadeias diferentes, e secundárias, resultantes de interações entre partes de uma mesma cadeia ou entre diferentes cadeias, podendo ser forças de van der Waals, interação dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio. Para as ligações primárias, é possível o estabelecimento de comprimentos e energias de ligação típicas. Ligações secundárias não são de grande importância na formação de compostos químicos estáveis. Elas levam, na realidade, à agregação de moléculas separadas na fase sólida ou líquida. Como resultado, muitas propriedades físicas como volatilidade, viscosidade, tensão interfacial e propriedades de atrito, miscibilidade e solubilidade são, em grande extensão, determinadas pelas interações secundárias. O parâmetro que representa fisicamente uma medida das interações secundárias é a densidade de energia coesiva, definida como a quantidade total de energia necessária para remover uma molécula, no estado sólido ou líquido, para uma posição distante de seus vizinhos. Tendo em vista que polímeros são caracterizados por uma elevada massa molecular, observa-se um elevado grau de entrelaçamento entre as cadeias, caracterizado por uma infinidade de interações secundárias. Conseqüentemente, pode-se dizer que a importância dessas interações nas propriedades físicas dos polímeros está diretamente relacionada à massa molecular, expressa como massa molecular média (Billmeyer, 1984).

• Classificação

Segundo Rodriguez (RODRIGUEZ, 1982), os polímeros podem ser classificados em diversas categorias, sendo que as mais usuais envolvem:

- tipo de monômero: se o polímero é formado a partir de apenas um tipo de monômero, ele é chamado de homopolímero e, se a partir de dois ou mais tipos de monômeros, de copolímero;
- estrutura química: lineares, ramificados ou redes tridimensionais; monômeros bifuncionais geram polímeros lineares, enquanto os monômeros com funcionalidade maior que dois geram polímeros ramificados, podendo-se obter estruturas com ligações cruzadas e redes poliméricas tridimensionais, incluindo géis poliméricos;
- estado físico: os polímeros podem ser parcialmente cristalinos ou completamente amorfos; dependendo da temperatura, massa molecular e estrutura química, eles se encontram em estado de sólido rígido, de borracha ou líquido viscoso (“melt” ou fundido);
- comportamento em temperaturas elevadas: os polímeros podem ser classificados como termoplásticos ou termorrígidos, também chamados de termofixos; os polímeros termoplásticos são caracterizados por cadeias lineares ou ramificadas, podendo escoar e ser remoldados por aplicação de pressão e calor; já os termorrígidos, apresentam o efeito de ligação cruzada quando aquecidos, com o conseqüente aumento da sua rigidez;
- síntese: a polimerização pode ser dividida em dois tipos: polimerização em cadeia ou adição e polimerização em etapas ou condensação; em três mecanismos: radical livre, iônico ou Ziegler-Natta; e em quatro processos: massa, solução, emulsão ou dispersão.
- características tecnológicas e de uso: os polímeros podem ser classificados como plásticos, borrachas ou elastômeros, fibras, adesivos e revestimentos.

2.1.2 Estados físicos

O estado cristalino, onde átomos ou moléculas estão arranjados regularmente no espaço, é o de menor energia e, dessa forma, aquele para o qual todo sistema tende. No caso de polímeros, a natureza macromolecular do material restringe os processos de cristalização, já que macromoléculas apresentam mobilidade restrita, em comparação a átomos e pequenas moléculas, o que dificulta a sua acomodação rápida às posições energeticamente

mais favoráveis. Embora difícil, a cristalização em polímeros pode ocorrer. Para tanto, vários fatores estruturais devem ser considerados.

Polímeros tipicamente cristalinos são aqueles cujas moléculas são quimicamente e geometricamente regulares na estrutura. Polímeros com irregularidades na estrutura, como copolímeros com grande quantidade de monômeros diferentes e polímeros atáticos, são tipicamente amorfos (BILLMEYER, 1984).

O grau de cristalinidade, χ_c , dependendo da regularidade do material e das condições experimentais, varia de 0 a 100%. Quanto mais lento for o resfriamento, maior o grau de cristalinidade.

Como conseqüência dessas condições não favoráveis à cristalização, os polímeros, no estado sólido, são, em geral, parcialmente cristalinos ou totalmente amorfos (vítreos). A grande maioria dos polímeros é semicristalina, devendo ser considerado um sistema multifásico. Quando o grau de cristalinidade é baixo, a fase amorfa é dominante. A descrição detalhada de polímeros semicristalinos precisa considerar uma fase amorfa móvel e uma fase amorfa rígida. A fase amorfa móvel é encontrada nas regiões interlamelares, já a rígida existe na interface cristalina e está sujeita a tensões internas, que confinam movimentos dos segmentos (TURI, 1997).

Polímeros amorfos ou parcialmente cristalinos podem, em função da temperatura e da massa molecular, estar no estado de sólido rígido, estado de borracha ou estado líquido viscoso ("melt"). Estes estados são limitados pela temperatura de transição vítrea, T_g , e pela temperatura de fusão, T_m , a seguir discutidas.

As propriedades características dos polímeros mais importantes são as transições, associadas ao movimento dos segmentos moleculares que, por natureza, são rotacionais. Essas transições definem os estados físicos dos polímeros. Quanto maior a temperatura, maior o movimento molecular. Moléculas em movimentação contínua são polímeros "melt", ou estado fundido. Quando não houver qualquer rotação molecular, a baixas temperaturas, os polímeros encontram-se no estado vítreo ou estado sólido rígido. Os polímeros também

apresentam um estado intermediário entre o sólido rígido e o fundido, denominado de estado de borracha, onde apresentam propriedades elásticas.

Esses estados são delimitados pelas temperaturas de transição vítrea e de fusão, específicas para cada polímero. A temperatura de transição vítrea é definida como aquela na qual, no resfriamento, cessa a rotação molecular em torno das ligações C-C. Abaixo de T_g a agitação térmica é insuficiente para permitir rotações livres dos segmentos moleculares, além de não permitir respostas reversíveis a qualquer deformação. Portanto, o valor de T_g também corresponde à temperatura de rigidez do polímero.

Acima de T_m as ligações secundárias entre as cadeias são rompidas, permitindo um escoamento viscoso do polímero. Se o aquecimento continuar até atingir a temperatura de degradação, T_d , o polímero sofre rompimento de suas cadeias primárias, o que causa a diminuição da massa molecular.

Entre T_g e T_m , o polímero apresenta um comportamento viscoelástico, ou seja, as cadeias poliméricas apresentam uma certa mobilidade decorrente do aumento da energia térmica, mas não têm escoamento livre, pois estão entrelaçadas, face às inúmeras ligações secundárias ainda presentes. Esta característica de escoamento, porém limitado, devido às interações secundárias e, eventualmente, devido a regiões de cristalinidade, é análoga à elasticidade, daí essa região receber o nome de estado de borracha, considerando-se que a elasticidade é a principal propriedade das borrachas ou elastômeros. No caso das borrachas, tal propriedade é devido à presença de ligações cruzadas (covalentes).

A temperatura de transição vítrea é um dos mais importantes parâmetros usados no planejamento de processos e produtos poliméricos. Ela permite prever o comportamento de um determinado material numa temperatura, assim como designa indiretamente certas propriedades do material como propriedades mecânicas e resistência à temperatura.

Alguns dos fatores que influenciam a definição de T_g para um determinado polímero são relacionados a seguir.

- Massa molecular. A massa molecular dos polímeros, isto é, o tamanho das cadeias, afeta decisivamente a temperatura de transição vítrea, visto que cadeias menores apresentam maior mobilidade que cadeias maiores.
- Volume livre presente nos polímeros. O volume livre em polímeros é o espaço não ocupado pelas moléculas. Quanto maior o volume livre presente em um polímero menor será a temperatura de transição vítrea, já que maior será a facilidade das cadeias de se deslocarem umas em relação às outras.
- Tipo de força atrativa entre as cadeias poliméricas. As transições que ocorrem durante a temperatura de transição vítrea são resultado da habilidade das cadeias de se deslocarem com a quantidade de energia fornecida nessa faixa de temperatura específica. Quanto maior a magnitude das ligações entre cadeias, maior será a quantidade de energia necessária a permitir que as cadeias se tornem livres para efetuar as transições. Dessa forma, polímeros que apresentam ligações mais fortes entre cadeias, possuem temperaturas de transição vítrea maiores.
- Mobilidade intrínseca das cadeias poliméricas. A arquitetura química das cadeias poliméricas contribui decisivamente para a definição do comportamento dessas com a introdução de energia e as correspondentes transições. Grupos químicos, inseridos nas cadeias poliméricas principais, cujas ligações com o resto da cadeia apresentem reduzidas energias para movimentos de rotação, proporcionam temperaturas de transição vítrea menores. Quanto menor a energia necessária para rotação de ligações, maior facilidade as cadeias apresentarão de se desentrelaçarem e mover umas em relação às outras.

2.1.3 Resinas acrílicas

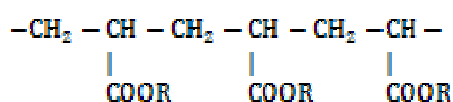
Uma importante classe de materiais poliméricos comerciais é constituída pelas resinas acrílicas. Tais resinas, dentre outras aplicações, são utilizadas como principal componente de uma classe de revestimento para pisos, conforme será descrito no item 2.3, foco do presente trabalho.

As resinas acrílicas são derivadas do ácido acrílico e do ácido metacrílico. Possuem uma vasta variedade de propriedades físicas, podendo ser desde elastômeros macios até

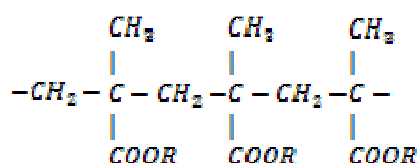
plásticos duros. Todas possuem boa resistência à luz, não degradam devido à exposição ao meio externo, possuem boa resistência térmica, são termoplásticos e resistentes a ácidos, álcalis, água e álcool (PAYNE, 1954; BILLMEYER, 1984).

Os monômeros acrílicos são líquidos na temperatura ambiente e possuem pontos de ebulição que vão da faixa de 80°C (metil acrilato) a 230°C (n-octil acrilato). Os ésteres menores possuem alta inflamabilidade, baixos pontos de fulgor e de flash.

Os ésteres do ácido acrílico (acrilatos e metacrilatos) são prontamente polimerizados por iniciadores (radicais livres) para produzirem os poliácrlatos e polimetacrilatos (CHATFIELD, 1962), cujas estruturas moleculares podem ser vistas na Figura 2.1.



Poliacrilato



Polimetacrilato

Figura 2.1: Estrutura molecular do poliácrlato e do polimetacrilato

Em geral, as propriedades dos polímeros são função dos radicais que compõem os monômeros, como pode ser visto pela Tabela 2.1., e, naturalmente, da massa molecular do polímero, conforme ilustrado na Tabela 2.2. À medida que a massa molecular aumenta, o polímero fica mais duro e um pouco menos flexível, sua solução mais viscosa, ou com menor quantidade de sólidos em uma viscosidade determinada. A resistência à água e a outros produtos químicos também está relacionada com o radical do monômero.

Tabela 2.1: Efeito nas propriedades dos polímeros com o aumento do radical

Polímero	Dureza Rockwell (R)	Resistência à tração (psi)	Alongamento até ruptura (%)
Polimetilmetacrilato	124	7800	1
Polietilmetacrilato	116	5400	25
Poli-n-butilmetacrilato	152	500	300
Poli-isobutilmetacrilato	112	3600	1
Isobutil-co-n-butil (50:50)	88	2100	175

Fonte : E.I.du Pont de Nemours & Co. Trade Name, du Pont

Tabela 2.2: Efeito da massa molecular nas propriedades do Polietilacrilato

Massa Molecular	Propriedades
2.200	Viscoso. Óleo incolor. Solúvel em benzeno. Viscosidade baixa
7.800	Duro. Parecido com massa fluida. Adere no vidro. Pode ter ductibilidade.
14.500	Mais duro. Forte adesão ao vidro. Incha no benzeno, e então dissolve.
41.000	Muito duro. Não escoa.
175.000	Duro, Elástico, como massa de borracha. Incha, então dissolve no benzeno. Alta viscosidade.
Muito alto para determinar	Muito duro. Insolúvel em benzeno, mas incha 50 vezes seu volume inicial

Fonte : E.I.du Pont de Nemours & Co. Trade Name, du Pont

Como já dito, os monômeros acrílicos podem ser polimerizados através dos quatro processos de polimerização: massa, solução, suspensão e emulsão. A escolha do tipo de polimerização a ser realizada varia de acordo com as propriedades desejadas e o uso final do polímero.

Na polimerização por emulsão, duas fases líquidas imiscíveis estão presentes, uma fase aquosa contínua e uma fase não-aquosa descontínua, composta de monômero e polímero. O iniciador é solúvel na fase aquosa e as partículas de monômero/polímero são bem pequenas, com diâmetro da ordem de 0,1mm (BILLMEYER, 1984). A polimerização em emulsão é caracterizada, portanto, por um sistema no qual os monômeros encontram-se

dispersos em uma fase contínua pela adição de um emulsificante e são polimerizados pelos radicais livres provenientes da decomposição de um iniciador hidrossolúvel. Nos sistemas em emulsão, a polimerização ocorre nas partículas inchadas com monômero e o produto final é uma dispersão coloidal de polímeros chamada de látex. O látex é, portanto, uma dispersão estável de um polímero em um meio aquoso. Mais precisamente, um produto de uma reação de polimerização em emulsão é conhecido como látex sintético para diferenciar do látex de origem natural. O processo de polimerização por emulsão permite um melhor controle do processo do que os demais métodos.

A diferença entre emulsão e uma solução aquosa de um polímero é que na solução, o polímero constitui a menor unidade do sistema, ou seja, uma molécula de polímero está completamente rodeada por moléculas de água. Já nas emulsões a menor unidade é uma partícula constituída por um grande número de moléculas do polímero que está “solubilizada” por uma superfície onde se localiza o agente emulsionante que lhe confere estabilidade.

Uma característica importante das emulsões é a habilidade que elas possuem de se manterem estáveis, ou de prevenir a coagulação da fase dispersa quando submetidas a diferentes condições de armazenamento e de uso. A estabilidade das emulsões é afetada por vários fatores, dentre eles, o agente emulsificante, agente espessante, pH, e as condições de processo (temperatura, pressão, etc). Devido ao fato de que os monômeros acrílicos tendem a saponificar-se sob condições alcalinas, geralmente realiza-se a polimerização em emulsão dos monômeros acrílicos sob pH neutro ou ligeiramente ácido.

Na indústria de materiais poliméricos, os processos de polimerização em emulsão com altos teores de sólidos têm ocupado lugar de destaque, tanto por razões ambientais, pois em sua maioria utilizam água como fase contínua, como por razões de ordem econômica, já que resultam em maior quantidade de material polimérico por volume de látex ou pré-emulsão produzido. A preocupação com a qualidade na aplicação final do filme polimérico produzido é uma constante e está intimamente ligada à composição da cadeia polimérica. São sistemas clássicos de polimerização em emulsão o MMA/BA/MAA (metacrilato de metila/ acrilato de butila/ácido metacrílico) e o MMA/VAc (metacrilato de metila / acetato de vinila).

Uma das grandes vantagens da polimerização em emulsão é a possibilidade de sintetizar tanto látices com diferentes propriedades coloidais (morfologia, distribuição de tamanho de partículas, concentração de partículas e propriedade de formação de filmes) como polímeros com diferentes propriedades estruturais (composição, microestrutura, distribuição de massa molecular, grau de cristalinidade, entre outras). Além disso, sob o ponto de vista industrial, a polimerização em emulsão é uma técnica extremamente importante para a obtenção de polímeros via radicais livres e quando comparada com os outros métodos de polimerização apresenta ainda as seguintes vantagens: o produto final da reação é um líquido, o problema de transferência de calor durante a reação é mínimo devido à utilização de água como meio contínuo, contrário às outras técnicas de polimerização, permite a obtenção de polímeros de massa molecular elevada a uma velocidade relativamente considerável.

A grande desvantagem dessa técnica de polimerização é a separação do polímero do látex, quando se deseja um polímero puro. Essa separação requer várias etapas de purificação e o polímero isolado do látex ainda contém certa quantidade de compostos adicionados ao sistema de polimerização (GIORDANI, 2003).

2.2 Pisos

Os diversos tipos de pisos, tanto domésticos quanto comerciais, constituem elemento importante em qualquer empreendimento. Como resultado das propriedades dos materiais que os constituem, existe, hoje, uma variedade muito grande de pisos, com diferenças envolvendo desde aspectos estruturais até aspectos estéticos.

2.2.1 Tipos de pisos

Os pisos podem ser classificados como porosos e não porosos. Exemplos de pisos porosos são o granilite, granito, marmorite, mármore, concreto e cerâmica. Exemplos de pisos não porosos são o vulcapiso, paviflex, fórmica, plurigoma e emborrachados em geral. Podem, também, ser classificados em naturais e sintéticos, e também em quentes ou frios. Outra

classificação importante diz respeito à destinação de uso, sendo os pisos classificados como domiciliares, institucionais, industriais e de assistência à saúde.

A Tabela 2.3 mostra uma descrição sucinta dos tipos de pisos mais usados institucionalmente, ou seja, em situações de intenso tráfego de pessoas.

Tabela 2.3: Características de pisos mais utilizados institucionalmente

Tipo de Piso	Descrição
Marmorite	Mistura constituída de cerca de 80% de mármore e cimento. É sensível a produtos com pH ácido. Em geral, a sua superfície é polida no local de instalação. Atualmente, já existem no mercado placas prontas de marmorite que não requerem polimento. Após a colocação, é necessária uma lavagem de neutralização.
Granilite	Mistura de vários tipos de pequenas pedras (70% de mármore, cimento e água). A superfície é polida e lavada com ácido clorídrico para eliminar os depósitos de cálcio produzidos no processo de polimento.
Cerâmica	Mistura de água, coalim, calcários, areia, argila e outros materiais que é cozida em forno em altas temperaturas, podendo ser vitrificada ou não.
Mármore	Mineral de origem calcária, obtido por processo de corte e polimento. Os pontos coloridos ou escuros do mármore são impurezas existentes no mineral.
Ardósia	Piso natural, poroso, muito resistente.
Borracha	Mistura de borracha natural e sintética com pigmentos e outros materiais.

Paviflex	Mistura de vinil (PVC – Policloreto de vinila), asbestos e outros componentes. O asbesto é responsável pela alta dureza do piso. Disponíveis em placas vinílicas semi-flexíveis. São isentos de amianto, que é extremamente tóxico.
Vulcapiso	Tem como principal ingrediente o plástico vinílico (PVC). É mais flexível, tem maior brilho e é menos quebradiço do que o Paviflex.
Fórmica	Piso de material natural e sintético (resina sintética melamínica). A madeira recebe um revestimento de acrilonitrila super resistente a produtos químicos, ao calor e riscos. É isolante térmico, porém mais sensível à abrasão.
Madeira plastificada	Resinas sintéticas são usadas para plastificarem a madeira natural. São resinas de poliuretano ou epóxi dissolvido em solventes voláteis.
Manta asfáltica	Piso a base de derivado de petróleo, comumente usado em galpões de grandes dimensões.
Plurigoma	Borracha preta em forma de gomos e sulcos, antiderrapante, acústica.
Concreto	Possui altíssima porosidade e é susceptível a manchas.
Granito	Rocha magmática (quartzo, feldspato alcalino), tem alta dureza e resistência. Em geral, sofre polimento e vitrificação. Porém não tem aderência a filmes de acabamentos.

2.2.2 Sistema de tratamento

Em geral, independentemente do tipo de piso, é fundamental que o mesmo seja tratado, por razões funcionais e/ou estéticas. Atualmente o sistema para tratamento de pisos conta com quatro etapas cíclicas, a seguir descritas.

1ª) Inicialmente, em um piso limpo e sem tratamento, é realizada a etapa de selamento, para preenchimento dos poros existentes e nivelamento microscópico do mesmo, ou seja, para vedar ladrilhos porosos o que irá melhorar as propriedades do filme do revestimento superior nas etapas posteriores. Isto é feito com o produto denominado selador, normalmente três camadas, com intervalos de secagem de 30 minutos.

2ª) A seguir, o tratamento continua com a aplicação de mais camadas, normalmente três, de um produto, denominado genericamente de resina polimérica impermeabilizante, em geral composto de uma resina natural, ou sintética ou composta.

3ª) Com o piso já “tratado”, segue-se a etapa de manutenção das etapas anteriores, com produtos que limpam sem agredir o revestimento do piso. O tempo varia de acordo com o desgaste. Este desgaste pode ser devido a pisoteio, por exemplo. Nesta etapa, também pode ter a aplicação de recamadas de cera auto-brilho, e/ou o chamado “spray buffing” (o polimento com enceradeiras profissionais, que chegam a 3500rpm) e outros sistemas mecânicos. Esta etapa pode durar de algumas semanas até meses ou anos.

4ª) E, por fim, quando o desgaste já não é passível de manutenção, ou as camadas de tratamento já sofreram oxidação/amarelamento, o que acontece normalmente com o tempo, em maior ou menor escala, o selador e a cera são removidos com o uso de removedores adequados. O piso é então lavado, enxaguado e seco, visando a preparação para receber novamente novas camadas de selador e de resina, recomeçando-se o ciclo.

2.3 Revestimentos

Como descrito no item anterior, o tratamento dos pisos é fundamental, tanto por uma questão funcional, quanto por uma questão estética. E, como visto, tal tratamento envolve a aplicação de um revestimento, na forma de uma película (filme), também denominado genericamente de cera, constituindo-se no que é denominado resina polimérica impermeabilizante.

Com o objetivo de ajustar e melhorar as propriedades dos pisos, diferentes tipos e classes de revestimentos foram historicamente desenvolvidos e utilizados, constituindo-se, hoje, em um setor com um mercado bastante desenvolvido e diversificado, caracterizado por uma inovação permanente.

A escolha de um determinado revestimento para pisos deve, necessariamente, levar em consideração o tipo de piso (se poroso ou não poroso e se natural ou sintético), além da sua destinação de uso. São inúmeras as propriedades que um revestimento deve apresentar, várias das quais associadas ao tipo e ao uso do piso.

