



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

HEITOR RENNAN INTERAMINENSE SILVA

Otimização de aditivos secantes na formulação de tintas por metodologia de superfície de resposta (RSM) a partir de design de experimentos (DOE)

RECIFE

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Otimização de aditivos secantes na formulação de tintas por metodologia de superfície de resposta (RSM) a partir de design de experimentos (DOE)

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador(a): Felipe Pedro da Costa Gomes

RECIFE

2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Silva, Heitor Rennan Interaminense.

Otimização de aditivos secantes na formulação de tintas por metodologia de superfície de resposta (RSM) a partir de design de experimentos (DOE) / Heitor Rennan Interaminense Silva. - Recife, 2025.

87 p. : il., tab.

Orientador(a): Felipe Pedro da Costa Gomes

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2025.

Inclui referências, apêndices.

1. Planejamento experimental. 2. Otimização. 3. Secantes. 4. Superfície de resposta. I. Gomes, Felipe Pedro da Costa. (Orientação). II. Título.

620 CDD (22.ed.)

HEITOR RENNAN INTERAMINENSE SILVA

Otimização de aditivos secantes na formulação de tintas por metodologia de superfície de resposta (RSM) a partir de design de experimentos (DOE)

TCC apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico da Vitória, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em: 02/04/2025.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Felipe Pedro da Costa Gomes (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dra. Fernanda Araujo Honorato (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dra. Naiana Santos da Cruz Santana Neves (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente para a minha família, que me deu apoio e me deram forças para continuar o meu sonho que era entrar na faculdade. Especialmente para minha mãe e meu pai que sempre me apoiaram, e me apoiam, nas decisões da vida e sendo um exemplo de pessoas e modelo de pessoas.

Agradeço a minha Companheira Bianca Saminy, que me ajudou muito nessa caminhada, sendo meu porto seguro nos momentos de dificuldade.

À meu orientador Felipe Pedro da Costa Gomes, pela paciência e conhecimentos passados durante essa reta final da graduação.

À UFPE por toda estrutura, conhecimentos, aos professores e principalmente as amizades fortalecidas durante toda minha trajetória no curso de engenharia química.

À Tintas Iquine por ter me dado oportunidade de estagiar e posteriormente se contratado, bem como pelo conhecimento adquirido e a experiência de seguir com um projeto de tanta importância.

Ao meu Gerente Bruno França, profissional extremamente capacitado e compartilhando experiência e conhecimento para o meu crescimento profissional.

Aos meus demais companheiros de trabalho pelos grandes momentos e conhecimentos adquiridos juntos.

RESUMO

A otimização de formulações de tintas é essencial para melhorar o desempenho e a eficiência do processo produtivo, reduzindo custos e impactos ambientais. Um dos pontos importantes na formulação é o uso de aditivos secantes que impactam significativamente na função de secagem e propriedades finais tais como tempo de secagem, dureza, brilho e cor. Este estudo teve como objetivo determinar a combinação ótima de aditivos secantes utilizados na formulação de tintas para isto utilizou-se a metodologia de superfície de resposta (RMS - *Response Surface Methodology*) e planejamento de experimentos (DOE - *Design of Experiments*). Os resultados indicaram que a otimização proporcionou melhorias significativas na secagem, especialmente na cor, diminuindo o amarelamento na tinta branca, secagem ao toque e ao manuseio, com ganhos expressivos em comparação ao padrão anteriormente utilizado. A análise estatística demonstrou que a substituição e ajuste das concentrações de secantes foram determinantes para alcançar um equilíbrio entre tempo de secagem e propriedades físico-químicas da tinta. Os modelos gerados apresentaram alta precisão, com coeficientes de desejabilidade satisfatórios, indicando confiabilidade nos ajustes propostos. Conclui-se que a metodologia utilizada possibilitou uma formulação otimizada, reduzindo custos sem comprometer a qualidade, tornando o processo de formulação mais eficiente e um produto de qualidade quanto às características desejadas.

Palavras-chave: Planejamento experimental, otimização, secantes, superfície de resposta.

ABSTRACT

Optimization of paint formulations is essential to improving performance and production efficiency while reducing costs and environmental impact. This study aimed to determine the optimal combination of drier additives in the formulation of fast-drying enamel paints using Response Surface Methodology (RSM) and Design of Experiments (DOE). The main result was a reduction in the overall concentrations of driers, leading to significant improvements in drying characteristics, color, and final cost reduction. Various formulations were evaluated with different concentrations of cobalt, calcium, zinc, zirconium, and manganese driers. Statistical analysis demonstrated that the interaction between driers plays a crucial role in drying and the final properties of the paint. Cobalt showed a positive effect in reducing drying time and increasing hardness, while manganese had negative impacts on all properties. The generated statistical model exhibited high reliability, allowing for the prediction and optimization of additive concentrations to achieve an ideal balance between drying time, hardness, and gloss. It is concluded that the applied methodology enabled an optimized formulation, reducing costs without compromising quality, making the process more efficient for industrial applications..

Keywords: design of experiments, driers, optimization, response surface.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Categorias de materiais que compõem formulações de tintas e suas características principais em função do papel que desempenham no sistema de formador de revestimento.....	16
Figura 02 - Secagem da tinta pela oxigenação das resinas.....	21
Figura 03 - Formação do complexo do metal de cobalto com oxigênio.....	23
Figura 04 - Comparativo do número de experimentos necessários em função de fatores de planejamento.....	25
Figura 05 - Tipos de Fatores e avaliações gráficas delas em um planejamento fatorial de dois níveis.....	27
Figura 06 - Racional de construção de planejamento composto central (CCD) de dois fatores.....	28
Figura 07 - Demonstração do leitor de Brilho.....	31
Figura 08 - Comparação da simulação do modelo para secagem máquina, com resultados reais obtidos.....	42
Figura 09 - Comparação da simulação do modelo para secagem ao pó, com resultados reais obtidos.....	44
Figura 10 - Comparação da simulação do modelo para secagem ao toque, com resultados reais obtidos.....	46
Figura 11 - Comparação da simulação do modelo para secagem ao pó, com resultados reais obtidos.....	47
Figura 12 - Comparação da simulação do modelo para variáveis L^* , A^* e B^* , com resultados reais obtidos.....	52
Figura 13 - Comparação da simulação do modelo para brancura e amarelamento com resultados reais obtidos.....	55
Figura 14 - Comparação da simulação do modelo para dureza 1° , 7° e 21°	60
Figura 15 - Comparação da simulação do modelo para viscosidade.....	61
Figura 16 - Superfícies de resposta proveniente da simulação.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Divisão dos aditivos a partir do mecanismo de atuação.	16
Tabela 02 - Matriz de Resolução de planejamento fatoriais de dois níveis em função do número de experimentos.	25
Tabela 03 - Concentrações caracterizadas de aditivos secantes adicionada, pelo planejamento experimental.	34
Tabela 04 - Valores de correlações dos fatores em relação às respostas de secagem.	36
Tabela 05 - Desempenho dos modelos ajustados a secagem máquina.	40
Tabela 05 - Desempenho dos modelos ajustados à secagem ao pó.	42
Tabela 06 - Desempenho dos modelos ajustados à secagem ao toque.	44
Tabela 07 - Desempenho dos modelos ajustados a secagem ao manuseio.	45
Tabela 08 - Valores de correlações dos fatores em relação às respostas de cor e brilho.	47
Tabela 09 - Desempenho dos modelos ajustados ao brilho.	49
Tabela 10 - Desempenho dos modelos ajustados para análise de cor dos parâmetros L* A* e B*, respectivos.	50
Tabela 11 - Desempenho dos modelos ajustados para análise de cor dos parâmetros W e Y, respectivos.	53
Tabela 12 - Valores de correlações dos fatores em relação às respostas de durezas, custo e viscosidade.	56
Tabela 13 - Desempenho dos modelos ajustados para análise de dureza 1º, 7º e 21º dia, respectivamente.	59
Tabela 14 - Desempenho dos modelos ajustados para análise viscosidade.	62
Tabela 15 - Critérios para otimização da simulação.	64
Tabela 16 - Valores de concentração caracterizados dos secantes, proveniente do resultado da simulação.	65
Tabela 17 - Resultados simulados das variáveis de resposta das 3 primeiras simulações.	66
Tabela 18 - Comparação dos resultados do padrão e da simulação.	67

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	15
2.1 COMPOSIÇÃO BÁSICA DE TINTAS.....	15
2.2 ADITIVOS.....	16
2.2.1 Secantes.....	17
2.2.1.1 Tipos de Secantes.....	19
2.2.2 Mecanismos de ação dos secagem.....	20
2.3 METODOLOGIA DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (DOE).....	23
2.3.1 Planejamento Fatorial.....	25
2.4.2 Superfície de Resposta.....	27
3 OBJETIVOS.....	29
3.1 OBJETIVO GERAL.....	29
3.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS.....	29
4 METODOLOGIA.....	30
4.1 ELABORAÇÃO DAS TINTAS.....	30
4.2 TESTES DE QUALIDADE DA TINTA.....	30
4.2.1 Viscosidade Stormer.....	30
4.2.2 Brilho.....	31
4.2.3 Dureza.....	31
4.2.4 Secagem da película de tinta.....	32
4.2.4.1 Secagem Máquina.....	32
4.2.4.2 Secagem Manual.....	33
4.3.5 Avaliação de cor.....	33
4.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTAL.....	34
4.5 AVALIAÇÃO DOS MODELOS.....	36
4.6 CRITÉRIOS DE OTIMIZAÇÃO.....	36
5 RESULTADOS.....	38
5.1 AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE RESPOSTA - SECAGENS.....	38
5.1.1 Correlações das variáveis de resposta de secagem.....	38
5.1.2 Elaboração e avaliação dos modelos para as variáveis de resposta de secagem.....	40
5.1.2.1 Modelo para Secagem maquina.....	40
5.1.2.2 Modelo para secagem ao pó.....	43
5.1.2.3 Modelo para secagem ao toque.....	44
5.1.2.2 Modelo para secagem ao manuseio.....	46
5.2 AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE RESPOSTA - COR E BRILHO.....	47
5.2.1 Correlações das variáveis de resposta de cor e brilho.....	48
5.2.2 Elaboração e avaliação dos modelos para as variáveis de resposta de cor e brilho.....	49

5.2.2.1 Modelo para Brilho.....	49
5.2.2.2 Modelo para vareáveis L*, A* e B*	50
5.2.2.3 Modelo para vareáveis de Brancura e Amarelamento.....	53
5.3 AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE RESPOSTA - DUREZA, VISCOSIDADE E CUSTO.....	55
5.3.1 Correlações das variáveis de resposta de Dureza, Viscosidade e Custo.....	56
5.3.2 Elaboração e avaliação dos modelos para as variáveis de resposta de dureza, viscosidade.....	57
5.3.2.1 Modelo para Durezas.....	57
5.3.2.2 Modelo Viscosidade.....	60
5.5 OTIMIZAÇÃO COM MODELO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	62
6 CONCLUSÃO.....	67
REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

A interação do ser humano com tintas remonta ao período pré-histórico, quando pigmentos naturais, tais como, óxido de ferro, ocre vermelho e carvão, eram utilizados em pinturas rupestres para comunicação e expressão cultural. Durante os anos 8000 a 5800 a.C., os egípcios se destacaram na aplicação de tintas em paredes, sarcófagos e papiros, introduzindo os primeiros pigmentos sintéticos. Desde então, a tecnologia de tintas evoluiu significativamente, passando de um uso artístico e decorativo para aplicações funcionais, como revestimentos protetores (Fazenda, 2009; Suarez, 2012).

Com a Revolução Industrial, o setor de tintas e vernizes cresceu exponencialmente, impulsionado pelo desenvolvimento de novos pigmentos, resinas sintéticas e agentes modificantes, que diversificaram e sofisticaram as formulações. No século XX, o mercado global tornou-se altamente competitivo, liderado por avanços tecnológicos e a automatização da produção (Fazenda, 2009). No Brasil, que figura entre os maiores mercados de tintas do mundo, a cadeia produtiva é composta por mais de 400 empresas, responsáveis por gerar cerca de 16 mil empregos diretos. Em 2006, o país comercializou 968 milhões de litros de tinta, com um faturamento de US\$ 2,05 bilhões, consolidando sua relevância internacional (Fazenda, 2009; ABRAFATI, 2024).

O setor de tintas brasileiro é dividido em quatro grandes categorias: automotiva (montadoras), repintura automotiva, indústria em geral (eletrodomésticos, móveis, autopeças, naval, aeronáutica, entre outros) e tintas imobiliárias. Este último segmento lidera a produção nacional, respondendo, em 2021, por 1,433 bilhões de litros de um total de 1,715 bilhões produzidos, representando 83,5% da produção total (ABRAFATI, 2024).

Um dos maiores desafios da indústria de tintas é desenvolver formulações que combinam alto desempenho, custos competitivos e menor impacto ambiental provenientes da emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs), geração de resíduos químicos e consumo de recursos naturais (SALVATO, 2017). Nesse contexto, a otimização de aditivos torna-se essencial, pois afeta diretamente a qualidade do produto e a eficiência do processo produtivo. Os aditivos secantes

desempenham um papel crítico nesse processo, influenciando propriedades como dureza, resistência e tempo de cura do filme de tinta.

Embora diversos estudos tenham explorado os efeitos de aditivos secantes isoladamente, há uma lacuna no entendimento das interações entre diferentes aditivos e de como suas combinações podem ser otimizadas. A combinação ideal não resulta apenas da soma dos efeitos individuais de cada aditivo, mas sim de interações complexas que podem gerar efeitos sinérgicos ou antagônicos (Egbewatt, et al, 2014). Diante desse cenário, este trabalho tem como objetivo principal determinar a combinação ótima de cinco aditivos secantes (sais metálicos): cobalto, cálcio, zinco, zircônio e manganês, para uma linha de esmaltes com característica de secagem rápida e alto brilho. Para alcançar esse objetivo, será empregada a metodologia de Design of Experiments (DOE), com foco na construção de uma superfície de resposta.

A experimentação tradicionalmente utilizada por químicos em laboratório consiste em modificar apenas um componente de uma formulação ou fator de processo por vez. Essa abordagem tradicional é frequentemente demorada e cara, o que não se encaixa no cenário competitivo e globalizado atual, que exige eficiência e diferenciação. É nesse contexto que o planejamento estatístico de experimentos (DOE) se destaca, sendo fundamental para que os centros de pesquisa e desenvolvimento da indústria de tintas e revestimentos possam auxiliar suas empresas a lançarem novos produtos no mercado de forma mais eficiente, atendendo aos critérios de sucesso (Salvato, 2017).

A abordagem proposta pelo planejamento de experimentos baseado no emprego de ferramentas estatísticas vem ganhando bastante espaço nas últimas décadas nos meios acadêmico e industrial (Antony, 2024), pois possibilita ao usuário criar e validar modelos obtidos na prática e que descrevem o observado nos experimentos realizados, direcionando-os para o universo específico do problema em questão.

Diante desse cenário, este trabalho tem como objetivo principal determinar a combinação ótima de cinco aditivos secantes: cobalto, cálcio, zinco, zircônio e manganês, para uma linha de esmaltes com característica de secagem rápida e alto brilho. Para alcançar esse objetivo, será empregada a metodologia de Design of Experiments (DOE), com foco na construção de uma superfície de resposta.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 COMPOSIÇÃO BÁSICA DE TINTAS

De acordo com a norma ISO 4618:2014, a tinta é definida como um revestimento pigmentado que, ao ser aplicado em um substrato, forma uma película seca e opaca, desempenhando funções protetoras, decorativas ou específicas do ponto de vista técnico. As tintas são fundamentais em diversas indústrias e aplicações, proporcionando não apenas acabamento estético e cores vibrantes, mas também proteção de fatores externos, como corrosão, abrasão, raios UV e outros agentes de degradação física e química. Essas propriedades tornam as tintas indispensáveis tanto para preservar quanto para embelezar produtos e estruturas (Fazenda, 2009).

A tecnologia de tintas apresenta uma complexidade significativa devido às inúmeras variáveis envolvidas, tanto no âmbito tecnológico quanto comercial (Fazenda, 2009). Essa complexidade começa pela grande quantidade de matérias-primas utilizadas em sua formulação, que desempenham papéis específicos e interdependentes. Por exemplo, uma formulação de tinta esmalte à base de água, com secagem ao ar, pode conter mais de 15 componentes, incluindo aditivos, cargas e solventes (Abdel-Wahab, 2022).

Cada matéria-prima adicionada à formulação tem impacto direto no desempenho do produto final, influenciando simultaneamente diversas propriedades. Os aditivos, em particular, desempenham um papel essencial ao modificar características como viscosidade, estabilidade, tempo de secagem e resistência ao desgaste (Fazenda, 2009). A Figura 01 mostra um resumo dos componentes básicos de uma tinta.

Figura 01 - Categorias de materiais que compõem formulações de tintas e suas características principais em função do papel que desempenham no sistema de formador de revestimento.



Fonte: Salvato (2017).

2.2 ADITIVOS

Os aditivos são substâncias incorporadas às tintas em pequenas quantidades (< 5% em massa) para atribuir melhorias quanto às condições de aplicação, características da película seca e durabilidade, entre outros aspectos. Sua composição pode variar sendo um polímero ou até uma molécula simples, orgânicos ou inorgânicos, solúveis ou não (Salvato, 2017).

Segundo Fazenda (2009), quanto ao mecanismo de atuação, os aditivos podem ser divididos em quatro grupos como é mostrado na Tabela 01.

Tabela 01 - Divisão dos aditivos a partir do mecanismo de atuação.

Aditivos de Cinética	Aditivos de Reologia	Aditivos de Processo	Aditivos de Preservação
Secantes	Espessantes	Surfactantes	Biocidas
Catalisadores	Anti Escorrimento	Umectantes e dispersantes	Estabilizantes de ultravioleta
Anti Peles	-	Antiespumantes	-
-	-	Nivelantes	-

Fonte: Fazenda, 2009.

Dada a complexidade de um sistema de tinta, um aditivo pode assumir funções múltiplas, o que exige do formulador um trabalho meticuloso e criterioso para ajustar formação equilíbrio de sua formulação (Fazenda, 2009). O Quadro 1 apresenta as funções dos principais aditivos utilizados em tintas látex e esmaltes.

Quadro 1 - Funções dos principais aditivos utilizados na formulação de tintas e esmaltes.

ADITIVOS	FUNÇÕES
Antiespumantes	Diminuem ou evitam a formação de espuma indesejáveis durante o processamento e aplicação das tintas.
Antipelentes	Impedem a formação de pele à superfície dos esmaltes alquídicos durante o processamento.
Espessantes	Atribui viscosidade apropriada para a aplicação e a espessura da película depois da tinta seca.
Coalescentes	Melhoram o desempenho na formação da película da tinta.
Umectantes	Facilitam a umectação e dispersão dos pigmentos e cargas.
Bactericidas	Previnem o crescimento bacteriano nas tintas látex em fase líquida.
Fungicidas e Algicidas	Previnem o crescimento de fungos e algas na película seca.
Secantes	Reduzem o tempo de secagem dos produtos alquídicos à temperatura ambiente.
Surfactantes	Melhoram o aspecto da película seca pela redução da tensão superficial. Aumentam a aderência entre demãos e a resistência ao risco.

Fonte - Adaptado Costa (2022).

2.2.1 Secantes

Os secantes estão entre os aditivos mais antigos e relevantes na formulação de tintas. Sua principal função é promover ou acelerar a secagem ou endurecimento de resinas à base de óleos vegetais, como a resina alquídica, sendo, por isso, elementos fundamentais em sistemas de secagem oxidativa (Fazenda, 2009). Diferentemente dos agentes de cura, os secantes não reagem quimicamente com a resina, não se ligando permanentemente à sua estrutura no filme final. Assim, atuam mais como catalisadores do processo de secagem, necessitando de um balanceamento adequado para alcançar a concentração ideal de emprego (Egbewatt, 2014).

Os secantes mais utilizados são compostos por sais metálicos de ácidos monocarboxílicos dissolvidos em hidrocarbonetos, contendo metais como cobalto, manganês, chumbo, zinco, ferro e zircônio. Cada metal contribui de forma específica para as propriedades finais do filme, como dureza, flexibilidade e estabilidade da coloração (Lima, 2008). Esses catalisadores são empregados nessa forma para assegurar sua solubilidade no meio resinoso (Patton, 1962; Lima, 2012; Lima, 2008).

