

Otimização de um processo produtivo e formulação de um novo produto utilizando ferramentas estatísticas

Raquel Alexandra Tavares Dias

Julho 2015

Orientação: Eng^o Luís Silva
Co-Orientação: Eng^o Teles Nunes



Mestrado em Engenharia Química

Ramo Tecnologias de Proteção Ambiental

Otimização de um processo produtivo e formulação de um novo produto utilizando ferramentas estatísticas

Raquel Alexandra Tavares Dias

Julho de 2015

Orientador ISEP:

Eng.º Luís Silva

Orientador SIKA:

Eng.º Teles Nunes

AGRADECIMENTOS

À SIKA, ao Eng^o. Teles Nunes e à Eng^a. Yanibel por todo o apoio, disponibilidade e orientação, sem os quais não seria possível a realização deste projeto. À Patrícia e ao Bruno pela ajuda na realização dos ensaios; ao Miguel e ao André pelo suporte e confiança depositada em mim e por toda a ajuda fornecida para a concretização do projeto. A todos os colaboradores SIKA que sempre mostraram um enorme carinho por mim e me fizeram sentir em casa durante os 7 meses de estágio, em especial ao Nuno, Joel e Jorge pela paciência e ajuda na realização dos ensaios industriais. Ao Eng^o. Luís Silva, pela excelente orientação e pela total disponibilidade mostrada ao longo desta dissertação. Por fim, um agradecimento especial aos meus pais e ao meu irmão, pela total confiança em mim e sem os quais nada seria possível e aos meus amigos, irmãos de coração, que sempre me motivaram e acreditaram no meu valor.

RESUMO

Na tentativa de se otimizar o processo de fabrico associado a uma tinta base aquosa (TBA), para minimizar os desvios de viscosidade final verificados, e de desenvolver um novo adjuvante plastificante para betão, recorreu-se a métodos e ferramentas estatísticas para a concretização do projeto.

Relativamente à TBA, procedeu-se numa primeira fase a um acompanhamento do processo de fabrico, a fim de se obter todos os dados mais relevantes que poderiam influenciar a viscosidade final da tinta. Através de uma análise de capacidade ao parâmetro viscosidade, verificou-se que esta não estava sempre dentro das especificações do cliente, sendo o cpk do processo inferior a 1. O acompanhamento do processo resultou na escolha de 4 fatores, que culminou na realização de um plano fatorial 2^4 . Após a realização dos ensaios, efetuou-se uma análise de regressão a um modelo de primeira ordem, não tendo sido esta significativa, o que implicou a realização de mais 8 ensaios nos pontos axiais. Com a realização de uma regressão passo-a-passo, obteve-se uma aproximação viável a um modelo de segunda ordem, que culminou na obtenção dos melhores níveis para os 4 fatores que garantem que a resposta viscosidade se situa no ponto médio do intervalo de especificação (1400 mPa.s).

Quanto ao adjuvante para betão, o objetivo é o uso de polímeros SIKA ao invés da matéria-prima comum neste tipo de produtos, tendo em conta o custo final da formulação. Escolheram-se 3 fatores importantes na formulação do produto (mistura de polímeros, mistura de hidrocarbonetos e % de sólidos), que resultou numa matriz fatorial 2^3 . Os ensaios foram realizados em triplicado, em pasta de cimento, um para cada tipo de cimento mais utilizado em Portugal. Ao efetuar-se a análise estatística de dados obtiveram-se modelos de primeira ordem para cada tipo de cimento. O processo de otimização consistiu em otimizar uma função custo associada à formulação, garantindo sempre uma resposta superior à observada pelo produto considerado padrão. Os resultados foram animadores uma vez que se obteve para os 3 tipos de cimento custos abaixo do requerido e espalhamento acima do observado pelo padrão.

Palavras-chave: *tinta base aquosa, adjuvante, planeamento fatorial, regressão, otimização*

Abstract

In attempt to optimize the manufacturing process, associated with a water-based paint (TBA) to minimize the occurred deviation in viscosity of the final product and to develop a new admixture plasticizing for concrete, we used the methods and statistical tools to achieve the project.

Regarding the water-based paint, we proceeded in a first stage to a monitoring of the manufacturing process, in order to obtain all the most relevant data, which could influence the final viscosity of the paint. Through a capability analysis parameter viscosity, it was found that this was not always within the customer's specifications, and the Cpk process lower than 1. The monitoring of the process resulted in the choice of four factors, which culminated in a 24 factorial plan. After the tests, we performed a regression analysis to a first-order model that has not been significant, which involved the realization of more than 8 tests of axial points. With the completion of a step-by-step regression, we obtained a viable approach to a second-order model, by getting the best levels for the 4 factors that guarantees that the viscosity answer is situated at the midpoint of the range specification (1400 mPa.s).

The objective for the admixture for concrete is the use of SIKA polymers instead of the common raw materials in this type of product, considering the final costs of the formulation. Three important factors were chosen in the formulation of the product (compounding of polymers, mixture of hydrocarbons and % of solids), resulting in a 23 factorial matrix.

The assays were performed in triplicate in cement paste, one for each cement type most used in Portugal. When performing the statistical analysis data, first-order models were obtained for every type of cement. The optimization process consists in optimize the cost functions associated with the formulation, always ensuring a higher response observed comparing with the standard product. The results were positive since lower costs required were obtained for the 3 types of cement and above of the standard

Key-words: *water based ink; admixture; design of experiments; regression; optimization*

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Enquadramento e apresentação do projeto | 1 |
| 1.2. SIKA..... | 3 |
| 1.2.1. O grupo SIKA | 3 |
| 1.2.2. SIKA Portugal – Produtos Construção e Industria, S. A. | 3 |
| 1.3. Organização da Tese..... | 4 |
| 2. CONTEXTO E ESTADO DE ARTE | 7 |
| 2.1. Otimização de Processos e Produtos | 7 |
| 2.2. Planeamento de Experiências (DOE)..... | 8 |
| 2.3.1. Planos fatoriais do tipo 2 ^k | 11 |
| 2.4. Análise estatística de dados | 12 |
| 3. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS..... | 19 |
| 3.1. TBA..... | 19 |
| 3.2. Adjuvante | 28 |
| 4. CONCLUSÕES..... | 37 |
| ANEXO A - Fluxograma representativo do processo de produção de uma TBA..... | 40 |
| ANEXO B – Análise de Capacidade ao processo de fabrico da TBA..... | 41 |
| ANEXO C – Dados referentes aos ensaios realizados para o processo de otimização da TBA..... | 43 |
| ANEXO D – Efeitos de dispersão relativos ao processo de otimização da TBA. | 44 |
| ANEXO E – Dados referentes aos ensaios para formulação de um novo adjuvante. | 45 |
| ANEXO F – Resultados dos ensaios realizados com o novo adjuvante em Betão..... | 47 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 3. 1 Fatores escolhidos para a construção do planeamento fatorial e respetivos níveis..... | 20 |
| Tabela 3. 2 Matriz ortogonal codificada 24 com quatro réplicas ao centro para otimização da TBA..... | 21 |
| Tabela 3. 3 Valores dos coeficientes e variâncias observadas para cada fator e interação de fatores e respetivas conclusões após aplicação do teste F para α de 0,05..... | 22 |
| Tabela 3. 4 Análise da variância para o significado da regressão e para a existência de termos quadráticos puros..... | 22 |
| Tabela 3. 5 Matriz ortogonal codificada para ajuste a um modelo de 2ª ordem, com 8 ensaios axiais..... | 24 |
| Tabela 3. 6 Resumo da análise de regressão ao plano 24 com 4 ensaios centrais e 8 axiais..... | 25 |
| Tabela 3. 7 Resultados obtidos através da análise de regressão ao plano 24 com 4 ensaios centrais e 8 axiais..... | 25 |
| Tabela 3. 8 Resumo dos resultados obtidos pela análise da regressão passo a passo pelo SPSS..... | 26 |
| Tabela 3. 9 Fatores escolhidos para o planeamento fatorial e respetivos níveis..... | 28 |
| Tabela 3. 10 Matriz ortogonal codificada 23 com três ensaios ao centro para formulação do adjuvante..... | 29 |
| Tabela 3. 11 Valores dos coeficientes e valores F observadas para cada fator e interação de fatores e respetivas conclusões após aplicação do teste F para α de 0,05, para cada tipo de cimento utilizado nas experiências..... | 29 |
| Tabela 3. 12 Análise da variância para o significado da regressão e para a existência de termos quadráticos puros na formulação do adjuvante..... | 30 |
| Tabela 3. 13 Resultados obtidos pelo processo de otimização de uma função custo associada a um modelo de primeira ordem representativo da formulação do novo adjuvante..... | 31 |
| Tabela 3. 14 Resumos dos resultados obtidos nos ensaios em betão para o produto padrão e para a alternativa criada, nos três tipos de cimento..... | 33 |
| Tabela 3. 15 Resumos dos resultados obtidos nos ensaios em betão para o produto padrão e para a alternativa criada, nos três tipos de cimento..... | 34 |
| Tabela B. 1 Dados referentes à viscosidade recolhidos em 23 fabricos (ordens de produção OP)..... | 41 |
| Tabela C. 1 Matriz ortogonal 24 com 4 ensaios ao centro, referente à realização dos ensaios para análise da viscosidade (μ) | 43 |
| Tabela C. 2 Matriz ortogonal 24 com 4 ensaios centrais e 8 axiais referentes à realização dos ensaios para análise de viscosidade (μ)..... | 44 |

| | |
|--|----|
| Tabela D. 1 Dados referentes ao cálculo dos efeitos de dispersão associados ao modelo representativo do processo da TBA..... | 45 |
| Tabela E. 1 Matriz ortogonal 23 com 3 ensaios centrais e as respectivas respostas y obtidas nos três tipos de cimento, referentes à formulação do novo adjuvante..... | 46 |
| Tabela E. 2 Resultados obtidos nos ensaios em pasta de cimento relativamente ao espalhamento e ao início e fim de presa nos três tipos de cimento..... | 47 |
| Tabela F. 1 Dados referentes aos ensaios realizados em betão com os três tipos de cimento, realizados com o adjuvante padrão e a alternativa criada..... | 48 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2. 1 Esquema global de um processo..... | 9 |
| Figura 2. 2 Regiões de rejeição e não rejeição para uma distribuição F..... | 15 |
| Figura 3. 1 Representação gráfica dos efeitos de dispersão associados ao plano 24 com 4 ensaios centrais, na análise da TBA..... | 23 |
| Figura 3. 2 Representação gráfica dos efeitos de dispersão associados ao plano 24 com 4 ensaios centrais e 8 axiais, na análise da TBA..... | 27 |
| Figura A. 1 Esquema representativo do processo de produção de uma TBA..... | 40 |
| Figura B. 1 Gráfico obtido pelo software Minitab na análise de capacidade do processo de fabrico da TBA, referente à viscosidade final do produto..... | 42 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|-----------------|--|
| TBA | Tinta Base Aquosa |
| cp / cpk | Índices de capacidade do processo |
| DOE | Planeamento de Experiências (<i>Design of Experiments</i>) |
| DOF | Graus de Libertdade (<i>Degrees of freedom</i>) |
| G | Hidrocarboneto G |
| M | Hidrocarboneto M |
| mPa.s | miliPascal segundo (unidade de viscosidade) |
| NP EN | Versão Portuguesa de norma europeia |
| OFAT | um fator de cada vez (<i>onde factor at time</i>) |
| PR | Polímero Retardador |
| PRA | Polimero Redutor de Água |
| SPC | Controlo Estatístico de Processos (<i>Statistic Process Control</i>) |
| SSE | Soma dos Quadrados do Erro |
| SSR | Soma dos Quadrados do Resíduo |
| SST | Soma dos Quadrados Total |
| uc | Unidade de custo |
| min | mínimo |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|------------|------------------------|
| μ | Viscosidade |
| α | Nível de Significância |
| σ^2 | Variância |
| y | Resposta |
| x | Fator |
| $f(x)$ | Função objetivo de x |
| S/R | Razão Sinal-Ruído |
| β | Coefficiente |

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento e apresentação do projeto

O tema da presente dissertação foi desenvolvido em ambiente empresarial, na SIKA Portugal, S.A. – Produtos de Construção e Indústria, na Unidade de Produção e Logística de Ovar, tendo como base a otimização do processo produtivo de uma tinta plástica (com vista à obtenção de reprodutibilidade dos valores de viscosidade final do produto) e a criação de um novo adjuvante para betão.