Funcionalmente, o revestimento oferece aspectos como proteção, economia e limpeza. Proteção na medida em que uma camada resistente de cera forma um escudo de proteção no piso contra o uso, sujeiras, água, etc. Portanto, a película de cera é que sofre o desgaste. Economia, considerando-se que as superfícies terão sua vida útil aumentada devido à proteção de cera. Limpeza, tendo em vista que uma superfície encerada/tratada é mais fácil de ser limpa. Ela é dura, lisa, não porosa e seca. A sujeira e o pó não estando intrinsecamente aderidos tornam-se facilmente removíveis. Esteticamente, a cera realça a beleza natural das superfícies, refletindo cores e luz.

Atualmente, o setor apresenta um mercado bastante diversificado de artigos para o tratamento de superfícies. As formulações de ceras sintéticas específicas para aplicações predominam no mercado. Apresentam como vantagem a possibilidade de uma maior flexibilidade nas formulações, muitas vezes em produtos finais de qualidade superior. As superfícies que recebem estas resinas podem ser pisos, couros, paredes, móveis, carros e até mesmo frutas (recobrimentos comestíveis). Os recobrimentos comestíveis normalmente

são a base das resinas fumáricas, de carnaúba ou de abelha, uma vez que a ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária – não permite a regularização de ceras sintéticas para aplicação comestível.

2.3.1 Classificação

Os revestimentos para pisos podem ser classificados em três classes, a seguir descritas.

1ª) Polimentáveis: são as ceras formadas por composições de carnaúba e parafina. Podem ser em pasta, com base solvente, ou líquida (emulsões base água). As emulsões base água são mais modernas, devido ao desenvolvimento dos tensoativos. São aplicáveis em todos os pisos laváveis, porosos e não porosos.

2ª) Semi-polimentáveis : São as ceras compostas em parte por resinas naturais (carnaúba e parafina) e em parte por resinas acrílicas, em qualquer proporção. São aplicáveis em todos os pisos laváveis, porosos e não porosos.

3ª) Auto-brilho (acrílicas): São as ceras compostas somente por resinas sintéticas, ou seja, com elevado teor de resinas acrílicas. Inicialmente, formuladas para pisos institucionais, podendo ser usado em pisos porosos e não porosos como vulcapisos, paviflex, madeiras, marmorites, granilites, mármore, granitos não polidos e emborrachados em geral, dentre outros. Esta terceira classe constitui o revestimento estudado neste trabalho: resina polimérica impermeabilizante.

2.3.2 Propriedades desejáveis

Várias são as propriedades que caracterizam um revestimento, incluindo, dentre outras, dureza, brilho, adesividade ao substrato, flexibilidade, coesividade, capacidade de absorção de água, permeabilidade, durabilidade, qualidade do filme formado, coloração, poder de recobrimento, capacidade de formação de filmes foscos, facilidade de remoção, capacidade de nivelamento, estabilidade à estocagem, estabilidade ao congelamento, resposta ao polimento e resistências à abrasão, química, ao amarelamento por raios UV, a riscos, à proliferação de microorganismos, à migração de plastificante, a solventes, ao calor, a

detergentes, ao esfarelamento, ao pisoteio, a marcas pretas e ao escorregamento (CHATFIELD, 1962).

A adequação da maioria dessas propriedades é feita durante o processo de formulação das resinas poliméricas impermeabilizantes, e algumas são conseqüência da correta aplicação do revestimento.

No presente trabalho, conforme já dito, foram estudadas três propriedades: dureza, brilho e qualidade do filme formado. A seguir, será feita uma breve descrição dessas propriedades. O detalhamento dos métodos utilizados para a determinação das mesmas, no presente trabalho, será apresentado no Capítulo 3 – Metodologia.

A dureza é uma propriedade de extrema relevância em um revestimento para piso, particularmente os institucionais, na medida em que está diretamente relacionada à resistência ao pisoteio e à capacidade de manutenção do brilho. É obtida após evaporação do solvente e é função dos constituintes do sistema. Dois são os métodos principais para a determinação da dureza de um filme: Lápis e Pêndulo. No método do Lápis, com pincéis de dureza de 6H a 6B, risca-se a superfície e a dureza do filme será considerada a do lápis com menor dureza, que riscar o filme, não deixando marca de grafite no mesmo. No método do Pêndulo, a dureza é medida pelo efeito de amortecimento de um pêndulo com uma ou duas esferas de aço.

O brilho é uma propriedade associada às leis da reflexão, estando, portanto, diretamente relacionado às características superficiais do filme. Quando um raio de luz incide sobre uma superfície, ele será refletido em um ângulo igual ao ângulo de incidência. Tal reflexão poderá ser especular ou difusa, conforme mostrado na Figura 2.2. Se a superfície for lisa e polida (sem saliências e reentrâncias), a reflexão será dita especular. Se apresentar saliências e reentrâncias, a luz incidente será refletida em todas as direções, e a reflexão será dita difusa.

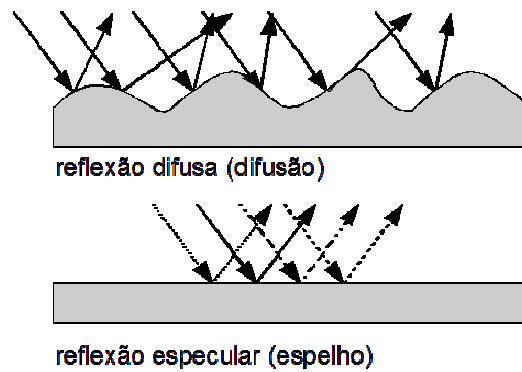


Figura 2.2: Tipos de reflexão

Quanto mais especular for a reflexão, maior será o brilho. Portanto, o brilho aumenta em uma superfície polida e será bastante afetado pelo desgaste por tráfego.

Algumas resinas, mesmo foscas pelo pisoteio, conseguem alcançar um brilho satisfatório após o polimento com enceradeiras “High Speed”, sacrificando a camada superficial do tratamento sem perder o recobrimento do piso.

Resinas estirenadas apresentam filmes extremamente lisos no acabamento, levando, em consequência, a superfícies com maior brilho.

Quando um acabamento é aplicado em uma superfície normal, moderadamente porosa, as irregularidades do substrato são parcialmente camufladas. Aplicações múltiplas de ceras sobre a superfície vão resultar em uma camuflagem mais efetiva das irregularidades do substrato, resultando em um filme mais liso e brilhante. À medida que o filme torna-se mais liso, ele aproxima-se de uma maior regularidade e uniformidade de reflexão, sendo o efeito visual chamado de efeito molhado ou “wet look”.

A determinação do brilho de um revestimento pode ser feita utilizando-se um “Gloss Checker”, ou medidor de brilho, e deve ser acompanhada de testes de nivelamento.

A terceira propriedade importante, enfocada neste trabalho, foi a qualidade do filme formado. Tal qualidade está diretamente relacionada às seguintes características:

uniformidade, homogeneidade, transparência, ausência de ranhuras, pontos de poeira ou olho de peixe. A determinação desses aspectos, detalhada no capítulo 3 – Metodologia, é feita de forma qualitativa. O olho de peixe e os pontos de poeira são defeitos na superfície do filme, ilustrados na Figura 2.3.

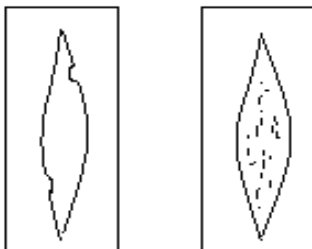


Figura 2.3: Exemplo de olho de peixe e ponto de poeira respectivamente

2.3.3 Formulação das resinas acrílicas impermeabilizantes

Para a fabricação do revestimento acrílico (blenda) são necessários seis grupos de componentes, quais sejam: resina acrílica, solvente, plastificante, surfactante, aditivos e veículo de formulação.

2.3.3.1 Grupos de componentes

- **Resina acrílica**

A resina acrílica, também chamada de resina-mãe ou pré-emulsão, é uma resina a base de ácido acrílico, metilmetacrilato, estireno e outros em emulsão aquosa, constituindo-se no agente formador da película (filme). Podem ser aniônicas, não iônicas ou catiônicas. Para a etapa de tratamento de pisos chamada de selamento, é utilizada uma resina acrílica pura. Para a etapa de acabamento, é utilizada uma resina acrílica metalizada, normalmente com óxido de zinco. O zinco, ou outro metal, por ser multivalente, transforma um polímero linear em um polímero plano através das reações com o grupo carboxílico presente no final da molécula polimérica de um acrilato/metacrilato. Os sistemas “cross-linked” metálicos são complexados através de sua funcionalidade ácida (usualmente com zinco), apresentam resistência a detergentes, facilidade de remoção, aumento na dureza do filme e aumento da

durabilidade da resina. A Figura 2.4 mostra um esquema de uma resina metalizada com zinco.

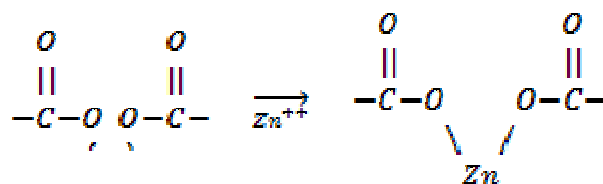


Figura 2.4: Esquema de resina metalizada com zinco

As resinas se dividem em aquelas de baixa massa molecular, as quais continuam o processo de polimerização durante a aplicação do revestimento e aquelas de alta massa molecular, que estão em solução / emulsão, não ocorrendo qualquer reação durante a aplicação. Isto é fundamental na escolha do solvente para uma formulação específica (CHATFIELD, 1962).

As resinas podem ser classificadas de acordo com a TMFF – temperatura mínima de formação de filme. A TMFF é a temperatura na qual o chão deveria estar, quando da aplicação do revestimento, para formar um filme homogêneo, onde a água contida na película do filme fosse totalmente evaporada. Trata-se de uma propriedade interna da resina, correlacionada à temperatura de transição vítrea. A TMFF é, também, afetada pelos outros componentes presentes, como surfactante, e pela heterogeneidade da composição do polímero na superfície das partículas (Lambourne & Strivens, 1999). Funciona também como um indicador de dureza da película. Em geral, a TMFF se situa entre 10 e 18°C acima da T_g . Como a maioria das resinas acrílicas metalizadas tem uma TMFF bem acima da temperatura ambiente, faz-se necessário a utilização de agentes plastificantes, para reduzir essa temperatura. Os plastificantes serão descritos mais adiante, neste mesmo item.

A escolha do monômero é uma função do tipo de cura na qual a resina irá participar. As resinas podem possuir plastificante internamente à sua cadeia (resinas acrílicas termoconvertíveis) ou então se pode utilizar um plastificante na formulação de um produto, para auxílio no processo da formação do filme (resinas acrílicas termoplásticas) (ABRAFATI, 1993). A Tabela 2.4 sintetiza o efeito de alguns monômeros, que compõem o universo de resinas acrílicas comerciais, nas propriedades do revestimento.

Tabela 2.4: Efeito de monômeros nas propriedades do revestimento

Propriedade	Monômero
Durabilidade nas intempéries	Acrilatos e metacrilatos
Dureza	Metacrilato de metila Estireno Acrilamida e metacrilamida Ácidos acrílico e metacrílico
Brilho	Estireno Radicais aromáticos
Retenção de cor	Acrilatos e metacrilatos
Flexibilidade	Acrilato de etila Acrilato de butila Acrilato de 2-etil-hexila
Resistência a solvente	Acrilonitrila Acrilamida e metacrilamida
Resistência à água	Estireno Metacrilato de metila
Resistência a detergentes e névoa salina	Estireno Vinil-tolueno
Resistência a amarelecimento	Acrilatos e Metacrilatos de cadeia curta

As resinas acrílicas termoconvertíveis são as resinas que formam o revestimento através da reação química entre o polímero acrílico e o agente reticulante. As emulsões termoplásticas representam a grande maioria das emulsões. Não ocorre reação química durante a formação do filme (secagem), ou seja, não ocorre a formação de uma estrutura tridimensional, pois não há reticulação. O filme é formado através da evaporação da água (com auxílio de substâncias voláteis) com conseqüente fusão/coalescência entre as partículas da emulsão, formando uma película contínua (ABRAFATI, 1993).

Comercialmente, existem várias resinas acrílicas para formulação de ceras auto-brilho. São produtos protegidos por patentes, em geral funcionalizados com estireno. Apesar de uma significativa variação nas especificações, em geral, apresentam um percentual de sólidos em torno de 38%, TMFF de 45 a 65°C em média, pH em torno de 8 e viscosidade < 100cP. Dentre as inúmeras resinas estirenadas disponíveis no mercado nacional, pode-se citar a série Rhoplex (Rohm & Haas), incluindo a 1421, a 3479, a B-1604, a B-924 e a B-1162, a Fortcryl 2046, a série Poligen (BASF), incluindo a AX-402, a AX-02, a MV-250, a MV-850 a série Acrylux (Lúmen), incluindo a HCAB, a HCV a HCUH, a HCHG, a HCUH e a HCL, a EAB 115 (Megh), a Duralplus 3 (Rohm & Haas), vendida pela Megh com o nome de EAB

300, a Primal E-3479 (Rohm & Haas), vendida pela Megh com o nome de EAB 200, a Primal 1604 (Rohm & Haas), vendida pela Megh com o nome de EAB 104, a Primal E-1821 (Rohm & Hass), a Denvercrl RA 147 (Denver), a Konilon R 541 e a UHS plus (Euro American), HG 05 e HG 06 (Tanquímica).

Dentre as resinas puras (não estirenadas), utilizadas como seladores, disponíveis comercialmente, pode-se citar a EIA 400 (Megh), a EIA 103 (Megh), a Poligen MA (BASF), a AC 630 (Rohm & Hass), a HT 894 (Lúmen), HG 04 (Tanquímica) e a Konilon T 153 (Euro American).

• Solvente

O solvente é incorporado na formulação de resinas acrílicas impermeabilizantes para possibilitar que o agente formador do filme (resina acrílica) seja aplicado na superfície, pelo método escolhido, para atingir-se a espessura especificada. Assim que a aplicação é realizada, os solventes evaporam.

A seguir é apresentada uma síntese dos principais grupos de substâncias utilizadas como solventes para a formulação de resinas acrílicas impermeabilizantes.

-Terpenos: hidrocarbonetos derivados de pinheiros ou da indústria de celulose.

-Hidrocarbonetos: baixa polaridade e bastante hidrofóbicos. Solventes para materiais não-polares / baixa polaridade.

-Cetonas: as cetonas de baixas massas moleculares são hidrofílicas, porém tais características mudam rapidamente com o crescimento da cadeia. São muito utilizadas em lacas baseadas em acetato de celulose.

-Ésteres: possuem polaridades parecidas com as cetonas, porém são menos hidrofílicos.

-Monoéteres glicóis: possuem uma parte polar (hidroxila) e uma parte menos polar (éter) na mesma molécula. São todos miscíveis na água em temperatura ambiente e com vários hidrocarbonetos.

-Éteres: possuem aplicabilidade limitada para resinas de revestimento devido às suas altas volatilidades.

-Álcoois: miscíveis em água em todas as proporções até o álcool propílico. São utilizados em vários tipos de revestimentos.

-Compostos halogenados.

-Nitroparafinas.

Os solventes voláteis proporcionam melhor homogeneização do filme. Na seleção, é importante saber o grau de volatilidade dos mesmos. Os mais utilizados na indústria, também chamados de coalescentes, são o etildiglicol (EDG), o dipropilenoglicolmonobutil éter (DPGMME), o metildiglicol, o monoetileno glicol, o dietileno glicol e o butil glicol. Devido à característica de possuírem baixo ponto de congelamento, estes produtos podem ser adicionados a formulações que serão manipuladas em regiões de baixa temperatura média, garantindo a estabilidade da formulação durante a estocagem.

A adequada escolha de um solvente deve levar em consideração aspectos como solvência (capacidade de dissolução da resina-mãe), característica da resina acrílica (polimerização concluída ou não), menor viscosidade da solução solvente/resina/outros componentes e taxa de evaporação, a qual tem um efeito direto na espessura, na uniformidade e na estabilidade mecânica da película formada. Outras propriedades e características clássicas, inerentes à escolha de qualquer sistema, também se aplicam, incluindo custo, flamabilidade, toxicidade, corrosão, acidez e odor.

Para este trabalho o solvente utilizado foi o etildiglicol - EDG, ou éter etílico do dietilenoglicol - EEDEG, CAS 111-90-0 (número de registro no Chemical Abstract Service), INCI name: ethoxydiglycol. Os éteres glicólicos ou cellosolves são produzidos pela reação de álcoois ou fenol com óxido de eteno. A Figura 2.5 mostra a fórmula estrutural do EDG.

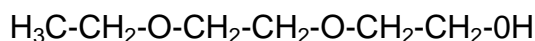


Figura 2.5: Fórmula estrutural do EDG ou EEDEG

• Plastificante

Plastificantes são líquidos de baixa volatilidade e são misturados com resinas para aumentar a flexibilidade do sistema e, portanto, a processabilidade. São responsáveis pelo abaixamento da temperatura de transição vítrea dos polímeros, sendo a diminuição proporcional à quantidade de plastificante utilizada. Como há uma relação direta entre a TMFF e a T_g , os plastificantes têm um papel importante na formulação de resinas poliméricas impermeabilizantes, na medida em que a aplicação do revestimento é usualmente feita à temperatura ambiente, sendo que a TMFF das resinas acrílicas é usualmente entre 60 e 70°C.

Os agentes plastificantes, quando aplicados nas formulações de revestimentos aquosos, auxiliam na formação do filme, abaixando a TMFF da resina-mãe, aumentam a flexibilidade da película adequando-a às condições de desempenho e aplicação, atuam como lubrificante interno das macromoléculas da resina, contribuem para o brilho seco do filme, reduzem a dureza da película, quando em excesso, aumentam a aderência de sujeira e diminuem defeitos como fissuras, desnivelamento e efeito de poeira.

A entrada de um plastificante em uma solução/emulsão polimérica requer quebras (polímero-polímero e plastificante-plastificante) e formações (plastificante – polímero) de ligações. As moléculas do plastificante, distribuídas entre as moléculas poliméricas, neutralizam algumas ligações intermoleculares. Isto permite uma maior liberdade de movimento entre as moléculas poliméricas o que corresponde em um aumento de flexibilidade. Pode-se inferir, também, que a força coesiva entre tais moléculas diminui e, conseqüentemente, ocorre uma queda da resistência à tração.

É por isso que a escolha de um plastificante - solvente é preferida em relação a um não solvente – plastificante. Aquele possui maior afinidade com as moléculas poliméricas e ficará preso a elas quando o filme secar. Já este ficará espremido entre as moléculas poliméricas através das forças coesivas entre elas e apenas uma pequena quantidade será retida mecanicamente quando o filme secar.

Outro fator que influencia na saída do plastificante do filme é o tamanho da molécula do mesmo. Pequenas moléculas possuem maior facilidade para sair do filme do que moléculas maiores. Contudo, se as moléculas maiores são do tipo não solvente – plastificante eles irão diluir o formador do filme em uma extensão que enfraquecerá consideravelmente o filme. Inversamente se tais moléculas forem do tipo solvente – plastificante elas vão alcançar a flexibilidade requerida com a menor perda possível em resistência à tração (PAYNE, 1954).

Um polímero plastificado libera calor quando está sob tensão porque o trabalho é realizado movendo os plastificantes de lugar. As moléculas de plastificante que saíram do lugar não armazenam energia, o que significa que ao aliviar a tensão mais trabalho é realizado o que reflete em um aumento da temperatura. Por isso, deseja-se que o plastificante possua a menor viscosidade possível para que a movimentação de suas moléculas não tenha muita resistência ao escoamento.

Dentre as propriedades desejadas em um plastificante, pode-se destacar a compatibilidade com o formador de filme (resina-mãe), a característica de solvência em relação ao formador de filme, a baixa pressão de vapor ou volatilidade, a resistência à degradação por ação do calor, à radiação ultra-violeta, à extração por água, óleo quente e solventes e a mudanças químicas por substâncias básicas e ácidas, alimentícias, a retenção de flexibilidade a baixas temperaturas, a pequena variação de viscosidade com a temperatura, a cor pálida e a boa retenção de calor com calor e envelhecimento e o odor não desagradável, dentre outras.

A eficiência de um plastificante pode ser analisada de duas maneiras: a quantidade de plastificante requerida para produzir a flexibilidade desejada e o grau de flexibilidade alcançado para uma determinada quantidade de plastificante.

A seguir, é apresentada uma síntese dos principais grupos de substâncias utilizadas como plastificantes para a formulação de resinas acrílicas impermeabilizantes.

- Hidrocarbonetos: possuem altos pontos de ebulição e coloração escura, o que limita sua aplicação. São compatíveis com polímeros apolares. São comumente usados como extensores ou diluentes para reduzir o custo. Possuem boas propriedades elétricas e são resistentes a ácidos e bases. Hidrocarbonetos hidrogenados são carcinogênicos e tóxicos.

- Ésteres: grupo que inclui a grande maioria dos plastificantes, devido à baixa reatividade do grupo éster e à facilidade de produção. Apesar da grande variedade e possibilidade de produção destes plastificantes, apenas alguns são utilizados, devidos aos custos. Não são, em geral, tóxicos. Destacam-se os ésteres ftalatos (Ex.: dibutilftalato) e os ésteres fosfatados (Ex.: Tributóxi etil fosfato – TBEP).
- Epóxidos: são bastante reativos, geralmente não são polares o suficiente para serem utilizados em sistemas polares. Têm como principal propriedade a habilidade de estabilizar polímeros clorados. São utilizados como plastificantes internos através de sua inserção na cadeia polimérica.
- Poliésteres: são plastificantes de alta massa molecular, o que lhes confere baixa volatilidade e baixa taxa de difusão para o solvente, porém possuem alta viscosidade e baixa eficiência em comparação com plastificantes de baixa massa molecular.

Os plastificantes comumente utilizados na indústria são o tributóxi etil fosfato ou 2-butoxifosfato – $(C_4H_9O-C_2H_4O)_3 - PO$ (TBEP), o dibutilftalato (DBP), o diisobutilftalato (DIBP), o dioctilftalato (DOP) e o diisooctilftalato (DIOP).