Os secantes derivados de ácidos sintéticos, que podem ser obtidos com um grau de pureza mais elevado em comparação aos derivados de ácidos naturais, são amplamente utilizados (Egbewatt, 2014). Entre os ácidos sintéticos, destaca-se o ácido 2-etil-hexanoico, amplamente recomendado por apresentar vantagens como odor reduzido, cor mais clara, menor viscosidade, maior estabilidade, alta solubilidade e custo relativamente baixo em comparação a outros ácidos (Lima, 2012).

A polimerização oxidativa é um processo fundamental no endurecimento de tintas, envolvendo duas etapas principais: oxidação e polimerização. Durante a oxidação, os ácidos graxos insaturados presentes nos óleos reagem com o oxigênio atmosférico, formando radicais livres e peróxidos. Na etapa de polimerização, esses radicais iniciam reações de ligação cruzada entre as moléculas, resultando na formação de uma película sólida e resistente (Pizzimenti, 2021).

Com base na atuação dos secantes em uma dessas etapas, eles são classificados em três categorias: primários, secundários e auxiliares (Fazenda, 2009). Essa classificação reflete a função específica que desempenham no processo de formação das ligações cruzadas no processo de cura da resina.

Na etapa de oxidação, atuam os secantes denominados primários, entre os quais se destacam os catalisadores à base dos metais Co^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , V^{3+} e Fe^{2+} . Já na etapa de polimerização, entram em ação os secantes classificados como secundários, representados por metais como Pb^{2+} , Zr^{4+} , Al^{3+} e Bi^{3+} , entre outros. Embora seu uso isolado não exerça um impacto catalítico significativo no processo de polimerização oxidativa, esses secantes auxiliam a eficiência dos primários. Secadores primários, quando usados sem auxiliadores, simplesmente secariam a superfície superior do filme, enquanto o revestimento por baixo permaneceria úmido (SPECIALCHEM, 2024).

Além desses catalisadores, existem os chamados secantes auxiliares, como Ca^{2+} , K^+ , Li^+ e Zn^{2+} , entre outros. Esses secantes influenciam diretamente o comportamento dos primários, modificando suas propriedades catalíticas (Gorkum, Bouwman, 2005). Diferentemente dos primários e secundários, os auxiliares não sofrem alteração no seu estado de oxidação, mas podem atuar como geradores de bases fortes, neutralizando grupos ácidos formados durante a reação que poderiam comprometer o desempenho adequado dos demais secantes (Fazenda, 2009).

Os secantes primários e secundários, em sua maioria, estão sujeitos a mudanças no estado de oxidação durante o processo. No entanto, metais como Zr^{4+} e Al^{3+} são exceções, pois mantêm seu estado de oxidação inalterado. Por essa razão, em diversas classificações, esses metais são frequentemente considerados secantes de coordenação (Gorkum, Bouwman, 2005).

5.2.1.1 Tipos de Secantes

- Secante de Cobalto:

É o mais ativo e amplamente utilizado, promovendo a oxidação na superfície do filme (Fazenda, 2009). Contudo, seu uso isolado pode causar problemas, como enrugamento, perda de aderência e secagem deficiente. Para fornecer secagem uniforme, o cobalto é usado em combinação com outros metais como manganês, zircônio, chumbo, cálcio e secadores combinados baseados nesses metais (SPECIALCHEM, 2024). Além disso, sua coloração azul intensa pode alterar o tom de tintas brancas, mesmo em pequenas concentrações (Fazenda, 2009)).

- Secante de Manganês:

Oferece alta atividade polimerizante e produz filmes mais duros, sendo bastante impactante em relação à tonalidade da tinta, cor âmbar escura (Fazenda, 2009). O manganês também é um secante ativo, embora menos eficaz que o cobalto. Como um acelerador de polimerização em acabamentos de cozimento, o manganês é mais eficaz que o cobalto (SPECIALCHEM, 2024).

- Secante de Chumbo:

Contribui para uma secagem uniforme em toda a espessura do filme, resultando em uma película dura e flexível. Contudo, devido à toxicidade, seu uso em tintas imobiliárias e materiais infantis é limitado pela legislação

brasileira (Lei Federal 11.762/2008), que restringe o teor de chumbo a 0,06% nos componentes não voláteis (Fazenda, 2009).

- **Secante de Zinco:**

Promove dureza e uniformidade no filme, auxiliando na manutenção da superfície aberta para a entrada de oxigênio. Também estabiliza a cor e pode atuar como auxiliar de moagem e umectação (Fazenda, 2009).

- **Secante de Cálcio:**

É um secante auxiliar de baixa atividade, frequentemente utilizado em combinação com cobalto ou para substituir o chumbo em formulações restritivas (Fazenda, 2009). Problemas de perda de secagem durante longos períodos de armazenamento de tintas podem ser reduzidos usando cálcio como um secador auxiliar. O secador de cálcio ajuda a melhorar a dureza e o brilho, bem como a reduzir a formação de película e a sedosidade (SPECIALCHEM, 2024).

- **Secante de Zircônio:**

Auxilia os secantes de cobalto e manganês, aumentando a flexibilidade, o brilho e a aderência do filme, mas apresenta limitações em ambientes frios e úmidos. Os secantes de zircônio são os substitutos mais amplamente aceitos para o chumbo (Fazenda, 2009). O zircônio melhora a secagem principalmente pela formação de ligações de coordenação com grupos hidroxila e carboxílicos, disponíveis na resina ou formados durante o processo de secagem (SPECIALCHEM, 2024).

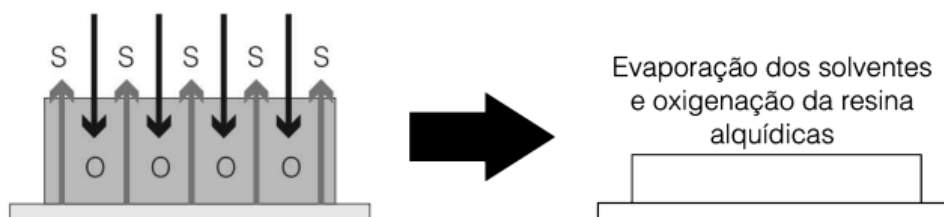
2.2.2 Mecanismos de ação dos secagem

As tintas que secam exclusivamente pela evaporação de seus solventes são conhecidas como lacas. Normalmente, essas tintas consistem em soluções de resinas sólidas que, ao perderem os solventes, retornam ao seu estado sólido original (Kalenda, 2006).

Além desse mecanismo, outros processos de secagem são amplamente utilizados, especialmente na pintura de manutenção industrial. Entre eles,

destacam-se: a reação do oxigênio presente no ar atmosférico com a resina, como é ilustrado na Figura 02, e as reações químicas entre resinas reativas. Em ambos os casos, essas reações químicas ocorrem simultaneamente com a evaporação dos solventes (Fazenda, 2009).

Figura 02 - Secagem da tinta pela oxigenação das resinas.



Fonte: Fazenda (2009).

O processo de formação do filme envolve tanto a evaporação dos compostos voláteis quanto a aglomeração das partículas de pigmentos pela resina. O resultado é um filme plástico na superfície, caracterizado por sua aderência, flexibilidade e propriedades impermeáveis (Fazenda, 2009).

A secagem de revestimentos alquídicos baseia-se na oxidação de ácidos graxos insaturados, um processo que ocorre geralmente na presença de catalisadores metálicos (secantes), como cobalto e outros metais de transição (Fazenda, 2009).

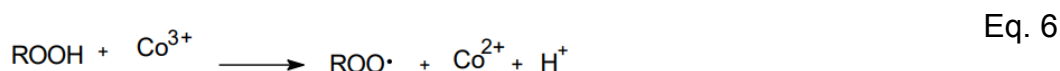
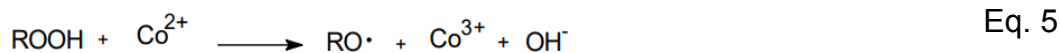
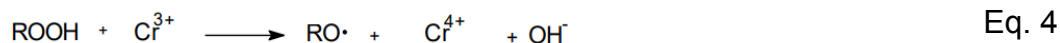
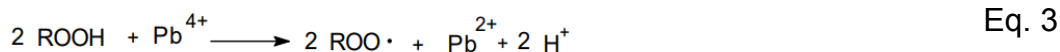
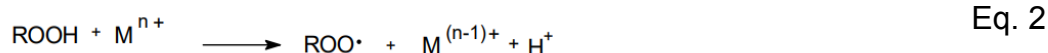
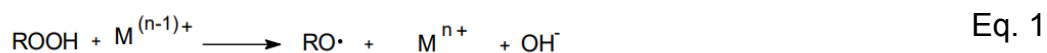
Conforme Lima (2013), a secagem oxidativa ocorre pela reação do oxigênio do ar com os pontos reativos das resinas alquídicas, como as insaturações presentes nas cadeias dos ácidos graxos. Esse processo transforma a estrutura linear da resina em uma estrutura tridimensional reticulada, promovendo a formação do filme. Inicialmente, ocorre um período de indução, no qual a película absorve oxigênio, formando peróxidos e hidroperóxidos que desencadeiam a polimerização.

Os secantes aceleram esse processo, agindo como catalisadores de oxidação. Metais de transição, como cobalto e manganês, atuam por mecanismos de oxirredução e transferência de oxigênio, enquanto os secundários, como cálcio e zinco, potencializam essa ação (Lima, 2008).

Na etapa de iniciação, ocorre um mecanismo de oxi-redução, caracterizado pela transferência de elétrons, que é facilitado pela presença de metais no meio reacional. Esse mecanismo é amplamente aceito como a explicação predominante

para o início do processo de polimerização oxidativa, além de estar relacionado à formação de hidroperóxidos (Fazenda, 2009).

Durante a etapa de decomposição dos hidroperóxidos, os catalisadores de oxi-redução desempenham um papel mais eficiente. Nesse contexto, as reações de oxidação e redução dos metais envolvidos no processo assumem um papel central. De maneira geral, as reações químicas apresentadas nas equações 1 a 6, que representam a etapa de decomposição dos hidroperóxidos (Kalenda, 2006).



Para Lima (2013), a atuação dos metais pode ser de três maneiras gerais: apenas sofrer redução, apenas sofrer oxidação ou sofrer oxidação e redução. Equação 1 e 2 mostra as etapas de oxirredução de uma maneira geral. Quando um metal é um forte oxidante, ele reage estequiometricamente no sentido de sua redução. Nesta categoria, podem-se incluir o chumbo que uma vez oxidado, tem grande tendência a se reduzir pela Equação 3. Quando um metal é um forte redutor ele tende a incrementar a reação estequiometricamente, como é o caso do Cr^{3+} , demonstrado na Equação 4.

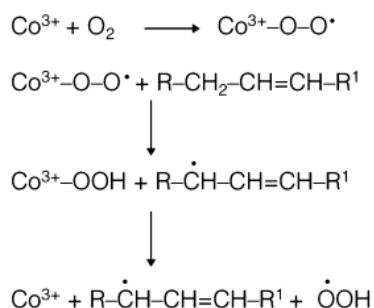
Alguns metais apresentam estados de oxidação com estabilidade comparável, o que lhes permite catalisar ambas as reações de oxidação e redução de forma eficiente. O cobalto é um exemplo notável dessa classe de metais, sendo

amplamente reconhecido como um excelente catalisador para a decomposição de hidroperóxidos (Fazenda, 2009). Essa eficácia deve-se à estabilidade relativa dos seus dois estados de oxidação, que permitem que ele promova catálise das reações descritas na Equação 1 e 2.

Diferentemente de processos estequiométricos, o cobalto realiza essas reações de forma catalítica, conforme demonstrado nas reações de oxidação e redução do cobalto apresentadas na Equação 5 e 6, o que reforça sua importância como catalisador nesse contexto (Fazenda, 2009).

Os metais também podem atuar como transferidores de oxigênio, promovendo a formação de radicais livres que iniciam a polimerização dos ácidos graxos, resultando na formação do revestimento. Nesse processo, acredita-se que o oxigênio do ar seja ativado pelo metal, formando um complexo onde o oxigênio está coordenado ao metal (Fazenda, 2009). Esse complexo, conforme descrito na Figura 03, apresenta propriedades semelhantes às dos hidroperóxidos no que diz respeito à transferência de elétrons.

Figura 03 - Formação do complexo do metal de cobalto com oxigênio.



Fonte – Adaptado Fazenda (2009).

2.3 METODOLOGIA DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (DOE)

O uso de planejamento de experimentos tem por objetivo avaliar a influência de uma ou mais variáveis ou fatores sobre uma variável de interesse, de maneira simples e objetiva. O emprego de planejamento de experimentos possibilita a realização de um número menor de testes laboratoriais que a abordagem clássica, no qual é variado um fator por vez, reduzindo muito o custo de desenvolvimento de formulações e produtos de forma significativa. Apesar de mais difundida, a estratégia

de experimentação pela mudança de um único componente de uma formulação ou fator (OFAT) de processo por vez apresenta diversos problemas além do número de experimentos elevado e do tempo necessário para a execução de todo o estudo. Um deles é que esse tipo de abordagem não fornece algumas informações importantes, como o efeito combinado da interação dessas variáveis (sinergia), uma recorrente realidade no processamento e na formulação de tintas, em que uma infinidade de ingredientes com afinidades e naturezas distintas é simultaneamente utilizada (Montgomery, 2017).

Em adição a isso, a variabilidade e as incertezas conferidas por métodos de avaliação de desempenho manuais de baixa precisão, que representam a grande maioria do universo das tintas e revestimentos, aumentam a dificuldade na identificação do tipo de contribuição (positiva ou negativa) de um dado componente ou fator em avaliação durante o desenvolvimento de uma nova formulação (Montgomery, 2017).

A estratégia do planejamento de experimentos, frequentemente referenciado no mercado como DOE, acrônimo para *Design of Experiments*, pode ser simples e direta. De forma resumida, DOE mostra o seu valor principalmente nos seguintes casos, quando:

- Não se conhece na plenitude o efeito das variáveis ou tem-se uma quantidade muito grande delas para se avaliar, sendo preciso fazer uma varredura para encontrar as variáveis realmente relevantes;
- Conhecem-se as variáveis relevantes, porém ainda se faz necessário encontrar a região ideal para se operar um determinado processo ou ainda de melhor custo-benefício para se ajustar um produto (ou formulação).

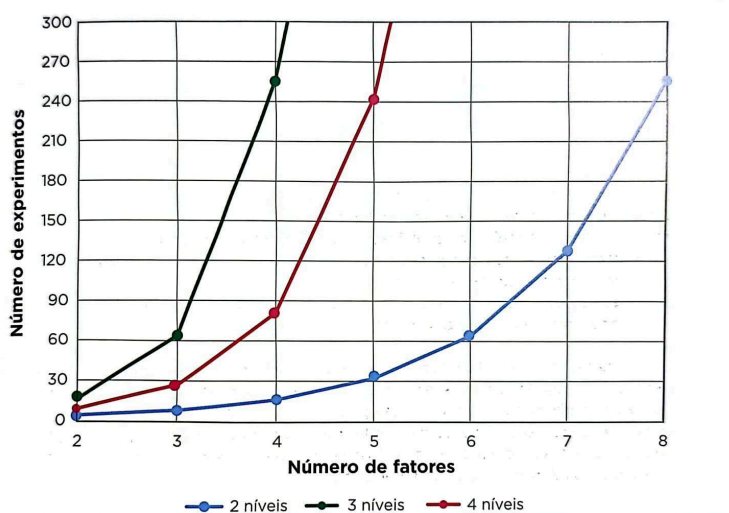
Para cada caso um tipo diferente de estratégia é mais recomendado. Os planejamentos estatísticos experimentais do tipo fracionado são os mais frequentemente empregados para avaliação de fatores relevantes (métodos de varredura). Para estudar efeitos principais e de interação, utiliza-se o planejamento fatorial. Já para a otimização existem diversas opções, mas os que envolvem metodologia de superfície de resposta (RMS - *Response Surface Methodology*) são os mais utilizados para otimizações em produtos e processos no dia a dia dos

centros de pesquisa e desenvolvimento em tintas e revestimentos (Myer; Montgomery; Anderson, 2016).

2.3.1 Planejamento Fatorial

Os planejamentos fatoriais envolvem ajustes simultâneos nos níveis (valores) dos fatores (variáveis) experimentais. O mais comumente utilizado deles é o de dois níveis, sendo este codificado como baixo (de notação recorrente "-") e alto (de notação recorrente "+"). O número de experimentos para realização de um planejamento fatorial é definido a partir dos níveis e dos fatores, como é visto na Figura 04.

Figura 04 - Comparativo do número de experimentos necessários em função de fatores de planejamento e sua equação.



$$\text{Número de Exp.} = (\text{Nível do Fator})^{(\text{Número de fatores})}$$

Fonte: Adaptada Salvato (2017).

Quando o planejamento fatorial passa por todas as combinações possíveis ele é denominado planejamento fatorial "pleno" ou "completo". Nesse contexto, temos todos os efeitos de interação das variáveis. Para os casos de mais de dois fatores, podemos ter interações de vários fatores simultaneamente, as chamadas interações de ordens superiores (Neto; Scarmino; Bruns, 2010).

Tipicamente, em estágios preliminares de varredura, determinar as interações entre fatores de ordem superior a dois (ou seja, de mais do que duas variáveis ao

mesmo tempo) não é tão importante, pois o objetivo principal não é conhecer a fundo todos os detalhes, mas sim quais os efeitos dos fatores e quais são significativos. Para reduzir o número de experimentos e trabalhar com planejamentos incompletos em posições escolhidas intencionalmente, utiliza-se o planejamento fatorial fracionado, como apresentado na Tabela 02 (Neto; Scarmino; Bruns, 2010).

Tabela 02 - Matriz de Resolução de planejamento fatoriais de dois níveis em função do número de experimentos.

	Número de Fatores				
Número de ensaios	2	3	4	5	6
4	Pleno	Fracionado			
8		Pleno	Fracionado	Fracionado	Fracionado
16			Pleno		
32				Pleno	

Fonte: Adaptado de Tracton (2006).

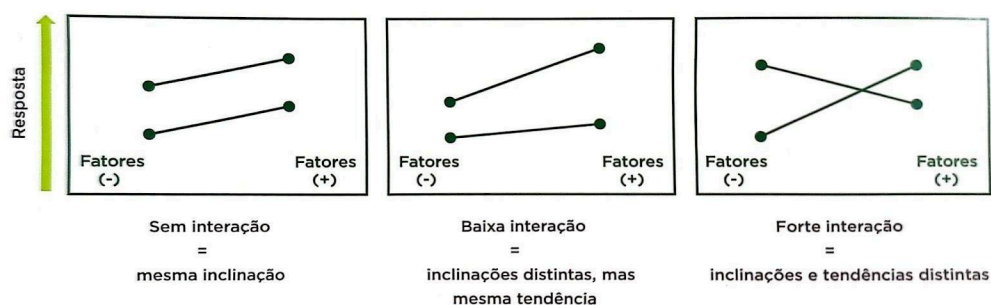
Nesses casos, a retirada seletiva de pontos reduz a resolução do planejamento, abdicando-se exatamente da obtenção de informações acerca de interações de ordens superiores, que são menos frequentes e por vezes desprezíveis (Salvato, 2017).

O uso de alternativas com menor resolução em planejamentos experimentais pode ser prejudicial se interações de ordem superior não forem desprezíveis, tornando a interpretação dos resultados mais complexa. Assim, é recomendável utilizar resoluções mais altas (indicadas em verde) para maior segurança. Resoluções intermediárias (amarelo) requerem cautela, e as mais baixas (vermelho) devem ser usadas apenas quando se sabe previamente que não há interações significativas ou que estas são de primeira ordem, garantindo a integridade dos resultados e reduzindo o número de ensaios necessários (Tracton, 2016).

O principal uso do planejamento fatorial é para mapear ou "varrer" em um espaço amostral os efeitos dos fatores (variáveis), a fim de se determinar os que são relevantes, bem como identificar se existem interações (sinergismo) entre eles,

empregando o menor número de testes possível. Uma forma prática e simples de verificar se existem interações entre os fatores em experimentos que envolvem planejamento fatorial é fazer uma avaliação gráfica em diagramas de interação, como apresentado na Figura 05.

Figura 05 - Tipos de Fatores e avaliações gráficas delas em um planejamento fatorial de dois níveis.



Fonte: Adaptado Salvato (2017).