As tintas apresentam-se sobre a forma de líquido ou pó e são aplicadas em superfícies através de diferentes métodos e equipamentos, em camadas de diferentes espessuras, formando um filme aderente à superfície, que endurece ao longo do tempo. Considera-se o termo tinta como sendo um material pigmentado, líquido, pastoso ou sólido que se converte numa película sólida, contínua, corada e opaca. As propriedades de uma tinta são determinadas através de dois tipos de caracterizações: antes e depois da aplicação. Antes, são caracterizadas pelas suas propriedades reológicas, nomeadamente as viscosidades e processos de formação de filme. Depois, são caracterizadas através da determinação de propriedades de revestimento como brilho, elasticidade, dureza e aderência. [1] Uma tinta é formada por quatro constituintes primários, nomeadamente, solvente, ligante, pigmentos e aditivos. Numa TBA a parte líquida é composta principalmente por água que tem como função tornar a mistura suficientemente fluida para a sua aplicação em filme. A parte sólida, a película aderente ao substrato na aplicação do produto, é constituída essencialmente por pigmentos, cargas e ligante, sendo a natureza destes, assim como as quantidades presentes determinantes nas propriedades finais da tinta. [1]

A viscosidade é uma medida que descreve até que ponto uma substância se mantém indeformável a uma força exercida sobre ela. Em líquidos ideais (newtonianos) esta razão é constante, ou seja, a viscosidade é independente da taxa ou tensão de cisalhamento. Uma tinta deve ter uma viscosidade suficientemente alta para que não escorra do substrato, e ao mesmo tempo, uma viscosidade suficientemente baixa para que seja fácil de aplicar. Deverá ainda ter um bom rendimento de aplicação, pois o seu valor económico é sempre um aspeto fundamental a levar em consideração. [1] Este é um parâmetro de extrema importância numa tinta, uma vez que influencia a aplicação da mesma, funcionando como uma medida de resistência da tinta durante o espalhamento, sendo por isso uma análise crucial no Controlo de Qualidade. São verificadas constantes variações na viscosidade do produto após fabrico, que muitas vezes não se encontra dentro das especificações. Quando tal acontece, há a necessidade de se efetuar ajustes de viscosidade através da adição de soluções específicas,

o que leva ao aumento do tempo total de fabrico, causando perdas de tempo e de desempenho à empresa. Uma vez que a análise da viscosidade é um parâmetro essencial para a aprovação do produto no Controlo de Qualidade, é de extrema importância otimizar o processo de fabrico de tal forma que as variações de viscosidade final sejam quase inexistentes e que este valor se encontre sempre dentro das especificações, com um desvio padrão associado o menor possível. Neste contexto sugere-se uma abordagem ao problema através da aplicação de técnicas de Otimização Robusta, uma vez que o processo ocorre em sistema aberto estando sujeito a variações de diversos fatores durante o fabrico que causam variabilidade no valor da viscosidade final da tinta. Pretende-se caracterizar o processo por através de uma função objetivo que relaciona a resposta com fatores do processo. Espera-se a obtenção dos melhores valores para os fatores que se consideram estar implicados nas variações na fluidez da tinta, minimizando a variabilidade imposta pelos mesmos no processo de fabrico. O desenvolvimento deste projeto e a implementação das alterações necessárias diminui o tempo de resposta à produção por parte do controlo de qualidade e aumenta os índices operacionais da empresa e os níveis de desempenho e de qualidade da mesma.

Relativamente ao adjuvante, este é descrito pela norma portuguesa NP EN 206-1:2005, como um “material adicionado ao processo de mistura de betão, em pequenas quantidades em relação à massa de cimento, para modificar as propriedades do betão fresco”. [2] As principais características que se pretendem alcançar com o uso de adjuvantes englobam melhorar a trabalhabilidade, acelerar/retardar a presa, acelerar o endurecimento nas primeiras idades e aumentar as tensões de rotura nos primeiros meses e inibir a corrosão de armaduras. Existem várias classes de adjuvantes, classificadas consoante a sua atuação no betão. Estes podem ser redutores de água, plastificantes ou superplastificantes (quando permite um aumento da trabalhabilidade do betão), acelerador/retardador de presa¹, introdutor de ar, acelerador de endurecimento (que aumenta as resistências iniciais do betão) e hidrófogos (reductor de absorção capilar). A quantidade de adjuvante utilizada em formulações depende da quantidade de ligante (normalmente cimento) presente, uma vez que é sobre este que o produto atua. Normalmente são adicionados a uma composição de betão em pequenas percentagens calculadas de acordo com a quantidade de ligante presente.

O adjuvante SIKA em causa é classificado como plastificante, reductor de água e acelerador de presa. A necessidade de se desenvolver uma nova fórmula para um produto similar surge da dificuldade de se obter a matéria-prima principal ao processo de fabrico do mesmo e consequente risco de não cumprimento de prazos de entrega a clientes. Assim, pretende-se

¹ Presa é o processo de endurecimento do cimento, onde há a transição do estado plástico para o estado rígido do betão.

obter um produto tão ou mais robusto que o existente a partir da utilização de polímeros específicos produzidos pela SIKA, o que se traduz numa menor dependência a fornecedores externos de matéria-prima e a uma possível poupança monetária. Para tal pretende-se aplicar técnicas de planeamento fatorial para a formulação do produto que depois de testado é sujeito a ferramentas de otimização, tendo em conta as características pretendidas pela empresa para o produto, incluindo o custo associado ao mesmo.

1.2. SIKA

1.2.1. O grupo SIKA

A SIKA é um grupo internacional sediado na Suíça, encontrando-se presente em 84 países. É uma empresa especialista em produtos químicos, nomeadamente no que diz respeito a sistemas de produtos para colagem e selagem, impermeabilização, coberturas, reabilitação, pavimentos e betão para o sector da construção e da indústria.

A sua fundação remonta a 1910, por Kasper Winkler, tendo o nome inicial de Winkler & Co e ficando marcada pelo desenvolvimento de um sistema de impermeabilização à água e de um sistema de preservação de pedras e selantes para juntas. Estes produtos tiveram na base da construção do ainda maior túnel ferroviário do mundo em Gotthard, Suíça, com cerca de 57 Km. Em 1920, surge a filial alemã, que funcionou como impulso para a expansão da empresa no resto do mundo. Em 1930 surgiu o departamento R&D na empresa Suíça, que se foi alargando ao longo do tempo para as restantes filiais espalhadas pelo mundo.

1.2.2. SIKA Portugal – Produtos Construção e Indústria, S. A.

A criação da empresa subsidiária SIKA Portugal ocorreu em 1957, com a fundação da SITAL (Sociedade Industrial de Tintas e Anticorrosivos), a qual adquire a fábrica de Ovar em 1959. Em 1963, a SITAL foi comprada pela empresa alemã Lechler Chemie cuja maioria do capital foi adquirido pela SIKA Finanz em 1985. Em 1990 a SITAL muda o seu nome para SIKA – Indústria Química SA. Foi a partir daqui que se começou a implementar o Sistema de Qualidade (pela norma portuguesa NP EN ISO 9001), o qual obteve certificação em 1993. Em 2002 a empresa alterou o seu nome para SIKA Portugal – Produtos de Construção e Indústria, S.A., tendo obtido a certificação ambiental (norma NP EN ISO 14001) em 2003. Em 2009, a SIKA Portugal foi alvo de uma distinção relativamente a outras empresas do grupo, sendo considerada a melhor SIKA daquele ano, recebendo o troféu “Romuald Burkard”.

Atualmente, a sede da empresa localiza-se em Vila Nova de Gaia, estando a unidade de produção, logística e Inovação e Desenvolvimento sediada em Ovar. Em 2010, com a criação

da sucursal SIKA em Angola, a SIKA Portugal toma responsabilidade sob a mesma, que se encontra ainda em fase de expansão.

A SIKA Portugal, SA é uma empresa ciente das responsabilidades sociais e ambientais e consciente da necessidade de garantir a melhor qualidade dos seus produtos e serviços. Assim, tem como compromisso integrar as questões relacionadas com a qualidade, ambiente, segurança e saúde dos seus colaboradores, produtos e serviços, procurando manter um sistema de gestão integrado de acordo com as certificações de qualidade e ambiente que já possui.

A SIKA acredita que o futuro da empresa não depende apenas da escolha das melhores estratégias, mas também na confiança e dedicação de todos os seus colaboradores, baseando o seu trabalho numa filosofia empreendedora, que assenta fundamentalmente em 5 princípios: cliente em primeiro lugar, coragem para inovar, sustentabilidade e integridade, autonomia e respeito e gestão por resultados.

Atualmente, a SIKA Portugal está a aumentar vendas no comércio internacional tendo os mercados de Angola, Espanha e França como seus principais clientes, onde as suas exportações somam 40% da produção total fabricada em território nacional. A proporcionar este crescimento está o Departamento de Investigação e Desenvolvimento da unidade de Ovar, cujos produtos lançados nos últimos 5 anos representam 20% do total de vendas do grupo em 2014. Nos últimos anos, o departamento de I&D do grupo Sika em Ovar tem tido uma média de 10 projetos locais por ano, contribuindo assim para uma elevada taxa interna de inovação local.

1.3. Organização da Tese

A presente dissertação está organizada em 4 grandes capítulos.

O Capítulo 1 apresenta uma introdução ao tema desta dissertação, apresentando o enquadramento do projeto e uma descrição da empresa SIKA, local onde foi realizado o estágio.

No Capítulo 2 encontra-se o estado de arte, onde é descrito os princípios teóricos aplicados ao longo do tratamento dos resultados e as equações a aplicar mediante o tipo de dados obtidos.

Os métodos a aplicar e os respetivos resultados são descritos no Capítulo 3, onde se pode encontrar as tabelas resumo dos dados obtidos e a análise aos resultados.

As principais conclusões deste trabalho, bem como os resultados mais relevantes para a empresa SIKA estão apresentados no Capítulo 4.

Para além destes capítulos, podem encontrar-se na parte final da dissertação os anexos, onde estão apresentados dados de suporte ao apresentado no Capítulo 3.

2. CONTEXTO E ESTADO DE ARTE

2.1. Otimização de Processos e Produtos

Nos dias de hoje deparamo-nos frequentemente com problemas que interferem com o estado normal e desejado de um dado sistema. É por isso necessário desenvolver ferramentas capazes de diminuir ou eliminar as causas desses problemas, tornando o sistema, processo ou produto mais eficiente e robusto. Tal procedimento pode ser considerado como uma otimização que visa a conversão de dados em informações significativas e permite apoiar o processo de tomada de decisão. Assim, é importante que na fase de projeto se procure obter um produto eficientemente produzido, com características de qualidade o mais próximo possível dos valores nominais de projeto e relativamente insensíveis à variabilidade externa ao qual estão sujeitos. Os problemas de otimização são problemas de maximização ou minimização de função de uma ou mais variáveis num determinado domínio, sendo que, geralmente, existe um conjunto de restrições nas variáveis. Os algoritmos usados para a solução de um problema de otimização podem ser, basicamente, determinísticos ou probabilísticos.

Em 1980, Genichi Taguchi desenvolveu o conceito de otimização robusta (também designado de método Taguchi/Projeto Robusto), que pode ser entendido como uma nova abordagem da qualidade voltada para o projeto do produto e do processo. Segundo Taguchi [3] a “qualidade de um produto é a mínima perda imposta pelo produto à sociedade desde que o produto é fabricado” e é medida pelo desvio que uma característica funcional apresenta em relação ao valor esperado da mesma. Os fatores chamados de “ruído” (temperatura, humidade, deterioração, etc.) são incontroláveis e causam estes desvios, o que resulta na perda da qualidade do produto. Esta perda pode ser avaliada através de uma função perda. A proposta de Taguchi é a de determinar a função perda do produto e otimizá-la empregando técnicas estatísticas. Estas análises permitem identificar os parâmetros ótimos de projeto (fatores controláveis) que minimizam ou eliminam as influências dos fatores de ruído (fatores incontroláveis) no processo e no produto. [4]

Existem três fases distintas no desenvolvimento e controlo “*off-line*”² de um produto ou processo pelo método Taguchi: o projeto do sistema (*system design*), o projeto dos parâmetros (*parameter design*) e o projeto das tolerâncias (*tolerance design*). [5] O uso de métodos estatísticos para o planeamento experimental é especialmente importante nas duas últimas fases, favorecendo a obtenção de produtos e processos robustos, insensíveis a fatores incontroláveis que possam influenciar seu desempenho. No contexto de otimização,

² Controlo *off-line* é o controlo da qualidade aplicado durante o projeto do processo e do produto.