O TBEP, utilizado neste trabalho, é um agente plastificante, auxiliar de espalhamento e nivelamento para formulações de ceras base água, contendo polímeros, bem como formulações de ceras base solvente. Como agente de espalhamento proporciona um desempenho superior aos ftalatos. No aspecto nivelamento tem importância fundamental na cera, pois somente a resina álcali-solúvel não proporciona o nivelamento ideal para 1ª, 2ª, 3ª e demais demãos, nivelamento filme sobre filme, principalmente no caso de polimento manual. O TBEP auxilia na eliminação de pequenas e grandes manchas no polimento e é o fator principal para formação de estrias, pó e aglutinação da película. Atua como eficiente fluidificante, evitando a pegajosidade do filme. A figura 2.6 mostra a fórmula estrutural do TBEP, CAS 78-51-3, INCI Name: Tributoxyethyl Phosphate.

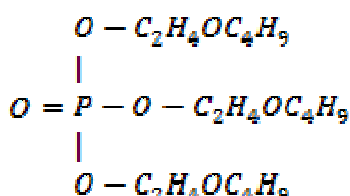


Figura 2.6: Fórmula estrutural do TBEP (Tributoxiethylfosfato)

• Surfactante

Os surfactantes, também denominados tensoativos, são substâncias que promovem a compatibilidade entre fases imiscíveis. São os agentes niveladores ou de espalhamento, quando da aplicação de um revestimento em um piso. São substâncias que, adicionadas às ceras, tem como função facilitar o processo de aplicação da emulsão, melhorando o aspecto da superfície e fazendo com que uma maior área seja recoberta com a mesma quantidade de produto.

Agem na superfície limite de duas fases, alterando a tensão superficial. Esta propriedade, de serem adsorvidas nas interfaces reduzindo as tensões interfaciais, decorre da estrutura química destas substâncias, as quais se constituem de moléculas que apresentam uma parte apolar, hidrocarbônica, e uma parte polar ou iônica, como pode ser observado esquematicamente na Figura 2.7. A parte hidrocarbônica (pode ser linear ou ramificada, contendo ou não duplas ligações ou grupos aromáticos) geralmente é formada por mais de oito átomos de carbono. A parte polar ou iônica consiste de um grupo iônico ou polar ou uma combinação dos dois. A parte hidrocarbônica tem pouca afinidade por moléculas de água em contraste com a parte polar da molécula, que possui uma forte afinidade, resultado de interações íon-dipolo e dipolo-dipolo.

São classificados em aniônicos, catiônicos, não-iônicos, anfóteros e diversos. Por possuir esse tipo de estrutura, os surfactantes possuem a tendência de serem expelidos do meio em que estão dissolvidos. Essa tendência pode ser manifestada de duas maneiras, pela concentração preferencial nas interfaces e pela formação de micelas na solução.

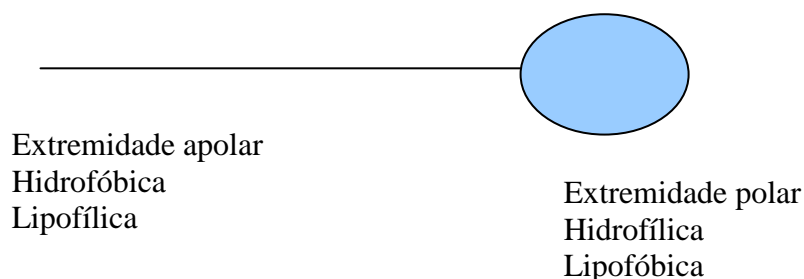


Figura 2.7: Estrutura ilustrativa de um tensoativo ou surfactante

Em uma série homóloga, a eficiência em diminuir a tensão superficial de uma superfície será satisfatória com um mínimo de 10 a 12 carbonos na cadeia. Ao mesmo tempo, aumentando-se o tamanho da cadeia, observa-se uma contínua redução da concentração crítica da micela e melhor poder emulsificador.

A estabilidade das emulsões depende intrinsecamente da interação interfásica estabelecida pelo agente emulsivo, composto anfifílico, entre as fases imiscíveis que as constituem. A escolha, proporção e a característica do tensoativo a ser utilizado na preparação da emulsão almejada, são previstas por meio da verificação dos valores de equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL) ou hydrophile-lypophile balance (HLB) das substâncias envolvidas, o que permite prever o tipo de comportamento esperado do composto frente a substâncias polares ou apolares (Griffin, 1949). Neste sistema, introduzido por Griffin (Griffin, 1949), uma escala numérica adimensional de valores entre 1 e 20 é usada para descrever a natureza do agente tensoativo, sendo que os valores de EHL aumentam de acordo com a hidrofília da molécula. O equilíbrio hidrófilo-lipófilo de um tensoativo é uma propriedade importante no processo de emulsificação, posto que determina o tipo de emulsão que tende a produzir. Agentes emulsivos de EHL baixo tendem a formar emulsões água/óleo, ao passo que aqueles com EHL alto formam emulsões óleo/água. Portanto, o conhecimento dos valores de EHL permite prever o tipo de comportamento esperado do composto, fornecendo desta forma orientação para suas aplicações práticas. Os tensoativos devem apresentar valor de EHL equivalente ao da fase dispersa, para poder mantê-la estabilizada frente à fase dispersante. Para determinar o valor de EHL pode-se recorrer a dados em literatura ou equações baseadas na fórmula molecular do composto.

O surfactante mais comumente utilizado na formulação de resinas poliméricas impermeabilizantes é um fluorsurfactante ou tensoativo fluorado, chamado comercialmente de Zonyl.

• Aditivos

Os aditivos são também chamados de coadjuvantes e são muito importantes para conferir propriedades específicas ao filme. A adição de aditivos às formulações das resinas poliméricas impermeabilizantes possibilita o ajuste das propriedades desejáveis, incluindo,

dentre outras, dureza, brilho, flexibilidade, durabilidade, coloração, facilidade de remoção, capacidade de nivelamento, e resistências ao amarelamento por raios UV, a riscos, à proliferação de microorganismos, ao pisoteio, a marcas pretas e ao escorregamento. São, ainda, considerados aditivos as essências, substâncias para ajuste de pH (hidróxido de amônio, hidróxido de cálcio e ácido cítrico), e anti-espumantes.

Dentre os diversos grupos de aditivos comumente utilizados na formulação das resinas poliméricas impermeabilizantes, pode-se destacar as emulsões de polipropileno e de polietileno (de baixa, média ou alta densidade). As diferenças estão nos pontos de fusão, que variam de 95°C até 157°C, nas comercialmente disponíveis. Este grupo é incluso como parte das formulações de acabamentos devido ao fato de atuarem positivamente no efeito causado pelo impacto do tráfego no filme. Alterando a absorção da energia causada pelo solado, atuam modificando a resistência ao risco, reduzindo o surgimento de marcas pretas de solado, resistência ao escorregamento do filme, melhorando o efeito anti-derrapante, com boa tenacidade e elasticidade. Normalmente são não iônicos. Exemplos de aditivos comercialmente disponíveis, nesse grupo, são o EPE 350N (emulsão de polietileno), com ponto de fusão igual a 124°C, o EPP 400N (emulsão de polipropileno e anidrido maleico, formando copolímeros grafitizados ou enxertados), com temperatura de fusão igual a 157°C.

Outro grupo importante de aditivos são os chamados álcali-solúveis. São resinas que entram nas formulações com a indicação de auxiliar na remoção, incrementam o nivelamento e a durabilidade na formulação, oferecendo maior brilho e manutenção da cor da formulação. São polímeros de baixa massa molecular, ou produtos de origem natural, no caso de resinas fumáricas. Exemplos de resinas álcali-solúveis comerciais são a EAS 401 (Megh), a Primal 1531 (Rohm and Haas) e a Acrylux HFX (Lúmen).

• Veículo de formulação

Água é utilizada como veículo de formulação, podendo ser filtrada (CAS 77-32-18-5) ou, preferencialmente, deionizada (CAS 77-32-18-8).

2.3.3.2 Procedimento típico para a formulação

Um procedimento típico para a formulação de resinas poliméricas impermeabilizantes é descrito a seguir.

Tendo os seis grupos de componentes como matéria-prima, mistura-se, em um tanque de mistura, sob agitação (30rpm), à temperatura ambiente, por 15 minutos, a água, o surfactante, o solvente, o plastificante e alguns aditivos (anti-espumante e conservante). A seguir, acrescenta-se a resina-mãe, também à temperatura ambiente, sob agitação (30rpm), por cerca de 30 minutos. Finalmente, a cada 10 minutos, acrescenta-se os outros coadjuvantes.

Obtida a emulsão, são feitos alguns ensaios de caracterização, incluindo a determinação de pH, o qual deve se situar entre 8,5 e 9, fazendo-se o ajuste com hidróxido de amônio, a determinação do teor de sólidos, via refratometria, cujos valores variam conforme o tipo de revestimento, usualmente entre um mínimo de 15% e um máximo de 30 a 32% (brix), e a avaliação da estabilidade da emulsão, submetendo-a a uma centrifugação, a cerca de 3.500rpm.

Após a preparação da emulsão, ela é envasada, identificada e, finalmente, comercializada. Para o controle de qualidade, em geral, amostras das formulações preparadas são submetidas a testes de dureza, de brilho e de qualidade do filme, incluindo uniformidade, homogeneidade, transparência, ausência de ranhuras, pontos de poeira ou olho de peixe (vide item 2.3.2), além da determinação do teor de não-voláteis.

2.3.4 Formação do filme

Neste item, será feita uma breve revisão da base conceitual associada à formação do filme, resultante da aplicação de um revestimento em um piso.

Historicamente, o termo laca era utilizado para soluções formadoras de película que tinham como característica uma secagem rápida, especialmente aplicável em sistemas spray, que

secavam através da evaporação do solvente volátil, formando um revestimento que por sua vez podia ser redissolvido no sistema solvente original. Com o avanço da tecnologia, o termo laca passou a abranger os revestimentos aquosos que apresentavam o mesmo tipo de desempenho das soluções de lacas. As lacas de base aquosa diferem de suas co-irmãs a base de solventes na medida em que o sistema aquoso é baseado em emulsões poliméricas de resinas oriundas do sistema solvente. A diferença reside no fato de que uma vez seca a película de um sistema aquoso, esta não pode mais ser redissolvida no seu meio original.

Quando um acabamento é aplicado em um substrato, as partículas de látex estão separadas umas das outras na fase aquosa da formulação. À medida que a água evapora e o filme seca, a evaporação da água faz com que as partículas aglomerem-se até que as mesmas formem uma espécie de “pacote” de partículas randomicamente fechado (coalescência das gotículas da emulsão), que resultará no filme do acabamento. Com a evaporação da água, as partículas tendem a se aproximar até se tocarem e se fundirem. As forças eletrostáticas da superfície devido à parte hidrofóbica do emulsionante tendem a provocar repulsão, porém devido aos íons solubilizados na água tal força é neutralizada. O sistema é irreversível, ou seja, ele não pode ser re-emulsionado com adição de água, porém ele se hidrata devido ao efeito gel. A coalescência acontece devido à ação de forças capilares e de tensão superficial, conforme mostrado na Figura 2.8.



Figura 2.8: Coalescência por capilaridade (a) e por tensão superficial (b)

Após a evaporação, a viscosidade do filme aumenta devido à incapacidade do solvente de manter as cadeias separadas. Se o aumento da viscosidade for muito rápido, irá aparecer uma viscosidade diferencial entre as camadas do filme. Para obter-se um bom fluxo de

solvente, é essencial que a taxa de aumento da viscosidade e a quantidade do solvente diminuam vagarosamente (CHATFIELD, 1962).

A habilidade de um polímero de formar filme depende de sua temperatura de transição vítrea - T_g . É importante que tais polímeros tenham T_g baixa o suficiente para obter-se um filme flexível, o que é possível, como já dito, através da adição de um plastificante. O tamanho da partícula influi na formação do filme, pois afeta a capilaridade, porém não tem influência na TMFF (ABRAFATI, 1993).

A absorção de água pelo substrato interfere na formação do filme, já que enquanto um está querendo colocar água no sistema o outro está querendo evaporá-la. Para evitar esta competição, indica-se o uso de um selador no processo de tratamento de pisos. O selador é uma emulsão polimérica responsável por impermeabilizar o substrato, preenchendo seus poros e nivelando sua superfície. São utilizados no tratamento inicial do piso para que a cera tenha melhor eficiência no que tange principalmente à aderência ao substrato.

Essa absorção dificulta a acomodação das partículas poliméricas durante a secagem devido a uma diminuição da sua mobilidade, o que impede um empacotamento adequado, fator fundamental para a obtenção de um filme com características satisfatórias.

Condições ambientais como umidade relativa, correntes de ar no local, tipo de substrato, quantidade aplicada, tempo decorrido entre as demãos e temperatura também afetam a formação do filme já que tais fatores estão diretamente ligados à evaporação da água.

A saída muito rápida da água da superfície de película é um fator importante de se observar, pois com essa saída é formada uma pele superficial que dificulta a saída da água da parte mais interna. Para evitar-se este tipo de problema adicionam-se solventes com menores velocidades de evaporação, maior massa molecular (glicóis), que ajudam a manter a superfície aberta (ABRAFATI, 1993; PAYNE, 1954; CHATFIELD 1962; INTERPOLYMER 2008).

Destacam-se como fatores essenciais na formação do filme a coesão entre as substâncias que o compõem e a adesão entre o filme e o substrato. Estes fatores agem em sentidos

opostos, pois se a coesão está em seu ponto de máximo, a adesão será praticamente nula e vice-versa. As forças intermoleculares envolvidas em ambos são as mesmas, porém enquanto na coesão tais forças ocorrem em uma única fase, líquida, por exemplo, a adesão ocorre entre duas fases, interface sólido-líquido. Substâncias cristalinas possuem forças coesivas fortes o que aumenta a dureza do filme. Por outro lado, elas possuem fracas forças de adesão ao substrato.

Observa-se que ao se escoar um polímero, de forma a esticá-lo, a tensão aumenta. Através de uma análise de raios-X, pode-se perceber que esta força organiza as cadeias de forma a ficarem mais próximas e paralelas. A razão para o crescimento da força à medida que o sistema fica mais alinhado é de que as forças intermoleculares são forças de superfície e, portanto, à medida que aumenta a superfície, maior é a intensidade da força e quando as moléculas estão alinhadas paralelamente a superfície máxima é obtida. Outro motivo é de que a força é proporcional à distância entre as moléculas. Portanto, quanto mais próximas, maiores são as forças intermoleculares. Isto justifica o porquê do uso de um solvente adequado, com correta taxa de evaporação, pois, como já dito, à medida que ele evapora, ele organiza as moléculas permitindo que elas alinhem-se ordenadamente durante a secagem do filme.

A figura 2.9 ilustra um diagrama esquemático do mecanismo de formação do filme. Considerando que as condições em que o processo está ocorrendo estejam dentro das condições especificadas pelo fabricante de certo produto, o processo de secagem inicia-se imediatamente a uma determinada taxa. As setas azuis e esferas vermelhas na Figura 2. indicam a evaporação da água e a saída do solvente volátil. Após a saída de certa quantidade de água, o sistema começa a solidificar-se. Neste ponto, o plastificante irá solvatar as moléculas poliméricas permitindo uma maior flexibilidade/mobilidade, o que favorecerá a coalescência entre elas. As moléculas dos compostos coadjuvantes (pretas) também irão ser solvatadas e irão ocupar os espaços vazios entre as partículas poliméricas principais. Com a saída de mais água e dos solventes voláteis, os complexos metálicos (ZnO) dissociam e os íons multivalentes do metal irão interligar as cadeias poliméricas através da reação com o grupo funcional da ponta da cadeia (ácido carboxílico para poliacrilatos e polimetacrilatos). Após aproximadamente 20/30 minutos o filme estará formado (ABRAFATI, 1993; PAYNE, 1954; CHATFIELD 1962; INTERPOLYMER 2008).

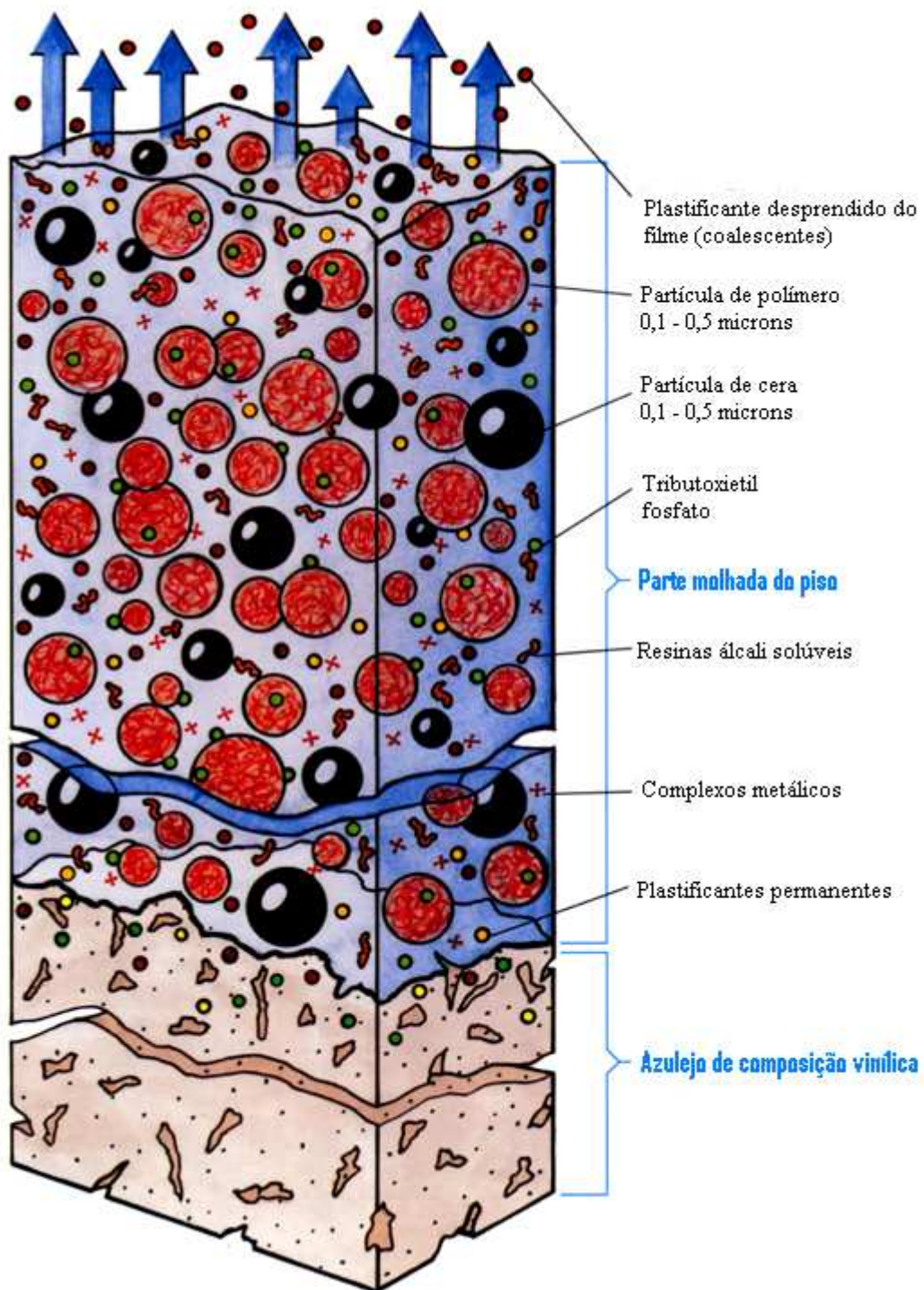


Figura 2.9: Diagrama esquemático do mecanismo de formação do filme

2.4 Planejamento estatístico de experimentos

Um experimento pode ser definido como um teste ou uma série de testes, com variáveis a serem analisadas. A listagem inicial de variáveis candidatas a serem incluídas no experimento é construída pela combinação de conhecimentos e informação acerca do processo (MONTGOMERY, 1998, 2002).

O experimento é realizado através de uma seqüência de atividades. São elas: conjuntura (hipótese original que motivou o experimento); experimento (realização dos testes propriamente ditos); análise (análise estatística dos dados obtidos) e conclusão (MATHEWS, 2005; DEVORE, 2006).

As variáveis podem ser intencionalmente variadas, fixas e sem controle. Podem ser de dois tipos: as que podem ser medidas (por exemplo, temperatura, pressão e umidade) e as que não podem ser medidas.

Outra forma de classificação das variáveis é entre quantitativas e qualitativas. Variáveis qualitativas diferem-se em tipos (Ex.: resina Megh, Lúmen e Tanquímica). Variáveis quantitativas diferem-se em tamanhos/quantidades (Ex.: uma blenda produzida com 2% de TBEP x outra produzida com 0,5% de TBEP). Uma vantagem da variável quantitativa é que os resultados de um experimento podem ser interpolados. Uma variável quantitativa que não pode ser controlada, mas que pode ser medida durante o experimento é chamada de co-variável. Apesar desse tipo de variável, na maioria das vezes, não possui efeito significativo na resposta, já que é praticamente constante durante a realização dos testes, é importante medi-la e reportá-la (por exemplo, umidade do ar e temperatura ambiente (MATHEWS, 2005)).

O planejamento estatístico de experimentos (PEE) é uma técnica formal estruturada que permite o estudo de qualquer situação que envolva uma resposta a qual varia em função de uma ou mais variáveis independentes. O PEE se aplica especificamente no equacionamento de problemas complexos onde mais de uma variável pode afetar a resposta e pode haver interação entre

duas ou mais variáveis. A técnica pode ser utilizada sempre que dados experimentais possam ser obtidos e analisados. É uma ferramenta poderosa e eficiente, utilizada, cada vez mais, nos diversos ramos da ciência, incluindo engenharia, biologia, medicina, economia, sociologia, psicologia e agricultura, entre outros. Na engenharia, a título de ilustração, pode ser aplicada na identificação de problemas do processo, no desenvolvimento e otimização de processos, na avaliação de materiais e em testes de desempenho de produto. Quando corretamente utilizada, o PEE pode fornecer respostas para questões específicas sobre o comportamento de um determinado sistema, usando um número ótimo de observações experimentais (MATHEWS, 2005).