2.4.2 Superfície de Resposta

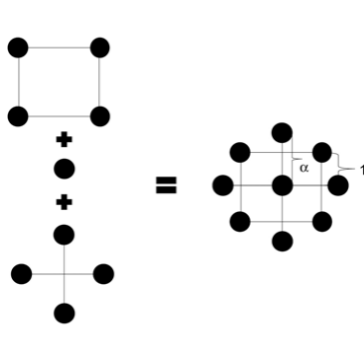
A Metodologia de Superfície de Resposta (RSM, do inglês *Response Surface Methodology*) consiste em um conjunto de ferramentas estatísticas e matemáticas utilizadas para o desenvolvimento, melhoria e otimização de processos. Essa metodologia é amplamente empregada no setor industrial, especialmente em cenários onde múltiplas variáveis de entrada podem influenciar o desempenho ou as características de qualidade de produtos ou processos, as quais são denominadas respostas e geralmente medidas em uma escala contínua. Na prática, a RSM frequentemente lida com mais de uma resposta simultaneamente. As variáveis de entrada, conhecidas como variáveis independentes, são controladas por engenheiros ou cientistas para realização de testes ou experimentos, contribuindo significativamente para o aprimoramento de produtos e processos (Myer; Montgomery; Anderson, 2016).

Quando, em um estudo prévio de desenvolvimento de produtos e/ou processos, envolvendo um planejamento fatorial completo de dois níveis, identifica-se que o ponto ótimo está próximo ou situado dentro do universo de fatores do experimento, ou ainda quando há ausência de ajuste dos dados ao modelo linear intrínseco a esse tipo de planejamento, recomenda-se a inclusão de pontos adicionais em níveis intermediários, conhecidos como "pontos centrais" (representados frequentemente pela notação "O"). Esses pontos centrais funcionam

como um terceiro nível para os fatores, permitindo a construção de um modelo quadrático que acomoda possíveis curvaturas nos dados (Salvato, 2017).

Embora três pontos sejam suficientes para traçar uma curva, essa abordagem apresenta uma capacidade limitada para descrever com precisão o ponto de inflexão real, que pode representar um ponto de máximo ou mínimo. Por essa razão, em estudos de otimização, é fundamental incluir um maior número de pontos para construir uma malha capaz de gerar uma superfície com resolução adequada para identificar o ponto ótimo desejado. Uma solução comumente empregada é a expansão de um planejamento fatorial de dois níveis previamente realizado, adicionando não apenas um ponto central, mas também quatro novos pontos equidistantes, conforme apresentado na Figura 06. Esse tipo de planejamento é denominado planejamento composto central (CCD - *Central Composite Design*), também conhecido como planejamento "tipo estrela" ou rotacionado (Salvato, 2017).

Figura 06 - Racional de construção de planejamento composto central (CCD) de dois fatores.



Fonte: Adaptada de MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK(2009).

O principal benefício da aplicação da metodologia de superfície de resposta é a identificação de pontos ótimos que possibilitam alcançar os objetivos de processamento ou as especificações desejadas para um produto em desenvolvimento. Essa metodologia permite atingir tais resultados com a realização de um número reduzido de experimentos, avaliando simultaneamente o efeito de diversas variáveis sobre as respostas observadas, por meio de dados empíricos e estatisticamente validados. Essa abordagem é particularmente relevante, considerando que estudos de otimização frequentemente envolvem um elevado número de fatores e a presença de sinergismos entre eles, os quais tornam a análise qualitativa e quantitativa extremamente complexa na ausência de ferramentas estatísticas (Salvato, 2017).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Determinar a combinação ótima de aditivos secantes na formulação de tintas esmaltes de secagem rápida branco neve, utilizando a metodologia de superfície de resposta (RSM) com base no planejamento de experimentos (DOE) para otimizar o desempenho e a qualidade do produto.

3.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- Aplicar o planejamento experimental (DOE) para elaborar diferentes formulações de tintas, variando as concentrações de cobalto, cálcio, zinco, zircônio e manganês;
- Realizar experimentos para obtenção das respostas de secagem, cor, dureza, brilho, viscosidade e custo;
- Elaborar e avaliar modelos de predição das variáveis de respostas e criar superfícies das variáveis a partir do modelo.
- Identificar a combinação ideal de aditivos que maximize o desempenho da tinta, considerando critérios de qualidade e competitividade industrial;
- Ampliar o conhecimento sobre a interação entre diferentes aditivos secantes e fornecer informações valiosas para a indústria de tintas.

4 METODOLOGIA

4.1 ELABORAÇÃO DAS TINTAS

A prototipação do esmalte de secagem rápida, cor branco neve e alto brilho, foi realizada em escala piloto, seguindo todos os procedimentos rigorosos de qualidade e segurança. Inicialmente foi realizada uma batelada da formulação padrão de 16 litros sem a adição de aditivos secantes, quantidade suficiente para todos os testes e sobras, para repetição por erros no momento da adição dos secantes. Esse procedimento teve como objetivo minimizar possíveis variações de processo que poderiam ocorrer, sendo o principal desafio de minimizar variâncias do processo que possam afetar as repostas (cor, dureza, viscosidade, secagem), garantindo que a base fosse homogênea e padronizada para todas as amostras, diferenciando somente as concentrações de secantes utilizados.

Um dia após a finalização da base padrão, ela foi fracionada em volumes iguais de 200 ml e acondicionada em 36 latas de 225 ml. Posteriormente todas as latas foram completadas com os aditivos secantes, seguindo o planejamento experimental realizado, fazendo a homogeneização por um agitador de bancada com rotação de 1100 RPM por 6 minutos.

4.2 TESTES DE QUALIDADE DA TINTA

4.2.1 Viscosidade Stormer

A avaliação da viscosidade foi realizada através de um aparelho viscosímetro stormer (Brookfield), que avalia a força de cisalhamento necessária para mover/agitar a amostra. Quando a amostra é submetida a uma força externa, o fluido oferece resistência ao movimento do agitador. A unidade de medida mais comum para esse teste é o centipoise (DNER, 1994).

Para realizar a medição, a amostra foi colocada em um recipiente padrão a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, previamente homogeneizado. O agitador foi fixado e centralizado sobre o recipiente, e então a haste do equipamento deve ser abaixada utilizando a alavanca de apoio, até sua inicialização.

4.2.2 Brilho

A metodologia adotada segue a norma ABNT NBR 15299:2015, que define a avaliação do brilho em tintas, esmaltes e vernizes para edificações não industriais. O processo envolve a medição da reflexão de luz em ângulos de 20°, 60° e 85°, realizada diretamente sobre a superfície seca das películas, por meio de um leitor de brilho, mostrado na Figura 07.

Figura 07 - Demonstração do leitor de Brilho.



Fonte – Autor (2025).

As amostras foram aplicadas com extensor de $150 \pm 1 \mu\text{m}$ sobre placas de vidro incolor, e secas por 24 horas em ambiente controlado, com temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $60 \pm 5\%$. As leituras ocorreram com a amostra posicionada sobre uma cartela de PVC preta, em três pontos distintos da superfície. Para o esmalte em estudo, tem-se características de alto brilho, portanto ajustou-se o aparelho em uma angulação de 20° para realizar as medições. Os resultados obtidos foram expressos em unidades de brilho (UB), calculando-se a média das leituras realizadas.

4.2.3 Dureza

A avaliação da dureza do filme de tinta foi conduzida utilizando o método do *pendulum damping* descrito na norma ASTM D4366-16. O procedimento envolve a oscilação controlada de um pêndulo sobre a superfície revestida, medindo o número de oscilações para a amplitude do balanço reduzir de 12° a 4° (Persoz). Essa medição reflete a resistência à deformação e outras propriedades mecânicas do filme (ASTM D4366-16, 2019). Para o ensaio, os painéis de vidro foram preparados

com aplicação uniforme do material, com auxílio de um extensor de $150 \pm 1 \mu\text{m}$, em uma superfície de vidro plana e uniforme.

Após a aplicação, os corpos de prova foram curados em condições controladas de temperatura ($23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa ($50 \pm 5\%$)(ASTM D4366-16, 2019). As avaliações foram feitas em tempos específicos depois da aplicação: 1 e 7 dias, conforme as diretrizes da norma ASTM D4366-16, além de um período adicional de 21 dias para representar a cura completa do filme. Durante o teste, o pêndulo foi posicionado cuidadosamente sobre a superfície e liberado para iniciar as oscilações, com o número de oscilações sendo registrado pelo aparelho. Os resultados foram calculados com base em múltiplas leituras realizadas em diferentes pontos da amostra, garantindo a padronização do procedimento.

4.2.4 Secagem da película de tinta

A análise de secagem consiste em determinar o tempo necessário para cura ou secagem da película de tinta, mediante acompanhamento dos vários estágios de secagem, tanto por meio de maquinário como de forma manual para determinar pontos de secagens diferentes (ABNT NBR 15156, 2015).

4.2.4.1 Secagem Máquina

A avaliação do tempo de secagem foi realizada conforme o método instrumental descrito na norma ABNT NBR 15311:2022. As amostras foram preparadas aplicando-se o material uniformemente sobre placas de vidro com um extensor de $75 \pm 1 \mu\text{m}$, garantindo que o excesso fosse removido. As placas foram posicionadas no aparelho de secagem e mantidas em condições controladas de temperatura ($25 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa ($60 \pm 5\%$), como descrito na norma. O aparelho foi configurado para medir o tempo de secagem em até 24 horas. Durante o ensaio, uma agulha foi ajustada para riscar a película de tinta, com leituras realizadas a intervalos regulares.

Ao final do ensaio, a placa foi removida para análise visual da marca deixada pela agulha, determinando o ponto de secagem final. A cabine de luz padrão com iluminante D65 foi utilizada para melhorar a visualização das marcas. Os resultados foram registrados em triplicata para cada amostra e expressos em horas e minutos. Este método garante precisão na determinação do tempo de secagem e segue os critérios técnicos estabelecidos para confiabilidade dos dados.

4.2.4.2 Secagem Manual

A avaliação manual da secagem do filme foi realizada utilizando-se uma placa de vidro, previamente limpa e seca. O material foi aplicado uniformemente com o auxílio de um extensor de $75 \pm 1 \mu\text{m}$, formando uma película. Após a aplicação, registrou-se o horário inicial e as placas foram mantidas em um local ventilado, iluminado e livre de poeira. Os testes de secagem foram conduzidos em pontos da película afastados pelo menos 1 cm das bordas da placa, de acordo com a NBR 15156.

O processo foi dividido em três estágios de avaliação: secagem livre de pó, secagem ao toque, e secagem ao manuseio ou final de acordo com a norma ABNT NBR 15156. A secagem livre de pó foi verificada deslizando suavemente a ponta do dedo sobre a película, sem aplicar pressão, para confirmar a ausência de marcas ou aderência ao dedo. Em seguida, a secagem ao toque foi testada aplicando-se uma leve pressão com o dedo, registrando o tempo em que o filme não se mostrou aderente. Por fim, a secagem final foi avaliada aplicando a máxima pressão do polegar sobre a película, girando-o em um ângulo de 90° para verificar a resistência à distorção, remoção ou enrugamento da superfície, de acordo com a NBR 15156.

4.3.5 Avaliação de cor

A avaliação da cor foi conduzida utilizando o método instrumental descrito na norma ABNT NBR 15077:2004. As amostras foram preparadas com a aplicação de tinta sobre cartelas padronizadas, utilizando um extensor de barra com abertura de $150 \pm 1 \mu\text{m}$. Após a aplicação, os corpos de prova foram mantidos em posição horizontal, à temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $60 \pm 5\%$ por 24 horas. Para a medição da cor, utilizou-se um espectrofotômetro calibrado e ajustado com ângulo de observação de 10° , reflexão especular inclusa e iluminante padrão (D65). As medições foram realizadas em três pontos diferentes de cada superfície pintada, evitando áreas com imperfeições ou partículas soltas.

Os valores de cor foram determinados no sistema CIE Lab*, sendo registradas os resultados de L^* (luminosidade), a^* (escala Verde-Vermelho), b^* (escala Azul-Amarelo) e ΔE (diferença total de cor) entre as amostras, além de valores de brancura e amarelamento. Os resultados foram expressos numericamente, permitindo a interpretação objetiva das variações de cor em relação ao padrão. Este

método assegura precisão e confiabilidade na avaliação da uniformidade e qualidade cromática do filme.

4.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTAL

Utilizando o software STAT-EASE, foi elaborado o planejamento experimental para a criação de uma superfície de resposta com o objetivo de otimizar a combinação de aditivos secantes na formulação. A definição das concentrações máximas e mínimas de cada aditivo secante, foi baseada em formulações anteriores e recomendações do fornecedor dos aditivos secantes.

Para a construção do planejamento foi utilizado o planejamento fatorial para 5 fatores (cobalto, cálcio, Zinco, zircônio, manganês), totalizando 32 experimentos, e adicionado 4 experimentos adicionais para melhorar a acurácia dos modelos das respostas (Cor, brilho, dureza, viscosidade e custo), 2 experimentos são réplicas do experimento fatorial, essa inclusão possibilitou a detecção de variações ou erros aleatórios ao longo do processo experimental. Além disso, foram adicionados 2 pontos centrais para uma maior acurácia na modelagem, e aumentar o detalhamento da superfície de resposta. Esses experimentos adicionais não são obrigatórios, foram adicionados para uma melhor precisão nos modelos.

A definição das concentrações máximas e mínimas de cada aditivo secante, foi baseada em formulações anteriores e recomendações do próprio fornecedor dos aditivos secantes. Essa estratégia permitiu explorar de forma eficiente o espaço de possibilidades, aumentando as chances de identificar a melhor combinação entre os secantes para maximizar o desempenho da formulação. Os valores das variáveis experimentais foram codificados em uma escala de -1 a +1. Essa codificação foi implementada para garantir sigilo das informações específicas de formulação, além de padronizar as diferentes escalas de variação entre os aditivos, que possuem amplitudes de concentração distintas. Nesse contexto, os limites máximos e mínimos de cada aditivo não precisam necessariamente ser iguais em termos absolutos, mas sim ajustados de forma proporcional à sua escala.

Na Tabela 03 tem-se as condições definidas para o planejamento experimental, detalhando os valores codificados de cada variável e a distribuição das amostras, evidenciando como a metodologia foi estruturada para obter uma modelagem confiável e robusta

Tabela 03 - Concentrações caracterizadas de aditivos secantes adicionada, pelo planejamento experimental.

AMOSTRA	ADITIVOS SECANTES				
	A-Cobalto	B-Cálcio	C-Zinco	D-Zircônio	E-Manganês
1	1	-1	-0,5	1	-1
2	-1	0,1	0,1	0,3	1
3	-1	-1	-1	-0,6	1
4	-1	1	-0,7	-1	-0,9
5	0,5	-1	1	-1	1
6	-0,1	-0,1	0,1	1	-1
7	-0,3	-1	1	0	-1
8	1	-1	-0,2	-0,6	0,1
9	-0,1	-0,3	-0,1	-0,3	-0,1
10	-0,1	-0,3	-0,1	-0,3	-0,1
11	-1	-1	-1	0,8	-0,9
12	1	-1	1	0,6	-0,1
13	-0,8	-0,9	-1	0,9	0,6
14	1	0,1	0,8	-1	-1
15	-0,1	-0,3	-0,1	-0,3	-0,1
16	0,1	1	0,9	-1	-0,1
17	1	1	-1	0,1	-1
18	-0,7	-1	-0,3	-0,3	-1
19	1	0,1	0,8	-1	-1
20	-0,4	1	-0,3	-0,6	1
21	-1	0,3	-0,3	0,3	-0,7
22	1	-0,3	0,1	-0,1	1
23	-0,1	-0,3	-0,1	-0,3	-0,1
24	1	0,5	-1	-1	0,7
25	-1	-1	0,4	1	0,8
26	-0,1	0	-1	0	-0,1
27	1	-1	-0,2	-0,6	0,1
28	0,6	-0,5	-1	-0,8	-1
29	-1	0,5	-1	0,8	0,3
30	-1	-1	0,6	-1	-0,3
31	0,6	-1	-1	1	1
32	-0,1	-0,1	0,1	1	-1

33	-1	0,8	0,8	-0,1	-0,9
34	-1	0	1	-0,9	1
35	-0,1	0	-1	0	-0,1
36	0,4	0,9	-0,5	-1	-0,5

Fonte: Autor (2025).

4.5 AVALIAÇÃO DOS MODELOS

A seleção do modelo adequado é feita com base na significância estatística dos termos incluídos na análise. Caso apenas os termos lineares (como A) sejam estatisticamente significativos, o modelo linear é considerado o mais apropriado. No entanto, se houver interação entre variáveis (por exemplo, AB), um modelo de dois fatores interagindo (2FI) é sugerido, mantendo também os termos lineares caso estes sejam relevantes.

Para casos mais complexos, onde há evidências estatísticas de efeitos não lineares, o modelo quadrático é recomendado. Esse modelo inclui não apenas os termos lineares e interativos, mas também os termos quadráticos (como A^2), caso esses se mostrem significativos para representar a relação entre as variáveis.

Dessa forma, o processo de escolha do modelo não é arbitrário, mas sim fundamentado na análise da importância estatística de cada termo, garantindo que o modelo final represente adequadamente os dados e possibilite interpretações confiáveis.

4.6 CRITÉRIOS DE OTIMIZAÇÃO

Os critérios adotados para a otimização final foram definidos com base em dois aspectos principais: os valores das variáveis de resposta do padrão atualmente utilizado pela empresa e um estudo de mercado que analisou produtos concorrentes com características semelhantes.

No primeiro aspecto, foram considerados os parâmetros da fórmula padrão da empresa, incluindo cor, dureza, custo e viscosidade, que representam requisitos

fundamentais para a qualidade e desempenho do produto final. Esses valores serviram como referência para garantir que qualquer otimização proposta mantivesse ou melhorasse as propriedades já estabelecidas como ideais para a aplicação.

Paralelamente, foi conduzida uma análise de mercado para compreender o posicionamento das tintas concorrentes. Nesse estudo, foram avaliadas formulações disponíveis no mercado, considerando critérios técnicos e comerciais. A comparação permitiu identificar oportunidades de melhoria e estabelecer metas que alinhassem a otimização do produto não apenas com os padrões internos da empresa, mas também com as expectativas e tendências do setor.

Dessa forma, o processo de otimização buscou equilibrar qualidade, desempenho e viabilidade econômica, garantindo que o produto final atendesse tanto às exigências internas quanto às demandas do mercado, promovendo maior competitividade e valor agregado.

5 RESULTADOS

Com todos os dados coletados, foram realizadas as análises iniciais, bem como para a elaboração de modelos representativos para cada variável de resposta. Essas análises permitiram a identificação de tendências e interações entre os fatores testados. Nos próximos tópicos, serão discutidas em detalhe as correlações observadas e o processo de desenvolvimento dos modelos de resposta, abordando a influência dos fatores avaliados.

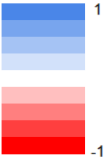
5.1 AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE RESPOSTA - SECAGENS

Como uma das principais avaliações, com característica mais significativa para uma linha de tinta seca rápido, a secagem foi avaliada de 2 formas, secagem avaliada por meio de maquinário, e secagem manual no qual trás 3 respostas: secagem ao pó, secagem ao toque e secagem ao manuseio. A partir da realização das avaliações nos testes, onde o resultado se encontra no Apêndice A Tabela 1.

5.1.1 Correlações das variáveis de resposta de secagem

Na Tabela 04 tem-se as correlações de cada fator em relação a variável de resposta, evidenciando os fatores de maior impacto.

Tabela 04 – Valores de correlações dos fatores em relação às respostas de secagem.



	Secantes	Secagem na Máquina	Secagem ao Pó	Secagem ao Toque	Secagem ao Manuseio
A-Cobalto		-0,2591	0,1369	-0,2398	-0,6060
B-Cálcio		-0,0245	0,1176	-0,0516	-0,1764
C-Zinco		-0,0572	-0,2961	-0,3051	-0,0912
D-Zircônio		-0,1541	-0,1032	-0,1498	-0,0555
E-Manganês		0,8947	0,1507	0,4055	0,5202

Fonte: Autor (2025).

A análise da tabela de correlações revela a influência dos secantes no tempo de secagem em diferentes estágios do processo. As análises feitas de correlações foram semelhantes com o estudo de Assad (2024), no qual também a partir de um gráfico do diagrama de dispersão (Figura 08) foram retiradas os valores de correlações a partir da tendência dos dados. Correlações positivas indicam que, à

medida que a concentração de secante aumenta, o tempo necessário para a secagem também aumenta, enquanto correlações negativas sugerem que sua presença reduz o tempo de secagem.

Para a secagem na máquina, os fatores mais impactantes são manganês (0,8947) e cobalto (-0,2591). O manganês apresentou a maior correlação positiva, sugerindo que sua presença prolonga significativamente o tempo de secagem. Por outro lado, o cobalto tem uma correlação negativa, sugerindo que ele acelera a secagem, já que atua como um catalisador primário na oxidação da película (Fazenda, 2007).