Taguchi identificou vários objetivos de uma experiência relativamente à resposta esperada y , tendo em conta o número de experiências n da matriz externa referente aos fatores ruído. Destacam-se três:

- i. Quanto menor, melhor, que pretende minimizar a resposta: $S/R = -10 \log[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y^2]$;
- ii. Quanto maior, melhor, que pretende maximizar a resposta: $S/R = -10 \log[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y^2}]$;
- iii. Obter um valor nominal: $S/R = -10 \log \frac{s^2}{\bar{y}^2}$, onde s^2 representa a variância das amostras e \bar{y}^2 a média das amostras.

Os parâmetros de projeto associados à máxima relação sinal/ruído garantem a qualidade robusta, ou seja, o desempenho pouco sensível às variações provocadas pelos fatores de ruído. [4]

Embora o método Taguchi tenha fornecido um importante contributo na melhoria de qualidade, foi recebendo uma série de críticas ao longo dos anos, nomeadamente no que diz respeito ao planeamento de experiências que propôs: i) não estima as interações existentes entre os fatores controláveis; ii) é necessário um número elevado de experiências; iii) as razões Sinal/Ruído não permitem distinguir quais os fatores controláveis que afetam a média da resposta ao processo nem aqueles que afetam a variância do processo. [6] Assim, ao longo dos anos foram surgindo novas abordagens para o projeto de parâmetros robusto, através do uso de outros planeamentos fatoriais que relacionassem fatores ruído e fatores controláveis.

2.2. Planeamento de Experiências (DOE)

O planeamento de experiências (DOE - do inglês *Design Of Experiments*) tem como base a realização de experiências de forma aleatória e posterior análise dos resultados obtidos. Por experiência entende-se uma investigação em que o sistema em estudo está sob controlo do investigador. Assim, o DOE consiste numa série de testes onde são aplicadas alterações nas variáveis de entrada do processo para que se possa observar e identificar as alterações correspondentes na variável resposta. Em suma, o DOE e a experiência em si, foram concebidos como um método de pesquisa explicativa em que o pesquisador intervém na amostra, impondo deliberadamente os níveis de uma ou mais características explanatórias com o propósito de derivar inferências referentes aos efeitos causais dessas características sobre as respostas da unidade experimental. As características explanatórias são denominadas fatores e os seus níveis, tratamentos. [7] Esta abordagem apresenta inúmeras vantagens em relação à abordagem comum utilizada pelos engenheiros industriais, que se baseia em fazer variar um fator de cada vez (OFAT do inglês *One Factor At a Time*), o qual

requer uma quantidade de recursos relativamente grande para se obter um número reduzido de informações sobre o processo. Uma das limitações mais usuais da abordagem OFAT é a sua aplicação em sistemas nos quais existem vários parâmetros, obtendo-se um grande número de experiências e resultados que podem ser difíceis de interpretar. [8] Em contrapartida, o DOE é um procedimento sistemático e estruturado, permitindo uma abordagem planeada e rigorosa na procura de parâmetros ou ajustes ótimos ao sistema. [8]

O processo global, como mostra a Figura 2.1, pode ser entendido como uma combinação de máquinas, métodos e pessoas que transformam os materiais de entrada (*inputs*) em produtos (*outputs*). Este *output* tem uma ou mais características qualitativas ou respostas observáveis. O processo possui variáveis que são controláveis (x_1, x_2, \dots, x_p) e variáveis incontroláveis ou de ruído (z_1, z_2, \dots, z_q), que podem ser controladas por conveniência durante a realização dos testes. [7] Os objetivos de uma experiência devem incluir a identificação das variáveis que influenciam a resposta y e a determinação dos valores das variáveis x_i que tornam a resposta y perto do valor nominal requerido, diminuem a sua variabilidade e minimizam os efeitos dos fatores ruído z_i no processo. [7]

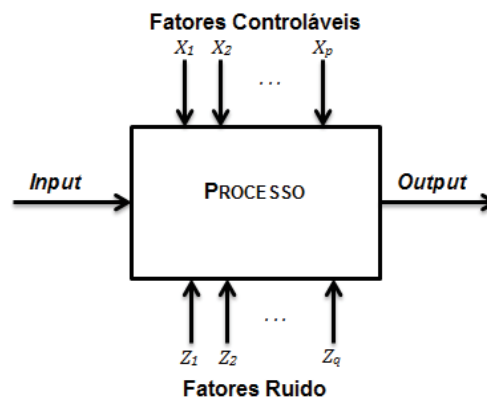


Figura 2. 3 Esquema global de um processo

Os métodos para controlo estatístico de processos (SPC – do inglês *Statistical process-control*) e o DOE são duas ferramentas importantes para a melhoria e optimização de processos e estão diretamente relacionados. O SPC é considerado um método passivo: baseia-se na observação de todo o processo, esperando-se pela obtenção de alguma informação que possa ser útil para possíveis modificações posteriores. No entanto, se o processo já é controlado, a observação passiva pode não ser suficiente para se obter informação útil. Por outro lado, o DOE é um método estatístico ativo, uma vez que são efetuados uma série de testes ao processo e/ou sistema através da alteração dos *inputs*, observando-se as alterações correspondentes nos produtos, retirando-se informação que pode ser útil para melhorar o processo.

Existem várias estratégias para o desenvolvimento de experiências a fim de estudar a influência de tratamentos ou fatores sobre determinado sistema e conseqüentemente sobre uma dada variável-resposta. A mais correta, nos casos em que estão envolvidos vários fatores, é a realização de uma experiência fatorial na qual se fazem variar simultaneamente todos os níveis dos fatores em estudo, ao invés de se estudar um fator de cada vez, onde se estuda sucessivamente o efeito sobre a variável-resposta de cada um dos fatores mantendo os restantes constantes. A maior desvantagem desta última estratégia, muito comum em ambiente industrial, é não permitir estudar as possíveis interações entre os fatores, além de ser sempre menos eficiente que um planejamento fatorial. [7]

Os três princípios base do planejamento de experiências são a replicação, aleatorização e a abordagem por blocos. Replicação é o processo de se repetir cada uma das combinações de fatores da matriz experimental sob as mesmas condições. Segundo Montgomery [7], este conceito permite encontrar uma estimativa do erro experimental que é utilizado para determinar se as diferenças observadas entre os dados são estatisticamente significativas. Aleatorização consiste na definição da ordem dos tratamentos da matriz experimental, através de sorteios ou por limitações específicas dos testes. Tal procedimento permite balancear os efeitos produzidos pelos fatores não-controláveis nas respostas e para se atender aos requisitos dos métodos estatísticos de análise, os quais exigem que os componentes do erro experimental sejam variáveis aleatórias independentes. [7] A abordagem por blocos é utilizada para controlar e avaliar a variabilidade causada pelos fatores (controláveis ou não controláveis) da experiência, permitindo aumentar a precisão das respostas que são analisadas. [7]

Antes de iniciar qualquer tipo de experiência é importante planejar os testes, para que haja um pleno domínio do problema a tratar por todas as pessoas envolvidas, recomendando-se que o processo seja cuidadosamente monitorizado durante a realização das experiências.

Assim, numa fase inicial, deve proceder-se à definição dos objetivos do planejamento experimental, definindo-se os problemas dos produtos e/ou processos a tratar, os objetivos das experiências e as pessoas responsáveis pela execução e análise das mesmas. Só depois se procede à escolha dos fatores e respetivos níveis, bem como a gama de variação destes. Para tal, é necessário conhecer o processo envolvido a fim de recolher informações sobre os fatores intrínsecos ao mesmo (controláveis e não-controláveis) e das respostas associadas. Segue-se a seleção da matriz experimental, tendo em conta o número de fatores selecionados previamente bem como o número de níveis associado a cada fator. Ainda nesta fase são definidas a ordem das experiências (que pressupõe o princípio da aleatoriedade), o número de réplicas, as restrições e interações entre fatores que estão a ser avaliados. Posto isto,

passa-se à realização das experiências (com a recolha das respostas) e posterior análise estatística de dados, com o objetivo de se proceder a uma interpretação dos resultados fiável que permita chegar ao objetivo requerido pela realização das experiências. [7]

2.3. Planeamento Fatorial

A maioria das experiências envolve o estudo dos efeitos causados por dois ou mais fatores. Quando se refere a planos fatoriais, pressupõe-se que a sua realização contempla todas as combinações possíveis entre os níveis de cada fator. Assim, pode definir-se como efeito principal a diferença média observada na resposta quando se muda o nível do fator. Analogamente, são definidos os efeitos de interação existente entre os fatores nas respostas. Estes efeitos podem ser ilustrados através de um modelo de regressão, como será descrito na secção seguinte.

2.3.1. Planos fatoriais do tipo 2^k

Neste tipo de planeamento, as influências de todas as variáveis, fatores e efeitos de interação na resposta são estudados. Se combinarmos k fatores a 2 níveis cada um, o plano fatorial consiste na realização de 2^k experiências. Os níveis codificados de cada variável são representados por + para os valores superiores e – para os valores inferiores. Inclui-se também um nível 0 (central), ao qual corresponde o valor médio entre o nível + e o nível – de cada variável incluída no projeto. Por vezes torna-se necessário a inclusão de 3 a 5 experiências ao centro para se minimizar a não deteção de interações não-lineares entre as variáveis no intervalo entre os níveis de cada fator e para permitir a determinação de intervalos de confiança devido à repetição destas experiências ao centro. [7]

Através da análise dos ensaios de um planeamento fatorial 2^k torna-se possível indicar as principais tendências e determinar a direção mais promissora para os ensaios subsequentes, bem como quantificar o erro experimental. No entanto, existem algumas limitações na aplicação desta técnica uma vez que não é possível obter informação dos fatores em níveis intermédios nem a realização de réplicas em alguns testes devido ao elevado custo das experiências, o que complica a quantificação do erro experimental. Esta técnica torna-se inviável nas empresas quando existe um grande número de fatores, correndo-se o risco de construir planos superdimensionados.

É razoável admitir que o produto de qualquer experiência depende das condições externas. Pode-se então assumir que o resultado y da experiência pode ser descrito segundo uma função $f(x)$ que depende das variáveis envolvidas na experiência,

$$y = f(x) \quad (2.1)$$

A função $f(x)$ é uma aproximação de uma função polinomial e relaciona as variáveis do processo com as respostas obtidas no mesmo, dentro de um intervalo experimental limitado. [1] Estas funções podem ser descritas por modelos específicos de primeira, segunda e terceira ordem. O modelo mais simples contém apenas termos lineares e descreve apenas uma relação linear entre as variáveis experimentais e as respostas. O modelo de primeira ordem, considerando duas variáveis x_1 e x_2 , é expresso como:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \varepsilon \quad (2.2)$$

Onde b_j representa os coeficientes do modelo e ε representa o resíduo ou erro (diferença entre o valor calculado e o valor experimental). [7]

Quando se assume interações de primeira ordem entre as variáveis do processo, a equação anterior é ajustada, introduzindo-se os termos de interação, conforme o representado na equação (2.3).

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + \varepsilon \quad (2.3)$$

No entanto o modelo de primeira ordem pode não se ajustar ao problema, sendo necessário ajustar a função a um modelo de segunda ordem (equação 2.4), onde se torna possível determinar relações não lineares entre as variáveis experimentais e a resposta. [7]

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 + \varepsilon \quad (2.4)$$

Os parâmetros b_0 , b_1 , b_2 , etc. são desconhecidos sendo necessária a sua determinação. Para os diferentes modelos diferentes planejamentos de experiências devem ser feitos.