Por exemplo, em um experimento de caracterização, se está interessado em quais fatores afetam a resposta. Portanto, é preciso definir primeiramente os fatores importantes que conduzem a uma resposta ótima. Para tal, um planejamento fatorial de experimentos deve ser usado. Em tal planejamento, para cada tentativa completa ou réplica do experimento, todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores são investigadas. Assim, se houver dois fatores A e B, com a níveis do fator A e b níveis do fator B, então cada réplica conterá todas as ab combinações de tratamento (MONTGOMERY, 1998; 2002).

Em alguns experimentos, a diferença na resposta entre os níveis de um fator não é a mesma em todos os níveis dos outros fatores. Quando isto ocorre, há interação entre os fatores, e somente o planejamento com experimentos fatoriais é capaz de identificar interações entre as variáveis. O método de um fator de cada vez é muito utilizado, porém é ineficiente caso haja interação de fatores. Com ele necessita-se de mais experimentos do que um planejamento fatorial e não há garantia de produzir resultados corretos, pois nele não se detecta as interações entre as variáveis, por exemplo.

A partir dos dados experimentais obtidos, com o auxílio do PEE, pode-se construir um modelo. Um modelo representa a descrição matemática de como uma variável-resposta se comporta em função das variáveis estudadas. Ou seja, representa uma correlação matemática entre as variáveis estudadas e a

variável-resposta. A construção de um modelo pode se dar através de princípios/fundamentos ou empiricamente. Com o modelo levantado é possível determinar como maximizar/minimizar ou atingir a resposta em um determinado valor; aprender como diminuir variações na resposta; identificar quais variáveis são mais importantes; analisar as interações entre as mesmas; melhorar um processo através de melhoria no controle e simplificar procedimentos operacionais complexos (MONTGOMERY, 1998; 2002; WERKEMA, 1995; MATHEWS, 2005).

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que permite uma redução considerável no número de experimentos necessários para a compreensão de um dado sistema. Este método é classificado como multivariável, pois muitos fatores (variáveis) podem ser variados simultaneamente. Pode-se assumir que existe uma função capaz de descrever o sistema estudado dentro do domínio experimental. Essa função pode ser aproximada por um polinômio, o qual pode revelar a influência de cada um dos fatores na variável-resposta. Dessa forma, o planejamento fatorial pode estimar os coeficientes deste modelo.

Um tipo particular de planejamento experimental, o planejamento fatorial de dois níveis, é de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a variável-resposta, e não se está preocupado ainda com uma descrição muito rigorosa dessa influência (BARROS NETO *et al.*, 1995). No planejamento fatorial completo são investigadas as influências de todas as variáveis de interesse assim como os efeitos de interação na variável-resposta. Quando uma combinação de k fatores é investigada em dois níveis, o planejamento consistirá de 2^k experimentos. Se os fatores forem quantitativos, é conveniente nomeá-los pelos sinais – (negativo) para o nível mais baixo e + (positivo) para o nível mais alto, porém isso não é uma regra. Para fatores qualitativos fica a critério do experimentalista nomear os seus níveis. Os sinais dos efeitos de interação são obtidos pelo produto dos sinais originais das variáveis envolvidas. Dessa forma, constrói-se uma matriz de coeficientes de contraste (Tabela 2.5) onde uma coluna de sinais positivos é adicionada à esquerda para o cálculo da média de todas as observações. O efeito de um fator é definido

como a variação na resposta produzida pela mudança no nível do fator. Contrastes são usados no cálculo das estimativas dos efeitos e nas somas quadráticas dos fatores e suas interações (MONTGOMERY, 1998).

Tabela 2.5: Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^3

Média	Variáveis			Interações*			
	x_1	x_2	x_3	x_{12}	x_{13}	x_{23}	x_{123}
+	-	-	-	+	+	+	-
+	+	-	-	-	-	+	+
+	-	+	-	-	+	-	+
+	+	+	-	+	-	-	-
+	-	-	+	+	-	-	+
+	+	-	+	-	+	-	-
+	-	+	+	-	-	+	-
+	+	+	+	+	+	+	+

* x_{12} , x_{13} , e x_{23} são os efeitos de interação de segunda ordem e x_{123} é o efeito de interação de terceira ordem.

Para um planejamento fatorial 2^3 , o polinômio cujos coeficientes serão estimados é:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 + e \quad (2.1)$$

O coeficiente b_0 é o valor populacional da média de todas as respostas, b_1 , b_2 e b_3 são os coeficientes relacionados às variáveis x_1 , x_2 e x_3 , respectivamente, b_{12} , b_{13} e b_{23} são os coeficientes para as interações x_1x_2 , x_1x_3 e x_2x_3 , respectivamente, b_{123} é o coeficiente para a interação $x_1x_2x_3$ e “e” é o erro aleatório associado ao modelo.

A partir da matriz de coeficientes de contraste \mathbf{X} e do vetor de respostas \mathbf{Y} , obtido experimentalmente, é possível calcular os coeficientes do modelo,

conhecidos também como “vetor de regressão”. A representação matricial do modelo é:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}\mathbf{b} \quad (2.2)$$

Onde \mathbf{b} é o vetor de regressão.

O vetor \mathbf{b} pode ser determinado através do método dos mínimos quadrados:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{Y} \quad (2.3)$$

Pode-se provar que cada coeficiente do modelo é a metade do valor do efeito correspondente, exceto para b_0 , cujo valor é o mesmo do calculado para o seu efeito.

Normalmente, os resultados obtidos em experimentos de planejamento fatorial com repetições representam uma pequena amostra de um hipotético conjunto maior, a população. Nesse contexto, o ensaio feito em replicatas é importante para que se possa estimar o desvio padrão dos efeitos e identificar os efeitos e coeficientes estatisticamente significativos. O método mais utilizado para avaliar os efeitos e coeficientes significativos é a análise de variância (ANOVA), onde as avaliações para a decisão estatística são realizadas empregando-se o teste t, distribuição de Student (MONTGOMERY E RUNGER, 2009). Também é possível avaliar a significância da regressão com o auxílio de um teste F, porém o resultado do teste não aponta explicitamente qual ou quais desses fatores são significativos. A Análise de Variância é um método de análise que utiliza um único teste estatístico para comparar, simultaneamente, todos os possíveis pares de médias para os diversos níveis de uma determinada variável, em um experimento.

Em muitos casos, a realização de repetições autênticas pode ser inconveniente. Para contornar essa situação, e obter uma boa estimativa dos erros, um experimento é incluído no centro do planejamento, em que o valor médio dos níveis de todas as variáveis é empregado. São os conhecidos

experimentos no ponto central (nível zero) que são feitos em replicatas, entre três e cinco repetições. Dessa forma, é possível avaliar a significância dos efeitos e coeficientes, assim como a falta de ajuste do modelo. Infelizmente, não é possível fugir das repetições, mas o número destas, na maioria dos casos, é significativamente reduzido utilizando-se um planejamento fatorial com ponto central.

No planejamento 2^k não é possível obter-se uma resposta de qual será a melhor combinação possível. Através deste planejamento estuda-se o comportamento dos fatores e suas interações na variável-resposta.

Para $k=2$ (estudo de duas variáveis, com dois níveis de cada uma):

- O tamanho da amostra e o número de réplicas em um experimento podem ser definidos arbitrariamente, calculados através das curvas de probabilidade de ocorrência do erro tipo II ou pelo MINITAB (“software” de análise estatística).

- Estimativas dos efeitos principais:

a – Nível máximo de uma variável (A, por exemplo, plastificante TBEP)

b – Nível máximo da outra variável (B, por exemplo, solvente EDG)

(1) – Níveis mínimos das duas variáveis

n – número de réplicas do experimento

$$TBEP = \frac{1}{2n} [a + ab - b - (1)] \quad (2.4)$$

$$EDG = \frac{1}{2n} [b + ab - a - (1)] \quad (2.5)$$

$$Interação = \frac{1}{2n} [ab + (1) - a - b] \quad (2.6)$$

A equação entre os colchetes é chamada de contraste. Os contrastes, como já dito, são obtidos através da tabela de sinais (Tabela 2.6).

Tabela 2.6: Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2²

Combinação dos tratamentos	Efeito Fatorial			
	I	A	B	AB
(1)	+	-	-	+
a	+	+	-	-
b	+	-	+	-
ab	+	+	+	+

Através das estimativas é possível concluir qual variável terá maior efeito na resposta, ou se é a interação que possui maior influência.

- Cálculo das somas quadráticas:

$$SQ_{TBEP} = \text{Contraste}_{TBEP}/4n \quad (2.7)$$

$$SQ_{EDG} = \text{Contraste}_{EDG}/4n \quad (2.8)$$

$$SQ_{Interação} = \text{Contraste}_{Interação}/4n \quad (2.9)$$

Monta-se a tabela de análise de variância e confirma-se o que foi previsto nos cálculos dos efeitos principais.

- Análise residual:

Os resíduos medem a diferença entre a observação e a média amostral local. Eles são responsáveis por checar a adequação do modelo e contêm informação sobre a variabilidade de efeitos inexplicáveis. São os erros atribuídos aos modelos (MONTGOMERY, 1998, 2002; WERKEMA, 1995; MATHEWS, 2005). Através dos resíduos será possível ajustar um modelo de

regressão para os dados. Por exemplo: se apenas o TBEP possuir real significância na alteração do brilho,

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \varepsilon \quad (2.10)$$

Sendo β_0 a média global de todas as observações; β_1 o coeficiente de regressão linear; x_1 o nível de TBEP e ε o erro. Utilizando o modelo de mínimos quadrados tem-se que:

$$\hat{y} = \beta_0 + (\text{TBEP}/2)x_1 \quad (2.11)$$

O coeficiente de regressão β_1 é a metade da estimativa do efeito (TBEP/2), visto que ele mede o efeito de uma variação unitária em x_1 sobre a média de Y , e a estimativa do efeito está baseada na variação de duas unidades de -1 a +1.

Utiliza-se este modelo para obter os valores previstos nos quatro pontos e então se calcula os resíduos.

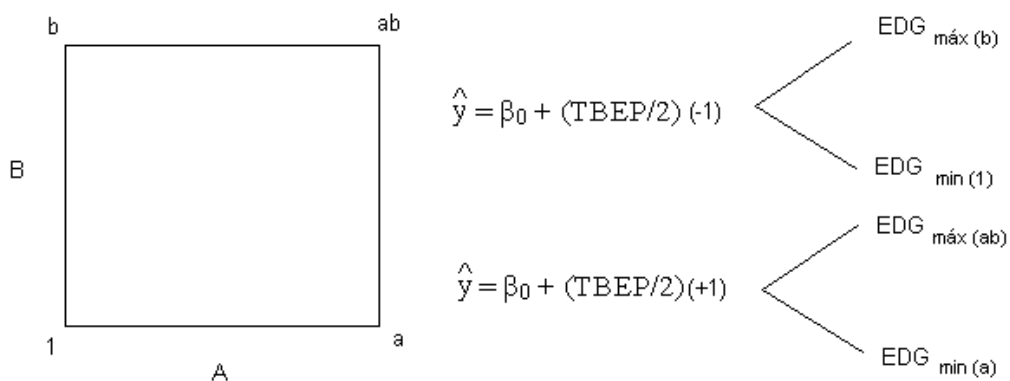


Figura 2.10: Resíduos = observação na circunstância

(Ex: $\text{TBEP}_{\min}/\text{EDG}_{\max}$) - \hat{y}

Após obtido os resíduos, constrói-se os gráficos. Através destes gráficos, checka-se:

- Suposição de distribuição normal dos resíduos (“normal plot”)

- Suposição de igual variância para cada nível de um fator (resíduos x nível de um fator).
- Através do gráfico resíduos x \bar{y}_i ("fitted value") checa-se a variabilidade nos resíduos. Tal variabilidade não pode depender de forma alguma com os valores de \bar{y}_i .

A maioria dos métodos estatísticos requer que a distribuição dos valores possua forma normal com desvio padrão constante. Se for satisfeita essa condição, dizemos que os resíduos estão homocedásticos. "A distribuição dos erros é normal e homocedástica com desvio padrão igual a S_e ". Se a distribuição do erro não seguir estes requisitos, então o modelo obtido tem grande chance de estar incorreto.

Existem outros dois métodos para avaliar a significância dos efeitos. Um deles é através do cálculo dos erros padrões dos efeitos, comparando-os com sua magnitude. O outro é através do gráfico da probabilidade normal para verificar importância dos efeitos.

Em um planejamento com $k=3$ se for constatado que o fator C e suas interações são desprezíveis, descarta-se tal fator e faz-se um novo planejamento apenas com A e B. Caso o número de fatores for grande (>3) é comum correr apenas uma réplica do planejamento 2^k e então combinar as interações de ordem mais altas como uma alternativa do erro (princípio de esparsidade dos efeitos: o sistema é geralmente dominado pelos efeitos principais e interações de ordens baixas) (MONTGOMERY, 1998, 2002; WERKEMA, 1995; MATHEWS, 2005).

Em alguns casos, conforme dito, é necessário o acréscimo de pontos centrais que darão proteção contra uma possível curvatura. Por exemplo, em um planejamento 2^2 são obtidas as observações no ponto central (média entre os máximos e mínimos dos níveis dos fatores). Se a diferença \bar{y}_F (média da quatro corridas nos quatro pontos fatoriais) - \bar{y}_C (média das corridas no ponto central) for pequena, tem-se que os pontos centrais estão no plano ou próximos e conseqüentemente não há presença de curvatura. Se a diferença $\bar{y}_F - \bar{y}_C$ for

grande, há curvatura e portanto os pontos centrais são adicionados no planejamento.

- Blocação e Superposição no Planejamento 2^k

Utilizado quando não for possível correr todas as observações de um planejamento 2^k sob condições homogêneas. Ex.: se não for possível montar amostras do mesmo lote ou no mesmo dia.

Os controles dos fatores e interações não são alterados, o que faz com que qualquer diferença entre os blocos que possa interferir na resposta através de uma constante aditiva é eliminada (MONTGOMERY, 1998, 2002; WERKEMA, 1995; MATHEWS, 2005).

Construção dos blocos:

Através da tabela de sinais (Tabela 2.6): na coluna de interação separa-se pelo sinal: positivo – bloco 1 e negativo – bloco 2.



Figura 2.11: Esquema dos blocos

Método geral: $L = \alpha_1x_1 + \alpha_2x_2 + \dots + \alpha_nx_n$

$x_i = 0$ ----- nível baixo

$x_i = 1$ ----- nível alto

$\alpha = 0$ ou 1 ----- depende se o fator vai ser analisado no bloco

As combinações de mesmo valor ficam no mesmo bloco e as outras combinações ficam em outro bloco.

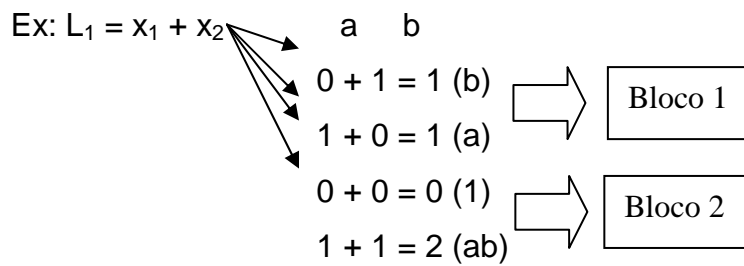


Figura 2.12: Combinação dos blocos

Após a montagem dos blocos realiza-se o planejamento 2^k normalmente.

- Replicações Fracionárias do Planejamento 2^k

Em planejamentos com $k > 3$, normalmente as interações de ordens altas são negligenciadas. Um planejamento fatorial fracionário envolvendo menos corridas do que um conjunto completo de 2^k corridas poderá ser realizado para obter as informações sobre os efeitos principais e as interações de ordens baixas.

Utilizado normalmente em inícios de projetos em experimento de seleção, em que muitos fatores são considerados e não se sabe qual é a real influência de cada um deles na resposta (MONTGOMERY, 1998, 2002; WERKEMA, 1995; MATHEWS, 2005).

- Métodos e Planejamentos de Superfície de Resposta (MSR)

É uma coleção de teorias matemáticas e estatísticas que são úteis para a modelagem e análise nas aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por várias variáveis e o objetivo seja otimizar essa resposta.

Na maioria dos problemas de MSR a forma de relação entre a resposta e as variáveis independentes são desconhecidas. A primeira etapa é encontrar uma aproximação adequada para a relação verdadeira entre y (resposta) e as variáveis independentes. Se a resposta for modelada linearmente (MONTGOMERY, 1998, 2002; WERKEMA, 1995; MATHEWS, 2005),

Modelo de primeira ordem:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.12)$$

Caso haja curvatura:

Modelo de segunda ordem:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j, \quad i < j \quad (2.13)$$

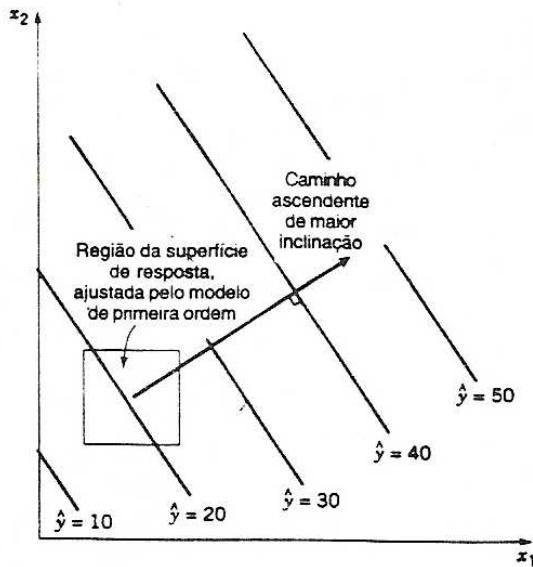
O MSR é um procedimento seqüencial. Por exemplo, pode-se utilizar um modelo de primeira ordem para aproximar as condições de operações para a região do ótimo e ao chegar-se em tal região utiliza-se um modelo mais elaborado para localizar o ótimo.

- Método da Ascendente de Maior Inclinação:

É um procedimento para se mover seqüencialmente ao longo do caminho ascendente/descendente de maior inclinação, ou seja, na direção do aumento máximo na resposta (ponto de ótimo).

Modelo ajustado de primeira ordem:

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_i x_i \quad (2.14)$$



Os experimentos são conduzidos ao longo do caminho ascendente de maior inclinação, até que mais nenhum aumento seja observado na resposta.

Figura 2.13: Esquema para ascendente de maior inclinação

Após aproximar-se das condições ótimas, utiliza-se um modelo de segunda ordem para aproximar a resposta em sua superfície verdadeira devido a presença de curvatura.

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_i x_i + \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \hat{\beta}_{ij} x_i x_j, \quad i < j \quad (2.15)$$

Onde $\hat{\beta}$ são estimativas, através do método de mínimos quadrados de β .

Através do MSR podem-se relacionar as respostas para obter a melhor combinação das variáveis.

3. METODOLOGIA

Conforme já destacado, no presente trabalho foi feito o estudo da formulação de resinas poliméricas impermeabilizantes, com foco no efeito de dois componentes dessa formulação (um solvente e um plastificante) em três propriedades: dureza, brilho e qualidade do filme formado, sendo esta última qualitativamente determinada.

A escolha desses dois componentes deveu-se ao fato de que, dentre os grupos de componentes utilizados na formulação de ceras auto-brilho, estas são variáveis importantes no estabelecimento dessas propriedades.

Tendo como referência as diversas formulações sugeridas por fabricantes de resinas para revestimento de pisos, foram preparadas resinas poliméricas impermeabilizantes com a composição apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Formulação das resinas

Componente		Composição, % p/p
Resina-mãe: Acrylux HCH		45,0
Surfactante: Zonyl (sol a 1%)		1,00
Solvente: etildiglicol - EDG,		Variável estudada
Plastificante: tributoxietyl fosfato - TBEP		Variável estudada
Coadjuvantes	EAS401	2,30
	EPP400N	2,00
	AC325	4,50
	Conservante	0,05
Veículo: água filtrada		Valor complementar para 100

As resinas poliméricas impermeabilizantes foram ajustadas para pH (8,5 ± 0,5).

Condições de contorno para os testes: Temperatura ambiente (25 ± 5)°C e umidade relativa do ar (45 ± 10)%.

Para cada uma das variáveis estudadas, foram escolhidos dois níveis, mínimo e máximo. Tais níveis foram estabelecidos a partir da análise das diversas formulações disponíveis no mercado, sugeridas por fabricantes de resinas e empresas que atuam na formulação e comercialização de revestimentos para pisos. Adotou-se como valor mínimo de concentração o menor valor sugerido dentre todos os fornecedores. Da mesma forma, adotou-se como valor máximo o maior valor sugerido dentre todos os fornecedores.

Para o plastificante (TBEP), foram escolhidas as concentrações de 1,5 e 7,2% p/p, como níveis mínimo e máximo, respectivamente. Para o solvente (EDG), foram escolhidas as concentrações de 0,5 e 7,2% p/p, como níveis mínimo e máximo, respectivamente.

Foi feito um planejamento fatorial com dois fatores (TBEP – fator A e EDG – fator B) e dois níveis (“a” níveis para o TBEP e “b” níveis para o EDG), tendo como variável-resposta o brilho, a dureza ou a qualidade do filme.

Foi utilizado o MINITAB Release 13.0 como “software” para instrumento de análise dos resultados e direcionador de amostragem.

3.1 Procedimento estatístico

Para o procedimento estatístico foi utilizada a seguinte seqüência como método de trabalho.

- **Primeira parte: planejamento fatorial e experimentos preliminares**

A primeira parte é constituída dos experimentos preliminares envolvendo o planejamento fatorial e, posteriormente, a realização dos experimentos.

Utilizou-se um planejamento fatorial 2^k , em que o “k” é o número de fatores, ou seja, 2 (TBEP e EDG) . A seguir, foram realizados os experimentos que envolveram as formulações e a determinação das propriedades avaliadas. Foi, então, verificada a validade (ou não) da influência dos fatores (EDG e TBEP) na variável-resposta (brilho, dureza ou qualidade do filme).