Na secagem ao pó, o fator de maior impacto é o zinco (-0,2961) com uma correlação negativa, sendo condizente, já que nessa etapa a influência maior é a partir da evaporação inicial dos solventes como Lima (2013) retrata nos seus resultados. O zinco tem o mecanismo justificado por Lima (2013) no qual o secante de zinco atua facilitando a absorção do oxigênio, deixando a película externa aberta por mais tempo, fazendo com que os solventes evaporem da camada interna também.

Para a secagem ao toque, os secantes de maiores influência foram o manganês (0,4055) e zinco (-0,3051). O zinco, possui uma correlação negativa significativa, sugerindo que sua ação contribui para uma secagem mais rápida ao toque, no qual secante de zinco atua facilitando a absorção do oxigênio na parte interna do filme, auxiliando a reação de formação da película de forma mais uniforme internamente.

Na secagem ao manuseio, os fatores mais relevantes são manganês (0,5202) e cobalto (-0,6060), como já era esperado pois são os secantes mais ativos para a secagem final do filme. O cobalto, por sua vez, apresenta a maior correlação negativa da análise, demonstrando seu papel na redução do tempo de secagem, promovendo uma secagem mais eficiente nessa etapa.

O manganês apresenta uma correlação positiva elevada em praticamente todas as secagens, indicando que sua presença aumenta consideravelmente o tempo necessário para que a tinta esteja completamente seca. Esse resultado diverge com as afirmações de Fazenda (2007), que descreve o manganês como um secante primário, cuja principal função é catalisar a reação de formação do filme, de

maneira similar ao cobalto. Situação justificada nos experimentos de Lima (2013), no qual em parte do seu trabalho avaliou a atividade catalítica do complexo à base de manganês, onde a formação da película torna-a mais espessa e dura, retardando a evaporação dos solventes causando um retardo na secagem.

A Figura 01 do Apêndice C mostra os gráficos de correlação das variáveis de maior correlação, em módulo, e suas respectivas análises.

5.1.2 Elaboração e avaliação dos modelos para as variáveis de resposta de secagem

A escolha do modelo segue o *Whitcomb Score* (um sistema de pontuação heurística) para selecionar um modelo padrão (Stat-Ease, 2025). O modelo sugerido é o que equilibra o ajuste (R^2 Ajustado elevado) com um valor p para falta de ajuste (*Lack of Fit* p-value) aceitável. Os modelos se diferenciam a partir da significância de cada elemento, caso somente termos lineares sejam significantes (A), é proposto o modelo linear, em casos que os termos tenham uma interação, positiva ou negativa, entre si (AB) é proposto o modelo linear com dois fatores (2FI), porém o modelo também contempla variáveis lineares caso sejam significativas. A mesma explicação é expandida para o modelo quadrático no qual adiciona a significância dos termos não lineares (A^2) que são significantes para o modelo, além da avaliação dos outros termos semelhantes a modelos anteriores

5.1.2.1 Modelo para Secagem máquina

A Tabela 05, apresenta o desempenho dos modelos ajustados aos dados do experimento de secagem em máquina.

Tabela 05 - Desempenho dos modelos ajustados a secagem máquina.

Modelo	Valor-p Sequencial	Valor-p de Falta de Ajuste	R^2 Ajustado	R^2 Predito
Linear	< 0.0001	0,0096	0,8261	0,7648
Linear com 2 Fatores	0,0312	0,0286	0,8875	0,6624
Quadrático	0,0312	0,0286	0,9195	0,6624

Fonte: Autor (2025).

A análise dos resultados estatísticos apresentados na Tabela 5 permite avaliar a adequação dos modelos testados para descrever a variável resposta em questão. O valor- p sequencial indica a significância estatística de cada modelo à medida que termos adicionais são incluídos na equação. Como Salvato (2017) descreve, para valores menores que 0,05 sugerem que o modelo contribui significativamente para explicar a variação da resposta. O valor- p de falta de ajuste avalia se o modelo se ajusta bem aos dados experimentais, sendo desejável que ele seja alto, pois valores baixos indicam que o modelo não representa adequadamente a tendência dos dados.

Os valores de R^2 ajustado e R^2 predito medem a qualidade do ajuste e a capacidade do modelo de prever novos resultados, respectivamente (Stat-Ease, 2025). O modelo linear apresentou um R^2 ajustado de 0,8261 e um R^2 predito de 0,7648, indicando um ajuste razoável. O modelo 2FI, que considera interações entre os fatores, melhorou o R^2 ajustado para 0,8875, mas o R^2 predito diminuiu para 0,6624, sugerindo que, embora o modelo explique melhor os dados existentes, sua capacidade preditiva não é tão elevada.

Já o modelo quadrático obteve o maior R^2 ajustado (0,9195), demonstrando um ajuste superior. No entanto, o R^2 predito caiu para 0,4947, indicando que pode haver um sobre ajuste (*overfitting*), o que compromete sua capacidade de prever dados fora da região de estudo como é comentado por Myers, Montgomery e Anderson-cook (2009), o *overfitting* não será um problema desde que os fatores a serem otimizados não saiam da região de que foi estudado no planejamento.

Apesar da redução no R^2 predito, o modelo quadrático foi sugerido pois apresentou o melhor ajuste geral aos dados experimentais, capturando variações mais complexas na resposta. Isso sugere que a relação entre os fatores e a variável resposta pode não ser completamente linear, e termos quadráticos podem ser necessários para descrever o comportamento real do sistema com maior precisão.

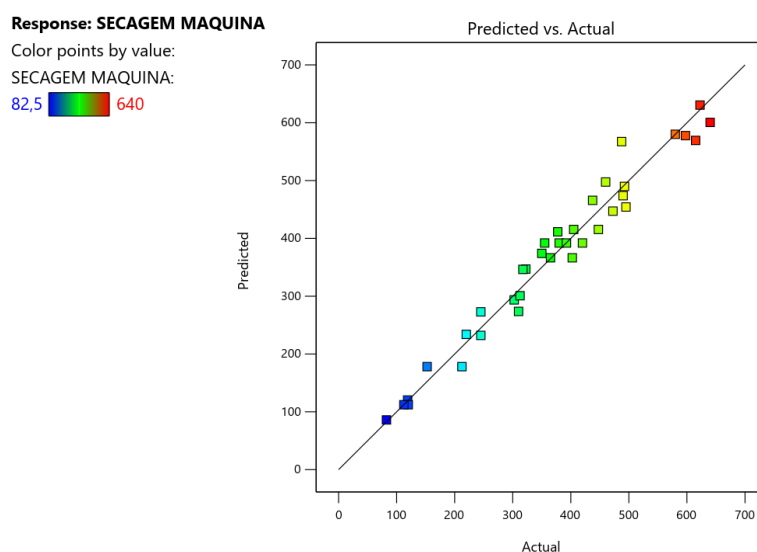
A Tabela 1 no Apêndice B apresenta a análise de variância (ANOVA) usada para avaliar a significância do modelo quadrático e de seus termos individuais e analisar possíveis interações, com base nos dados do experimento. A análise de variância (ANOVA) realizada avalia a significância do modelo ajustado e dos termos individuais na explicação da resposta secagem em máquina. O modelo geral

apresentou um valor F de 20,98(o F calculado é maior que o tabelado com n graus de liberdade e X% de confiança o modelo explica bem portanto estatisticamente confiável), com um valor $p < 0,0001$, indicando que é altamente significativo. Demonstrando que o modelo é capaz de explicar uma parte substancial da variação observada nos dados, sendo estatisticamente confiável.

Ao analisar os termos individuais, o fator E (Manganês) se destacou como o mais relevante, com uma soma dos quadrados elevado e um valor F de 223,8 ($p < 0,0001$). Esse resultado indica que o fator E tem um impacto significativo na resposta, como visto no tópico anterior, o manganês trás efeitos negativos da secagem. Além disso, as interações AE ($p = 0,0038$) e BE ($p = 0,0077$) também foram significativas, demonstrando que a combinação desses fatores influencia a resposta de forma estatisticamente relevante, demonstrando interações que entre eles que impactam a resposta. O efeito quadrático de E (E^2) também foi significativo ($p = 0,0149$), sugerindo que a relação entre E e a resposta não é apenas linear (Montgomery, 2017). Por outro lado, os demais fatores e interações apresentaram valores $p > 0,05$, indicando que não são significativos individualmente comparado ao todo.

A análise da falta de ajuste revelou um valor F de 3,44 com um valor $p = 0,0606$, indicando que a falta de ajuste não é estatisticamente significativa. Isso sugere que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais (Montgomery, 2017). A Figura 08 mostra o comportamento do modelo simulando os dados frente aos dados experimentais realizados, é evidenciado um bom ajuste com os dados experimentais.

Figura 08 - Comparação da simulação do modelo para secagem máquina, com resultados reais obtidos.



Fonte: Autor (2025).

5.1.2.2 Modelo para secagem ao pó

Seguindo para a próxima variável de resposta, a Tabela 05 mostra o desempenho do modelo para secagem ao pó.

Tabela 05 - Desempenho dos modelos ajustados à secagem ao pó.

Modelo	Valor-p Sequencial	Valor-p de Falta de Ajuste	R ² Ajustado	R ² Predito
Linear	0,9127	0,0076	-0,1122	-0,4725
2FI	0,2634	0,0084	0,0094	-2,0986
Quadrático	0,0024	0,0854	0,5753	-0,4359

Fonte: Autor (2025).

O modelo Linear apresentou um valor p sequencial de 0,913, indicando que não é estatisticamente significativo para explicar a variação na resposta. Além disso, o R² Ajustado (-0,112) e o R² Previsto (-0,473) foram negativos, indicando que o modelo linear não é adequado para descrever o comportamento da resposta.

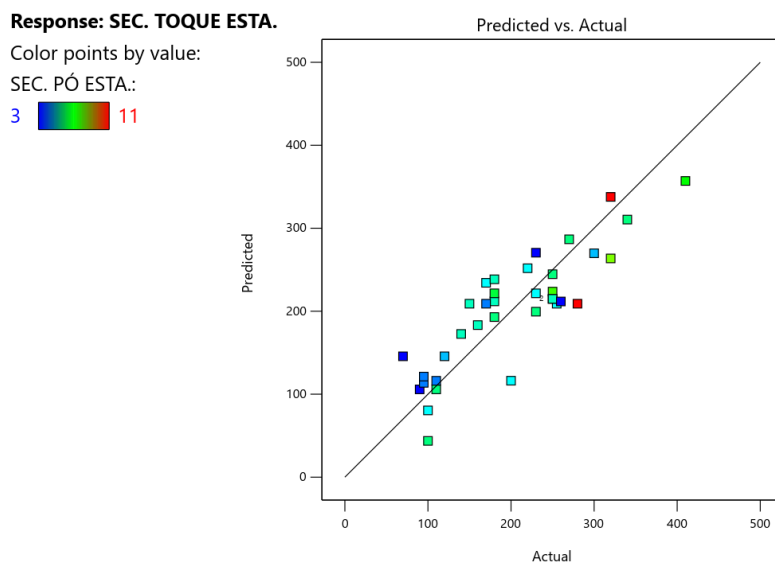
O modelo 2FI, que inclui interações entre os fatores, também não foi significativo, com um valor p sequencial de 0,263. Apesar de mostrar uma ligeira melhoria no R² Ajustado (0,009), o R² Previsto (-2,099) é ainda mais negativo, sugerindo que este modelo é inadequado para prever os dados.

O modelo Quadrático, por outro lado, foi identificado como o mais promissor, com um valor p sequencial de 0,002, indicando que ele é estatisticamente significativo. Ele apresentou um R^2 Ajustado (0,575) razoável, mostrando uma capacidade de explicar os dados observados. No entanto, o R^2 Previsto (-0,4359) foi negativo, o que sugere que o modelo quadrático pode estar super ajustando os dados e tem dificuldade para generalizar novas observações (Montgomery, 2017), o sobreajuste pode não comprometer a análise dentro do intervalo estudado, mas indica que o modelo pode não ser confiável para extrapolações ou novas observações. (Montgomery, 2017). A Tabela 2 no Apêndice B mostra a ANOVA realizada para o modelo.

A ANOVA realizada para o modelo apresentou um valor F de 3,37 com um valor p de 0,01, indicando que o modelo geral é estatisticamente significativo. Entre os fatores individuais, os fatores B ($p = 0,0431$) e D ($p = 0,0382$) se mostraram significativos, contribuindo de forma relevante para a variação na resposta. Além disso, os termos quadráticos D^2 ($p = 0,0002$) e E^2 ($p = 0,0054$) também foram significativos, indicando a presença de efeitos não lineares importantes desses fatores. Entre as interações, as combinações AD ($p = 0,0015$), BD ($p = 0,0083$) e BE ($p = 0,0055$) se destacaram como significativas, sugerindo que a interação entre esses fatores exerce influência importante sobre a resposta. Os demais termos individuais e interações apresentaram valores $p > 0,05$.

A análise da falta de ajuste (*Lack of Fit*) apresentou um valor p de 0,0854, o que não é significativo. A Figura 09 mostra o comportamento do modelo simulando os dados frente aos dados experimentais realizados, é evidenciado um ajuste satisfatório com os dados experimentais, demonstrando que o modelo conseguiu explicar bem, mesmo com o sobreajuste.

Figura 09 - Comparação da simulação do modelo para secagem ao pó, com resultados reais obtidos.



Fonte: Autor (2025).

5.1.2.3 Modelo para secagem ao toque

A Tabela 06 mostra o desempenho do modelo para secagem ao toque.

Tabela 06 - Desempenho dos modelos ajustados à secagem ao toque.

Modelo	Valor-p Sequencial	Valor-p de Falta de Ajuste	R ² Ajustado	R ² Predito
Linear	0,0168	0,0784	0,2485	0,0077
2FI	0,0148	0,2583	0,5587	-0,4466
Quadrático	0,2587	0,2986	0,6047	-1,1864

Fonte: Autor (2025).

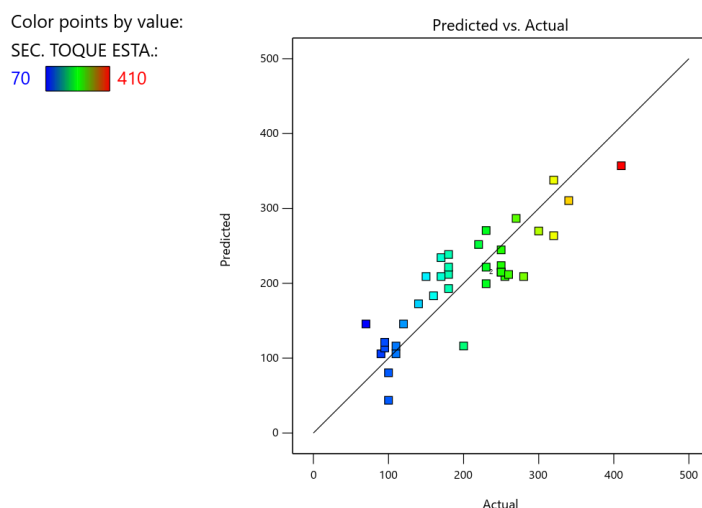
O modelo 2FI, que considera interações entre os fatores, é significativo ($p = 0,0148$) e mostrou uma melhoria no R^2 Ajustado (0,5587). No entanto, o R^2 Previsto (-0,4466) devido ao sobreajuste, o sobreajuste pode não comprometer a análise dentro do intervalo estudado, mas indica que o modelo pode não ser confiável para extrapolações ou novas observações, como mais de um modelo se adequa, o modelo 2FI é escolhido por ser de ordem superior.

A ANOVA para o modelo apresentou um valor F de 3,95 e um valor p de 0,0024, indicando que o modelo é estatisticamente significativo. Os fatores D ($p =$

0,0349) e E ($p = 0,0107$) foram identificados como significativos, contribuindo de forma relevante para a resposta. Além disso, as interações AC ($p = 0,0331$), AD ($p = 0,0415$), AE ($p = 0,0445$) e CD ($p = 0,0372$) também mostraram significância, sugerindo efeitos combinados importantes entre esses fatores para a resposta.

Os demais fatores e interações não foram significativos ($p > 0,05$). A análise de falta de ajuste (Lack of Fit) apresentou um valor p de 0,2583. A Figura 10 mostra o comportamento do modelo simulando os dados frente aos dados experimentais realizados, é evidenciado um ajuste satisfatório com os dados experimentais, demonstrando que o modelo conseguiu explicar bem, mesmo com o super ajuste.

Figura 10 - Comparação da simulação do modelo para secagem ao toque, com resultados reais obtidos.



Fonte: Autor (2025).

5.1.2.2 Modelo para secagem ao manuseio

A Tabela 07 mostra o desempenho do modelo para secagem ao manuseio.

Tabela 07 - Desempenho dos modelos ajustados a secagem ao manuseio.

Modelo	Valor-p Sequencial	Valor-p de Falta de Ajuste	R ² Ajustado	R ² Predito
Linear	< 0.0001	0,0122	0,5872	0,4174
2FI	0,0001	0,21	0,8603	0,7002
Quadrático	0,0608	0,4277	0,9023	0,3322

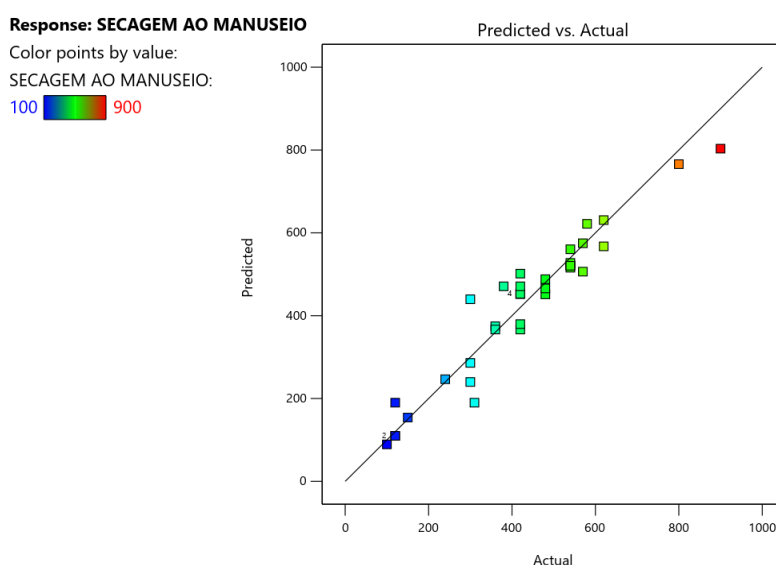
Fonte: Autor (2025).

O modelo 2FI se mostrou significativo ($p = 0,0001$), com um R^2 ajustado de 0,8603, indicando um excelente ajuste aos dados, e um R^2 previsto de 0,7002, demonstrando uma boa capacidade de previsão. Além disso, a falta de ajuste não significativa ($p = 0,21$) indica que esse modelo se ajusta bem aos dados experimentais, sendo sugerido como o mais adequado. A Tabela 4 do Apêndice B mostra a ANOVA realizada para o modelo.

A ANOVA mostrou que o modelo é altamente significativo ($p < 0,0001$), com um valor F de 15,37, indicando que ele explica uma parte substancial da variabilidade dos dados. Os fatores Cobalto ($p < 0,0001$), Cálcio ($p = 0,0336$), Zinco ($p = 0,0331$), Zircônio ($p = 0,0393$) e Manganês ($p < 0,0001$) foram estatisticamente significativos, influenciando significativamente a resposta.

Entre as interações, AD ($p = 0,0046$), AE ($p < 0,0001$), CD ($p = 0,0098$) e DE ($p = 0,0101$) também se mostraram significativas, indicando efeitos combinados importantes entre esses fatores. As demais interações não apresentaram significância estatística ($p > 0,05$). A falta de ajuste apresentou um valor p de 0,21, indicando que não há evidências de inadequação do modelo para os dados experimentais. A Figura 11 mostra o comportamento do modelo simulando os dados frente aos dados experimentais realizados, é evidenciado um ajuste satisfatório com os dados experimentais.

Figura 11 - Comparação da simulação do modelo para secagem ao pó, com resultados reais obtidos.



Fonte: Autor (2025).

5.2 AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE RESPOSTA - COR E BRILHO

A cor é um dos principais fatores que influenciam a escolha do consumidor em tintas decorativas, sendo crucial para a percepção estética do produto (Fazenda, 2007). Os secantes, especialmente o cobalto e o manganês, desempenham um papel significativo na coloração e brilho final da tinta, impactando de maneira distinta os tons mais claros. A partir da realização das avaliações nos testes, onde o resultado se encontra no Apêndice A Tabela 2,

5.2.1 Correlações das variáveis de resposta de cor e brilho

A Tabela 08 mostra as correlações de cada fator em relação a variável de resposta, em uma escala de cor.