2.4. Análise estatística de dados

Para o tratamento das respostas obtidas em cada tratamento do plano fatorial, é necessário determinar os coeficientes associados aos fatores ou interações que influenciam as respostas. Tal pode ser efetuado através de um modelo de regressão. O método dos mínimos quadrados é o algoritmo vulgarmente utilizado para estimar os coeficientes de um modelo de regressão linear múltipla, fatoriais completos e fracionados e superfícies de resposta. [9] Este método consiste na minimização da soma dos quadrados dos desvios verticais de cada observação relativamente à reta ajustada, escolhendo-se os valores para β que minimizem a soma dos quadrados dos erros. [9] Para tal é de realçar a importância de ao plano fatorial acrescentar ensaios ao centro, ou seja, ensaios cujos níveis dos fatores em estudo assumem o valor

intermédio (vulgarmente designado de nível 0). Segundo Montgomery [7], os pontos centrais são utilizados para conservar a linearidade dos efeitos provocados pelos fatores da matriz, permitindo a determinação dos erros experimentais sem influenciar os efeitos dos fatores nas respostas.

Posto isto, escrevendo o modelo em notação matricial e considerando n observações e p efeitos (principais e de interação), temos:

$$Y = X\beta + \varepsilon \quad (2.6)$$

onde Y , X e β representam, respetivamente, as matrizes das respostas, dos fatores e dos coeficientes, e ε o resíduo (diferença entre a resposta observada e a média das respostas obtidas). Assim, o estimador de mínimos quadrados ordinários de β pode ser obtido por:

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'Y \quad (2.7)$$

Para a determinação da variância σ^2 é necessário considerar a soma dos quadrados dos erros (SSE do inglês, *Sum of Squares of the Residuals*), que em forma matricial pode ser obtida pela equação (2.8).

$$SSE = Y'Y - \hat{\beta}'X'Y \quad (2.8)$$

A equação (2.8) possui $(n - p)$ graus de liberdade associados. Assim, considera-se que a variância σ^2 é dada por:

$$\sigma^2 = \frac{SSE}{(n - p)} \quad (2.9)$$

A variância associada a $\hat{\beta}$ é expressa sob a forma de uma matriz de covariâncias, tal como demonstra a equação (2.10)

$$\text{Cov}(\hat{\beta}) = (X'X)^{-1}\sigma^2 \quad (2.10)$$

Posto isto, torna-se necessário avaliar a significância da regressão para determinar se existe uma relação linear entre a variável resposta y e as variáveis. Assim pretende testar-se as hipóteses:

$$\begin{aligned} H_0 : \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_i = 0 \\ H_1 : \beta_i \neq 0, \text{ para pelo menos um } i \end{aligned} \quad (2.11)$$

A rejeição da hipótese H_0 da equação (2.11) implica que pelo menos uma das variáveis x_1, x_2, \dots, x_k contribui significativamente para o modelo. [7] O procedimento do teste pressupõe o cálculo da soma dos quadrados totais (SST, do inglês *Total Sum of Squares*) e da soma dos quadrados da regressão (SSR, do inglês *Sum of Squares of Regression*), sendo que:

$$SST = SSR + SSE \quad (2.10)$$

onde:

$$SST = Y'Y - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)^2}{n} \quad (2.11)$$

$$SSR = \hat{\beta}'X'y - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)^2}{n} \quad (2.12)$$

O ajuste ao modelo obtido pode ser quantificado com o cálculo do R^2 , que relaciona a soma dos quadrados dos resíduos com a soma dos quadrados totais, conforme a equação (2.13).

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (2.13)$$

Pode também proceder-se ao cálculo de R^2 ajustado, que tem em conta o número de variáveis explicativas do processo (2.14). [7]

$$R^2_{\text{ajustado}} = 1 - \left(\frac{n-1}{n-p}\right)(1 - R^2) \quad (2.14)$$

Os valores de R^2 encontram-se entre 0 e 1. Se $R^2=1$ então todas as observações estão no plano definido pelo modelo e não existem resíduos. Se $R^2=0$ não existem relações entre as variáveis e o modelo assumido.

Por vezes procede-se à análise de regressão passo-a-passo, que consiste em testar no modelo uma variável de cada vez, com a finalidade de se obter um melhor R^2 e R^2 ajustado. As variáveis são introduzidas de acordo com a sua contribuição estatística na variância da variável dependente. Tal pode ser realizado através de *softwares* estatísticos como o SPSS.

Posto isto, o procedimento para testar a hipótese H_0 baseia-se no uso da estatística F de acordo com a equação (2.14), que deve ocorrer quando se consideram os erros possuem uma distribuição normal.

$$F_0 = \frac{SSR/(p-1)}{SSE/(n-p)} \quad (2.14)$$

Sob a hipótese nula H_0 , F_0 possui uma distribuição F com (p-1) graus de liberdade no numerador e (n-p) graus de liberdade no denominador. Logo, o teste rejeita a hipótese nula de F_0 exceder $F_{\alpha, p-1, n-p}$, onde α é o nível de significância adotado (por exemplo, $\alpha=0,05$) e $F_{\alpha, p-1, n-p}$ corresponde à abcissa da distribuição F (Figura 2.2). [7]

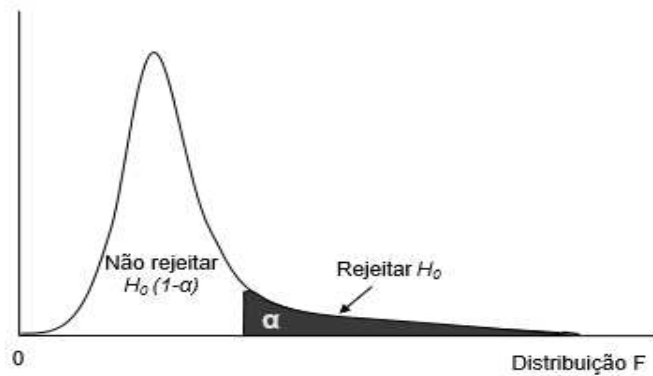


Figura 2. 4 Regiões de rejeição e não rejeição para uma distribuição F (adaptado de [7])

Quando a estatística do teste segue uma distribuição normal, mas a variância da população σ^2 é desconhecida, opta-se pelo uso do teste t-student para averiguar o significado da regressão. O teste-t consiste em formular uma hipótese nula e conseqüentemente uma hipótese alternativa, calcular o valor de t conforme segundo a equação (2.15) e aplicá-lo à função densidade de probabilidade da distribuição t-student medindo o tamanho da área abaixo dessa função para valores maiores ou iguais a t. Essa área representa a probabilidade da média das amostras apresentarem valores observados. Se a probabilidade desse resultado ter ocorrido for muito pequena, podemos concluir que o resultado observado é estatisticamente relevante. Essa probabilidade também é chamada de p-value ou valor p. Conseqüentemente, o nível de confiança α é igual a $1 - p$ -valor. [7]

$$t = \frac{R\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-R^2}} \quad (2.15)$$

Ao rejeitar-se a hipótese H_0 assume-se que a função linear obtida não é significativa, indicando a possibilidade da existência de termos quadráticos puros. Isto significa que existirá pelo menos um β_{jj} diferente de 0. Para tal torna-se necessário repetir a experiência, acrescentando ensaios que garantam rotatividade do planeamento, permitindo fazer um ajuste posterior a um modelo de segunda ordem. Uma das hipóteses é acrescentar ao plano 2k ensaios axiais, onde a cada um corresponde a alternância de um nível, mantendo os outros no nível central. [7]

Outro aspeto importante a ter em conta no tratamento de dados de uma dada experiência é a avaliação da variabilidade de um produto ou processo, procurando identificar os fatores que afetam a média (locação) e aqueles que afetam a variabilidade (dispersão). Chamamos efeitos de dispersão à variação provocada na variância da resposta, $V(y)$ ao variar um fator da experiência. Embora Taguchi tenha sugerido várias estatísticas denominadas razão

sinal/ruído, uma boa alternativa para o estudo dos efeitos de dispersão é o logaritmo da variância amostral, usando a medida da variabilidade como se fosse a variável-resposta. [9]

Considerando um plano fatorial com dois níveis e m replicações, cujas observações para as n condições experimentais são dadas por $y_{11}, y_{12}, \dots, y_{nm}$, sendo independentes e normalmente distribuídas em torno da média μ_y , com variância σ_y^2 , para cada nível de cada fator tem-se as médias:

$$\mu_{y(k+ / k-)} = \frac{2}{n} \sum_{n(k+ / k-)} \mu_{y_n} \quad (2.16)$$

e as variâncias médias:

$$\sigma^2_{y(k+ / k-)} = \frac{2}{n} \sum_{n(k+ / k-)} \sigma^2_{y_n} \quad (2.17)$$

sendo que se considera a presença de efeitos de locação e de dispersão se se verificarem desigualdades entre as médias e as variâncias médias obtidas para cada nível de cada fator, respetivamente.

Quando se verifica a existência de efeitos de dispersão, é comum a adoção de um modelo logarítmico linear, onde o resíduo quadrático passa a ser a resposta a considerar, de acordo com a equação:

$$\ln(s_i^2) = f(x_i) + \varepsilon_i \quad (2.18)$$

Assim, considerando uma experiência a dois níveis sem replicações, tem-se que o modelo que relaciona a média nas n observações é dado por:

$$y_i = x_i' \beta + \varepsilon_i^* \sigma_i, \quad i=1,2,\dots,n \quad (2.19)$$

onde ε_i^* é independente e com distribuição $N(0,1)$, e

$$\ln(\sigma_i^2) = x_i' \gamma \quad (2.20)$$

Note-se que o modelo representado pela equação (2.18) não implica necessariamente todas as variáveis consideradas no modelo estimado para a média. Assumindo que a média é conhecida, considera-se que o resíduo ε^* é dado por $y_i - x_i' \beta$. Sendo as variâncias de $x_i = +1$ e $x_i = -1$ distintas, obtém-se para os efeitos de dispersão

$$F_i^* = \ln \left(\frac{s_{i+}^2}{s_{i-}^2} \right) \quad (2.21)$$

onde s_{i+}^2 e s_{i-}^2 representam as variâncias dos resíduos quando o fator i está no nível mais elevado e mais baixo, respectivamente. [9]

3. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

O tema desta dissertação atua sobre dois produtos específicos produzidos pela empresa: uma tinta base aquosa (daqui para a frente designada por TBA) e um adjuvante plastificante para betão.

No que diz respeito à TBA, o objetivo é a redução da variabilidade da viscosidade no final de fabrico, que deve cumprir com as especificações requeridas para o produto. Para conhecer na íntegra todo o processo de fabrico da TBA (matérias-primas e respetivas dosagens e tempos de entrada e de mistura), foi realizado, numa fase inicial, um acompanhamento exaustivo ao processo de fabrico, retirando-se todos os dados relevantes durante o mesmo. No Anexo A apresenta-se uma representação esquemática de um processo de fabrico de TBAs em geral. Na mesma ótica, foram realizados ensaios específicos a matérias-primas e ao produto intermédio e final (nomeadamente análise de viscosidade). Tal permitiu uma melhor visão do processo e a escolha das variáveis que poderiam ter impacto nas variações de viscosidade final constatadas.

Relativamente ao adjuvante, pretendia-se a formulação de um novo produto a partir de outras matérias-primas e tendo em conta o custo associado. Houve inicialmente uma abordagem aos métodos de ensaio laboratoriais realizados em pasta de cimento (nomeadamente o ensaio de espalhamento e de presa, segundo os requisitos da norma EN-480), e em betão fresco (ensaios de manutenção da consistência, teor de ar fresco e compressão). Seguiu-se a realização dos ensaios requeridos para a formulação de um novo adjuvante tendo em conta o planeamento fatorial formulado, a partir de um produto já existente na empresa (adjuvante padrão) e respetivo tratamento de dados.

3.1. TBA

Após o acompanhamento do processo e a recolha sucessiva de valores de viscosidade final, procedeu-se a uma análise de capacidade a fim de se verificar os desvios deste parâmetro em relação às especificações. A análise de capacidade pode ser definida como um método de melhoria em que uma característica do produto é medida e analisada tendo como objetivo a determinação da capacidade do processo que satisfaça as especificações para a característica em estudo. A maneira mais comum de fazer isto é através dos índices de capacidades, que são medidas específicas que comparam a saída do processo real com os limites de especificação para uma determinada característica. Os mais usuais são o cp (capacidade de processo) e cpk (índice de capacidade de processo). [10] O cp (razão entre as amplitudes dos resultados e a amplitude da especificação) é um índice mais simples considerado como a taxa de tolerância à variação do processo. Não tem em conta a média

do processo, indicando apenas a sua variação. Quanto maior o valor de cp menos provável é que o processo esteja fora das especificações. No entanto, um cp elevado pode não estar de acordo com as necessidades dos clientes se este não for centrado dentro das especificações. Daí a necessidade do cálculo do cpk que considera a centralização do processo, uma vez que tem em conta a média do processo e o desvio-padrão estimado. O cpk é o valor mínimo obtido entre a diferença da média das amostras e os limites de especificação (superior e inferior), que se quer superior a 1,33. [10] Este valor é um ajuste do valor do cp para uma distribuição não-centrada entre os limites de especificação, sendo um valor sensível aos deslocamentos dos dados.