Os experimentos preliminares servem para se descobrir algumas lacunas, como por exemplo, os efeitos principais dos fatores, que serão de fundamental importância no cálculo do número de réplicas necessárias para a realização do experimento propriamente dito. Através destes experimentos, checa-se a partir da análise residual, a confiabilidade do mesmo, para que assim sejam evitados esforços desnecessários, habitua-se ao comportamento das variáveis e identifica-se extremos seguros para as mesmas.

O número de réplicas definido para esses procedimentos preliminares foi igual a 2 ($n = 2$). Ressalta-se que, para o experimento posterior, foi calculado quantas réplicas deviam ser realmente testadas, uma vez que seriam conhecidos os efeitos principais dos fatores, o poder e a variância.

Na realização do planejamento 2^2 , foi utilizada a blocagem, já que não era possível preparar todas as amostras no mesmo dia e, através de tal método, consegue-se minimizar ou até mesmo eliminar os ruídos na resposta. Definiu-se, então, que cada bloco seria constituído por quatro corridas (o que equivale a uma réplica por bloco).

Portanto, neste planejamento fatorial com dois fatores, EDG e TBEP, e duas réplicas, foi analisado se tais constituintes interagem e quais são seus efeitos principais nas respostas. Para tal, tem-se o seguinte teste de hipóteses:

$H_0: \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_{12}$. Os efeitos principais e a interação **não** alteram a resposta

$H_a: \sigma_1 \neq \sigma_2 \neq \sigma_{12}$. Os fatores, assim como a interação entre eles, interferem na resposta, ou pelo menos um deles interfere na resposta.

- **Segunda parte: método da superfície de resposta**

Validada a influência de um dos fatores e/ou a interação entre eles, partiu-se para o método da superfície resposta (superfície onde se pode encontrar o ponto ótimo), também utilizando o MINITAB. Após a comprovação de que os fatores e suas interações afetam a variável-resposta desejava-se determinar as condições operacionais ótimas para o sistema. Este é o objetivo do método da superfície resposta (MSR). Até este ponto, tinha-se uma superfície ampla que variava dos níveis máximos aos mínimos dos fatores. Buscava-se validar essa superfície. É uma superfície e não uma área pois a variável resposta é a terceira dimensão, sendo os dois fatores as outras duas dimensões.

- **Terceira parte: método da ascendente de maior inclinação**

Se validada a superfície, utiliza-se o método da ascendente de maior inclinação para se obter uma nova superfície (superfície resposta de segunda ordem). Esta está incluída na primeira, pode conter a resposta ótima e tem uma área menor. Se validada a superfície resposta de segunda ordem, acha-se então o ponto ótimo.

- **Quarta parte: análise conjugada**

Análise conjugada para todas as características estudadas, procurando-se o ponto ótimo conjugado.

3.2 Preparação das resinas poliméricas impermeabilizantes

As amostras das resinas foram preparadas com matérias primas fornecidas pelos fabricantes das mesmas, conforme especificado a seguir.

- Resina-mãe: resina acrilux HCH, fabricante Lúmen, lote 8571629, validade 08/03/2009. Densidade 1,0547g/mL, pH 8,44, teor de sólidos totais (refratômetro) = 49%. Aparência: líquido branco opaco.

- Solvente: EDG: Lote F-215108080812, validade 27/07/10, densidade 0,9870g/mL e teor de sólidos totais 52,8%, fabricante Oxiteno. Aparência: líquido límpido amarelado.

- Plastificante: TBEP: Lote 08094271, validade 02/2010, densidade 1,0122g/mL, fabricante Rhodia, distribuidor Innovarth, Aparência: líquido límpido amarelado.

- Resina álcali-solúvel: EAS 401 fabricante Megh, Lote 25262, validade 23/01/2010, aparência líquido translúcido levemente amarelado, densidade 1,0469 g/mL, pH 7,40, teor de sólidos totais 34,8%.

- Emulsão coadjuvante EPP: fabricante Megh, Lote 25627, validade 02/09/09, aspecto translúcido, amarelo, pH 9,4, 40% de teor de não voláteis, densidade 1,0g/mL.

- Emulsão coadjuvante AC325: Lote 25370, fabricante Megh, validade 05/08/09, aparência líquido translúcido cor caramelo, pH 9,95, teor de sólidos totais 38,4%, densidade 1,008 g/mL.

- Conservante solução a 1,5% de CMIT/MIT (1:3) cloro metilizotiazolinona e izotiazolinona, fabricante Lanxess, Lote 07/08, validade 30/05/09, teor de sólidos totais 6,4; densidade 1,0267g/mL, pH 4,51, líquido límpido levemente esverdeado.

As amostras foram preparadas de acordo com o procedimento descrito a seguir.

Foram pesadas as matérias primas em balança calibrada marca Sartorius de capacidade 5 kg e precisão de 0,1g. As matérias primas foram usadas tal qual retiradas das embalagens do fabricante.

A temperatura ambiente e a umidade relativa do ar estavam em 31°C e 39%, respectivamente. O sistema é considerado aberto, pois o Becker de agitação não é tampado em nenhum momento.

Em um Becker de vidro, da marca Satelit, de capacidade de 2litros, sob agitação (agitador mecânico da marca Marconi modelo MA 039, série 04172198 V: 110 e W: 250 sob agitação de 2.800rpm e hélice modelo centrífuga), adicionou-se água, o conservante, o EDG e o TBEP, nesta ordem, e manteve-se a agitação por 15 minutos. Após os 15 minutos, adicionou-se a resina-mãe e a resina álcali-solúvel e manteve-se a agitação por mais 30 minutos. Adicionou-se, então, o AC325 e manteve-se a agitação por 10 minutos. A seguir, adicionou-se o EPP e manteve-se a agitação por 10 minutos.

As amostras, depois de preparadas, foram filtradas utilizando-se filtro de nylon.

Seguindo o procedimento estatístico detalhado no item 3.1, para a primeira parte, foram preparadas, então, 8 (oito) amostras de resinas (4 x 2), sendo determinados, para cada uma, o brilho, a dureza e a qualidade do filme, conforme descrito, a seguir, no item 3.3. Para a segunda parte, foram preparadas 14 (quatorze) amostras (7 x 2), sendo, também, para cada uma, determinadas as propriedades investigadas como variáveis-resposta. Para a terceira parte, foram preparadas 13 (treze) amostras, com a determinação das propriedades brilho e qualidade do filme. Para essas amostras, não foi determinada a dureza, face aos resultados obtidos na segunda parte (ver item 4.3). E, para a quarta parte, foram preparadas 7 (sete) amostras, para as quais também foram analisadas as propriedades citadas. Adicionalmente, para essa

quarta parte, foram preparadas mais 7 (sete) amostras de resinas, com os mesmos componentes, nos mesmos níveis, porém utilizando-se uma resina-mãe de outro fabricante. Para estas, também foram determinados o brilho, a dureza e a qualidade do filme. Para cada amostra foi preparado o volume de um (1) litro de resina polimérica impermeabilizante.

3.3 Determinação das propriedades

• Brilho

No teste de brilho, a cera acrílica foi aplicada em placas de piso de Paviflex. Foi necessário:

- Placa de Paviflex preta
- Pipeta volumétrica de 5 mL
- Algodão
- Medidor de brilho Gloss Checker Tasco TMS – 723.
- Amostra do acabamento (cera)

Com uma pipeta, despejou-se 1mL da cera / selador na metade da placa, aleatoriamente, e com um algodão espalhou-se o produto, primeiramente em linhas verticais (passando uma vez em cada linha), depois em linhas horizontais (uma vez também) e por último fez-se um X (Figura 3.1).

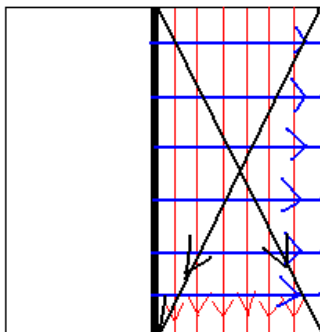


Figura 3.1: Sentidos de aplicação (1° vermelho, 2° azul, 3° preto)

Esperou-se 30 minutos, aplicou-se a camada 2c e foram analisados os seguintes aspectos:

- Brilho (gloss meter no ângulo de 60°).
- Nivelamento (checar se há manchas e verificar se o “X” ainda permanece).

Após 30 minutos, aplicou-se a 3c e esperou-se outros 30 minutos. Aplicou-se a 4c e foram analisados os mesmos aspectos analisados anteriormente. Esperou-se mais 30 minutos e aplicou-se a 5c. Depois de 30 minutos, aplicou-se mais uma camada, 6c, e após 30 minutos foram realizados os testes pela última vez (Figura 3.2).

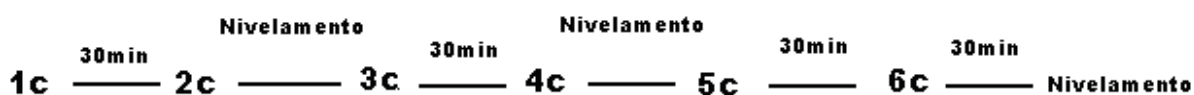


Figura 3.2: Processo de análise na placa preta

Para medir o brilho, utilizou-se o Gloss Checker. Para utilizá-lo de forma adequada, foi adotado o procedimento descrito a seguir.

- Conectou-se o fio em ambas as extremidades, na fonte e no medidor.
- Caso a fonte não estivesse ajustada para 60°, ajustou-se para tal ângulo (bastando, para isto, apertar o botão 20/60).
- Calibrou-se o aparelho. Para tal, o medidor foi colocado no espelho preto (que estava junto ao aparelho) e checkou-se se a fonte estivesse medindo 90. Caso não estivesse, apertava-se o botão “span” para ajustá-lo. A escala para ângulo de incidência do feixe de luz de 60° é de 0 a 90 pontos de brilho, ou seja, 90 é o máximo.

- Mediu-se cinco vezes da seguinte forma: duas medidas na parte superior da placa, uma no meio e duas na parte inferior, e considerou-se a média das 5 medidas.

Para checar se havia manchas e o que ocorreu com o "X", bastava observar a placa em diversos ângulos com incidência de luz. Em relação ao "X", pode-se chegar às seguintes conclusões: "X" nítido, suave, bem suave e imperceptível.

• Dureza

Inicialmente tentou-se utilizar o aparelho Lapis Wolff para teste de dureza tipo Lapis, nº W 11/05, americano. O "Wolff-Wilborn" baseia-se em durezas diferentes de lápis (de 6B a 9H) que marcam ou não uma superfície pintada, envernizada ou de outros materiais. O aparelho proporciona uma pressão constante num ângulo pré-determinado (45°), o que garante a repetitividade do método, disponível em 2 modelos: "Americano - 300g na ponta do lápis" e "Europeu - 7,5N na ponta do lápis" (Normas ASTM D 3363 ou BS Ref. DN 14 01 01 0 e DN 14 04 02 0, respectivamente).

Porém as faixas obtidas foram muito amplas, ou seja, quase todas as respostas encontradas estavam com a mesma resposta, H ou 2H. Buscou-se, então, outra metodologia que proporcionasse maior precisão nos resultados. A dureza tipo lápis foi desprezada e foi utilizado, então, o aparelho durômetro de pendulo tipo KÖNIG E PERGOZ.

Este método estabelece o procedimento para determinação de dureza do filme polimérico via aparelho KÖNIG e PERGOZ. É necessário o Durômetro de Pêndulo – KÖNIG E PERGOZ ou similar, estufa, Extensor nº 100 (Figura 3.3), Placa de vidro 10 x 20 x 5 cm, reagentes Acetona PA e Álcool 96 INPM.

Antes de iniciar a análise, foi feita a limpeza do extensor com Álcool e da placa de vidro com Acetona.

Aplicador BIRD



ASTM 3022-823

Aplicador tipo Bird de quatro alturas de aplicação definidas: 50, 100, 150 e 200 micras.

Figura 3.3: Extensor, também chamado de aplicador BIRD

A análise foi feita em triplicata para cada amostra. O filme foi então aplicado utilizando-se o extensor na face de 100 μ m, sobre a placa de vidro previamente seca e limpa. O filme não deve conter ranhuras ou quaisquer outros defeitos que possam interferir na leitura e resultado final. A placa é, então, levada à estufa (120°C \pm 0,5°C), durante 15 minutos. A placa é retirada da estufa e resfriada à temperatura ambiente. Então, certificando-se da posição do pêndulo em relação ao suporte, é colocada a placa de vidro no prato de amostras abaixo do pêndulo.

Com auxílio da alavanca superior, é levantado o prato de amostra até que a placa de vidro encoste-se às esferas do pêndulo. Através da alavanca inferior, coloca-se o pêndulo na posição de saída de 6°, indicada na escala de medição do aparelho, e logo em seguida pressiona-se o êmbolo localizado ao lado do aparelho, de forma a travar o pêndulo.

Zera-se o contador de impulsos. Inicia-se o teste acionando o disparador. Neste momento a trava será liberada e o pêndulo começará a registrar as oscilações no contador de impulsos. Anota-se o valor registrado, no momento em que o pêndulo parar por completo. O resultado é expresso pela média do número de oscilações.

- **Qualidade do filme**

Um produto utilizado no tratamento de pisos deve possuir um filme com certas características, tais como filme uniforme, homogêneo, transparente, sem ranhuras, pontos de poeira ou olho de peixe. Para isto é utilizado este método de análise para checar se os revestimentos produzidos estão dentro das especificações determinadas.

Utilizando-se de placa de vidro liso de 15 x 30 cm, Pipeta volumétrica de 5 mL, Extensor, de acordo com a ASTM 3022-823, revestimento a ser analisado.

Com o auxílio do extensor ajustado para 200µm, despeja-se 1mL do revestimento em um ponto e passa-se o aparelho (Figura 3.4). Após 12 horas, são analisados os seguintes aspectos: transparência, olho de peixe, ponto de poeira e amarelamento.

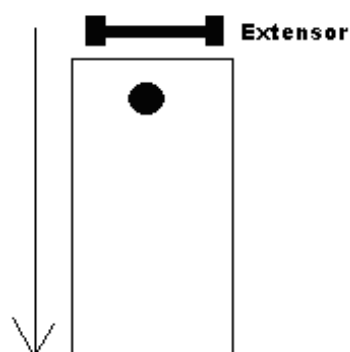


Figura 3.4: Técnica de aplicação

Com o filme seco, é avaliada a qualidade do filme formado visualizando-se a placa e analisando-se a presença ou não das características citadas.

Após ter realizado o procedimento acima, preenche-se uma tabela com os critérios seguintes. Na coluna "Aparência", relata-se o que o analista concluiu sobre os aspectos analisados. São eles:

- Transparência: verifica-se se o filme está transparente ou se ele está esbranquiçado, turvo ou qualquer outra aparência, com rachaduras, estrias e/ou ranhuras.

- Olho de peixe: observa-se se houve ou não a formação de olho de peixe.

- Pontos de poeira: observa-se se houve ou não a formação e, se houve, qual foi sua intensidade.

- Amarelamento: para verificar se o filme tem tendência a amarelar, coloca-se a placa de vidro sobre uma folha branca e observa-se em diversos ângulos se o filme está realmente transparente.

4. Resultados e discussão

Os resultados obtidos serão apresentados seguindo-se o procedimento estatístico descrito no item 3.2, da Metodologia.

4.1 Primeira parte: planejamento fatorial e experimentos preliminares

• Primeira parte: Brilho

Especificou-se, no MINITAB, os parâmetros para um modelo de planejamento fatorial com dois fatores, duas réplicas, dois blocos e nenhum ponto central. O “software” gerou a Tabela 4.1. Esta tabela mostra: na primeira coluna, o número de cada amostra; na segunda coluna, a ordem de corrida dos experimentos; na terceira coluna, o número de pontos centrais de cada amostra; na quarta coluna, é especificado o bloco da amostra; na quinta e sexta colunas são especificados os níveis (concentrações) dos fatores e na, última coluna, tem-se a variável-resposta, o brilho.

As concentrações dos fatores estão codificadas nesse software de forma que 1 ou + representa a concentração máxima do fator e -1 ou - representa o fator em uma condição de concentração mínima. Adotou-se como valor mínimo de concentração o menor valor sugerido dentre todos os fabricantes/fornecedores (0,5% p/p, para o solvente EDG e 1,5% p/p para o plastificante TBEP). Da mesma forma, adotou-se como valor máximo o maior valor sugerido dentre todos os fabricantes/fornecedores (7,2% p/p, para ambos os fatores)

De acordo com a Tabela 4.1, tem-se a ordem de aplicação/medição das amostras nas placas (teste do brilho), abrangendo assim a aleatoriedade. Para este estudo, tomou-se o valor de brilho como o brilho médio obtido da sexta camada aplicada, completando a Tabela referenciada 4.1.

Tabela 4.1: Tabela gerada após especificação dos parâmetros do modelo e o brilho obtido.

StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	TBEP	EDG	Brilho
6	1	1	2	1	-1	80
8	2	1	2	1	1	78
7	3	1	2	-1	1	86
5	4	1	2	-1	-1	41
2	5	1	1	1	-1	79
3	6	1	1	-1	1	80
1	7	1	1	-1	-1	32
4	8	1	1	1	1	87

Com a utilização do MINITAB, foram obtidos os resultados mostrados nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5. Vale lembrar que os resultados são para um $\alpha = 0,05$.

Fractional Factorial Fit: Brilho versus TBEP; EDG

Estimated Effects and Coefficients for Brilho (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		70,38	1,972	35,68	0,000
Block		-0,87	1,972	-0,44	0,687
TBEP	21,25	10,63	1,972	5,39	0,013
EDG	24,75	12,37	1,972	6,27	0,008
TBEP*EDG	-21,75	-10,87	1,972	-5,51	0,012

Analysis of Variance for Brilho (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	6,13	6,12	6,12	0,20	0,687
Main Effects	2	2128,25	2128,25	1064,12	34,19	0,009
2-Way Interactions	1	946,12	946,12	946,12	30,40	0,012
Residual Error	3		93,37	93,37		31,12
Total			7	3173,87		

Figura 4.1: Tela do MINITAB após especificação da variável-resposta (brilho) e análise fatorial.

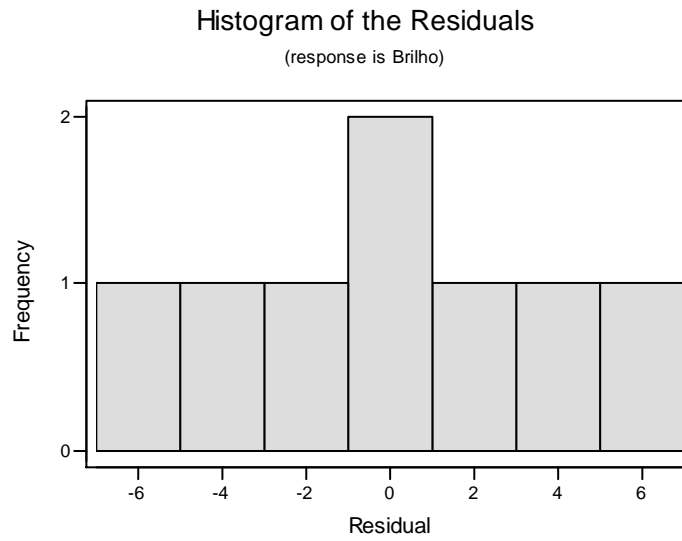


Figura 4.2: Histograma de resíduos (brilho)

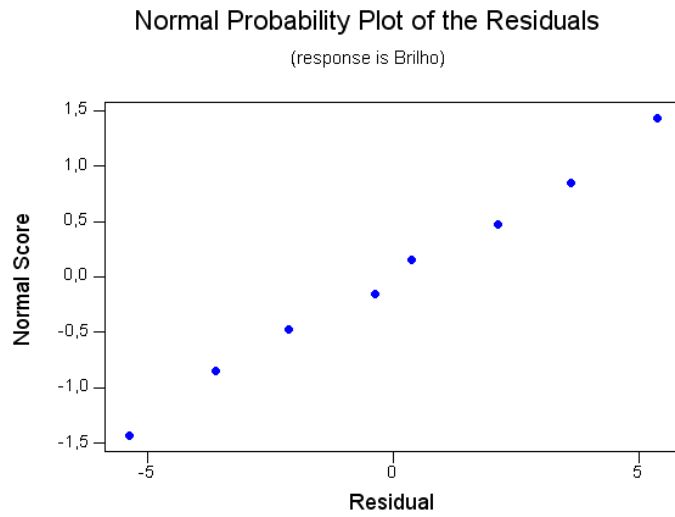


Figura 4.3: Normalidade de resíduos (brilho)

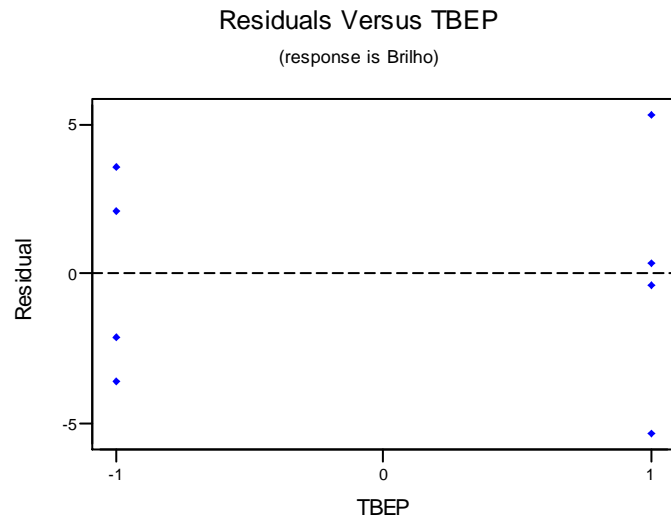


Figura 4.4: Resíduos versus fator TBEP (brilho)

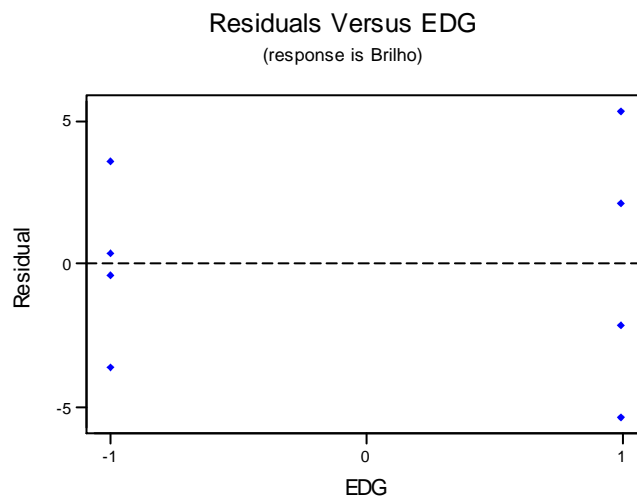


Figura 4.5: Resíduos versus fator EDG (brilho)

Tabela 4.2: Resultados gerados no MINITAB

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	f_0		p-valor	
TBEP	SQ_{TBEP}	$a - 1$	MQ_{TBEP}				
EDG	SQ_{EDG}	$b - 1$	MQ_{EDG}				
Interação	$SQ_{Interação}$	$(a - 1)(b - 1)$	$MQ_{Interação}$				
Erro	SQ_e	$ab(n - 1)$	MQ_e				
Total	SQ_T	$abn - 1$	-		↓		↓

Tabelado

Obtido através de f_0

A partir da análise de p-valor na Figura 4.1, com um nível de confiança de 95%, observa-se que o TBEP, o EDG e a interação TBEP*EDG alteram a resposta, isto é, rejeita-se H_0 . Porque todos os “p-valor” deram menor que 0,050. Já o valor p para a blocagem confirma que não há interferência do uso desse método na resposta.