Tabela 08 – Valores de correlações dos fatores em relação às respostas de cor e brilho.



Secante	L*	A*	B*	W	Y	BRILHO
A-Cobalto	-0,4558	-0,0117	0,4957	-0,5019	0,3769	-0,1164
B-Cálcio	0,0397	-0,1316	-0,0069	0,0244	-0,0485	0,0858
C-Zinco	0,0774	-0,0387	-0,0459	0,0595	-0,0497	-0,1181
D-Zircônio	0,1133	-0,1188	-0,1041	0,1151	-0,1185	-0,1996
E-Manganês	-0,7992	0,9373	0,6852	-0,7580	0,8264	-0,0565

Fonte: Autor (2025).

A tabela de correlações revela que os secantes possuem impactos distintos sobre os parâmetros de avaliação de cor. Os secantes de manganês e cobalto apresentam as correlações mais significativas, indicando que influenciam de forma mais expressiva as características avaliadas.

Para a resposta L* (luminosidade), o manganês e cobalto possui a correlação mais negativa (-0,7992 e -0,4558), esse resultado em relação a luminosidade é bem coerente ao que é dito por fazenda, como são os dois únicos secantes que possuem coloração (escuras), são os únicos a afetam consideravelmente a claridade da tinta.

Na resposta A* (tendência ao vermelho ou verde), o manganês apresenta a correlação positiva mais expressiva (0,9373), indicando um forte deslocamento para

tons avermelhados, o que pode ser atribuído à sua coloração natural de aspecto âmbar, como é dito por fazenda. O cobalto, por outro lado, apresenta uma correlação praticamente nula (-0,0117), indicando que seu impacto sobre essa resposta é pouco significativo, comparada aos demais.

Para a resposta B* (tendência ao amarelo ou azul), os secantes de manganês (0,6852) e cobalto (0,4957) demonstram as maiores correlações positivas, indicando que ambos contribuem para um aumento do valor de B*, com o manganês apresentando um impacto mais acentuado devido à sua coloração natural.

Na resposta W (brancura), observa-se que o cobalto (-0,5019) e o manganês (-0,7580) possuem correlações negativas expressivas, sugerindo que ambos reduzem os valores de brancura da tinta como é evidenciado por Gorkum (2005) e SPECIALCHEM (2024) no qual é mostrado o impacto que altas concentrações desses secantes interferem na percepção da brancura do filme da tinta.

Para a resposta Y (amarelamento), o manganês exibe a correlação mais alta (0,8264), indicando que ele contribui fortemente para o aumento do amarelamento da tinta ao longo do tempo. O cobalto, com uma correlação positiva menor (0,3769), também impacta essa característica, mas em menor grau. Por fim, na resposta brilho, os fatores com maior influência são o zircônio (-0,1996) e o cobalto (-0,1164), embora os valores sejam relativamente baixos em comparação com as demais respostas, sugerindo que os secantes testados têm impacto mínimo sobre essa propriedade na tinta, será mostrado na validação no modelo que os secantes não tiveram significância no valor do brilho da tinta, a Figura 2 do Apêndice C mostra os gráficos de correlação das variáveis de maior correlação, em módulo, e suas respectivas análises.

5.2.2 Elaboração e avaliação dos modelos para as variáveis de resposta de cor e brilho

5.2.2.1 Modelo para Brilho

A Tabela 09, apresenta o desempenho dos modelos ajustados aos dados do experimento de brilho.

Tabela 09 - Desempenho dos modelos ajustados ao brilho.

Modelo	Valor-p Sequencial	Valor-p de Falta de Ajuste	R ² Ajustado	R ² Predito
Não Significativo	< 0.0001			
Linear	0,6318	0,9632	-0,0457	-0,1177
2FI	0,8551	0,9164	-0,2441	-0,7745
Quadrático	0,4376	0,9503	-0,2362	-1,6549

Fonte: Autor (2025).

Esses resultados indicam que os fatores testados não exercem uma influência significativa sobre a variável resposta. Esse comportamento pode ser atribuído às características da tinta utilizada, que possui alto brilho, de acordo com fazenda, no qual o brilho é predominantemente influenciado pela composição de cargas e resinas, presentes na tinta. Dessa forma, as variações no brilho decorrentes da adição de secantes são mínimas e na prática imperceptíveis.

5.2.2.2 Modelo para vareáveis L*, A* e B*

A Tabela 10, apresenta o desempenho dos modelos ajustados aos dados do experimento de cor para os parâmetros L* A* e B*, respectivos.

Tabela 10 - Desempenho dos modelos ajustados para análise de cor dos parâmetros L* A* e B*, respectivos.

Modelo	Valor-p Sequencial	Valor-p de Falta de Ajuste	R ² Ajustado	R ² Predito
L*				
Linear	< 0.0001	0,0056	0,9611	0,9516
2FI	0,0711	0,0119	0,9718	0,9287
Quadratic	0,5962	0,0072	0,97	0,7771
A*				
Linear	< 0.0001	0,0109	0,8769	0,8471
2FI	0,0783	0,0219	0,9095	0,7818
Quadratic	0,0112	0,1069	0,9513	0,7915
B*				
Linear	< 0.0001	0,0175	0,8053	0,7493
2FI	0,0023	0,1248	0,9091	0,847
Quadratic	0,1443	0,1856	0,9266	0,5485

Fonte: Autor (2025).

Para a variável L^* , o modelo 2FI foi sugerido, apresentando um melhor ajuste aos dados em comparação ao modelo linear, com um aumento nos valores de R^2 ajustado e predito. Já para a variável A^* , o modelo quadrático foi recomendado, mostrando uma melhora na explicação da variabilidade da resposta. Por fim, para a variável B^* , tanto os modelos 2FI quanto o quadrático demonstraram melhorias progressivas nos valores de ajuste, com o modelo 2FI sendo o mais indicado devido à sua melhor capacidade preditiva. A Tabela 5 do Apêndice B mostra ANOVA realizada para o modelo 2FI para a resposta de luminosidade.

A ANOVA para o modelo 2FI da resposta L^* indica que o modelo é estatisticamente significativo ($p < 0,0001$). Os fatores individuais que mais influenciaram a variável foram o manganês e o cobalto, ambos com p-valores altamente significativos ($p < 0,0001$), indicando forte impacto na resposta. O cálcio também apresentou efeito significativo ($p = 0,0002$), porém com menor impacto em comparação aos demais.

As interações entre os fatores, no entanto, não demonstraram influência significativa, com p-valores acima do nível de significância estabelecido, exceto pela interação AE (cobalto e manganês), que apresentou um efeito significativo ($p = 0,0141$), sugerindo uma interação relevante, essa interação se dá diretamente pela tonalidade escura do cobalto e manganês, diminuindo a luminosidade (L^*) da cor. A Tabela 6 do Apêndice B mostra ANOVA realizada para o modelo quadrático para a resposta de A^* .

A tabela indica que o modelo geral é altamente significativo ($p < 0,0001$), explicando bem a variabilidade da resposta. O fator manganês foi o mais influente, apresentando um efeito altamente significativo ($p < 0,0001$), demonstrando seu impacto relevante na variável estudada. A interação entre cobalto e manganês (AE) também apresentou significância estatística ($p = 0,0052$), sugerindo uma interação importante entre esses componentes.

Além disso, o termo quadrático de manganês (E^2) apresentou um efeito significativo ($p = 0,0033$), indicando uma relação não linear deste fator com a resposta, demonstrando o impacto significativo que o manganês possui na cor.

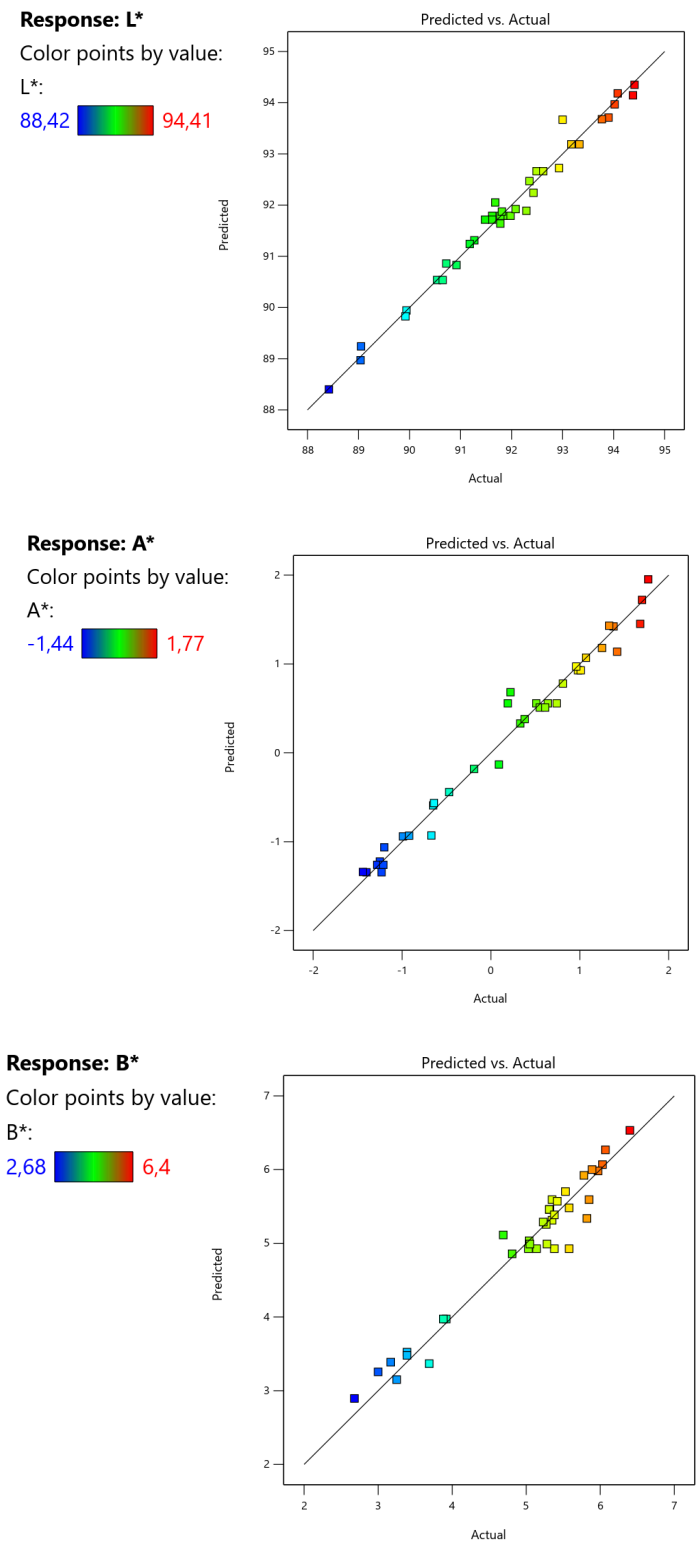
A falta de ajuste (Lack of Fit) não foi significativa ($p = 0,1069$), sugerindo que o modelo ajustado é adequado. A Tabela 7 do Apêndice B mostra ANOVA realizada para o modelo 2FI para a resposta de B*.

A análise da tabela mostra que o modelo ajustado é altamente significativo ($p < 0,0001$). Entre os fatores analisados, o manganês ($p < 0,0001$) e o cobalto ($p < 0,0001$) foram os mais significativos, demonstrando forte influência sobre a variável resposta. O cálcio também apresentou significância estatística ($p = 0,013$), sugerindo um impacto relevante, embora menor em comparação aos demais.

Além dos fatores individuais, a interação entre cobalto e manganês (AE) foi significativa ($p = 0,0002$), indicando que a combinação desses elementos exerce um efeito importante na resposta analisada. A interação entre cobalto e zinco (AC) também apresentou significância marginal ($p = 0,0471$), sugerindo uma influência moderada.

Os demais fatores, como zinco e zircônio, bem como as demais interações, não apresentaram significância estatística, indicando que seu efeito sobre a variável resposta é desprezível. A falta de ajuste ($p = 0,1248$) não foi significativa. A Figura 12 mostra o comportamento do modelo simulando os dados frente aos dados experimentais realizados, é evidenciado um bom ajuste com os dados experimentais.

Figura 12 - Comparação da simulação do modelo para variáveis L^* , A^* e B^* , com resultados reais obtidos.



Fonte: Autor (2025).

5.2.2.3 Modelo para vareáveis de Brancura e Amarelamento

A Tabela 11, apresenta o desempenho dos modelos ajustados aos dados do

experimento de cor para os parâmetros de brancura (W) e amarelamento (Y), respectivamente.

Tabela 11 - Desempenho dos modelos ajustados para análise de cor dos parâmetros W e Y, respectivos.

Modelo	Valor-p Sequencial	Valor-p de Falta de Ajuste	R ² Ajustado	R ² Predito
W				
Linear	< 0.0001	0,0206	0,946	0,9312
2FI	0,006	0,1061	0,9717	0,952
Quadrático	0,0537	0,2412	0,9806	0,8815
Y				
Linear	< 0.0001	0,0702	0,9136	0,893
2FI	0,1208	0,1135	0,9323	0,8944
Quadrático	0,0235	0,3487	0,9592	0,7805

Fonte: Autor (2025).

Para a resposta W, o modelo 2FI foi sugerido como o mais adequado, com um R² ajustado de 0,9717 e predito de 0,952, indicando um bom ajuste e capacidade de previsão. Já para a resposta Y, o modelo quadrático foi indicado como sugestivo, apresentando um R² ajustado de 0,9592 e predito de 0,7805, apontando uma boa descrição dos dados, embora a capacidade preditiva seja inferior ao ajuste. A Tabela 8 do Apêndice B mostra ANOVA realizada para o modelo 2FI para a resposta de W.

A tabela demonstra que o modelo é altamente significativo ($p < 0,0001$), com um excelente ajuste aos dados, evidenciado pelo alto valor do F-calculado. Entre os fatores analisados, os mais significativos para a resposta foram o cobalto (A), cálcio (B), zircônio (D), manganês (E), além das interações AC (cobalto e zinco), AE (cobalto e manganês) e BE (cálcio e manganês), que apresentaram p-valores menores que 0,05.

O fator cobalto (A) foi altamente significativo ($p < 0,0001$) indicando que ele exerce um impacto considerável na variável brancura. O mesmo ocorre com o manganês (E), que também apresentou uma contribuição dominante ($p < 0,0001$), reforçando seu papel crítico no modelo. O cálcio (B) e o zircônio (D) também

mostraram relevância ($p = 0,0001$ e $p = 0,0252$, respectivamente), embora com menor magnitude, sugerindo uma influência moderada.

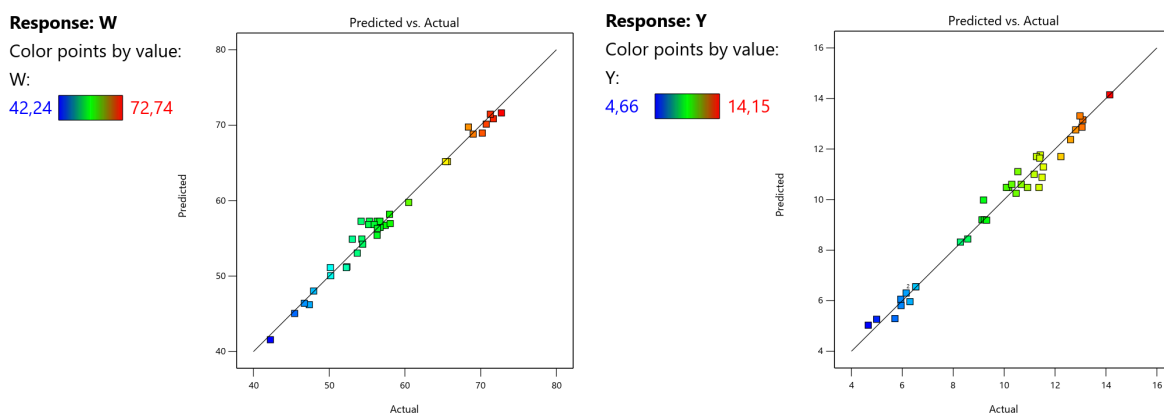
As interações significativas (AC, AE e BE) indicam que combinações específicas entre cobalto, manganês, cálcio e zinco podem afetar a resposta de forma relevante, sugerindo efeitos sinérgicos importantes entre esses fatores. O valor de *Lack of Fit* não foi significativo ($p = 0,1061$). A Tabela 9 do Apêndice B mostra ANOVA realizada para o modelo 2FI para a resposta de Y.

A análise da tabela revela que o modelo ajustado é altamente significativo ($p < 0,0001$), com um F-valor elevado, indicando que os fatores analisados explicam bem a variabilidade da resposta. Entre os fatores, o cobalto (A) e o manganês (E) destacaram-se como os mais significativos, evidenciando sua grande influência na resposta. O manganês apresentou o maior impacto individual, com um F-valor extremamente elevado, demonstrando sua importância crucial na determinação da variável resposta.

A interação AE (cobalto e manganês) também foi significativa ($p = 0,0013$), sugerindo que a combinação desses dois fatores potencializa seus efeitos na resposta. Além disso, o termo quadrático do manganês (E^2) foi significativo ($p = 0,0355$), indicando que a resposta é sensível a variações não lineares desse fator.

Com a avaliação estatística dos modelos para as respostas, em relação a avaliação de cor, foi obtido um bom ajuste no modelo com os dados experimentais. A Figura 13 mostra o comportamento do modelo simulando os dados frente aos dados experimentais realizados, é evidenciado um ajuste ótimo com os dados experimentais.

Figura 13 - Comparação da simulação do modelo para brancura e amarelamento com resultados reais obtidos.



Fonte: Autor (2025).

5.3 AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE RESPOSTA - DUREZA, VISCOSIDADE E CUSTO

A dureza, viscosidade e custo são parâmetros fundamentais na formulação de tintas e estão diretamente relacionados aos secantes utilizados. Segundo Lima, a dureza reflete a qualidade e uniformidade do filme seco ao longo do tempo, sendo influenciada pela taxa de secagem. Uma secagem menos uniforme reduz a dureza nos primeiros dias, enquanto uma secagem mais lenta permite uma melhor uniformidade das camadas internas, resultando em maior dureza final.

A viscosidade também é afetada pelos secantes, variando conforme sua concentração na formulação. O aumento da quantidade total de secantes pode gerar um impacto significativo na viscosidade da tinta, alterando suas propriedades de aplicação. Já o custo da formulação é um fator crucial para otimização, permitindo reduzir despesas e aumentar a lucratividade, sem comprometer a qualidade do produto final. Os resultados das avaliações são apresentados no Apêndice A Tabela 3.

5.3.1 Correlações das variáveis de resposta de Dureza, Viscosidade e Custo

A tabela 12 mostra as correlações de cada fator em relação a variável de resposta, em uma escala de cor.

Tabela 12 – Valores de correlações dos fatores em relação às respostas de durezas, custo e viscosidade.



Secante	DUREZA 1 DIA	DUREZA 7 DIAS	DUREZA 21 DIAS	CUSTO FORMULA	VISCOSIDADE
A-Cobalto	-0,0691	0,5153	0,6045	0,7093	0,2077
B-Cálcio	0,4181	0,0461	-0,1059	0,0063	-0,1578
C-Zinco	0,1036	0,0888	0,1333	0,0169	-0,1621
D-Zircônio	-0,0140	0,0854	0,2103	0,4493	0,7609
E-Manganês	-0,3821	-0,4471	-0,5248	0,0622	0,0929

Fonte: Autor (2025).

A Tabela 12 de correlações, mostra que os secantes possuem impactos variados sobre as propriedades mecânicas e reológicas da tinta, com destaque para o cobalto, manganês e zircônio, que apresentam as correlações mais significativas em módulo.

Para a resposta dureza 1 dia, os secantes cálcio (0,4181) e manganês (-0,3821) apresentam as correlações mais impactantes. O cálcio contribui positivamente para a dureza inicial, como foi experimentado por Egbewatt (2014), devido à sua capacidade de formar estruturas rígidas rapidamente. Em contrapartida, o manganês apresenta uma correlação negativa significativa, em concordância com os experimentos de Egbewatt (2014), que explica a capacidade do manganês polimerizar rapidamente a camada externa, diminuindo a capacidade de absorção de oxigênio na camada interna, indicando que sua presença pode retardar o desenvolvimento inicial da dureza.