Assim, com a ajuda do *software* estatístico Minitab, obteve-se um cp 0,40 de e um cpk de 0,39. Os dados correspondentes a esta análise estão presentes no Anexo B. Uma vez que o cp é menor que um, pode concluir-se que o processo está a produzir fora da especificação. Quanto ao cpk, o aconselhado é que este seja superior a 1,33. [10] Uma vez que este é também inferior a 1, indica que o rendimento do processo não é o esperado, não se encontrando dentro das especificações (entre 1300 e 1500 mPa.s). Mesmo assim, e uma vez que os valores de cp e cpk são bastante próximos, pode admitir-se que o processo é centrado, apesar de estar fora das especificações.

Para otimizar o processo de fabrico da TBA em causa, a fim de minimizar as regulares variações de viscosidade final, procedeu-se à construção de um plano fatorial 2^4 (quatro fatores a dois níveis cada), com quatro réplicas ao centro. A tabela 3.1 apresenta os fatores escolhidos e o valor dos respetivos níveis.

Tabela 3. 1 Fatores escolhidos para a construção do planeamento fatorial e respetivos níveis.

| | Fator | Níveis | | |
|-------|-------------------|--------|------|-------|
| | | -1 | 0 | +1 |
| x_1 | tempo 1 (min) | 96 | 144 | 192 |
| x_2 | tempo 2 (min) | 8 | 24 | 40 |
| x_3 | % matéria-prima 1 | 0,064 | 0,08 | 0,096 |
| x_4 | % matéria-prima 2 | 0,16 | 0,32 | 0,48 |

A partir destes dados construiu-se um plano fatorial para o ajuste a um modelo de primeira ordem. Este plano 2^4 resultante é uma matriz ortogonal (16x4), à qual de acrescentou 4 ensaios ao centro, culminando na realização de 20 ensaios, conforme o apresentado na tabela 3.2. Os ensaios ao centro permitem a conservação da linearidade dos efeitos provocados pelos fatores nas respostas e a estimativa dos erros experimentais, sem influenciar os efeitos produzidos nas respostas. [7]

Em cada ensaio foi registado o valor final de viscosidade da tinta. A matriz completa, com indicação das interações entre fatores e com o valor das respostas é apresentada na Tabela C.1 do Anexo C.

Tabela 3. 2 Matriz ortogonal codificada 2^4 com quatro réplicas ao centro para otimização da TBA

| X_1 | X_2 | X_3 | X_4 |
|-------|-------|-------|-------|
| -1 | -1 | -1 | -1 |
| 1 | -1 | -1 | -1 |
| -1 | 1 | -1 | -1 |
| 1 | 1 | -1 | -1 |
| -1 | -1 | 1 | -1 |
| 1 | -1 | 1 | -1 |
| -1 | 1 | 1 | -1 |
| 1 | 1 | 1 | -1 |
| -1 | -1 | -1 | 1 |
| 1 | -1 | -1 | 1 |
| -1 | 1 | -1 | 1 |
| 1 | 1 | -1 | 1 |
| -1 | -1 | 1 | 1 |
| 1 | -1 | 1 | 1 |
| -1 | 1 | 1 | 1 |
| 1 | 1 | 1 | 1 |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 |

Após a recolha de todas as respostas, procedeu-se ao tratamento dos dados. Nesta fase, tem-se em conta o efeito nas respostas de cada fator isolado e das interações entre eles. Para verificar quais as variáveis ou interações que têm efeito nas respostas aplicou-se o teste F para um grau de confiança α de 0,05. A tabela 3.3 apresenta os resultados obtidos para cada fator e interação. As conclusões positivas significam que a estatística F para a variável/interação considerada é superior ao valor F^* (valor crítico), ou seja, pode rejeitar-se a hipótese H_0 .

Por análise dos resultados, obtém-se 3 fatores significativos ao modelo, que se considera linear – x_2 , x_3 e x_4 . Aos mesmos correspondem também os maiores valores de variância observados, o que é consistente com o facto destas três variáveis afetarem a média das respostas obtidas. Para averiguar a relevância dos dados obtidos procedeu-se à análise da variância para o significado da regressão e ao teste da existência de termos quadráticos, uma vez que o modelo é uma aproximação a uma função linear. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 3.4.

Tabela 3. 3 Valores dos coeficientes e variâncias observadas para cada fator e interação de fatores e respectivas conclusões após aplicação do teste F para α de 0,05.

| | Coeficiente β | Variância σ^2 | valor F | Conclusão |
|---|---------------------------------------|--|----------------|------------------|
| X₁ | -8,425 | 1135,690 | 0,151 | Não |
| X₂ | 80,325 | 103233,690 | 13,688 | Sim |
| X₃ | 173,175 | 479833,290 | 63,624 | Sim |
| X₄ | -84,300 | 113703,840 | 15,077 | Sim |
| X₁X₂ | 9,700 | 1505,440 | 0,200 | Não |
| X₁X₃ | -31,700 | 16078,240 | 2,132 | Não |
| X₁X₄ | 5,075 | 412,090 | 0,055 | Não |
| X₂X₃ | 42,550 | 28968,040 | 3,841 | Não |
| X₂X₄ | -31,675 | 16052,890 | 2,129 | Não |
| X₃X₄ | -13,075 | 2735,290 | 0,363 | Não |
| X₁X₂X₃ | -17,575 | 4942,090 | 0,655 | Não |
| X₁X₂X₄ | -36,050 | 20793,640 | 2,757 | Não |
| X₂X₃X₄ | 20,550 | 6756,840 | 0,896 | Não |
| X₁X₃X₄ | 27,300 | 11924,640 | 1,581 | Não |
| X₁X₂X₃X₄ | 6,675 | 712,890 | 0,095 | Não |
| | | F* ($\alpha=0,05$) | 10,128 | |

Tabela 3. 4 Análise da variância para o significado da regressão e para a existência de termos quadráticos puros

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | DOF | Média dos quadrados | F₀ | valor-p |
|--------------------------|---------------------------|------------|----------------------------|----------------------|----------------|
| Regressão | 808788,600 | 15 | 53919,240 | 0,699 | 0,728 |
| Resíduo | 308469,298 | 4 | 77117,324 | | |
| Total | 1117257,898 | 19 | | | |
| Puro Quadrático | 285844,050 | 1 | 285844,050 | 37,902 | 0,009 |
| Erro | 22625,248 | 3 | 7541,749 | | |

Para verificar se o modelo matemático é significativo utilizou-se a estatística F. Quando o valor de F_0 é menor que o valor crítico significa que não existe curvatura acentuada no plano. [7] Simultaneamente procedeu-se ao cálculo do valor-p, também denominado nível descritivo do teste. Este valor representa a probabilidade da estatística do teste ter um valor extremo em relação ao valor observado quando a hipótese H_0 é verdadeira. [7] Assim, quer-se que o valor-p seja inferior ao nível de significância utilizado.

Na análise para o significado da regressão, obtém-se um valor-p de 0,728, bastante superior aos 0,05 esperados, pelo que não se considera que o modelo obtido seja uma aproximação viável ao processo. Por essa razão, e uma vez que se procedeu a um ajuste a um modelo de primeira ordem, procurou-se a existência de termos quadráticos puros (que conferem curvatura ao sistema). Se o modelo se ajustasse ao sistema, era de esperar um valor-p

bastante elevado, o que indicaria que não existiam termos quadráticos puros. Neste caso, obtém-se um valor-p mais baixo que o nível de significância adotado. Tal é consistente com o facto da análise à regressão não ser significativa, confirmando a possível existência de curvatura na superfície de resposta.

Na tentativa de verificar a existência de fatores que afetem a variância, procedeu-se à análise de dispersão para o plano referido. Para tal calculou-se o desvio padrão causado por cada fator em cada nível adotado e aplicou-se a estatística F, de acordo com a equação (2.21). A partir destes resultados, calculou-se a probabilidade de cada efeito, de acordo com a equação:

$$P = 100 \times (i - 0,5) / n - 1 \quad (3.2)$$

onde i representa a ordem do valor F^* obtido para cada fator e interação e n o número de experiências do plano fatorial (neste caso 16 experiências, correspondentes ao plano 2^4) [9]. A partir daqui, construiu-se o gráfico do inverso da probabilidade normal (gráfico z -score), considerando que a média é 0 e o desvio padrão 1 (figura 3.1).

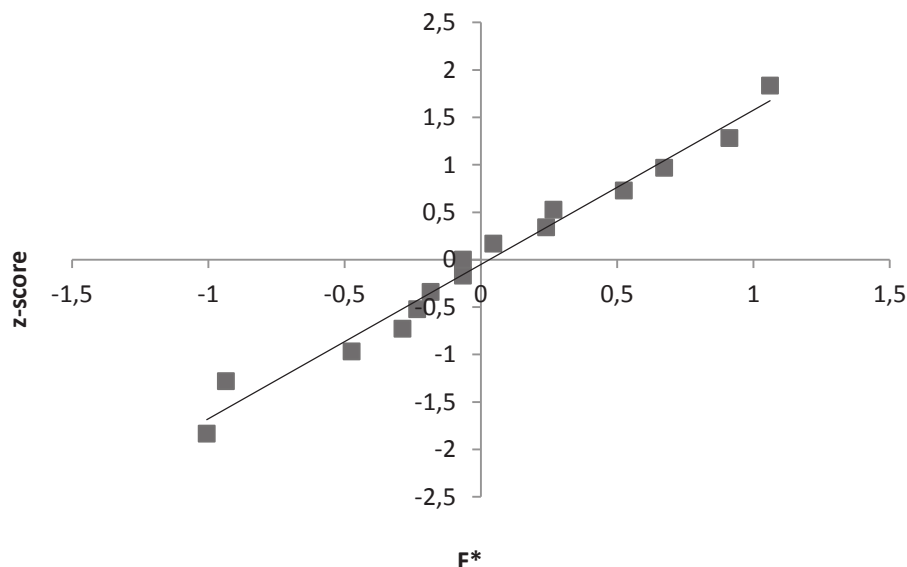


Figura 3. 1 Representação gráfica dos efeitos de dispersão associados ao plano 2^4 com 4 ensaios centrais, na análise da TBA.

Como se pode verificar, não há desvios relevantes dos pontos no gráfico, estando todos alinhados segundo uma reta. Tal permite concluir que não existe nenhum fator ou interação que atue como efeito de dispersão, ou seja, que afete a variância das respostas. É de realçar que esta análise não pode ser considerada significativa, uma vez que o tratamento de dados baseou-se no modelo de primeira ordem obtido o que se mostrou não ser o mais adequado. Posto isto, surgiu a necessidade de se criar um planeamento fatorial que se ajuste a um modelo de segunda ordem. Montgomery [7] sugere a criação de uma matriz que contemple

ensaios centrais e também ensaios nos pontos axiais. O ideal seria repetir todas as experiências e realizar os $2k$ ensaios axiais, sendo k o número de fatores considerados. No entanto, por limitações de tempo tal não foi possível, pelo que se procedeu apenas à realização dos últimos ensaios requeridos, os quais se acrescentou à matriz já existente (tabela 3.5). Os níveis adotados para os pontos axiais de cada fator correspondem aos níveis extremos. Teoricamente o ideal seria calcular o nível do fator pela equação 3.3.

$$\alpha_1 = (2^k)^{1/4} \quad (3.3)$$

Posto isto, surgiu a necessidade de se criar um planeamento fatorial que se ajuste a um modelo de segunda ordem. Montgomery [7] sugere a criação de uma matriz que contemple ensaios centrais e também ensaios nos pontos axiais. O ideal seria repetir todas as experiências e realizar os $2k$ ensaios axiais, sendo k o número de fatores considerados. No entanto, por limitações de tempo tal não foi possível, pelo que se procedeu apenas à realização dos últimos ensaios requeridos, os quais se acrescentou à matriz já existente (tabela 3.5). A matriz completa referente ao plano fatorial 2^4 com 4 ensaios ao centro e 8 axiais está presente na Tabela C.2 do Anexo C. Os níveis adotados para os pontos axiais de cada fator correspondem aos níveis extremos. Não foi possível aplicar a equação 3.3 uma vez que alguns dos valores obtidos para as variáveis independentes não eram passíveis de se realizar na prática.