Analisando-se as Figuras 4.2 e 4.3, infere-se que a condição de normalidade dos resíduos foi atendida. E, a partir da análise das Figuras 4.4 e 4.5, infere-se que a condição de homocedasticidade dos resíduos foi atingida. A partir dessa análise de resíduos, o modelo é validado.

Com os dados obtidos (desvio padrão, efeitos principais) acima e com os estabelecidos (fatores, número de pontos centrais, poder) obteve-se, no MINITAB (Figura 4.6), o número de réplicas necessárias.

Power and Sample Size

2-Level Factorial Design					
Sigma = 4,61 Alpha = 0,05					
Factors:	2	Base Design:	2; 4		
	Blocks:	2			
Including blocks in model.					
Center					
Points			Target	Actual	
Per Block	Effect	Reps	Power	Power	
0	21,25	2	0,9500	0,9832	
0	24,75	2	0,9500	0,9966	
0	-21,75	2	0,9500	0,9864	

Figura 4.6: Número de réplicas necessárias

Portanto, o número de réplicas é o número utilizado, 2.

• Primeira parte: Dureza

Especificou-se, no MINITAB, os parâmetros para um modelo de planejamento fatorial com dois fatores, duas réplicas, um bloco e nenhum ponto central (é “default” do “software” apresentar o número 1 quando não há ponto central). O software gerou a Tabela 4.3. Esta tabela mostra que, analogamente à Tabela 4.1: na primeira coluna, o número de cada amostra; na segunda coluna, a ordem de corrida dos experimentos; na terceira coluna, o número de pontos centrais de cada amostra; na quarta coluna, é especificado o bloco da amostra; na quinta e sexta colunas, são especificados os níveis (concentrações) dos fatores e, na última coluna, tem-se a nova variável-resposta, a dureza.

As concentrações dos fatores estão codificadas nesse software de forma que 1 ou + representa a concentração máxima do fator e -1 ou - representa o fator em uma condição de concentração mínima. Adotou-se como valor mínimo de concentração o menor valor sugerido dentre todos os fabricantes/fornecedores (0,5% p/p, para o solvente EDG e 1,5% p/p para o plastificante TBEP). Da mesma forma, adotou-se como valor máximo o maior valor sugerido dentre todos os fabricantes/fornecedores (7,2% p/p, para ambos os fatores).

De acordo com a Tabela 4.3, tem-se a concentração das amostras e a ordem de realização dos testes de dureza. Os testes foram realizados de acordo com o procedimento descrito anteriormente e lançados os resultados na tabela referenciada 4.3.

Tabela 4.3: Tabela gerada após especificação dos parâmetros do modelo e a dureza obtida.

C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
StdOrder	RunOrder	CenterPt	Blocks	TBEP	EDG	DUREZA
6	1	1	1	1	-1	8
1	2	1	1	-1	-1	130
7	3	1	1	-1	1	140
3	4	1	1	-1	1	129
8	5	1	1	1	1	7
5	6	1	1	-1	-1	125
4	7	1	1	1	1	7
2	8	1	1	1	-1	6

Com a utilização do MINITAB, foram obtidos os resultados mostrados nas Figuras 4.7 a 4.11. Vale lembrar que os resultados são para um $\alpha = 0,05$.

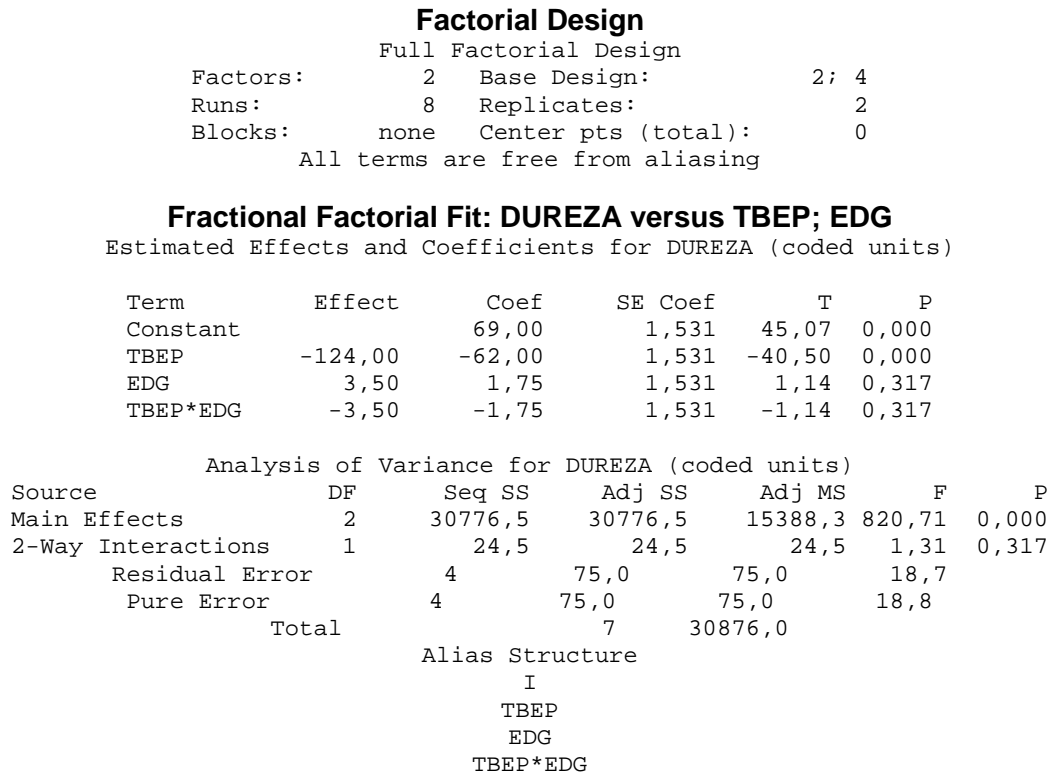


Figura 4.7: Tela do MINITAB após especificação da variável-resposta (dureza) e análise fatorial

A partir da análise de p-valor na Figura 4.7, com um nível de confiança de 95%, observa-se que somente o TBEP altera a resposta (dureza), isto é, rejeita-se H_0 .

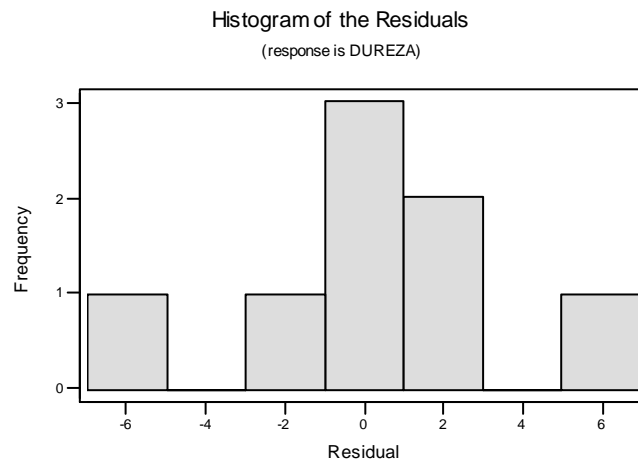


Figura 4.8: Histograma de resíduos (dureza)

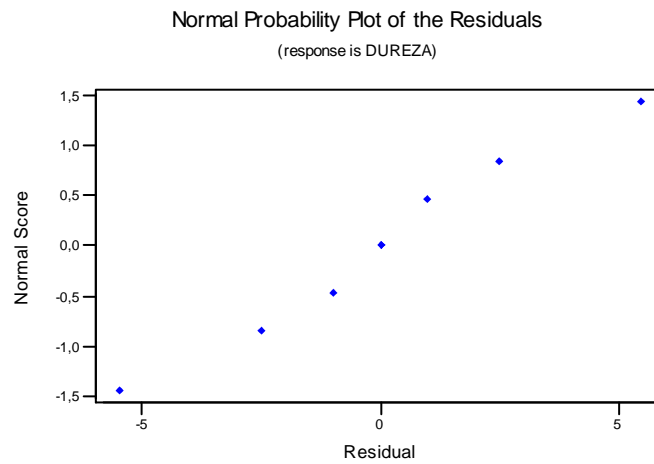


Figura 4.9: Normalidade de resíduos (dureza)

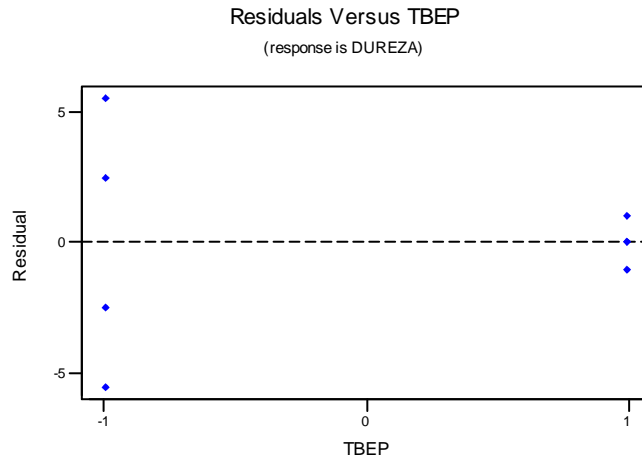


Figura 4.10: Resíduos versus fator TBEP (dureza)

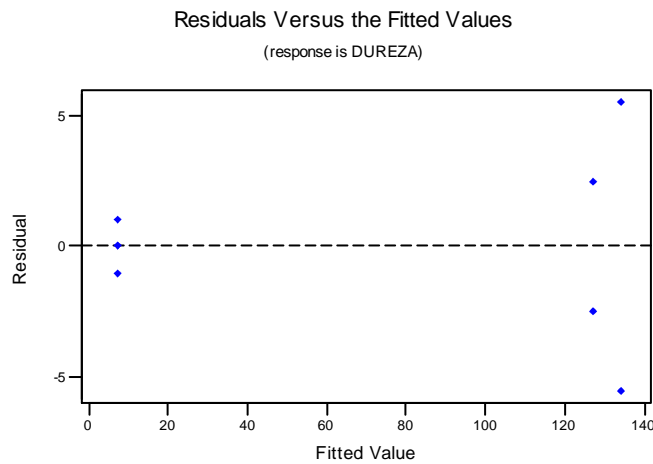


Figura 4.11: Resíduos versus valores ajustados (dureza)

Analisando-se as Figuras 4.8 e 4.9, infere-se que a condição de normalidade dos resíduos foi atendida. E, a partir da análise das Figuras 4.10 e 4.11, infere-se que a condição de homocedasticidade dos resíduos foi atingida. A partir dessa análise de resíduos, o modelo é validado.

• **Primeira parte: Qualidade do filme**

Os testes de ponto de poeira foram realizados de acordo com o procedimento descrito na metodologia e aplicado às amostras nas placas de vidro, porém encontrou-se dificuldade de se identificar (contar) os pontos de poeira de maneira significativa, confiável. Julgou-se que tal teste seria muito subjetivo e os resultados somente teriam valor comparativamente. Então, os resultados expressos seriam mais especificamente em relação à qualidade da formação do filme, conforme mostrado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Qualidade do filme para a primeira parte

TBEP		EDG		Qualidade do filme
%	Codificado	%	Codificado	
1,5	-1	0,5	-1	Filme ruim, opaco, com ranhuras, frágil e quebradiço
7,2	1	0,5	-1	Filme transparente, liso e homogêneo
1,5	-1	7,2	1	Filme com suave opacidade, com marcas de secagem suaves, sem pontos de poeira e olhos de peixe
7,2	1	7,2	1	Filme com mais opacidade que o teste “-1 e 1”, porém ainda suave, com marcas de secagem definidas, sem pontos de poeira e olhos de peixe

4.2 Segunda parte: método da superfície de resposta

• Segunda parte: Brilho

Especificou-se no MINITAB os parâmetros para um modelo de superfície resposta com dois fatores, duas réplicas e dois blocos. O MINITAB gerou, então, as concentrações das amostras e a ordem de corrida dessas. As amostras foram preparadas e os testes de brilho foram realizados. Os dados obtidos são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Tabela gerada após especificação dos parâmetros do MSR e os brilhos obtidos

RunOrder	Bloc	TBEP	EDG	Brilho
1	1	0	0	81
2	1	-1	1	87
3	1	0	0	81
4	1	-1	-1	37
5	1	1	1	55
6	1	1	-1	44
7	1	0	0	80
8	2	0	-1	80
9	2	0	0	80
10	2	0	0	79
11	2	1	0	76
12	2	-1	0	76
13	2	0	0	83
14	2	0	1	83

Cumpra lembrar que os níveis dos fatores encontram-se codificados na Tabela 4.5, sendo que o nível (0) representa o ponto central entre os níveis máximo (1) e mínimo (-1).

Com a utilização do MINITAB, foram obtidos os resultados mostrados nas Figuras 4.12 a 4.15.

Response Surface Regression: Brilho versus TBEP; EDG

The analysis was done using coded units.

Estimated Regression Coefficients for Brilho

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	73,000	3,350	21,789	0,000
Block	-6,571	3,350	-1,961	0,081
TBEP	-4,167	5,118	-0,814	0,437
EDG	10,667	5,118	2,084	0,067
TBEP*EDG	-9,750	6,268	-1,556	0,154

S = 12,54 R-Sq = 55,6% R-Sq(adj) = 35,9%

Analysis of Variance for Brilho

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	604,57	604,57	604,571	3,85	0,081
Regression	3	1167,08	1167,08	389,028	2,48	0,128
Linear	2	786,83	786,83	393,417	2,50	0,137
Interaction	1	380,25	380,25	380,250	2,42	0,154
Residual Error	9	1414,35	1414,35	157,149		
Lack-of-Fit	5	1405,01	1405,01	281,002	120,43	0,000
Pure Error	4	9,33	9,33	2,333		
Total			13	3186,00		

Unusual Observations for Brilho

Observation	Brilho	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
4	37,000	50,179	10,683	-13,179	-2,01R
6	44,000	61,345	10,683	-17,345	-2,64R

R denotes an observation with a large standardized residual.

Estimated Regression Coefficients for Brilho using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	73,0000
Block	-6,57143
TBEP	-4,16667
EDG	10,6667
TBEP*EDG	-9,75000

Figura 4.12: Tela do MINITAB após especificações da variável-resposta brilho e parâmetros para o MSR.

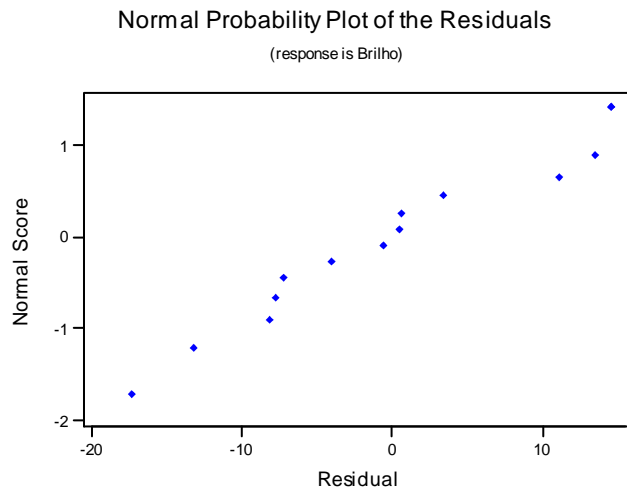


Figura 4.13: Normalidade de resíduos para o MSR (brilho)

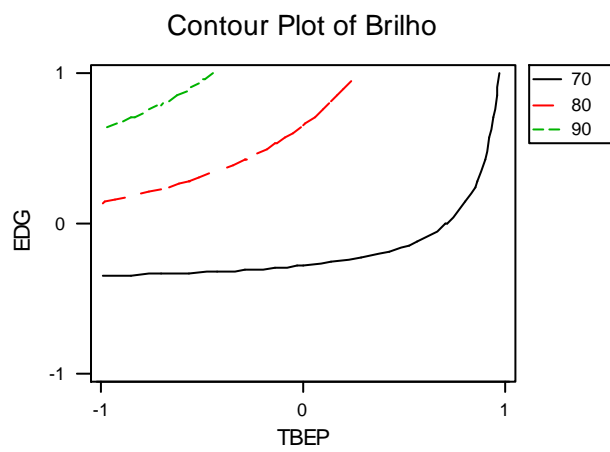


Figura 4.14: Superfície de contorno para o brilho em função dos fatores

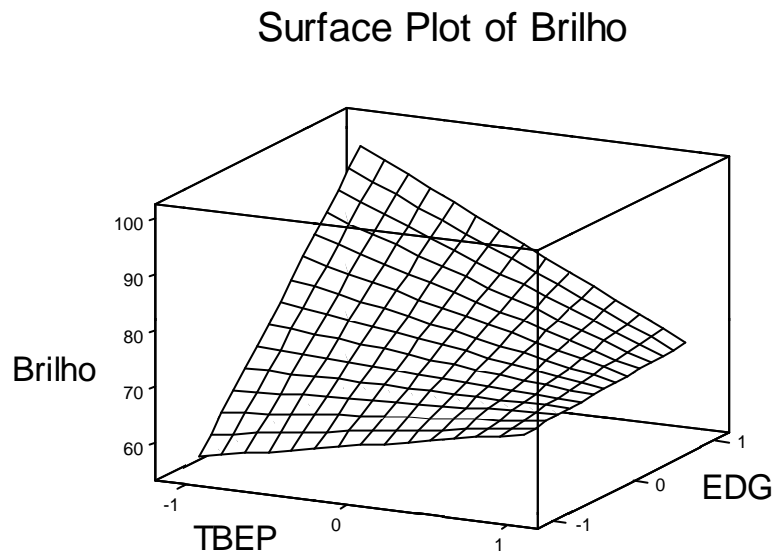


Figura 4.15: Superfície da variável-resposta em função dos fatores (brilho)

A análise da Figura 4.13 permite a validação da superfície, já que essa mostra a normalidade para os resíduos do MSR.

- **Segunda parte: Dureza**

Após a comprovação de que o fator TBEP afeta a variável-resposta (dureza) desejava-se determinar as condições operacionais ótimas para o sistema, aplicando-se o método da superfície resposta (MSR). Até então, tinha-se uma superfície ampla que variava dos níveis máximos aos mínimos dos fatores. Antes de atingir a resposta ótima, era desejável restringir essa área a uma área menor.

Especificaram-se, então, no MINITAB os parâmetros para um modelo de superfície resposta com dois fatores, duas réplicas e um bloco (todos os testes foram feitos no mesmo dia), sendo gerada a Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Tabela gerada após especificação dos parâmetros do MSR e os valores de dureza encontrados.

C1	C2	C3	C4	C5	C6
StdOrder	RunOrder	Blocks	TBEP	EDG	DUREZA
10	1	1	0	0	19
4	2	1	1	1	7
13	3	1	0	0	16
3	4	1	-1	1	140
9	5	1	0	0	*
11	6	1	0	0	*
1	7	1	-1	-1	130
8	8	1	0	1	26
6	9	1	1	0	8
12	10	1	0	0	*
5	11	1	-1	0	142
2	12	1	1	-1	6
7	13	1	0	-1	35

Cumprir lembrar que os níveis dos fatores encontram-se codificados na Tabela 4.6, sendo que o nível 0 representa o ponto central entre os níveis máximo (1) e mínimo (-1). As células da Tabela 4.6 preenchidas com "*" informam que não foi realizado teste para a respectiva amostra.

Com a Tabela 4.6, utilizando o MINITAB, obtiveram-se os resultados mostrados nas Figuras 4.16 a 4.20.

Response Surface Regression: DUREZA versus TBEP; EDG

The analysis was done using coded units.