Para a resposta dureza 7 dias, os secantes de maior impacto são o cobalto (0,5153) e o manganês (-0,4471). O cobalto, com uma correlação positiva significativa, indica um papel crucial no ganho de dureza ao longo do tempo, em sinergia com secantes auxiliares obtendo uma melhor uniformização com a secagem, obtendo assim um ganho na dureza, enquanto o manganês tem um impacto negativo, o que é explicado pelo manganês em altas concentrações dificultar a entrada de oxigênio no filme interno, dificultando a ação dos demais secantes auxiliares.

Na resposta dureza 21 dias, observa-se que o cobalto (0,6045) e o manganês (-0,5248) continuam sendo os fatores mais relevantes. O cobalto mostra uma forte correlação positiva, contribuindo para uma dureza final elevada, enquanto o manganês mantém uma influência negativa, como comentado anteriormente, devido à sua interação com outros componentes da formulação.

Para a resposta custo formula, os secantes com maior impacto são o cobalto (0,7093) e o zircônio (0,4493), indicando que esses secantes aumentam significativamente o custo da formulação devido ao seu alto valor de mercado e à necessidade de dosagens maiores para alcançar o desempenho desejado.

Por fim, na resposta viscosidade, o zircônio (0,7609) apresenta a correlação mais elevada, como é evidenciado por Lima indicando uma forte influência no aumento da viscosidade da tinta, o que pode estar relacionado à sua capacidade de interagir com outros componentes da formulação, como cargas e resinas, a Figura 3 do Apendice C mostra os gráficos de correlação das variáveis de maior correlação, em módulo, e suas respectivas análises.

5.3.2 Elaboração e avaliação dos modelos para as variáveis de resposta de dureza, viscosidade.

5.3.2.1 Modelo para Durezas

A Tabela 13, apresenta o desempenho dos modelos ajustados aos dados do experimento de dureza 1º, 7º e 21º dia.

Tabela 13 - Desempenho dos modelos ajustados para análise de dureza 1º, 7º e 21º dia, respectivamente.

Modelo	Valor-p Sequencial	Valor-p de Falta de Ajuste	R ² Ajustado	R ² Predito
Dureza 1º Dia				
Linear	0,0377	0,2898	0,6527	0,4164
2FI	0,385	0,2907	0,2332	-0,6452
Quadrático	0,9036	0,1588	0,0714	-3,4665
Dureza 7º Dia				
Linear	0,0017	0,2554	0,3681	0,1984
2FI	0,7241	0,1756	0,2947	-1,2724
Quadrático	0,0695	0,3474	0,496	-2,2468
Dureza 21º Dia				
Linear	< 0,0001	0,7011	0,6395	0,5694
2FI	0,2862	0,7885	0,6741	0,2946
Quadrático	0,4077	0,8249	0,6809	-0,1496

Fonte: Autor (2025).

Para a dureza no 1º dia, o modelo linear apresenta significância estatística ($p = 0,0377$), mas possui baixa capacidade preditiva (R^2 ajustado = 0,6527 e R^2 predito = 0,4164). Os modelos 2FI e quadrático não melhoram a previsão, apresentando R^2 predito negativo, o que indica inadequação para representar os dados. Já para a dureza no 7º dia, o modelo linear tem um valor-p menor (0,0017) e um R^2 ajustado superior (0,3681), mas ainda com baixa previsão.

Para a dureza no 21º dia, o modelo linear é o mais adequado, com um p-valor extremamente baixo ($<0,0001$), indicando forte significância estatística. Seu R^2 ajustado (0,6395) e R^2 predito (0,5694) mostram boa capacidade explicativa e preditiva. Embora os modelos 2FI e quadrático tenham pequenos aumentos no R^2

ajustado, a redução do R^2 predito demonstra que o modelo linear continua sendo o mais confiável para essa variável. A Tabela 10, do Apêndice B mostra ANOVA realizada para o modelo Linear para a resposta de dureza 1°.

O modelo apresenta um valor-p de 0,0377, indicando que pelo menos um dos fatores influencia significativamente a variável resposta. Entre os componentes analisados, o cálcio (B) e o manganês (E) se destacam como fatores significativos, com valores-p de 0,0176 e 0,0465, respectivamente, sugerindo que têm um impacto relevante na resposta estudada.

O cálcio possui o maior efeito individual, conforme demonstrado por sua soma dos quadrados (193,12) e elevado valor-F (6,31), indicando forte influência. O manganês também apresenta impacto considerável, com uma soma dos quadrados de 132 e um valor-F de 4,31, embora com menor intensidade que o cálcio, o teste de falta de ajuste apresentou um valor-p de 0,2898, indicando que não há evidências estatísticas de que o modelo esteja inadequado para os dados. Dessa forma, a influência mais relevante é atribuída ao cálcio e ao manganês, sendo os principais responsáveis pelas variações observadas na análise. A Tabela 11, do Apêndice B mostra ANOVA realizada para o modelo Linear para a resposta de dureza 7°.

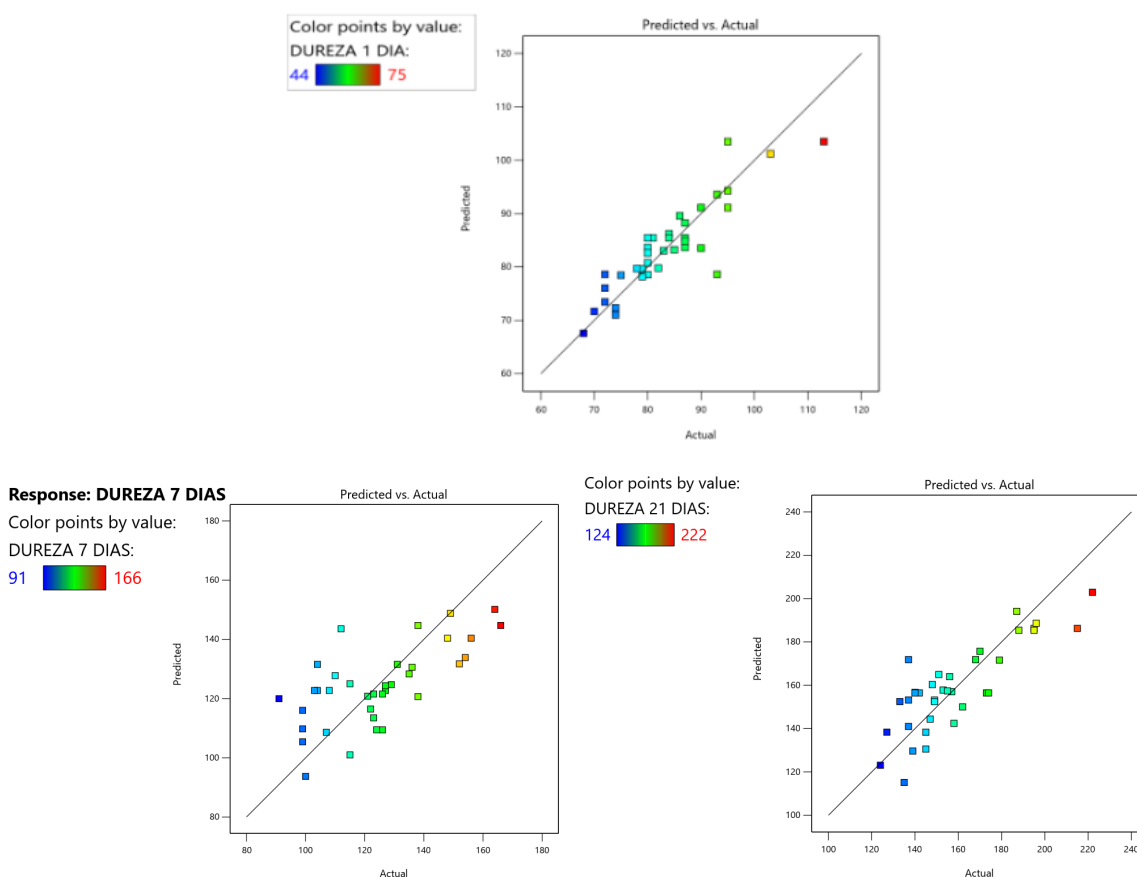
O modelo geral apresenta um valor-p de 0,0017, indicando fatores tem influência significativa sobre a variável resposta. Entre os elementos analisados, o cobalto (A) e o manganês (E) se destacam como fatores significativos, com valores-p de 0,0009 e 0,0145, respectivamente. O cobalto tem o maior impacto, com uma soma dos quadrados de 3406,53 e um alto valor-F de 13,61, demonstrando forte influência sobre a variável resposta. O manganês também exerce um efeito relevante, com uma soma dos quadrados de 1685,24 e um valor-F de 6,73, sendo o segundo fator mais influente na análise.

O teste de falta de ajuste resultou em um valor-p de 0,2554, indicando que o modelo se ajusta bem aos dados e não há evidências de falta de adequação. Dessa forma, o cobalto e o manganês são os principais fatores que explicam a variação observada, sendo fundamentais para a interpretação dos resultados. A Tabela 12, do Apêndice B mostra ANOVA realizada para o modelo Linear para a resposta de dureza 21°.

O modelo apresenta um valor-p menor que 0,0001, indicando que fatores tem um efeito significativo sobre a variável resposta. Entre os elementos analisados, o cobalto (A), o zircônio (D) e o manganês (E) são os fatores mais relevantes. O cobalto se destaca como o principal, com a maior soma dos quadrados (7202,22) e um alto valor-F (33,18), evidenciando seu forte impacto estatístico ($p < 0,0001$). O manganês também apresenta uma influência significativa, com uma soma dos quadrados de 3760,23 e um valor-F de 17,32 ($p = 0,0002$). O zircônio, embora com menor efeito, também é estatisticamente significativo, com um valor-F de 9,06 e $p = 0,0053$.

A Figura 14 mostra o comportamento do modelo simulando os dados frente aos dados experimentais realizados, é evidenciado um menor ajuste com os dados experimentais para dureza de 7 dias, para demais durezas teve um ajuste satisfatório.

Figura 14 - Comparação da simulação do modelo para dureza 1º, 7º e 21º.



Fonte: Autor (2025).

5.3.2.2 Modelo Viscosidade.

A Tabela 14, apresenta o desempenho dos modelos ajustados aos dados do experimento para viscosidade.

Tabela 14 - Desempenho dos modelos ajustados para análise viscosidade.

Modelo	Valor-p Sequencial	Valor-p de Falta de Ajuste	R ² Ajustado	R ² Predito
Linear	< 0.0001	0,8318	0,7177	0,6504
2FI	0,8353	0,7118	0,6677	0,2006
Quadrático	0,3839	0,7505	0,6786	-0,0553

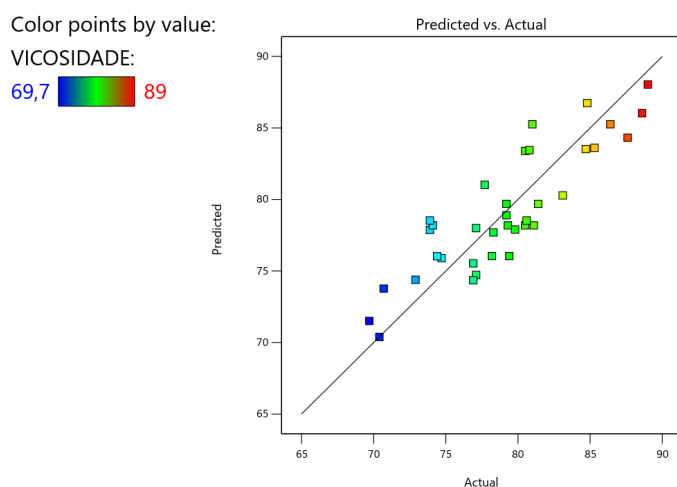
Fonte: Autor (2025).

Para a viscosidade, o modelo linear apresenta um valor-p sequencial menor que 0,0001, indicando significância estatística. O R² ajustado (0,7177) e o R² predito (0,6504) mostram que o modelo explica bem a variabilidade dos dados e tem boa capacidade preditiva. Assim, o modelo linear é o mais adequado para representar a viscosidade. A Tabela 13, do Apêndice B mostra a ANOVA realizada para o modelo Linear para a resposta de Viscosidade.

O modelo geral é altamente significativo, com um valor-p inferior a 0,0001 e um alto valor de F (18,8), indicando que as variáveis explicam bem a variabilidade da resposta. Entre os fatores analisados, o zircônio (D) apresenta o maior impacto, com um valor-p menor que 0,0001 e um elevado valor de F (81,05), confirmando sua influência significativa.

A Figura 15 mostra o comportamento do modelo simulando os dados frente aos dados experimentais realizados, é evidenciado um ótimo ajuste com os dados experimentais.

Figura 15 - Comparação da simulação do modelo para viscosidade.

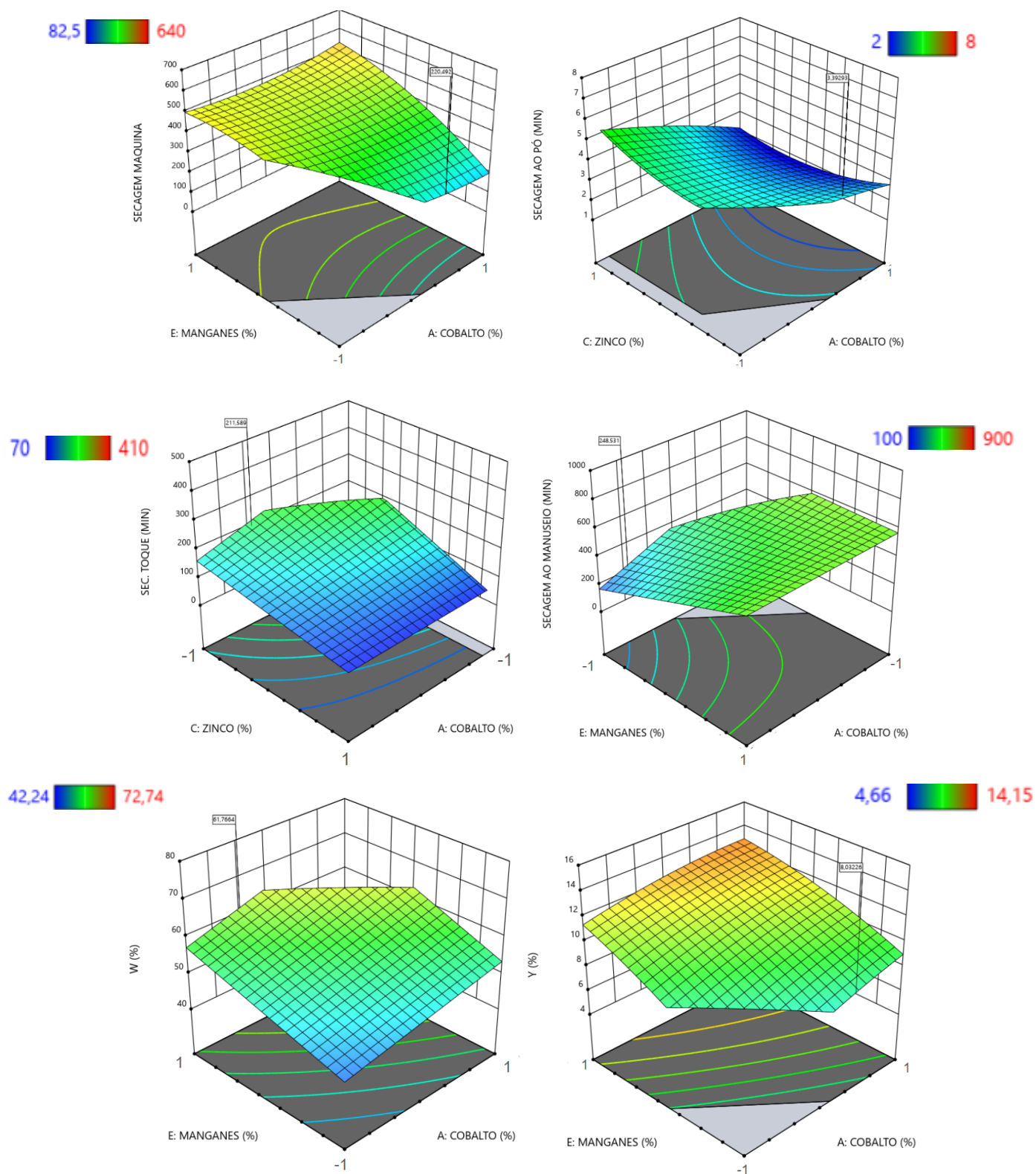


Fonte: Autor (2025).

5.5 OTIMIZAÇÃO COM MODELO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A partir da verificação dos modelos, foi realizada a simulação no software Stat-Ease para a criação da superfície de resposta, permitindo a otimização final. A Figura 16 apresenta a malha da superfície de resposta gerada para as variáveis de secagem e brancura e amarelamento, juntamente do ponto da simulação final, considerando os dois fatores com os maiores valores de correlação, em módulo. Essa abordagem possibilitou uma melhor compreensão dos efeitos das variáveis estudadas e sua influência nos parâmetros avaliados.

Figura 16 - Superfícies de resposta proveniente da simulação.



Fonte: Autor (2025).

A otimização foi conduzida com base em critérios específicos, definidos de acordo com as características da tinta. Esses critérios foram estabelecidos com o

objetivo de garantir a qualidade da formulação, considerando os impactos dos secantes nos parâmetros analisados. A seleção dos critérios levou em conta a necessidade de equilibrar diferentes propriedades da tinta, como viscosidade, tempo de secagem e resistência final, garantindo um desempenho adequado. Dessa forma, foi possível obter uma formulação otimizada que atende às exigências de aplicação e desempenho desejadas.

Na Tabela 15, foram escolhidas as variáveis que apresentaram modelos significativos estatisticamente, modelos que conseguiram identificar variações das respostas por meio da variação dos fatores (secantes), com isso a resposta brilho foi excluída dos critérios finais.

Foram atribuídos valores de peso (nível de importância que a variável tem para o ajuste dos critérios para a simulação) para cada variável, sendo a mais significativa “custo da fórmula”, em seguida, secagem máquina e ao manuseio, dureza 21º dia, B*, brancura e amarelamento, os demais fatores foram escolhidos a partir do ajuste do modelo aos resultados experimentais, variáveis de respostas que obtiveram melhor ajuste aos dados, resultaram em uma maior importância.

Tabela 15 – Critérios para otimização da simulação.

Variável	Objetivo	Limite Inferior	Limite Superior	Peso
Cobalto	estar entre	-1	+1	3
Cálcio	estar entre	-1	+1	3
Zinco	estar entre	-1	+1	3
Zircônio	estar entre	-1	+1	3
Manganês	estar entre	-1	+1	3
Secagem Máquina (Min)	estar entre	220	420	4
Secagem ao Pó (Min)	estar entre	2	10	1
Secagem ao Toque (Min)	estar entre	100	180	1
Secagem ao Manuseio (Min)	estar entre	100	310	4
Dureza 1º Dia (Persoz)	estar entre	20	75	3
Dureza 7º Dia (Persoz)	estar entre	100	166	1
Dureza 21º Dia (Persoz)	estar entre	124	222	4
L*	maximizar	88,42	94,41	3
A*	estar entre	-1,44	1	1
B*	minimizar	2,68	6,4	4

Brancura (W)	maximizar	42,24	72,74	4
Amarelamento(Y)	minimizar	4,66	14,15	4
Custo Formula (R\$)	minimizar	-	-	5
Viscosidade (KU)	estar entre	65	80	1

Fonte: Autor (2025).

Adicionando os critérios no software, foi realizada a simulação obtendo 56 soluções a partir dos critérios. A Tabela 16 mostra o padrão e os 3 primeiros resultados de concentração (codificada) dos secantes para alcançar os critérios escolhidos, na tabela contém o valor de desejabilidade do resultado com os critérios.

Tabela 16 – Valores de concentração caracterizados dos secantes, proveniente do resultado da simulação.

Simulação	Cobalto	Cálcio	Zinco	Zircônio	Manganês	Desejabilidade
Padrão	0,89	-0,8	0,30	0,71	0	-
1	0,36	-0,71	-0,95	-0,48	-1,00	0,615%
2	0,33	-0,64	-0,99	-0,35	-1,00	0,612%
3	0,37	-0,70	-0,97	-0,44	-1,00	0,610%

Fonte: Autor (2025).

É possível identificar que os resultados da simulação foram muito semelhantes entre si, sendo um indicativo que a simulação trouxe resultados com uma ótima exatidão. É possível identificar também que a concentração de manganês foi a mínima, mostrando que sua presença pode trazer mais pontos negativos que positivos, como foi mostrado nos resultados das correlações, portanto é um indicativo para avaliar, posteriormente, a eliminação total do secante de manganês, sendo antagônico para linhas de tintas seca rápido.