Tabela 3. 5 Matriz ortogonal codificada para ajuste a um modelo de 2^a ordem, com 8 ensaios axiais

| x_1 | x_2 | x_3 | x_4 |
|-------|-------|-------|-------|
| -1 | -1 | -1 | -1 |
| 1 | -1 | -1 | -1 |
| -1 | 1 | -1 | -1 |
| 1 | 1 | -1 | -1 |
| -1 | -1 | 1 | -1 |
| 1 | -1 | 1 | -1 |
| -1 | 1 | 1 | -1 |
| 1 | 1 | 1 | -1 |
| -1 | -1 | -1 | 1 |
| 1 | -1 | -1 | 1 |
| -1 | 1 | -1 | 1 |
| 1 | 1 | -1 | 1 |
| -1 | -1 | 1 | 1 |
| 1 | -1 | 1 | 1 |
| -1 | 1 | 1 | 1 |
| 1 | 1 | 1 | 1 |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 |

| | | | |
|----|----|----|----|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| -1 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | -1 | 0 | 0 |
| 0 | 1 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | -1 | 0 |
| 0 | 0 | 1 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | -1 |
| 0 | 0 | 0 | 1 |

Após a realização dos 8 ensaios axiais procedeu-se novamente ao cálculo dos efeitos e à análise da regressão. Nesta etapa aplicou-se o teste *t-student* (equação 2.15) para verificar qual os fatores que influenciam a resposta. Os resumos dos resultados obtidos encontram-se nas tabelas 3.6 e 3.7.

Tabela 3. 6 Resumo da análise de regressão ao plano 2^4 com 4 ensaios centrais e 8 axiais.

| SSE | SST | SSR | R ² | R ² _{ajustado} |
|------------|-------------|------------|----------------|------------------------------------|
| 315352,045 | 1267571,001 | 952218,956 | 0,751 | 0,160 |

Tabela 3. 7 Resultados obtidos através da análise de regressão ao plano 2^4 com 4 ensaios centrais e 8 axiais.

| | t | p-value | Resultado (H ₀) |
|---|----------|---------|-----------------------------|
| X ₁ | -0,38203 | 0,71239 | Não |
| X ₂ | 1,47470 | 0,17853 | Não |
| X ₃ | 3,39505 | 0,00943 | Sim |
| X ₄ | -1,74846 | 0,11851 | Não |
| X ₁ X ₂ | 0,19542 | 0,84993 | Não |
| X ₁ X ₃ | -0,63866 | 0,54090 | Não |
| X ₁ X ₄ | 0,10225 | 0,92108 | Não |
| X ₂ X ₃ | 0,85725 | 0,41625 | Não |
| X ₂ X ₄ | -0,63815 | 0,54121 | Não |
| X ₃ X ₄ | -0,26342 | 0,79888 | Não |
| X ₁ X ₂ X ₃ | -0,35408 | 0,73243 | Não |
| X ₁ X ₂ X ₄ | -0,72629 | 0,48836 | Não |
| X ₂ X ₃ X ₄ | 0,41402 | 0,68974 | Não |
| X ₁ X ₃ X ₄ | 0,55001 | 0,59733 | Não |
| X ₁ X ₂ X ₃ X ₄ | 0,13448 | 0,89634 | Não |
| X ₁ ² | 1,43630 | 0,18885 | Não |
| X ₂ ² | -0,66692 | 0,52359 | Não |
| X ₃ ² | -0,22201 | 0,82987 | Não |
| X ₄ ² | 0,58288 | 0,57603 | Não |
| independente | 16,66654 | 0,00000 | Sim |

O resultado referido na tabela 3.7 refere-se à hipótese H_0 , cujos termos rejeitados não pertencem ao modelo (uma vez que coeficientes nulos, não influenciando a resposta), por comparação com o valor-p obtido. Esta análise não se mostrou coerente com os resultados obtidos nos primeiros ensaios, uma vez que estes indicaram uma possível existência de termos quadráticos no modelo, o que não é confirmado neste tratamento de dados. Aqui, os únicos efeitos considerados referem-se ao fator x_3 (% de matéria-prima 1) e ao termo independente (correspondendo à média das respostas). No entanto, o ajuste feito pode não ser significativo.

Apesar de o valor de R^2 ser relativamente elevado (tabela 3.6), a diferença deste para o $R^2_{ajustado}$ é muito grande (sendo o último cerca de 79% inferior ao R^2). Montgomery sugere que quando R^2 e $R^2_{ajustado}$ têm valores muito diferentes, há a possibilidade de termos significativos ao modelo não terem sido incluídos no modelo, sendo que a adição de outros fatores pode aproximar os dois valores. [7] Assim surgiu a necessidade de se efetuar uma regressão passo a passo (do inglês *Forward stepwise regression*), que consiste em adicionar um termo de cada vez ao modelo e avaliar o seu significado na regressão, sendo que se este piorar, esse efeito é novamente retirado do modelo. Este procedimento, realizado com o auxílio do programa estatístico SPSS, implica a aplicação de testes F para aceitação e/ou rejeição de variáveis preditivas. A tabela 3.8 apresenta o resumo dos resultados obtidos com a regressão passo a passo para o modelo considerado ótimo.

Tabela 3. 8 Resumo dos resultados obtidos pela análise da regressão passo a passo pelo SPSS

| Coefficientes | | | | |
|----------------------|-------------|------------|-------------------------|------------------------------------|
| | x_2 | | 69,0111 | |
| | x_3 | | 158,8778 | |
| | x_4 | | -81,8222 | |
| | x_1^2 | | 151,4922 | |
| SSE | SST | SSR | R^2 | $R^2_{ajustado}$ |
| 459443,932 | 1267571,001 | 808127,069 | 0,638 | 0,574 |

Esta regressão apontou como fatores relevantes ao modelo os fatores x_2 , x_3 e x_4 e a interação de segundo grau x_1^2 , o que confere grau 2 ao modelo obtido, o que se torna coerente com os resultados verificados na tabela 3.4. Embora o valor de R^2 tenha diminuído, a diferença entre R^2 e $R^2_{ajustado}$ é muito mais pequena do que a obtida com a regressão linear tradicional, pelo que se pode considerar que o modelo obtido é representativo da viscosidade final da TBA (equação 3.3).

$$\mu = 1136,6 + 69,011 x_2 + 158,878 x_3 - 81,822 x_4 + 151,49x_1^2 \quad (3.3)$$

Por observação do modelo, pode concluir-se que o fator x_4 (% de matéria-prima 2), vai prejudicar a viscosidade final do produto, uma vez que o seu coeficiente é negativo. Já os restantes coeficientes considerados permitem um aumento no valor das respostas observadas. O modelo obtido é de segunda ordem em relação ao fator x_1 (tempo de mistura 1).

De acordo com a equação 3.3 procedeu-se à análise dos efeitos de dispersão, seguindo a mesma metodologia apresentada anteriormente (figura 3.2). Os dados detalhados desta análise de dispersão estão presentes no Anexo D.

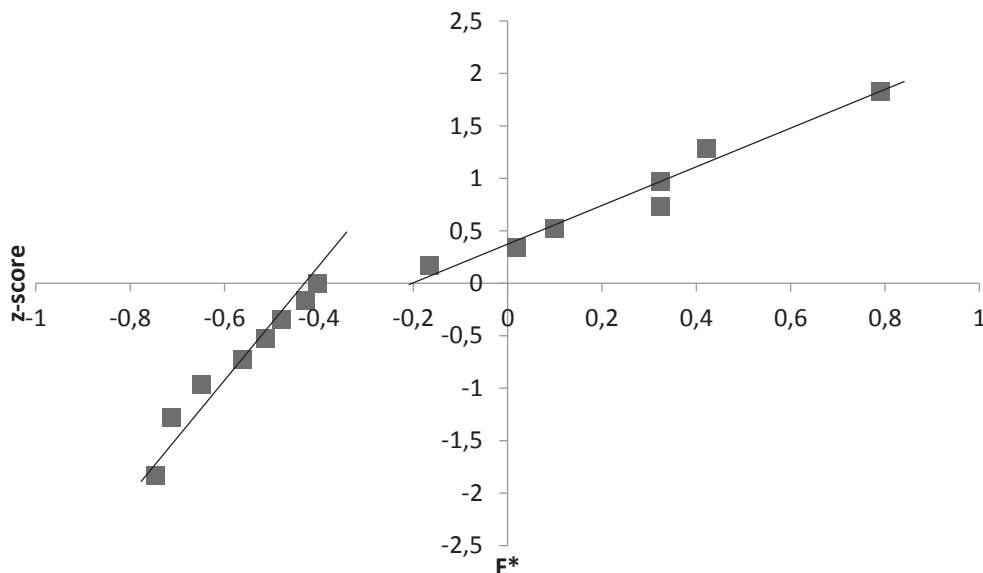


Figura 3. 2 Representação gráfica dos efeitos de dispersão associados ao plano 2^4 com 4 ensaios centrais e 8 axiais, na análise da TBA.

É possível criar duas zonas distintas no gráfico de probabilidade normal, onde em ambas os efeitos seguem uma reta, não havendo nenhum afastamento significativo das mesmas. Tal sugere a inexistência de fatores ou interações do modelo de 2ª ordem que interfiram com a variabilidade das respostas.

A otimização do processo consiste em determinar os melhores valores para as variáveis x_1 , x_2 , x_3 e x_4 para os quais a equação 3.3 se aproxima do valor de viscosidade requerido. As características da TBA em causa, exigem que os valores de viscosidade finais se encontrem entre os 1300 mPa.s e os 1500 mPa.s. Na otimização do modelo procurou-se que o valor final

rondasse a média dos extremos do intervalo exigido. Assim, a função a otimizar pode ser descrita como:

$$\min f(x) = (1136,6 + 69,011 x_2 + 158,878 x_3 - 81,822 x_4 + 151,49 x_1^2 - 1400)^2 \quad (3.3)$$

$$s. a \begin{cases} -1 \leq x_1 \leq 1 \\ -1 \leq x_2 \leq 1 \\ -1 \leq x_3 \leq 1 \\ -1 \leq x_4 \leq 1 \end{cases}$$

É importante referir que o processo de otimização só é válido dentro dos limites de cada fator na realização das experiências. Ao aplicar-se a ferramenta *Solver* do Excel, obtiveram-se os valores codificados de cada variável, que minimizam a função $f(x)$. Por relação com os níveis -1 e +1 adotados obtiveram-se os valores reais das variáveis x_1 , x_2 , x_3 e x_4 que permitem obter valores de viscosidade próximos do ponto médio das especificações (tabela 3.9).

Tabela 3. 9 Resultados do processo de otimização do modelo de segunda ordem obtido para a TBA

| | Var. Codificadas | Var. Reais |
|--|------------------|------------|
| x_1 tempo de mistura 1 (min) | 0 | 144 |
| x_2 tempo de mistura 2 (min) | 0,629 | 34 |
| x_3 % matéria prima 1 | 1 | 0,096 |
| x_4 % matéria prima 2 | -0,746 | 0,201 |

Otimização (valor alvo=1400 mPa.s)

3.2. Adjuvante

Uma vez que o adjuvante pretendido deve ter características com o padrão SIKA já existente, procedeu-se numa fase inicial à análise das características do mesmo e à familiarização com os ensaios laboratoriais adequados à análise do mesmo (nomeadamente, ao seu efeito sobre o cimento).

Posto isto, partiu-se para a construção da matriz ortogonal 2^3 para a formulação do novo produto. A escolha das variáveis e dos respetivos níveis foi efetuada em conjunto com o responsável do projeto, que indicou os polímeros e outras matérias-primas que, quando

conjugadas, seriam passíveis de formar um adjuvante em tudo similar ao padrão. A tabela 3.10 apresenta os fatores e os respectivos níveis adotados.