Estimated Regression Coefficients for DUREZA

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	52,90	9,871	5,359	0,002
TBEP	-65,17	12,743	-5,114	0,002
EDG	0,33	12,743	0,026	0,980
TBEP*EDG	-2,25	15,607	-0,144	0,890

S = 31,21 R-Sq = 81,4% R-Sq(adj) = 72,0%

Analysis of Variance for DUREZA

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	3	25501,1	25501,1	8500,4	8,72	0,013
Linear	2	25480,8	25480,8	12740,4	13,08	0,006
Interaction	1	20,2	20,2	20,2	0,02	0,890
Residual Error	6	5845,8	5845,8	974,3		
Lack-of-Fit	5	5841,3	5841,3	1168,3	259,61	0,047
Pure Error	1	4,5	4,5	4,5		
Total			9	31346,9		

Estimated Regression Coefficients for DUREZA using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	52,9000
TBEP	-65,1667
EDG	0,333333
TBEP*EDG	-2,25000

Figura 4.16: Tela do MINITAB após especificações da variável-resposta dureza e parâmetros para o MSR

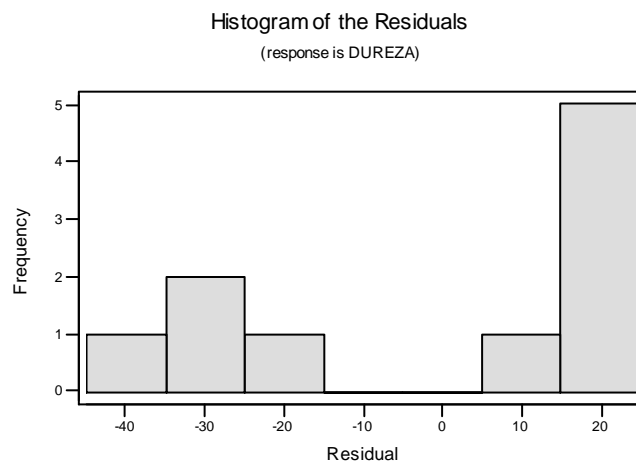


Figura 4.17: Histograma de resíduos (dureza)

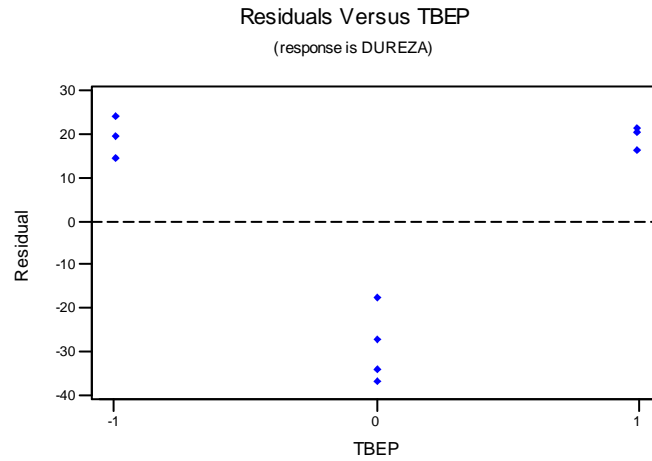


Figura 4.18: Resíduos versus fator TBEP (dureza)

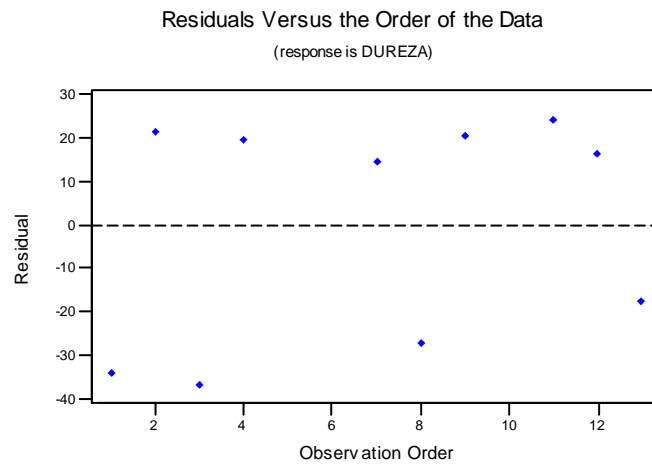


Figura 4.19: Resíduos versus ordem dos dados (dureza)

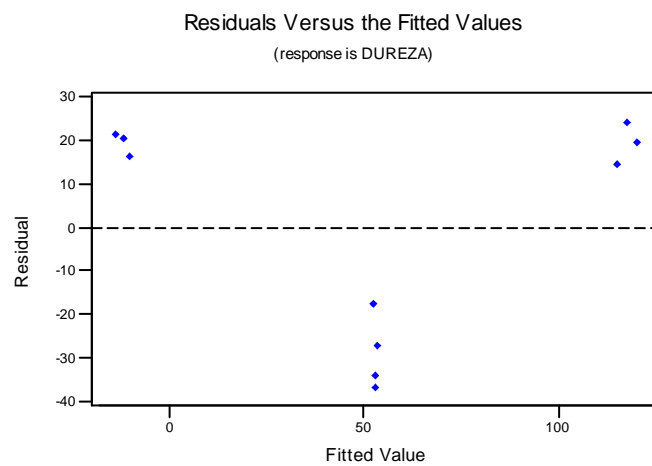


Figura 4.20: Resíduos versus valores ajustados (dureza)

A partir da análise da Figura 4.17, observa-se que a distribuição de resíduos não seguiu uma distribuição normal. Dessa forma, o método da superfície resposta foi inválido.

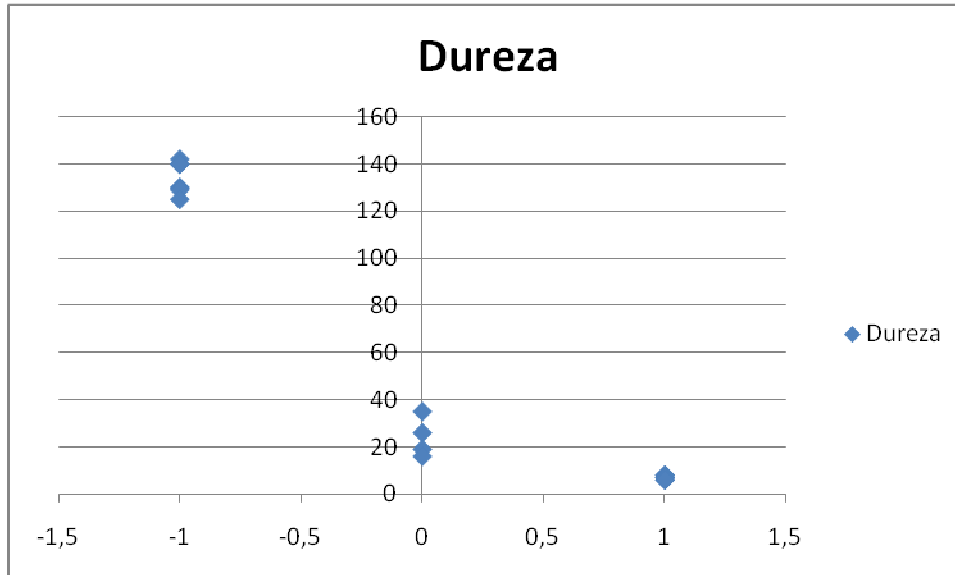


Figura 4.21: Observações dos tratamentos realizados (dureza x TBEP)

- **Segunda parte: Qualidade do filme**

Analogamente à primeira parte, os testes de ponto de poeira foram realizados de acordo com o procedimento descrito na metodologia e aplicado às amostras nas placas de vidro, porém encontrou-se dificuldade de se identificar (contar) os pontos de poeira de maneira significativa, confiável. Julgou-se que tal teste seria muito subjetivo e os resultados somente teriam valor comparativamente. Então, os resultados expressos seriam mais especificamente em relação à qualidade da formação do filme, conforme mostrado na Tabela 4.7. Os resultados foram comparativamente escalonados com notas de 0 a 10, explicitados na referida tabela.

Tabela 4.7: Qualidade do filme para a segunda parte

TBEP		EDG		Qualidade do filme	Nota de 1 a 10
%	Codificado	%	Codificado		
1,5	-1	0,5	-1	Filme ruim, opaco, com ranhuras, frágil e quebradiço	0
7,2	1	0,5	-1	Filme transparente, liso e homogêneo	10
1,5	-1	7,2	1	Filme com suave opacidade, com marcas de secagem suaves, sem pontos de poeira e olhos de peixe	5
7,2	1	7,2	1	Filme com mais opacidade que o teste “-1 e 1”, porém ainda suave, com marcas de secagem definidas, sem pontos de poeira e olhos de peixe	4
1,5	-1	3,85	0	Filme transparente, com muitos mini pontos de poeira, sem marcas de secagem e nem olhos de peixe	5,5
4,35	0	7,2	1	Suave opacidade, suaves marcas de secagem, poucos pontos de poeira e sem olhos de peixe	6
4,35	0	0,5	-1	Filme transparente, liso e homogêneo	10
4,35	0	3,85	0	Filme transparente, liso e quase homogêneo com poucos pontos de poeira	9,5
7,2	1	3,85	0	Filme transparente com pontos de poeira e olhos de peixe	6,5

4.3 Terceira parte: método da ascendente de maior inclinação

• Terceira parte: Brilho

Foi utilizado o método da ascendente de maior inclinação, procedimento para se mover seqüencialmente ao longo do caminho ascendente de maior inclinação, ou seja, na direção de aumento máximo na resposta. E, devido ao fato do mesmo ser um método de aproximação linear de uma superfície ótima utilizando uma regressão quadrática (regressão de superfície resposta), não devem ser levados em consideração os valores **p** para os fatores TBEP, EDG, e interação entre eles, bem como o valor **p** para regressão linear, encontrados na Figura 4.12 . A análise dos resultados foi feita a partir dos gráficos das Figuras 4.14 e 4.15, utilizando o MINITAB. Este permite que valores numéricos precisos sejam encontrados nesses gráficos. A partir dessa análise inferiu-se que a superfície resposta restrita seria formada pelas composições que encontram-se na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Composições que limitam a superfície resposta restrita.

	TBEP	EDG
Concentração mínima % (código)	1,5 (-1)	1,1 (-0,8)
Concentração máxima % (código)	4,35 (0)	7,2 (1)

A partir da nova superfície, foi feita uma nova análise de superfície resposta denominada superfície resposta de segunda ordem. Esta análise tem como objetivo atingir o valor ótimo dos fatores levando a um brilho máximo. Esse experimento foi realizado em apenas um bloco já que foi possível realizar todos os testes em um mesmo dia (definiu-se que um dia representa um bloco). Então, especificou-se no MINITAB os parâmetros para um modelo de

superfície resposta (segunda ordem) com dois fatores, duas réplicas e um bloco e o “software” gerou a concentração e ordem de corrida das amostras. Foram, então, realizados os testes de brilho, sumarizados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Tabela gerada após especificação dos parâmetros do MSR de segunda ordem e os brilhos obtidos.

RunOrder	Blocks	TBEP	EDG	Brilho
1	1	0,0	0,10	86
2	1	-0,5	0,10	84
3	1	-0,5	0,10	84
4	1	-0,5	0,10	84
5	1	-0,5	1,00	88
6	1	-1,0	0,10	86
7	1	-1,0	-0,80	61
8	1	0,0	-0,80	79
9	1	-0,5	0,10	85
10	1	-0,5	-0,80	81
11	1	-1,0	1,00	86
12	1	-0,5	0,10	85
13	1	0,0	1,00	82

A partir da Tabela 4.9, através do MINITAB gerou-se as Figuras 4.21 a 4.24.

Response Surface Regression: Brilho versus TBEP; EDG

The analysis was done using coded units.

Estimated Regression Coefficients for Brilho

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	85,655	1,497	57,220	0,000
TBEP	2,333	1,472	1,585	0,157
EDG	5,833	1,472	3,963	0,005
TBEP*TBEP	-2,793	2,169	-1,288	0,239
EDG*EDG	-4,293	2,169	-1,979	0,088
TBEP*E2□□□	-5,500	1,803	-3,051	0,019

S = 3,605 R-Sq = 83,8% R-Sq(adj) = 72,3%

Analysis of Variance for Brilho

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	472,100	472,100	94,420	7,26	0,011
Linear	2	236,833	236,833	118,417	9,11	0,011
Square	2	114,267	114,267	57,133	4,40	0,058
Interaction	1	121,000	121,000	121,000	9,31	0,019
Residual Error	7	90,977	90,977	12,997		
Lack-of-Fit	3	89,777	89,777	29,926	99,75	0,000
Pure Error	4	1,200	1,200	0,300		
Total			12	563,077		

Observation	Brilho	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
1	86,000	85,195	2,534	0,805	0,31
2	84,000	85,655	1,497	-1,655	-0,50
3	84,000	85,655	1,497	-1,655	-0,50
4	84,000	85,655	1,497	-1,655	-0,50
5	88,000	87,195	2,534	0,805	0,31
6	86,000	80,529	2,534	5,471	2,13R
7	61,000	64,902	3,205	-3,902	-2,36R
8	79,000	80,569	3,205	-1,569	-0,95
9	85,000	85,655	1,497	-0,655	-0,20
10	81,000	75,529	2,534	5,471	2,13R
11	86,000	87,569	3,205	-1,569	-0,95
12	85,000	85,655	1,497	-0,655	-0,20
13	82,000	81,236	3,205	0,764	0,46

R denotes an observation with a large standardized residual.

Estimated Regression Coefficients for Brilho using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	78,3748
TBEP	6,93870
EDG	24,0613
TBEP*TBEP	-11,1724
EDG*EDG	-21,2005
TBEP*EDG	-24,4444

Figura 4.22: Tela do MINITAB após especificações da variável resposta e parâmetros para o MSR de segunda ordem.

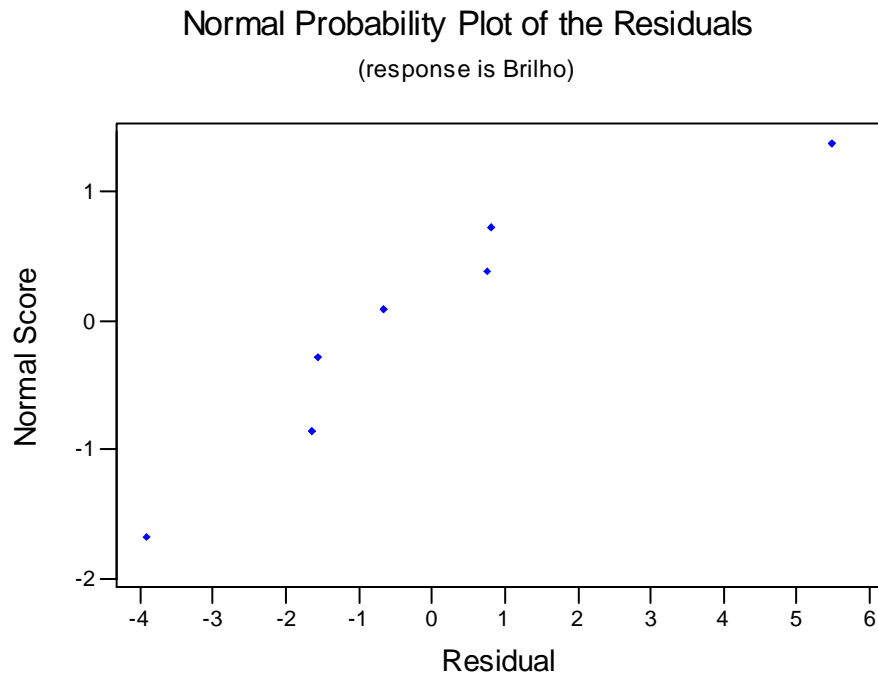


Figura 4.23: Normalidade de resíduos para o MSR de segunda ordem.

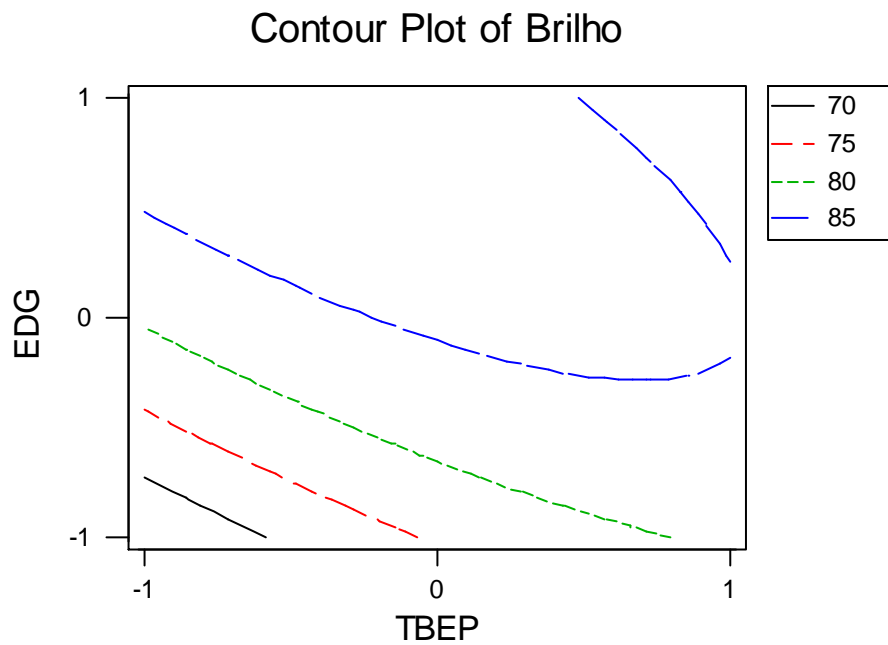


Figura 4.24: Superfície de contorno para o brilho em função dos fatores para o MSR de segunda ordem.

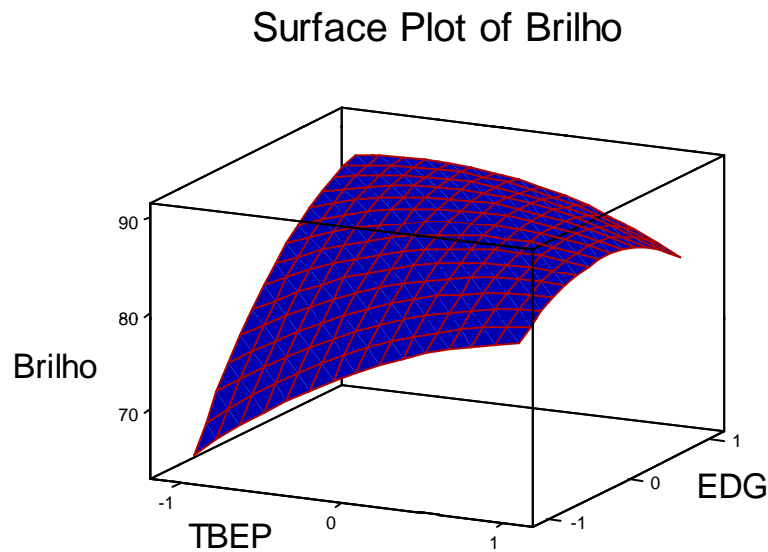


Figura 4.25: Superfície da variável-resposta em função dos fatores para o MSR de segunda ordem.

Analisando os **p** valores dos fatores na Figura 4.21, percebe-se que apenas os fatores EDG e a interação TBEP*EDG influenciam no brilho com um nível de confiança de 95%. E observa-se, pela análise da Figura 4.22, que os resíduos seguem uma distribuição normal.

Retirando os coeficientes de regressão estimados da Figura 4.21, usando unidades codificadas, obteve-se a equação (4.1), equação ajustada para a variável-resposta.

$$\hat{y} = 85,655 + 2,333.x_1 + 5,833.x_2 - 2,793.x_1^2 - 4,293.x_2^2 - 5,5.x_1.x_2 \quad (4.1)$$

Para encontrar o ponto de máximo da equação (4.1), pode-se escrevê-la na forma matricial, aplicando-se a solução na notação matricial dada pela equação (4.2).

$$X = -\frac{1}{2}B^{-1}b \quad (4.2)$$

Em que **B** e **b**, para a superfície encontrada, são dados por (4.3) e (4.4):

$$B = \begin{pmatrix} -2,793 & -5,5/2 \\ -5,5/2 & -4,293 \end{pmatrix} \quad (4.3); \quad b = \begin{pmatrix} 2,333 \\ 5,833 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Substituindo (4.3) e (4.4) na equação (4.2), tem-se que:

$$X = \begin{pmatrix} -0,68 \\ 1,12 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Ou seja, -0,68 é a concentração ótima de TBEP e 1,12 a de EDG, para a variável brilho. Como essas concentrações estão codificadas, foi feita uma regra de três simples para se obter os valores reais, os quais são 2,4% de TBEP e 7,6% de EDG.

Substituindo as concentrações ótimas codificadas, na equação (4.1), obteve-se uma resposta de 88,11 de brilho. Após obtido esse resultado preparou-se a amostra de composição ótima e testou-se o brilho para essa. Obteve-se um valor experimental de 89,00 de brilho.

- **Terceira parte: Dureza**

Como o modelo não foi validado, não tem sentido a terceira parte para a variável dureza.

- **Terceira parte: Qualidade do filme**

Intuitivamente, pode-se perceber que uma proposta interessante para um refinamento da superfície resposta e conseqüente diminuição da área desta,

relativa aos testes de aplicação de filme em placa de vidro, é representada na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Qualidade do filme

teste	TBEP		EDG		Qualidade do filme	Nota de 1 a 10
	%	Codificado	%	Codificado		
A	1,5	-1	0,5	-1	Filme ruim, opaco, com ranhuras, frágil e quebradiço	0
B	7,2	1	0,5	-1	Filme transparente, liso e homogêneo	10
C	1,5	-1	7,2	1	Filme com suave opacidade, com marcas de secagem suaves, sem pontos de poeira e olhos de peixe	5
D	7,2	1	7,2	1	Filme com mais opacidade que o teste “-1 e 1”, porém ainda suave, com marcas de secagem definidas, sem pontos de poeira e olhos de peixe	4
E	1,5	-1	3,85	0	Filme transparente, com muitos mini pontos de poeira, sem marcas de secagem e nem olhos de peixe	5,5
F	4,35	0	7,2	1	Suave opacidade, suaves marcas de secagem, poucos pontos de poeira e sem olhos de peixe	6
G	4,35	0	0,5	-1	Filme transparente, liso e homogêneo	10
H	4,35	0	3,85	0	Filme transparente, liso e quase homogêneo com poucos pontos de poeira	9,5
I	7,2	1	3,85	0	Filme transparente com pontos de poeira e olhos de peixe	6,5

Os melhores filmes foram com TBEP no máximo e EDG no mínimo e no meio, testes B e G, sendo que o teste H teve boa aparência. O teste D não teve bom desempenho, sugerindo que a baixa temperatura de formação de filme,

proporcionada pela alta concentração de TBEP, associada à elevada velocidade de secagem, proporcionada pela elevada concentração de EDG, não possibilita a formação de um filme com boa qualidade.

Pode-se concluir que o TBEP tem maior influência na qualidade da formação do filme, sendo a influência do EDG, secundária.