O valor de desejabilidade demonstra o quanto os resultados das avaliações simulados pelo programa estão dentro dos critérios, considerando que valores de desejabilidade entre 0,35% e 0,5% indicam que os critérios foram parcialmente respeitados, valores entre 0,5% a 0,8% mostram que os critérios foram bem representados, valores acima de 0,8% que os critérios foram perfeitamente representados, logo os critérios escolhidos foram bem representados nos modelos criados.

Comparando com o padrão, é possível analisar o aumento da concentração de cálcio, porém entre os demais secantes é possível identificar uma queda da

concentração, resultando assim uma diminuição do uso total dos secantes na fórmula otimizada. A Tabela 17 mostra os resultados simulados das avaliações das 3 primeiras simulações.

Tabela 17 – Resultados simulados das variáveis de resposta das 3 primeiras simulações.

Análise	Simulação		
	1	2	3
Secagem Máquina (Min)	220,492	220,183	220,139
Secagem ao Pó (Min)	3,393	3,104	3,306
Secagem ao Toque (Min)	107,414	106,801	107,178
Secagem ao manuseio (Min)	310	310	306,616
Dureza 1º Dia (Persoz)	53,24	53,57	53,294
Dureza 7º Dia (Persoz)	132,235	132,593	132,523
Dureza 21 Dias (Persoz)	170,992	171,475	171,428
L*	92,984	93,02	92,978
A*	-0,973	-0,966	-0,971
B*	4,568	4,537	4,576
Brancura	61,766	62,005	61,713
Amarelamento	8,032	8,062	8,072
Viscosidade (KU)	76,012	76,767	76,268

Fonte: Autor (2025).

Como as simulações foram próximas uma da outra, foi realizado a prototipação da primeira simulação, por trazer uma maior desejabilidade e principalmente por trazer um menor custo na fórmula final. Para validação do resultado da otimização foi realizada a prototipação utilizando a mesma formulação e o mesmo produto, porém de uma outra batelada de fabricação. Os resultados provenientes da otimização, com as concentrações de secantes da simulação 1, estão na Tabela 18, comparando com os resultados do padrão utilizado atualmente na empresa.

Tabela 18 - Comparação dos resultados do padrão e da simulação.

Análise	Padrão	Formulação otimizada (Validação)	Impacto	Simulação	Diferença da Simulação
Secagem Máquina (Min)	300	200	-33,33%	220,492	9,29%
Secagem ao Pó (Min)	4	4	0,00%	3,393	17,89%
Secagem ao Toque (Min)	210	115	-45,24%	107,414	7,06%
Secagem ao manuseio (Min)	360	300	-16,67%	310	3,23%
Dureza 1º Dia (Persoz)	56	56	0,00%	53,24	5,18%
Dureza 7º Dia (Persoz)	150	142	-5,33%	120,316	18,02%
Dureza 21 Dias (Persoz)	185	178	-3,78%	170,992	4,10%
L*	89,341	93,456	4,61%	92,984	0,51%
A*	1	-0,869	186,90%	-0,973	10,69%
B*	7,43	4,237	42,97%	4,568	7,25%
Brancura	59,253	62,989	6,31%	61,766	1,98%
Amarelamento	11	5,34	51,45%	6,032	11,47%
Viscosidade (KU)	83,9	77,4	7,75%	76,012	1,83%

Fonte: Autor (2025).

Na tabela é possível observar um grande ganho nas características da tinta, principalmente em relação a cor com impacto significativo para A* e para valores de amarelamento e B*, mostrando que a redução dos secantes cobalto e manganês impactaram significativamente a cor da tinta final, com uma queda na dureza de 7 e 21 dias.

Os resultados simulados foram bem fiéis aos resultados reais da otimização, com a maior diferença do resultado real para a simulação, a dureza 7 dias, com uma diferença de 18,02% do valor simulado para o valor real obtido, com uma média de 5,86% de diferença dos resultados, demonstrando que a simulação foi bem alinhada com os resultados reais, com um bom ajuste.

6 CONCLUSÃO

O trabalho teve como objetivo principal a otimização da formulação de tintas a partir da análise e ajuste das concentrações de secantes, utilizando métodos estatísticos de planejamento de experimentos e superfície de resposta junto a ferramenta de simulação. Com base nos experimentos realizados e na análise estatística dos resultados, foi possível identificar fatores determinantes para a melhoria das propriedades da tinta, como secagem, dureza e cor.

Os resultados indicaram que a otimização proporcionou melhorias significativas na secagem, especialmente na cor, diminuindo o amarelamento na tinta branca, secagem ao toque e ao manuseio, com ganhos expressivos em comparação ao padrão anteriormente utilizado. A análise estatística demonstrou que a substituição e ajuste das concentrações de secantes foram determinantes para alcançar um equilíbrio entre tempo de secagem e propriedades físico-químicas da tinta. Os modelos gerados apresentaram alta precisão, com coeficientes de desejabilidade satisfatórios, indicando confiabilidade nos ajustes propostos.

A eliminação do secante de manganês, em especial, mostrou-se uma estratégia eficaz para reduzir efeitos adversos na formulação, como o aumento do amarelamento, além de que seus efeitos no produto final foram mais negativos que positivos para a tinta da linha seca rápido, demonstrando a sua ineficiência de utilização em tintas com características seca rápido. A substituição e ajuste das concentrações de cobalto, zinco, cálcio e zircônio permitiram a obtenção de um produto com melhor desempenho, minimizando custos e mantendo a qualidade final dentro dos critérios escolhidos.

As análises de variâncias (ANOVA) reforçou a significância dos fatores estudados, indicando que a existência de interações entre os secantes, e que desempenharam um papel fundamental na otimização das propriedades da tinta. A prototipação das concentrações obtidas da otimização obteve resultados semelhantes com os simulados, obtendo uma média de 5,86% dos resultados simulados com os valores reais avaliados, validando assim, a eficiência da simulação e dos modelos elaborados.

Além disso, os resultados obtidos indicam que a metodologia empregada pode ser aplicada a outras formulações de tintas e diferentes aditivos, viabilizando o desenvolvimento de novos produtos com características otimizadas. Para assegurar a qualidade da tinta final, é possível expandir a validação dos resultados por meio de testes complementares. Dentre eles, destacam-se os ensaios de aderência e resistência mecânica do filme, que avaliam a durabilidade do revestimento em condições adversas, além dos testes de envelhecimento acelerado, que simulam a exposição prolongada a variações de temperatura e umidade.

Portanto, conclui-se que a otimização das concentrações de secantes permitiu uma formulação mais eficiente, com ganhos significativos em desempenho e custo. Espera-se também a continuidade de estudos na área, incluindo testes adicionais para melhorar o entendimento dos mecanismos dos secantes e entender as sinergias entre os secantes, já que foi comprovado sua interação significativa.

REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 15077**. Tintas para construção civil – Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais – Determinação da cor e da diferença de cor por medida instrumental, Rio de Janeiro, RJ, 2004.

ABNT. **NBR 15156**. Pintura industrial – Terminologia, Rio de Janeiro, RJ, 2015.

ABNT. **NBR 15299**. Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação de Brilho, Rio de Janeiro, RJ, 2015.

ABNT. **NBR 15311**. Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação do tempo de secagem de tintas e vernizes por medida instrumental, Rio de Janeiro, RJ, 2022.

ABRAFATI. O Setor de Tintas no Brasil. *in*: ABRAFATI. **Setor de Tintas**. [São Paulo, SP]: ABRAFATI. Disponível em: <https://abrafati.com.br/setor-de-tintas/dados-do-setor/>. Acesso em: 27 de abril de 2024.

ABDEL-WAHAB, H. Acrylic Paints Formulation. **Journal of Pharmaceutics and Pharmacology Research**. Jersey City NJ, USA, v. 5, n. 8, p. 1-3, ago. 2024.

ANGHINETTI, I. C. B. **Tintas, suas propriedades e aplicações imobiliárias**. 2012. 62 f. Monografia - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D4366-16**: Standard Test Methods for Hardness of Organic Coatings by Pendulum Damping Tests. West Conshohocken: ASTM International, 2021.

ASSAD, S.M; *et al*. Response Surface Methodology in Biodiesel Production and Engine Performance Assessment. **International Journal of Thermofluids**. v. 21, Fev. 2024.

ANTÔNIO, J.; *et al*. Application of Taguchi design of experiments in the food industry: a systematic literature review. **Total Quality Management & Business Excellence**. v. 35, n 5-6, p. 687–712, Mar. 2024.

BARRIOS, S. B. **Aplicação de polimerização em miniemulsão em tintas industriais**. 2014. 134 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2014.

BRASIL. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem (DNIT). **Tinta para demarcação viária - determinação da consistência**. Norma rodoviária DNER-ME 028/94. Brasília, DF: DNIT, 1994.

COSTA, P. N. **Implementação de ferramentas da qualidade no processo de produção de tintas imobiliárias**. 2022. 44 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2022.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. **Método de Ensaio: Determinação da Viscosidade Cinemática de Cimentos Asfálticos a 135 °C – ME-028/94**. Rio de Janeiro: DNER, 1994.

EGBEWATT, N. E. et al. Optimizing catalytic drying of paints and varnishes: Case study at Smalto. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 6, n. 11, p. 138-147, 2014.

FAZENDA, J. M. R.; DINIZ, F. D. **Tintas & Vernizes: Ciência e Tecnologia**. 4 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2009. 1124 p.

GORKUM, R. V.; BOUWMAN, E. The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, Mexico, v. 249, n. 17-18, p. 1709-1728, Jul. 2005.

KALENDA, P; *et al.* Influence of methyl groups on ferrocene on rate of drying of oxidizable paints by using model compounds. **Progress in Organic Coatings**, v. 56, n. 2-3, p. 111-113, Jul. 2006

LIMA, G. E. S. **Avaliação da atividade catalítica de novos complexos à base de Co(II), Mn(II) e Fe(II) para polimerização oxidativa**. 2013. 131 f. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Maceió, 2013.

LIMA, Gilvan Epifânio Silva. **Desenvolvimento de novos sistemas catalíticos para polimerização oxidativa**. 2019. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Instituto de Química e Biotecnologia, Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2008.

MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. As Formulações de Tintas Expressivas Através da História. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 1, p. 2-12, 2012.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8 d. Arizona: John Wiley & Sons. 2017. 757 p.

MOHANKUMAR, A. Response Surface Methodology and Mayfly Optimization for Predicting the Properties of Cold-Sprayed AA2024/Al₂O₃ Coatings on AZ31B Magnesium Alloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**. V. 33, p. 13424–13442, Nov. 2024.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. 3. ed. New York: Wiley, 2009. 680 p.

NASCIMENTO, F. C. **Tratamento de efluentes da produção de tintas industriais, automotivas e de repintura por irradiação com feixe de elétrons**. 2013. Tese (Doutorado Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, IPEN, São Paulo, 2013.

NETO, B. B. SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos:** Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 401 p.

PATTON, T. C.; **Alkyd Resin Technology**. 19.ed. New York: John Wiley & Sons, 1962. 208 p.

PILZ, C. F. **Emulsão alquídica:** estudo do processo de inversão e do uso de um emulsionante biodegradável sobre as propriedades físico-químicas. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Engenharia, Porto Alegre, 2016.

SALVATO, R. C. J. P. S. *et al.* **Manual Descomplicado de Tecnologia de Tintas:** um Guia Rápido e Prático Para Formulação de Tintas e Emulsões. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2017. 228 p.

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria:** Fundamentos Teóricos e Práticos. 2. Ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006. 240 p.

SPECIALCHEM. Select Driers for High Solids and Waterborne Coatings, *IN:* SPECIALCHEM. **Coatings Ingredients**. 2024. Disponível em: <https://coatings.specialchem.com/selection-guide/select-driers-for-high-solids-and-waterborne-coatings>. Acesso em: 22/12/2024.

STAT-EASE. Tool Description and Help. *IN:* STAT-EASE. **Tool Description and Help**. 2025. Disponível em: <https://www.statease.com/software/se360/>

TRACTON, A. A. **Coatings technology:** fundamentals, testing, and processing techniques. 1. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. 408 p.

PIZZIMENTI, S.; *et al.* Oxidation and Cross-Linking in the Curing of Air-Drying Artists' Oil Paints, **ACS Applied Polymer Materials**, v. 3, n. 4, p. 1687-2217, Abril 2021.

APÊNDICE A – Tabelas dos resultados a partir do planejamento experimental.

Tabela 1 – Resultados de Secagem.

Teste	Secagem Máquina	Secagem ao Pó	Secagem Toque	Secagem Manuseio
1	82,5	6,0	140,0	150,0
2	487,5	2,0	50,0	540,0
3	490,0	4,0	180,0	570,0
4	302,5	4,0	50,0	620,0
5	437,5	3,5	100,0	540,0
6	112,5	3,0	25,0	120,0
7	245,0	4,0	40,0	300,0
8	365,0	2,5	25,0	420,0
9	380,0	4,0	80,0	420,0
10	355,0	4,0	110,0	420,0
11	322,5	3,0	160,0	480,0
12	350,0	3,5	80,0	300,0
13	460,0	3,5	100,0	540,0
14	152,5	2,0	25,0	120,0
15	420,0	4,0	95,0	420,0
16	472,5	6,0	100,0	360,0
17	119,0	3,0	60,0	100,0
18	310,0	4,0	60,0	620,0
19	212,5	2,0	30,0	120,0
20	580,0	4,0	60,0	570,0
21	312,5	2,5	20,0	480,0
22	597,5	2,5	40,0	420,0
23	392,5	4,0	80,0	420,0

24	622,5	5,0	70,0	420,0
25	615,0	3,0	45,0	480,0
26	447,5	3,0	50,0	420,0
27	402,5	3,0	80,0	360,0
28	220,0	4,0	60,0	240,0
29	495,0	7,0	130,0	540,0
30	377,5	8,0	235,0	900,0
31	492,5	5,5	150,0	800,0
32	120,0	5,0	130,0	310,0
33	245,0	4,0	100,0	540,0
34	640,0	4,0	110,0	580,0
35	405,0	4,0	290,0	380,0
36	317,5	3,0	90,0	300,0

Tabela 2 – Resultados Cor e Brilho

Teste	L*	A*	B*	W	Y	BRILHO
1	92,4	-1,44	5,04	57,97	8,57	89,6
2	90,7	1,42	5,89	50,20	12,61	87,0
3	91,2	1,25	5,23	54,43	11,18	90,2
4	94,4	-0,65	3,25	71,28	5,71	95,0
5	89,9	1,70	5,97	47,95	13,09	87,7
6	93,2	-1,21	3,88	65,37	6,53	88,0
7	94,0	-0,92	3,69	68,38	6,30	88,7
8	90,7	1,01	5,85	50,16	12,23	88,0
9	91,6	0,51	5,03	56,34	10,18	97,3
10	91,9	0,64	5,38	55,32	10,92	96,7
11	94,4	-0,67	3,39	70,74	5,95	85,2
12	90,9	0,81	5,53	52,34	11,42	87,1
13	92,3	0,22	5,38	56,33	10,54	86,0
14	92,6	-1,23	5,31	57,41	9,22	87,0
15	92,0	0,19	5,14	56,70	10,09	87,3
16	91,8	0,33	5,82	53,05	11,49	87,8
17	92,4	-1,25	5,35	56,72	9,31	87,3
18	94,1	-0,99	3,00	71,67	4,99	90,0
19	92,5	-1,40	5,32	56,99	9,13	88,7
20	89,9	1,33	6,07	47,38	12,98	88,7

21	93,0	-0,47	3,39	69,01	6,15	88,9
22	88,4	1,77	6,40	42,24	14,15	87,7
23	91,8	0,74	5,58	54,21	11,37	88,0
24	89,0	1,38	6,03	45,44	13,06	87,7
25	91,8	0,96	5,58	54,31	11,54	88,4
26	91,6	0,55	5,28	55,20	10,67	89,3
27	90,5	0,98	5,35	52,26	11,27	88,9
28	92,9	-1,20	4,81	60,50	8,28	88,0
29	92,1	0,38	5,27	56,37	10,47	89,4
30	93,8	-0,19	3,17	70,21	5,94	89,3
31	89,1	1,68	5,78	46,72	12,81	88,7
32	93,3	-1,28	3,92	65,61	6,53	87,6
33	93,9	-0,64	2,68	72,74	4,66	87,3
34	91,3	1,07	5,42	53,71	11,40	88,0
35	91,5	0,61	5,05	55,94	10,30	89,4
36	91,7	0,09	4,69	58,06	9,19	88,8

Tabela 3 – Resultados para Durezas, Viscosidade, Custo Formula

Teste	Dia 1	Dia 7	Dia 21	Viscosidade	Custo Formula
1	53	164	222	84,8	6,926
2	50	99	145	77,7	6,665
3	44	100	135	70,7	6,404
4	50	99	145	69,7	6,408
5	48	122	162	74,4	6,673
6	51	148	188	81,0	6,829
7	55	152	170	73,9	6,609
8	49	104	168	73,9	6,742
9	53	104	174	74,1	6,651
10	49	108	173	81,1	6,651
11	45	91	153	83,1	6,539
12	51	112	187	88,6	6,968
13	47	99	158	84,7	6,666
14	52	138	215	78,2	6,736
15	51	103	142	80,5	6,651

16	50	110	155	74,7	6,691
17	59	149	196	80,5	6,906
18	55	138	157	72,9	6,440
19	60	166	195	79,4	6,736
20	54	124	139	77,1	6,677
21	75	121	133	79,2	6,578
22	50	135	151	80,8	6,923
23	58	127	140	79,3	6,651
24	55	129	149	79,8	6,771
25	50	126	147	87,6	6,711
26	55	123	137	81,4	6,666
27	54	131	137	80,6	6,742
28	57	154	179	77,1	6,583
29	56	123	137	85,3	6,702
30	56	107	127	70,4	6,346
31	54	127	156	89,0	6,932
32	62	156	195	86,4	6,829
33	70	115	140	78,3	6,600
34	58	115	124	76,9	6,518
35	57	126	149	79,2	6,666
36	59	136	148	76,9	6,662

APÊNDICE B – **ANOVAS** realizadas para construção dos modelos.