Tabela 3. 10 Fatores escolhidos para o planeamento fatorial e respetivos níveis

| Fator | | Níveis | | |
|-------|------------------------------------|---------|---------|---------|
| | | -1 | 0 | 1 |
| x_1 | mistura de polímeros (% base seca) | 30% PRA | 50% PRA | 70% PRA |
| | | 70% PR | 50% PR | 30% PR |
| x_2 | mistura CHs (% base seca) | 30% M | 50% M | 70% M |
| | | 70% G | 50% G | 30% G |
| x_3 | % sólidos (base húmida) | 10 | 15 | 20 |

Foram utilizados polímeros redutores de água e polímeros retardadores de presa (PRA e PR respetivamente) e dois tipos de hidratos de carbono (M e G). Na formulação dos ensaios, para além destes constituintes, incluiu-se também água e outros aditivos transversais aos adjuvantes plastificantes.

Estes dados culminaram na formulação de uma matriz ortogonal (8x3) onde se acrescentaram três ensaios ao centro e a realização de um ensaio com o padrão (Tabela 3.11). Esta matriz foi aplicada três vezes, uma para cada tipo de cimento mais frequente em Portugal.

Tabela 3. 11 Matriz ortogonal codificada 2^3 com três ensaios ao centro para formulação do adjuvante

| x_1 | x_2 | x_3 |
|-------|-------|-------|
| -1 | -1 | -1 |
| 1 | -1 | -1 |
| -1 | 1 | -1 |
| 1 | 1 | -1 |
| -1 | -1 | 1 |
| 1 | -1 | 1 |
| -1 | 1 | 1 |
| 1 | 1 | 1 |
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 |

A matriz completa dos ensaios e respetivas respostas estão apresentadas na Tabela E.1 no Anexo E. As experiências foram realizadas em pasta de cimento, a fim de avaliar o espalhamento do cimento após adição do adjuvante, por comparação com o padrão. O valor é medido em mm aos 7, 30, 60 e 90 min após o início da mistura. Adicionalmente também se mediu o tempo de presa para cada experiência. Os resultados obtidos estão presentes no Anexo E. Após a realização das três séries de ensaios, procedeu-se à análise da regressão.

Depois de calculados os efeitos e coeficientes de cada fator e interação, procedeu-se à realização do teste F (com nível de significância 0.05) para verificar a relevância de cada fator e/ou interação no modelo representativo das experiências. Neste caso, o valor F de cada fator é obtido pela razão entre a variância do fator e a variância do erro. Para ditar se o fator/interação é relevante ou não, efetua-se uma comparação com o F* (valor F crítico). Os resultados obtidos estão presentes na tabela 3.12.

Tabela 3. 12 Valores dos coeficientes e valores F observadas para cada fator e interação de fatores e respetivas conclusões após aplicação do teste F para α de 0,05, para cada tipo de cimento utilizado nas experiências.

| | CEM Alhandra | | |
|-------------|--------------|---------|-----------|
| | β | valor F | Conclusão |
| X_1 | 26,79166667 | 109,726 | Sim |
| X_2 | 0,4583333333 | 0,0321 | Não |
| X_3 | 34,29166667 | 179,758 | Sim |
| X_1X_2 | -4,541666667 | 3,153 | Não |
| X_1X_3 | 10,29166667 | 16,191 | Não |
| X_2X_3 | -0,875 | 0,117 | Não |
| $X_1X_2X_3$ | -2,375 | 0,862 | Não |
| | F* | 18,513 | |

| | CEM Souselas | | |
|-------------|--------------|---------|-----------|
| | β | valor F | Conclusão |
| X_1 | 20,5 | 35,088 | Sim |
| X_2 | 8,5833333333 | 6,151 | Não |
| X_3 | 28,41666667 | 67,422 | Sim |
| X_1X_2 | 1,166666667 | 0,114 | Não |
| X_1X_3 | 1 | 0,084 | Não |
| X_2X_3 | 1,75 | 0,256 | Não |
| $X_1X_2X_3$ | -1,666666667 | 0,232 | Não |
| | F* | 18,513 | |

| | CEM Secil | | |
|-------------|---------------|---------|-----------|
| | β | valor F | Conclusão |
| X_1 | 38 | 205,335 | Sim |
| X_2 | -9,25 | 12,167 | Não |
| X_3 | 55,41666667 | 436,694 | Sim |
| X_1X_2 | -3,416666667 | 1,660 | Não |
| X_1X_3 | 21,41666667 | 65,223 | Sim |
| X_2X_3 | -3,166666667 | 1,426 | Não |
| $X_1X_2X_3$ | -2,8333333333 | 1,142 | Não |
| | F* | 18,513 | |

As conclusões obtidas são sob a hipótese H_0 , onde a resposta Sim indica a veracidade da mesma, ou seja, não é possível rejeitar H_0 , sendo considerados os respectivos fatores/interações relevantes ao modelo. [7] Assim sendo, para CEM Alhandra e CEM Souselas, os fatores com implicações mais significativas nas respostas são o x_1 e x_3 . Já para CEM Secil os fatores x_1 e x_3 e a interação x_1x_3 são considerados no modelo representativo da resposta.

Para verificar a relevância dos resultados obtidos procedeu-se à análise da regressão e ao teste à existência de termos quadráticos puros, uma vez que os ensaios foram realizados para ajuste a um modelo de primeira ordem. Os resultados desta análise encontram-se sumariados na tabela 3.13.

Tabela 3. 13 Análise da variância para o significado da regressão e para a existência de termos quadráticos puros na formulação do adjuvante.

| | Fonte de variação | Soma dos quadrados | DOF | Média dos quadrados | F0 | valor-p |
|--------------|-------------------|--------------------|-----|---------------------|--------|---------|
| CEM Alhandra | Regressão | 16214,986 | 7 | 2316,426 | 66,200 | 0,003 |
| | Resíduo | 104,973 | 3 | 34,991 | | |
| | Total | 16319,960 | 10 | 1631,996 | | |
| | Puro quadrático | 0,307 | 1 | 0,307 | 0,006 | 0,946 |
| | Erro | 104,667 | 2 | 52,333 | | |
| CEM Souselas | Regressão | 10477,05556 | 7 | 1496,722 | 21,504 | 0,014 |
| | Resíduo | 208,8030303 | 3 | 69,601 | | |
| | Total | 10685,85859 | 10 | 1068,586 | | |
| | Puro quadrático | 17,17340067 | 1 | 17,173 | 0,179 | 0,713 |
| | Erro | 191,6296296 | 2 | 95,815 | | |
| CEM Secil | Regressão | 40711,77778 | 7 | 5815,968 | 52,375 | 0,004 |
| | Resíduo | 333,1313131 | 3 | 111,044 | | |
| | Total | 41044,90909 | 10 | 4104,491 | | |
| | Puro quadrático | 220,6127946 | 1 | 220,6127946 | 3,921 | 0,186 |
| | Erro | 112,5185185 | 2 | 56,25925926 | | |

Para os três tipos de cimento analisados obtém-se regressões significativas. Isto porque em todos o valor da estatística F é menor que o seu valor crítico, pelo que se considera que não existe curvatura no modelo. [7] O valor-p obtido confirma estas conclusões, uma vez que para

os três cenários se obtém resultados inferiores ao nível de significância adotado (0,05), o que indica que a probabilidade da estatística F obtida não é um valor extremo em relação ao observado. [7]

Assim, a otimização do processo consiste numa primeira fase na construção da função objetivo requerida. Para cada tipo de cimento relacionou-se com o valor do espalhamento obtido com o adjuvante padrão (visto que se pretende criar um produto em tudo similar ao padrão). As equações 3.4, 3.5 e 3.6 representam a função objetivo para CEM Alhandra, CEM Souselas e CEM Secil, respetivamente.

$$y_{\text{Alhandra}} = 297,958 + 26,792 x_1 + 34,292 x_3 \quad (3.4)$$

$$y_{\text{Souselas}} = 248,25 + 20,5 x_1 + 28,417 x_3 \quad (3.5)$$

$$y_{\text{Secil}} = 312,167 + 38,0 x_1 + 55,417 x_3 + 21,417 x_1 x_3 \quad (3.6)$$

Uma vez que o custo das matérias-primas é um parâmetro de extrema importância em ambiente industrial, pretende-se que o da nova formulação seja o mínimo possível mas que garanta uma resposta superior aos valores observados pelo respetivo padrão.

As variáveis codificadas podem ser escritas em ordem das variáveis reais de acordo com as equações 3.7, 3.8 e 3.9.

$$x_1 = \frac{\%PRA - 50}{20} \quad (3.7)$$

$$x_2 = \frac{\%G - 50}{20} \quad (3.8)$$

$$x_3 = \frac{\%Sólidos - 15}{5} \quad (3.9)$$

Considerando que C representa a função custo associada ao novo adjuvante, onde se assumiu que 80% dos sólidos seriam função dos polímeros e os restantes 20% dos hidrocarbonetos utilizados nas formulações, a função a otimizar é representada pela equação 3.10, onde estão presentes as unidades de custo (uc) associadas a cada matéria-prima.

$$\min C = 0,002 \times 6,48uc + \%sólidos \times [0,8 \times (\%PRA \times 1,6uc + \%PR \times 1,7uc) + 0,2 \times (\%G \times 1,2uc + \%M \times 0,3uc)] + \%(1 - \%sólidos) \times 0,006uc \quad (3.10)$$

$$s. a \begin{cases} y > P \\ 30 \leq \%PRA \leq 70 \\ 30 \leq \%PR \leq 70 \\ 10 \leq \%sólidos \leq 20 \\ 30 \leq \%G \leq 70 \\ 30 \leq \%M \leq 70 \end{cases}$$

P representa o valor obtido pela adição do produto padrão, sendo que:

$$P_{Alhandra} = 225 \text{ mm} \quad (3.11)$$

$$P_{Souselas} = 201 \text{ mm} \quad (3.12)$$

$$P_{Secil} = 264 \text{ mm} \quad (3.13)$$

As percentagens de PR e de M são representadas em função das de PRA e G, como está descrito nas equações 3.14 e 3.15. A expressão $1 - \%sólidos$ representa a quantidade de água adicionada à formulação.

$$\%PR = 1 - \%PRA \quad (3.14)$$

$$\%M = 1 - \%G \quad (3.15)$$

Posto isto, e com a ajuda do suplemento *Solver* do EXCEL, obtiveram-se os valores considerados ótimos para os fatores em causa e o respetivo custo (tabela 3.14).

Tabela 3. 14 Resultados obtidos pelo processo de otimização de uma função custo associada a um modelo de primeira ordem representativo da formulação do novo adjuvante.

| | CEM Alhandra | CEM Souselas | CEM Secil |
|-----------------|--------------|--------------|-----------|
| %PRA | 70 | 70 | 70 |
| %PR | 30 | 30 | 30 |
| %sólidos | 10 | 10 | 10 |
| %M | 70 | 70 | 70 |
| %G | 30 | 30 | 30 |
| Y (mm) | 290,5 | 240,08 | 273,166 |
| C (uc) | 0,308 | 0,308 | 0,308 |

Uma vez que a regressão foi efetuada a partir de ensaios em pasta de cimento, tornou-se necessário testar o novo produto nas formulações de betão. Estas englobam a adição de agregados de diferentes distribuições granulométricas, que podem influenciar a atuação do adjuvante no ligante. O ideal seria ter realizado a série de experiências já em betão, mas por indisponibilidade de tempo e recursos não foi possível.

Assim, foram realizados ensaios em betão, utilizando as mesmas formulações padrão e variando apenas o tipo de cimento, onde se testou o novo produto e o produto padrão. Nestes ensaios foram analisados três dos parâmetros mais característicos do betão: manutenção do *slump* (após 12, 60, 90 e 120 min do início da mistura), teor de ar fresco e resistências à compressão (após 24 horas e 7, 14 e 28 dias após o término da mistura), segundo a norma NP EN 12350:2002. [10] Para além destes ensaios efetuou-se um sem adição de qualquer tipo de adjuvante para permitir confirmar as características de plastificante e redutor de água do novo adjuvante. Os resultados obtidos encontram-se sumariados na tabela 3.15.