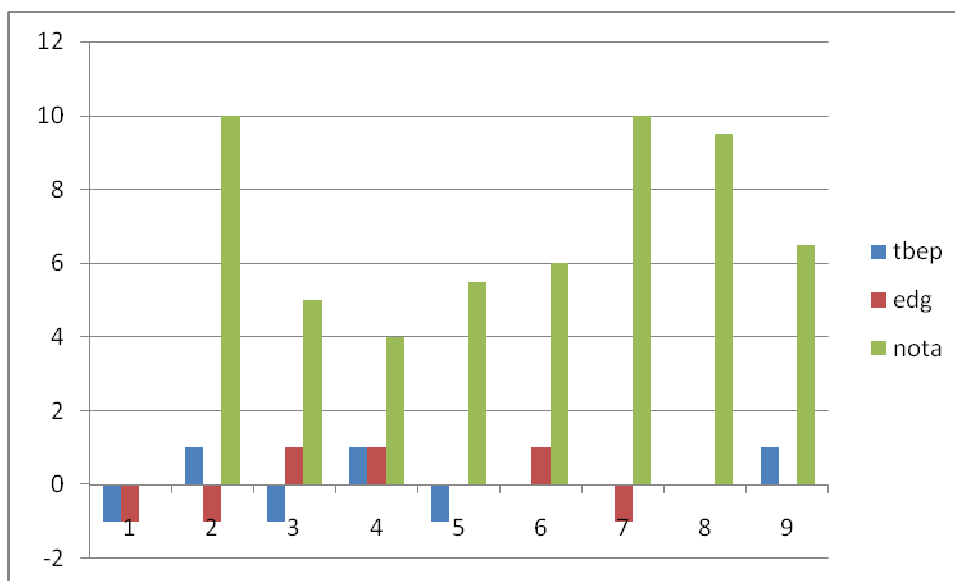


Figura 4.26: EDG e TBEP na formação de filme

4.4 Quarta Parte: análise conjugada

Como não foi possível determinar a superfície resposta para a dureza e sabendo que apenas o TBEP influencia nessa resposta, montou-se uma tabela com experimentos propostos para se atingir a amostra que teria maior brilho e maior dureza concomitantemente. Foi tomada como base a formulação de brilho ótimo (2,4% de TBEP e 7,6% de EDG). E como somente o TBEP influencia na dureza, manteve-se constante a porcentagem de EDG no ponto ótimo de brilho. Os resultados são mostrados na Tabela 4.11.

Para estes testes, as matérias primas, especificadas a seguir, foram utilizadas como recebidas. Observa-se que são as mesmas de todos os testes anteriores, porém de lotes diferentes, com diferenças insignificantes nos ensaios de caracterização.

- Resina mãe: resina Acrilux HCH, fabricante Lúmen lote 1057B734, validade 03/08/10, pH 8,95, teor de sólidos totais (refratômetro): 48,6%, aparência: líquido branco opaco.

- Solvente EDG: Lote F-215110011112, validade 09/01/12, densidade 0,9859 g/mL e teor de sólidos totais 51,4 %, fabricante Oxiteno, distribuidor Brenntag Química Brasil Ltda, aparência: líquido límpido amarelado.

- Plastificante TBEP: Lote 091003, validade 05/09/10, densidade 1,0125 g/mL Fabricante Rhodia, distribuido por Polyorganic, aparência: líquido límpido amarelado.

- Resina álcali-solúvel: EAS 401 fabricante Megh, Lote 25262, validade 23/01/2010, aparência líquido translúcido levemente amarelado, densidade 1,0469 g/mL, pH 7,40, teor de sólidos totais 34,8%.

- Emulsão coadjuvante EPP: Lote 28934, validade 08/01/11, fabricante Megh, pH 9,87, teor de não voláteis 39,9%, densidade 0,9979 g/mL, aparência: translúcido, amarelo.

- Emulsão coadjuvante AC 325: Lote 27766, fabricante Megh, validade 14/08/10, pH 9,81, teor de sólidos totais 39,8%, aparência: líquido translúcido cor caramelo.

- Conservante sol a 1,5% de CMIT/MIT (1:3) cloro metilizotiazolinona e izotiazolinona, fabricante Lanxess, lote 15/08, validade 30/05/10, teor de sólidos totais 5,4%, densidade 1,0261 g/mL, pH 4,83, aparência: líquido transparente incolor.

Tabela 4.11: Resultados dos filmes obtidos após análise conjugada (Não codificada)

	TBEP(%)	EDG(%)	Dureza	Brilho	Filme	
1	0	7,6	120	85	ruim	Nota 0
2	0,5	7,6	116	87	ruim	Nota 0
3	1	7,6	110	86	médio-	Nota 4
4	1,5	7,6	105	86	médio+	Nota 9,5
5	2	7,6	89	84	transparente	Nota 10
6	2,5	7,6	75	85	transparente	Nota 10
7	4,35	7,6	22	84	pegajoso	Não aplicável

Tabela 4.12: Resultados dos filmes obtidos após análise conjugada (codificada)

	TBEP	EDG	Dureza	Brilho	Filme	
1	-1,526	1,12	120	85	ruim	Nota 0
2	-1,351	1,12	116	87	ruim	Nota 0
3	-1,175	1,12	110	86	médio-	Nota 4
4	-1	1,12	105	86	médio+	Nota 9,5
5	-0,824	1,12	89	84	transparente	Nota 10
6	-0,649	1,12	75	85	transparente	Nota 10
7	0	1,12	22	84	pegajoso	Não aplicável

Para as amostras de 1 a 7, sugeridas na Tabela 4.11, foram realizados os testes de brilho, dureza e qualidade do filme. Analisando os resultados, concluiu-se que a melhor combinação de TBEP e EDG foi a da amostra 4, já que essa apresentou o melhor conjunto entre as três variáveis estudadas.

A título de curiosidade, foram realizados os mesmos testes com resina-mãe similar à resina HCH, do fabricante Lúmen, resina HG 05, do fabricante TANQUÍMICA, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.13: Resultados de testes da quarta parte para HG 05 – TAN

	TBEP(%)	EDG(%)	Dureza	Brilho	Filme
8	0	7,6	118	83	ruim
9	0,5	7,6	119	84	médio -
10	1	7,6	112	85	médio+
11	1,5	7,6	94	84	transparente
12	2	7,6	82	83	transparente
13	2,5	7,6	78	83	transparente
14	4,35	7,6	24	79	transparente

Pode-se perceber que os níveis de dureza foram menores para os mesmos teores de TBEP, porém percebe-se que a formação de filme se dá com menor quantidade de TBEP. Foi percebido, também, durante os testes, que o revestimento produzido com a resina HG 05 teve maior facilidade de espalhamento e aplicação.

Relativamente aos testes de brilho, percebeu-se que, para as amostras 1, 2 e 8, houve aparecimento nítido do **X** do processo de aplicação. Para as amostras 3 e 9, percebeu-se um **X** suave, para a amostra 4 percebeu-se um **X** ainda mais suave. Para as amostras 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13 e 14, o **X** não foi percebido. Pode-se perceber que um aumento de TBEP também auxilia no nivelamento do filme formado.

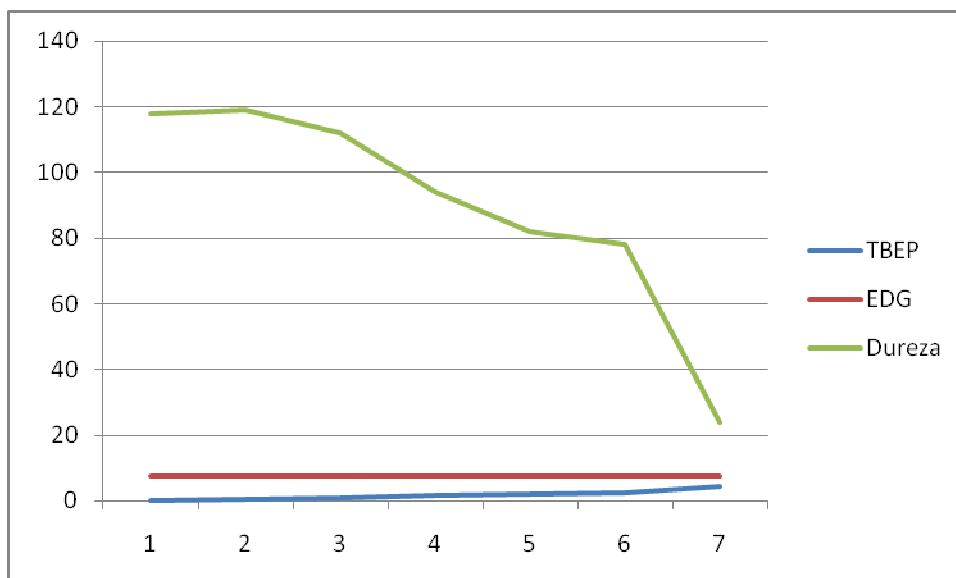


Figura 4.27: Resultados de Dureza x TBEP, utilizando-se a resina HG 05 TAN na formulação

4.5 Análise dos resultados

Os resultados apresentados, na primeira parte, mostram que tanto o solvente EDG, quanto o plastificante TBEP, bem como a interação entre eles influencia no brilho da resina polimérica impermeabilizante.

Refinando com o método da superfície resposta, na segunda parte, tem-se que somente o EDG e a interação EDG/TBEP afetam a variável brilho, chegando-se na concentração ótima de 2,4% de TBEP e 7,6% de EDG, referente à variável-resposta brilho.

Considerando que o solvente é diretamente responsável pela coalescência da emulsão, propiciando uma secagem uniforme do filme, o efeito do mesmo no brilho se justifica. Uma secagem uniforme resulta em uma superfície mais homogênea e mais lisa, favorecendo a reflexão especular, o que implica em maior brilho.

Já o efeito do plastificante TBEP no brilho, identificado na primeira parte, não é relevante, comparativamente ao efeito do solvente EDG, o que pode ser comprovado quando se aplica o método da superfície resposta. O plastificante é responsável pelo abaixamento da temperatura de transição vítrea - T_g da resina acrílica, diminuindo, em consequência, a temperatura mínima de formação do filme – TMFF. O abaixamento da T_g torna a resina mais flexível e tal flexibilidade pode ter um efeito secundário na homogeneidade do filme formado e, portanto, no brilho. Tal análise pode ser corroborada, observando-se que o efeito de interação solvente/plastificante é importante, manifestando-se em todo o procedimento estatístico. Tal efeito de interação é certamente dominado pelo solvente.

Observou-se que o valor teórico, calculado através do modelo proposto, e o valor obtido experimentalmente foram bastante semelhantes para a variável-resposta brilho. Tal validação demonstra a pertinência da utilização do planejamento fatorial estatístico visando a obtenção de um valor ótimo para a composição de plastificante e de solvente na formulação de uma emulsão polimérica, no que concerne à variável brilho. Para a amostra de composição ótima, o brilho obtido foi o máximo conseguido em todos os experimentos feitos.

Somente o plastificante TBEP influencia na variável-resposta dureza. Tal fato se justifica por duas razões. Primeiramente, como já dito, o plastificante, ao abaixar a T_g da resina acrílica, torna o sistema obtido mais flexível. Fisicamente, é como se, para uma dada temperatura, se passasse do estado de sólido rígido para o estado de borracha. Em segundo lugar, tendo em vista que o solvente EDG é um componente volátil na formulação e age na formação do filme durante a secagem, garantindo a homogeneidade do filme. Depois que o filme está formado e seco, que é quando se mede a dureza, já não mais existe EDG, ou existe muito pouco, no filme.

O método de encontrar-se a superfície resposta para a dureza foi inválido, pois o método não atendeu às condições de normalidade e nem de

homocedasticidade dos resíduos. Porém, analisando os valores encontrados como resposta aos testes de dureza, pode-se perceber que os maiores valores encontrados são para -1 codificado. Tanto os valores 0 quanto +1 codificados apresentam durezas muito baixas quando comparadas aos valores -1. Pode-se constatar, ainda, que quanto menos TBEP maior a dureza, e ainda que a faixa estudada pode estar muito ampla, pois mesmo os valores 0 ainda estão muito baixos. Pode-se entender que o ponto ótimo da dureza pode estar muito mais perto do -1 que do 0 ou do +1, avaliando-se os resultados dos testes, ordenando-se pelo TBEP e considerando-se os valores de dureza encontrados. A Tabela 4.13 mostra o significado da concentração de TBEP na dureza obtida.

Tabela 4.14: Resultados de dureza após teste superfície resposta

TBEP	EDG	Dureza
-1	1	140
-1	-1	130
-1	0	142
0	0	19
0	0	16
0	1	26
0	-1	35
1	1	7
1	0	8
1	-1	6

O teste de poeira é um teste onde não se tem aparelhos com acurácia para a contagem matemática, numérica. Pode-se somente comparar qualitativamente, e avaliar a formação do filme visualmente, porém o teste é passível de resultados conclusivos, pois é realizado comparando-se pelo menos dois filmes formados em iguais condições de formação, entendendo-se que o melhor filme é o mais liso, mais homogêneo, mais transparente, com menos pontos de poeira e menos olhos de peixe (pontos de tensão superficial).

A análise conjugada, apresentada na quarta parte do procedimento estatístico, seguiu a lógica a seguir descrita.

Considerando que quanto menos TBEP, maior a dureza, partiu-se do zero de TBEP, vislumbrando a maior dureza possível. Já que o ponto ótimo para o brilho é 2,4% de TBEP, aumentou-se a concentração deste plastificante até 2,5%, com intervalos de 0,5 em 0,5%, refinando-se, dessa forma, o intervalo dos testes, levando-se, a seguir, até o ponto 0 codificado, equivalente a 4,35% de TBEP.

A concentração de EDG foi mantida constante e igual a 7,6%, pois este é o ponto ótimo para o brilho e o solvente não interfere, ou interfere periféricamente, na dureza.

As resinas obtidas foram, então, aplicadas na placa de vidro para avaliação comparativa dos filmes formados.

Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 4.11, mostram que, com 0; 0,5 e 1% de TBEP, que não haviam sido testados antes em nenhum momento (testes 1, 2 e 3), tem-se até resultados bons para a dureza, porém não se consegue a formação do filme, descaracterizando o revestimento. Isto pode ser compreendido considerando que o filme responde à dureza, porém é opaco, com ranhuras, frágil e quebradiço, sem resistência mecânica, portanto, completamente inadequado.

Avaliando-se os testes 4, 5, 6 e 7, mostrados na Tabela 4.11, pode-se perceber uma curva com declínio da dureza, conforme esperado, uma vez que a partir da formação do filme tem-se uma queda da dureza proporcional ao aumento de TBEP.

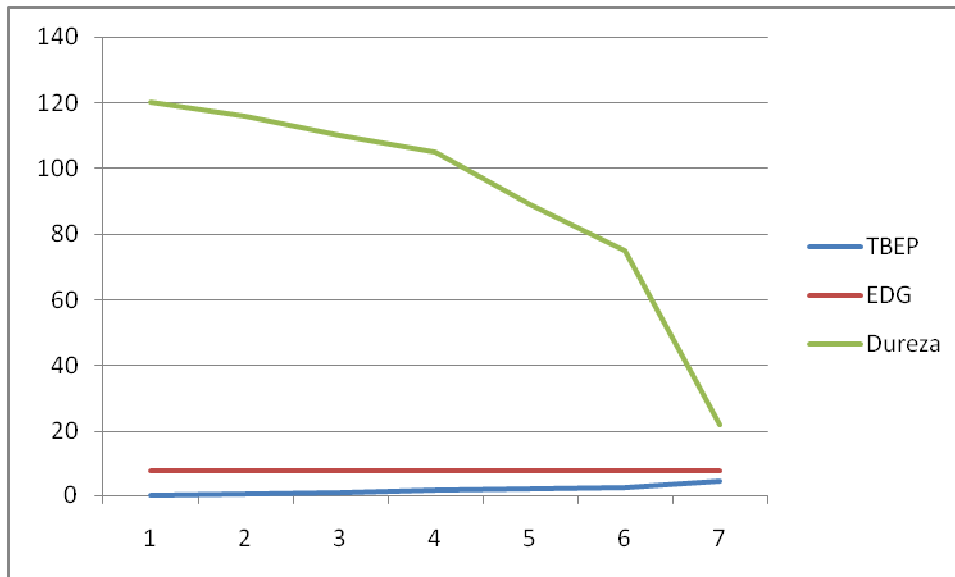


Figura 4.28: Curva de dureza x % de TBEP para resina HCH Lúmen

Tem-se, então, que o ponto ótimo para o filme, com valores maximizados conjuntamente para brilho, dureza e filme seria com 1,5% de TBEP e 7,6% de EDG, pois, nesta composição, tem-se o filme formado, com brilho e dureza em níveis adequados.

Observa-se que os resultados numéricos de dureza para a quarta parte tiveram resultados, no conjunto, menores que os resultados encontrados para a primeira e segunda partes. Analisando-se o histórico da relação entre fornecedor da resina e comprador, levantou-se um caso de reclamação por formação de grumos na resina-mãe no fim dos tambores comprados nos meses de junho, julho e agosto de 2008. O fornecedor, em atenção ao fato, reformulou a resina-mãe, a partir do lote 857J640, entregue em 31/08/2008, com validade até 24/04/2009. O fato da formação de grumos no produto entregue foi resolvido, porém a curva de dureza foi deslocada para baixo, pois todos os resultados esperados, apesar de seguirem a mesma tendência, tiveram um fator de correção negativo, o que não invalida os resultados. Acredita-se que um ajuste na formulação da resina entre estireno e ácido metacrílico e metilmetacrilato pode ter causado o deslocamento da curva.

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi feito um estudo da influência de dois componentes empregados na formulação de resinas poliméricas impermeabilizantes, largamente empregadas como revestimento para pisos, o solvente etildiglicol – EDG e o plastificante tributoxietilfosfato – TBEP, nas propriedades brilho, dureza e qualidade do filme das resinas obtidas.

Foi demonstrada a pertinência do planejamento estatístico de experimentos, enquanto ferramenta para o estudo de sistemas complexos multivariáveis.

Os resultados obtidos permitiram qualificar e quantificar o efeito dos parâmetros estudados nas variáveis-resposta selecionadas, propriedades importantes dos revestimentos para pisos.

O modelo proposto para a variável-resposta brilho foi validado, com resultados experimentais muito próximos dos teóricos, previstos pelo modelo.

Enquanto o plastificante TBEP tem um efeito significativo na dureza das resinas preparadas, o solvente EDG, bem como a interação solvente/plastificante, têm influência significativa no brilho das resinas. Os resultados foram discutidos a partir da compreensão do comportamento físico-químico desses componentes na formulação das resinas poliméricas impermeabilizantes.

A qualidade do filme formado pode ser observada qualitativamente, através de aspectos como homogeneidade, aparência, e aparecimento de defeitos como pontos de poeira e olho de peixe. Observou-se a influência de todos os parâmetros estudados nessa qualidade do filme.

A análise estatística, combinada com experimentos, permitiu a sugestão de uma composição ótima para as resinas, para as formulações estudadas, no que concerne às variáveis brilho, dureza e qualidade do filme, sendo esta

composição igual a 1,5% de TBEP e 7,6% de EDG. O filme obtido nessa composição foi transparente, flexível, homogêneo, sem formação de “olho de peixe” (pontos de variação de tensão superficial) ou de pontos de poeira.

Um aspecto fundamental do estudo realizado foi possibilitar uma abordagem científica para uma área de extrema relevância comercial, mas ainda caracterizada, na ponta, por um grande empirismo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOUR, M., et al, Waterbourne & Solvent Based Acrylics and their end user applications, v.1, *Wiley/SITA series in Surface Coatings Technology*, Chichester, John Willey & Sons, 1996.

BARROS, N., et al., Planejamento e otimização de experimentos, v.1, 1.ed., Série Manuais, Campinas, UNICAMP, 1995

BILLMEYER JR., F. W., Textbook of polymer science, New York: J. Wiley & Sons, Inc., 1984.

CHATFIELD, H. W., The science of surface coatings, London: E. Benn, 1962.

DELIGNY P., TUCK N., Resins for surface coatings – Alkyds & Polyesters, v.2, 2nd ed., Chichester: John Willey & Sons, 2000.

DEVORE, J. L., Probabilidade e estatística para engenharia e ciências, 6^a Ed. São Paulo, Pioneira Thonson Learning, 2006.

DOOLITTLE, A. K. The technology of solvents and plasticizers, New York, John Willey & Sons Inc., London; Chapman & Hall, 1954.

FAZENDA, J.M.R; et al., Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia, São Paulo, Abrafati, Textonovo Editora e Serviços Editoriais Ltda, 1993.

GIORDANI, S. D. Estudo comparativo entre observador de estado não-linear de alto ganho e calorimetria associada a redes neurais artificiais para previsão de composição de copolímeros produzidos em emulsão com altos teores de sólidos. Unicamp – Dissertação de Mestrado, Campinas, 2003.

GRIFFIN, W.C., Classification of Surface-Active Agents by "HLB", **Journal of The Society of Cosmetic Chemists**, 1, 311-326. 1949.

HIEMENZ, P. C., Polymer chemistry, New York, New York and Basel, Marcel Dekker Inc., 1984.

LAMBOURNE R.;STRIVENS T. A., Paint and surface coatings, 2nd ed., Cambridge, Woodhead Publishing Ltda, 1999.

MATHEWS, P. G., Design of experiments with MINITAB, Milwaukee, Quality Press, 2005.

MINITAB INC., Conheça o MINITAB 15 para Windows®. EUA, 2006.

MONTGOMERY, C. Douglas e RUNGER, C. George. Applied Statistics And Probability For Engineers, New York: Jonh Wiley & Sons, Inc. 2002.

MONTGOMERY, C. D.; RUNGER, C. G., Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros, 2^a Ed., LTC, 1998.

PAYNE, H. F., Organic coating technology, New York, John Wiley, 1954.

RODRIGUEZ, F., Principles of polymer systems, 2nd Ed., New York, McGraw-Hill, 1982.

SOLOMON, D. H., The chemistry of organic film formers, New York, John Wiley, 1967.

TURI, E. A., Thermal characterization of polymeric materials, 2nd ed., New York, Academic Press, v.1, 1997.

WARTH, A. H., The chemistry and technology of waxes. 2nd. ed., New York: Reinhold, 1956.

WERKEMA, C. C. M., Estatística aplicada à qualidade total, Primeira versão, Belo Horizonte, Departamento de Estatística, ICEX/UFMG, 1995.

INTERNET:

INTERPOLYMER:

<http://www.interpolymer.com/contentmgr/showdetails.php/id/24>, acesso em
02/05/2010