Tabela 1 - Análise de variância do resultado de secagem máquina.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor - F	Valor - p
Model	7,76E+05	20	38783,59	20,98	< 0.0001
A-Cobalto	5362,54	1	5362,54	2,9	0,1091
B-Cálcio	892,25	1	892,25	0,4827	0,4978
C-Zinco	2072,55	1	2072,55	1,12	0,3064
D-Zircônio	2826,91	1	2826,91	1,53	0,2352
E-Manganês	4,14E+05	1	4,14E+05	223,8	< 0.0001
AB	5503,35	1	5503,35	2,98	0,105
AC	741,39	1	741,39	0,4011	0,536
AD	826,85	1	826,85	0,4474	0,5138
AE	21550,48	1	21550,48	11,66	0,0038
BC	402,59	1	402,59	0,2178	0,6474
BD	3336,3	1	3336,3	1,81	0,1991
BE	17487,59	1	17487,59	9,46	0,0077
CD	2138,8	1	2138,8	1,16	0,2991
CE	3835,52	1	3835,52	2,08	0,1703
DE	6314,82	1	6314,82	3,42	0,0844
A ²	5636,64	1	5636,64	3,05	0,1012
B ²	1387,57	1	1387,57	0,7507	0,3999
C ²	6030,13	1	6030,13	3,26	0,091
D ²	183,17	1	183,17	0,0991	0,7572
E²	13980,84	1	13980,84	7,56	0,0149
Lack of Fit	22097,98	8	2762,25	3,44	0,0606

Tabela 2 - Análise de variância do resultado de secagem ao pó.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor - F	Valor - p
Model	51,69	20	2,58	3,37	0,01
A-Cobalto	0,0007	1	0,0007	0,0009	0,9766
B-Cálcio	3,74	1	3,74	4,88	0,0431
C-Zinco	0,0175	1	0,0175	0,0228	0,882
D-Zircônio	3,96	1	3,96	5,16	0,0382
E-Manganês	1,57	1	1,57	2,05	0,1727
AB	0,5228	1	0,5228	0,682	0,4218
AC	1,85	1	1,85	2,41	0,1416
AD	11,54	1	11,54	15,05	0,0015
AE	1,57	1	1,57	2,04	0,1734
BC	0,3171	1	0,3171	0,4137	0,5298
BD	7,09	1	7,09	9,24	0,0083
BE	8,02	1	8,02	10,47	0,0055
CD	0,0372	1	0,0372	0,0485	0,8286
CE	0,7226	1	0,7226	0,9426	0,347
DE	1,27	1	1,27	1,66	0,2172
A ²	0,2017	1	0,2017	0,2631	0,6155
B ²	1,99	1	1,99	2,6	0,128
C ²	1,82	1	1,82	2,38	0,144
D²	18,04	1	18,04	23,53	0,0002
E²	8,08	1	8,08	10,54	0,0054
Lack of Fit	8,87	8	1,11	2,96	0,0854

Tabela 3 - Análise de variância do resultado de secagem ao toque.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor - F	Valor - p
Model	1,78E+05	15	11873,84	3,95	0,0024
A-Cobalto	6355,26	1	6355,26	2,12	0,1612
B-Cálcio	2513,62	1	2513,62	0,8372	0,3711
C-Zinco	4356,12	1	4356,12	1,45	0,2425
D-Zircônio	15383,7	1	15383,7	5,12	0,0349
E-Manganês	23795,22	1	23795,22	7,93	0,0107

AB	264,51	1	264,51	0,0881	0,7697
AC	15722,82	1	15722,82	5,24	0,0331
AD	14255,09	1	14255,09	4,75	0,0415
AE	13808,63	1	13808,63	4,6	0,0445
BC	1742,6	1	1742,6	0,5804	0,4551
BD	8141,53	1	8141,53	2,71	0,1152
BE	799,51	1	799,51	0,2663	0,6115
CD	14965,29	1	14965,29	4,98	0,0372
CE	7774,8	1	7774,8	2,59	0,1233
DE	6480,76	1	6480,76	2,16	0,1573
Lack of Fit	45281,29	13	3483,18	1,65	0,2583

Tabela 4 - Análise de variância do resultado de secagem ao manuseio.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor - F	Valor - p
Model	1,06E+06	15	70479,77	15,37	< 0.0001
A-Cobalto	1,71E+05	1	1,71E+05	37,19	< 0.0001
B-Cálcio	23860,01	1	23860,01	5,2	0,0336
C-Zinco	24011,79	1	24011,79	5,24	0,0331
D-Zircônio	22294,07	1	22294,07	4,86	0,0393
E-Manganês	1,50E+05	1	1,50E+05	32,71	< 0.0001
AB	1794,45	1	1794,45	0,3914	0,5386
AC	16142,21	1	16142,21	3,52	0,0753
AD	46552,73	1	46552,73	10,15	0,0046
AE	1,37E+05	1	1,37E+05	29,9	< 0.0001
BC	4075,57	1	4075,57	0,889	0,357
BD	294,62	1	294,62	0,0643	0,8025
BE	725,23	1	725,23	0,1582	0,695
CD	37391,28	1	37391,28	8,16	0,0098
CE	4389,66	1	4389,66	0,9575	0,3395
DE	37040,37	1	37040,37	8,08	0,0101
Lack of Fit	71042,3	13	5464,79	1,85	0,21

Tabela 5 - Análise de variância do resultado de avaliação de cor, L*.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor - F	Valor - p
Model	78,65	15	5,24	81,41	< 0.0001
A-COBALTO	15,11	1	15,11	234,58	< 0.0001
B-CÁLCIO	1,33	1	1,33	20,66	0,0002
C-ZINCO	0,0004	1	0,0004	0,0062	0,938
D-ZIRCÔNIO	0,3975	1	0,3975	6,17	0,022
E-MANGANÊS	42,96	1	42,96	667,06	< 0.0001
AB	0,0023	1	0,0023	0,035	0,8535
AC	0,0012	1	0,0012	0,0189	0,8919
AD	0,041	1	0,041	0,6362	0,4345
AE	0,4657	1	0,4657	7,23	0,0141
BC	0,1974	1	0,1974	3,06	0,0953
BD	0,2487	1	0,2487	3,86	0,0635
BE	0,2098	1	0,2098	3,26	0,0862
CD	0,1888	1	0,1888	2,93	0,1023
CE	0,0075	1	0,0075	0,1164	0,7365
DE	0,0026	1	0,0026	0,0411	0,8413
Lack of Fit	1,18	13	0,091	6,04	0,0119

Tabela 6 - Análise de variância do resultado de avaliação de cor, A*.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor - F	Valor - p
Model	36,25	20	1,81	35,18	< 0.0001
A-COBALTO	0,1398	1	0,1398	2,71	0,1203
B-CÁLCIO	0,0096	1	0,0096	0,186	0,6724
C-ZINCO	0,0211	1	0,0211	0,4095	0,5319
D-ZIRCÔNIO	0,0471	1	0,0471	0,9134	0,3544
E-MANGANÊS	17,97	1	17,97	348,73	< 0.0001
AB	0,0503	1	0,0503	0,9769	0,3386
AC	0,0064	1	0,0064	0,1238	0,7298
AD	0,0004	1	0,0004	0,008	0,9299
AE	0,55	1	0,55	10,67	0,0052
BC	0,0001	1	0,0001	0,0016	0,9685

BD	0,0138	1	0,0138	0,2675	0,6125
BE	0,0199	1	0,0199	0,3857	0,5439
CD	0,0722	1	0,0722	1,4	0,255
CE	0,0166	1	0,0166	0,3222	0,5787
DE	0,0014	1	0,0014	0,027	0,8717
A ²	0,0121	1	0,0121	0,2358	0,6343
B ²	0,0106	1	0,0106	0,2066	0,656
C ²	0,0001	1	0,0001	0,0013	0,9717
D ²	0,1894	1	0,1894	3,68	0,0745
E²	0,6252	1	0,6252	12,13	0,0033
Lack of Fit	0,582	8	0,0727	2,67	0,1069

Tabela 7 - Análise de variância do resultado de avaliação de cor, B*.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor - F	Valor - p
Model	33,3	15	2,22	24,33	< 0.0001
A-COBALTO	6,9	1	6,9	75,63	< 0.0001
B-CÁLCIO	0,6781	1	0,6781	7,43	0,013
C-ZINCO	0,0088	1	0,0088	0,0966	0,7592
D-ZIRCÔNIO	0,157	1	0,157	1,72	0,2044
E-MANGANÊS	14,85	1	14,85	162,79	< 0.0001
AB	0,0334	1	0,0334	0,3662	0,5519
AC	0,4085	1	0,4085	4,48	0,0471
AD	0,0645	1	0,0645	0,7067	0,4105
AE	1,87	1	1,87	20,52	0,0002
BC	0,042	1	0,042	0,4604	0,5052
BD	0,0067	1	0,0067	0,073	0,7897
BE	0,2965	1	0,2965	3,25	0,0865
CD	0,0044	1	0,0044	0,0479	0,829
CE	0,2752	1	0,2752	3,02	0,0978
DE	0,1269	1	0,1269	1,39	0,2522
Lack of Fit	1,49	13	0,1147	2,4	0,1248

Tabela 8 - Análise de variância do resultado de avaliação de cor, Brancura (W).

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor - F	Valor - p
-------	--------------------	--------------------	----------------	-----------	-----------

Model	2242,95	15	149,53	81,11	< 0.0001
A-COBALTO	483,73	1	483,73	262,38	< 0.0001
B-CÁLCIO	43,14	1	43,14	23,4	0,0001
C-ZINCO	0,2052	1	0,2052	0,1113	0,7422
D-ZIRCÔNIO	10,79	1	10,79	5,85	0,0252
E-MANGANÊS	1148,15	1	1148,15	622,77	< 0.0001
AB	0,889	1	0,889	0,4822	0,4954
AC	9,07	1	9,07	4,92	0,0383
AD	0,2462	1	0,2462	0,1335	0,7186
AE	24,65	1	24,65	13,37	0,0016
BC	4,31	1	4,31	2,34	0,1419
BD	2,17	1	2,17	1,18	0,2907
BE	14,64	1	14,64	7,94	0,0106
CD	0,5485	1	0,5485	0,2975	0,5915
CE	4,79	1	4,79	2,6	0,1228
DE	3,48	1	3,48	1,89	0,1845
Lack of Fit	30,52	13	2,35	2,58	0,1061

Tabela 9 - Análise de variância do resultado de avaliação de cor, amarelamento (Y).

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor - F	Valor - p
Model	238,19	20	11,91	42,14	< 0.0001
A-COBALTO	26,65	1	26,65	94,29	< 0.0001
B-CÁLCIO	0,6971	1	0,6971	2,47	0,1371
C-ZINCO	0,0341	1	0,0341	0,1208	0,733
D-ZIRCÔNIO	0,0236	1	0,0236	0,0835	0,7766
E-MANGANÊS	109,4	1	109,4	387,12	< 0.0001
AB	0,0003	1	0,0003	0,0009	0,9764
AC	1,13	1	1,13	4,01	0,0638
AD	0,4435	1	0,4435	1,57	0,2295
AE	4,37	1	4,37	15,46	0,0013
BC	0,0329	1	0,0329	0,1164	0,7377
BD	0,1809	1	0,1809	0,6401	0,4362
BE	0,2007	1	0,2007	0,7104	0,4126
CD	0,0154	1	0,0154	0,0546	0,8183
CE	0,9904	1	0,9904	3,5	0,0808

DE	0,0992	1	0,0992	0,3509	0,5624
A ²	0,8555	1	0,8555	3,03	0,1024
B ²	0,015	1	0,015	0,0531	0,8209
C ²	0,007	1	0,007	0,0247	0,8773
D ²	0,9326	1	0,9326	3,3	0,0893
E²	1,51	1	1,51	5,34	0,0355
<i>Lack of Fit</i>	2,58	8	0,3225	1,36	0,3487

Tabela 10 - Análise de variância do resultado de avaliação de dureza, 1º Dia.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor - F	Valor - p
Model	418,12	5	83,62	2,73	0,0377
A-COBALTO	5,87	1	5,87	0,1918	0,6646
B-CÁLCIO	193,12	1	193,12	6,31	0,0176
C-ZINCO	23,31	1	23,31	0,7617	0,3897
D-ZIRCÔNIO	15,1	1	15,1	0,4935	0,4878
E-MANGANÊS	132	1	132	4,31	0,0465
<i>Lack of Fit</i>	766,36	23	33,32	1,54	0,2898

Tabela 11 - Análise de variância do resultado de avaliação de dureza, 7º Dia.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor - F	Valor - p
Model	6355,56	5	1271,11	5,08	0,0017
A-COBALTO	3406,53	1	3406,53	13,61	0,0009
B-CÁLCIO	114,72	1	114,72	0,4583	0,5036
C-ZINCO	142,43	1	142,43	0,569	0,4565
D-ZIRCÔNIO	553,51	1	553,51	2,21	0,1474
E-MANGANÊS	1685,24	1	1685,24	6,73	0,0145
<i>Lack of Fit</i>	6339,42	23	275,63	1,65	0,2554

Tabela 12 - Análise de variância do resultado de avaliação de dureza, 21º Dia.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor - F	Valor - p
-------	--------------------	--------------------	----------------	-----------	-----------

Model	14561,29	5	2912,26	13,42	< 0.0001
A-COBALTO	7202,22	1	7202,22	33,18	< 0.0001
B-CÁLCIO	7,46	1	7,46	0,0344	0,8541
C-ZINCO	532,42	1	532,42	2,45	0,1278
D-ZIRCÔNIO	1966,11	1	1966,11	9,06	0,0053
E-MANGANÊS	3760,23	1	3760,23	17,32	0,0002
<i>Lack of Fit</i>	4676,51	23	203,33	0,7753	0,7011

Tabela 13 - Análise de variância do resultado de avaliação de viscosidade.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor - F	Valor - p
Model	658,95	5	131,79	18,8	< 0.0001
A-COBALTO	134,09	1	134,09	19,12	0,0001
B-CÁLCIO	20,79	1	20,79	2,97	0,0954
C-ZINCO	2,66	1	2,66	0,3795	0,5425
D-ZIRCÔNIO	568,29	1	568,29	81,05	< 0.0001
E-MANGANÊS	32,47	1	32,47	4,63	0,0396
<i>Lack of Fit</i>	139,67	23	6,07	0,6014	0,8318

Tabela 13 - Análise de variância do resultado de avaliação de custo da fórmula.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Valor - F	Valor - p
Model	0,7865	20	0,0393	9,30E+05	< 0.0001
A-COBALTO	0,2893	1	0,2893	6,84E+06	< 0.0001
B-CÁLCIO	0,0255	1	0,0255	6,04E+05	< 0.0001
C-ZINCO	0,0131	1	0,0131	3,09E+05	< 0.0001
D-ZIRCÔNIO	0,135	1	0,135	3,19E+06	< 0.0001
E-MANGANÊS	0,0274	1	0,0274	6,48E+05	< 0.0001
Lack of Fit	6,34E-07	8	7,93E-08	-	-

APÊNDICE C – Gráficos de correlações das variáveis de respostas

Figura 1 - Gráfico de correlações dos principais fatores de secagem.

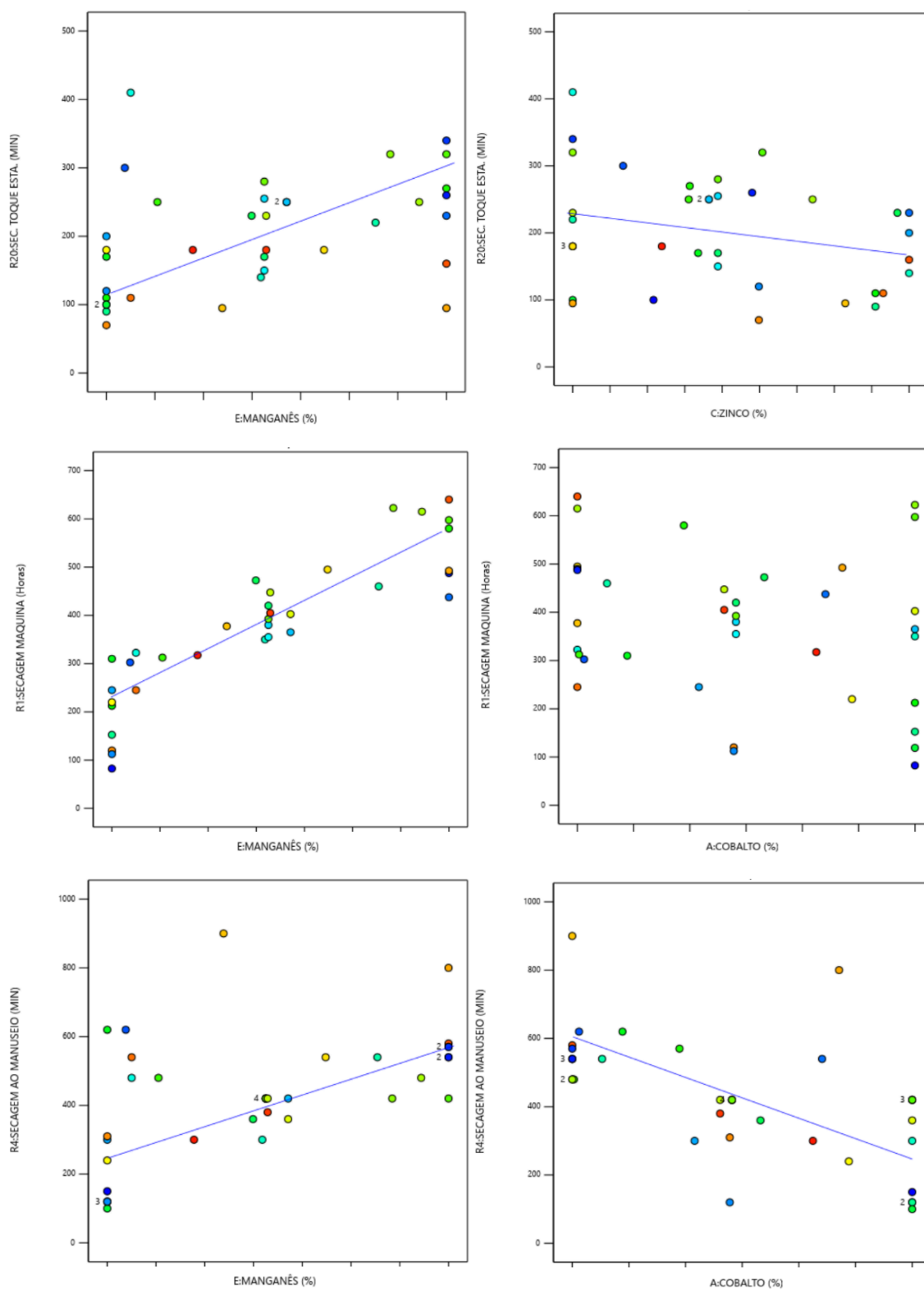


Figura 2 – Gráfico de correlações dos principais fatores de secagem.

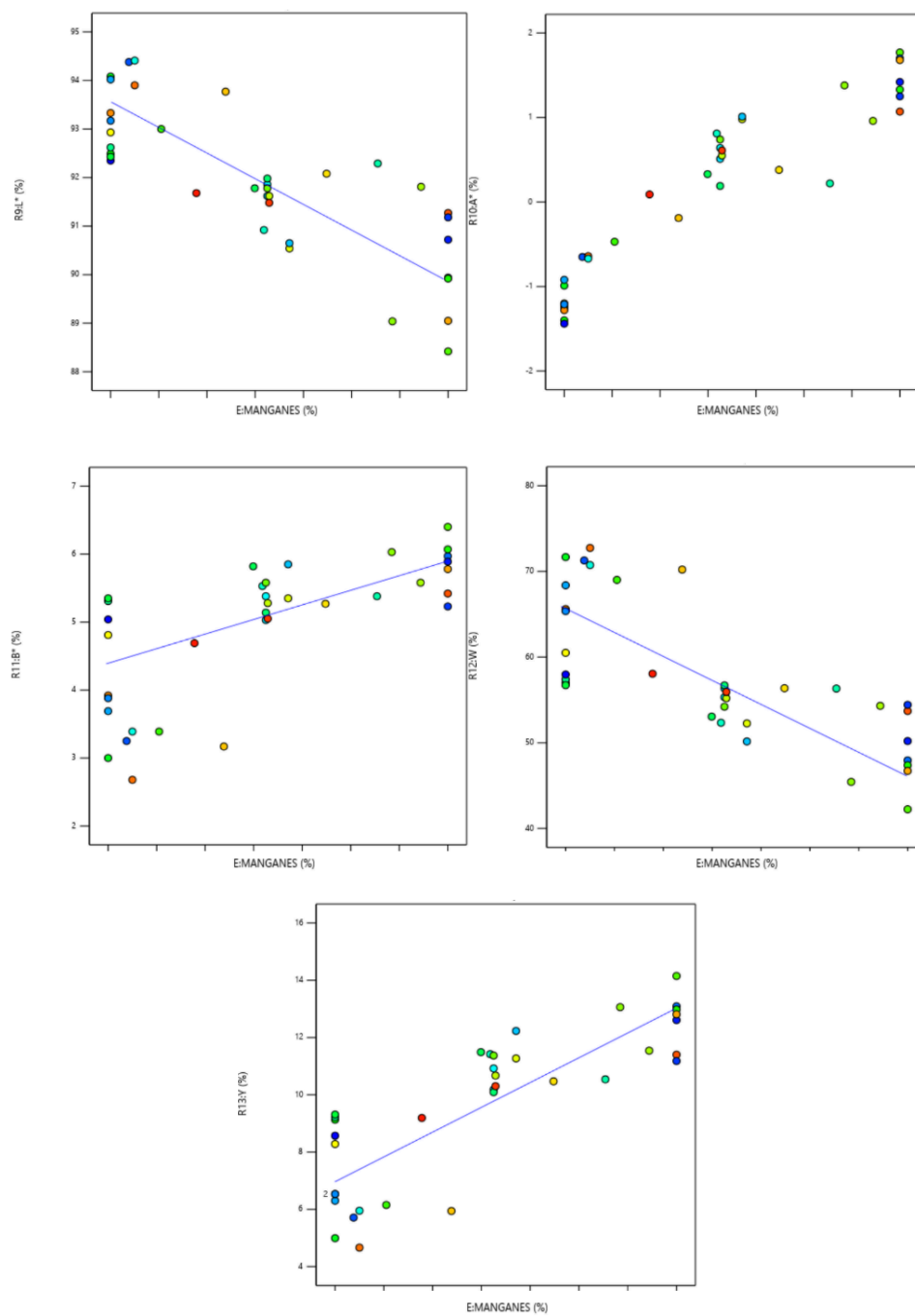


Figura 3 – Gráfico de correlações dos principais fatores de durezas e viscosidade.