Tabela 3. 15 Resumos dos resultados obtidos nos ensaios em betão para o produto padrão e para a alternativa criada, nos três tipos de cimento.

| | CEM | Manutenção do <i>slump</i> (mm) | | | % Teor ar (fresco) | Resistência à compressão (Mpa) | | | |
|--------------------|----------|---------------------------------|--------|--------|--------------------|--------------------------------|------|------|------|
| | | 12 min | 60 min | 90 min | | 24h | 2d | 7d | 28d |
| Padrão | Alhandra | 200 | 160 | 135 | 4,5 | 7,2 | 17,1 | 28,6 | 41 |
| Alternativa | Alhandra | 200 | 150 | 130 | 4 | 10,7 | 18 | 24,7 | 36 |
| Padrão | Souselas | 200 | 150 | 130 | 3,5 | 10,1 | 22,2 | 31,9 | 42,4 |
| Alternativa | Souselas | 200 | 160 | 150 | 3,8 | 14,8 | 21,7 | 29,4 | 40,4 |
| Padrão | Secil | 200 | 140 | 120 | 3 | 7,8 | 16,2 | 24,4 | 36,2 |
| Alternativa | Secil | 205 | 160 | 150 | 2,9 | 9,6 | 14,5 | 23,5 | 34,3 |
| Sem adições | Souselas | 200 | 170 | 140 | 0,8 | 9,1 | 14,2 | 19,4 | 26,3 |

Como se pode observar, os resultados obtidos para a alternativa são em tudo similares aos verificados com o padrão. Destaca-se os resultados obtidos para a resistência à compressão. Em todos os tipos de cimento, as resistências iniciais (24h) da alternativa são superiores aos verificados com o padrão, sendo que este ganha recupera as resistências, sendo ligeiramente superior já após os 2 dias. As diferenças nas resistências verificadas aos 28 dias não são problemáticas, uma vez que essa diferença está dentro do erro associado ao aparelho de medição. O ensaio sem adições foi realizado com o cimento de Souselas. Por comparação verifica-se que a manutenção da consistência é muito similar mas o teor de ar e as resistências variam imenso. Há um aumento de cerca de 79% do teor em ar, o que permite um melhor

manuseamento do betão. Quanto às resistências, embora as verificadas às 24h não sejam muito diferentes, há um aumento com a adição do adjuvante ao longo do tempo, sendo o resultado deste aos 28 dias cerca de 35% superior.

4. CONCLUSÕES

O estudo realizado teve como objetivo a otimização de um processo produtivo de uma TBA (com objetivo de diminuir as constantes variações de viscosidade final observadas) e a formulação de um novo adjuvante para betão, através da aplicação de métodos estatísticos.

Relativamente à TBA, recorreu-se, numa primeira fase, a um acompanhamento profundo do processo produtivo em estudo, avaliando todos os *inputs* e *outputs*, para posterior escolha dos fatores mais limitativos do processo. Verificou-se uma constante variação na viscosidade final da referida tinta, não se encontrando uma causa direta para esse problema. Assim, procedeu-se à construção de uma matriz de experiências considerando-se 4 fatores relevantes ao processo de fabrico (tempos de mistura 1 e 2, % de matérias primas 1 e 2), que culminou inicialmente na realização de 20 ensaios (16 referentes aos níveis -1 e +1 e 4 ensaios ao centro). Após a recolha das respostas (viscosidade final), procedeu-se à análise estatística dos dados recolhidos tentando-se aproximar o processo a um modelo de primeira ordem. Ao avaliar-se o significado da regressão obtida obteve-se um valor-p muito superior ao nível de significância usado (0,05) para o significado da regressão e um valor-p bastante baixo no teste à existência de termos quadráticos puros, o que indica a possibilidade de o processo de aproximar a um modelo de segunda ordem. Assim sendo procedeu-se à realização de mais 8 ensaios nos pontos axiais. Ao efetuar uma regressão passo a passo, obteve-se um modelo de segunda ordem, considerando os fatores % matéria-prima 1 e 2 e tempo de mistura 2 como termos de primeira ordem e tempo de mistura 1 como termo de segunda ordem. O processo de otimização consistiu em forçar o modelo a estar na média do intervalo de especificação da viscosidade da tinta (1400 mPa.s) através da alteração do nível das variáveis do modelo. Assim, obteve-se para tempo de mistura 1 e 2, 144 e 34 min respetivamente, 0,096% de matéria prima 1 e 0,2% de matéria prima 2, sendo estes os valores que permitem diminuir a variância até então verificada na viscosidade da TBA.

No que diz respeito à formulação de um novo adjuvante, ditaram-se três parâmetros essenciais: mistura de polímeros, mistura de hidrocarbonetos e % de sólidos, sendo que se assumiu de início que 80% da mistura corresponderia a polímeros e o restante a hidrocarbonetos, independentemente da % de sólidos associada a cada experiência, sendo que os níveis associados dependem a % de cada polímeros/hidrocarbonetos utilizados. Tal resultou na realização de 3 séries de 8 ensaios mais 3 centrais (correspondentes aos 3 tipos de cimento mais utilizados em Portugal), avaliando-se o espalhamento em pasta de cimento provocado pela adição do adjuvante. Após a recolha de todas as respostas, aplicou-se ferramentas estatísticas para obtenção de um modelo de primeira ordem para cada série de experiências. Para CEM Alhandra e CEM Souselas, os fatores contemplados no modelo são

a mistura de polímeros e a % de sólidos. Para CEM Secil, além destes dois fatores, está presente a interação entre ambos. Uma vez que as regressões obtidas são significativas, partiu-se para a etapa de otimização, onde se pretendeu otimizar a função custo associada ao adjuvante, onde para cada tipo de cimento se forçou o modelo a ter uma resposta superior ao verificado pela adição do produto padrão. Nos três casos, obtiveram-se valores iguais para os parâmetros, ou seja, 70% de PRA, 30% de PR, 10% de sólidos, 70%M e 30%G, obtendo-se um custo dentro dos parâmetros impostos pela organização. Uma vez que os testes foram realizados em pasta de cimento, tornou-se indispensável o teste do novo adjuvante em betão, uma vez que a adição de agregados e areias ao cimento pode interferir na atuação do adjuvante. Os resultados obtidos para os 3 tipos de cimento, em comparação com o produto padrão foram animadores, sendo as características essenciais muito similares.

Conclui-se que o projeto desenvolvido na SIKA Portugal, SA traduziu um resultado muito positivo, uma vez que se conseguiu chegar a valores viáveis de tempo de matéria-prima a implementar no processo de fabrico da TBA, permitindo no futuro uma maior reprodutibilidade dos valores de viscosidade final, e conseqüentemente ganho de tempo e monetário para a empresa, com menos não conformidades associadas ao processo. Também a formulação do novo adjuvante foi bem-sucedida, tendo-se criado uma alternativa viável ao produto padrão já existente, utilizando produtos SIKA e diminuindo a dependência de fornecedores externos de matéria-prima.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. J., Noções Básicas de Tintas e Vernizes (Volume 1), Lisboa: Associação Rede Competência em Polímeros, 2008.
- [2] Norma NP EN 206-1:2005, "Betão: Parte 1 - Especificação, desempenho e conformidade," Instituto Português da Qualidade
- [3] C. D. Taguchi G., "Robust Quality," *Harvard Business Review.*, pp. 65-75, Janeiro 1990.
- [4] C. S. W. Z. Chan L.K., "Applications of Loss Function and Tolerance Design," *ASQC Quality Congress Transactions*, pp. 539-546, Maio 1991.
- [5] T. G. Wu Y., Introduction to Off-line Quality Control, Central Japan Quality Control Associatio, 1979.
- [6] S. B. Beyer H., " Robust optimization—a comprehensive survey," *Computer methods in applied mechanics and engineering*, vol. 196, pp. 3190-3218, Março 2007.
- [7] D. C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments, 5th Edition, John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [8] C. V., "One-factor-at-a-time Versus Designed Experiments," *The American Statistician*, pp. 126-131, Maio 1999.
- [9] D. M. e. C. A.-C. R. Myers, Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using Design of Experiments, 3rd Edition, New Jersey: Jonh Wiley & Sons. Inc, 2009.
- [10] "ISixSigma," [Online]. Available: <http://www.isixsigma.com/tools-templates/capability-indices-process-capability/process-capability-cp-cpk-and-process-performance-pp-ppk-what-difference/>. [Acedido em 22 Junho 2015].
- [11] Norma NP EN 12350:2002, "Ensaio Betão Fresco", Instituto Português da Qualidade

ANEXO A - Fluxograma representativo do processo de produção de uma TBA.

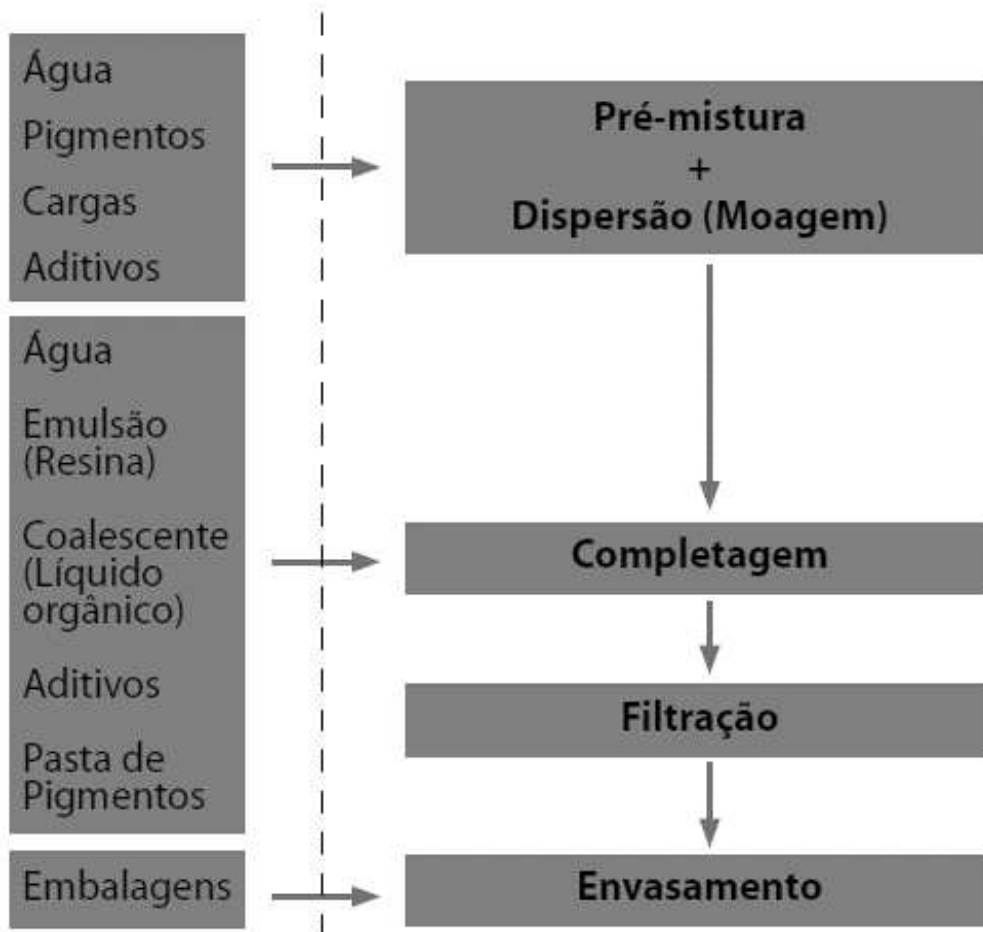


Figura A. 1 Esquema representativo do processo de produção de uma TBA.

ANEXO B – Análise de Capacidade ao processo de fabrico da TBA

Tabela B. 1 Dados referentes à viscosidade recolhidos em 23 fabricos (ordens de produção OP).

| | Viscosidade (mPa.s) |
|--------------|--------------------------------|
| OP-1 | 1564 |
| OP-2 | 1517 |
| OP-3 | 1385 |
| OP-4 | 1464 |
| OP-5 | 1590 |
| OP-6 | 1460 |
| OP-7 | 1578 |
| OP-8 | 1428 |
| OP-9 | 1439 |
| OP-10 | 1370 |
| OP-11 | 1426 |
| OP-12 | 1306 |
| OP-13 | 1369 |
| OP-14 | 1567 |
| OP-15 | 1383 |
| OP-16 | 1306 |
| OP-17 | 1409 |
| OP-18 | 1378 |
| OP-19 | 1327 |
| OP-20 | 1292 |
| OP-21 | 1378 |
| OP-22 | 1172 |
| OP-23 | 1170 |

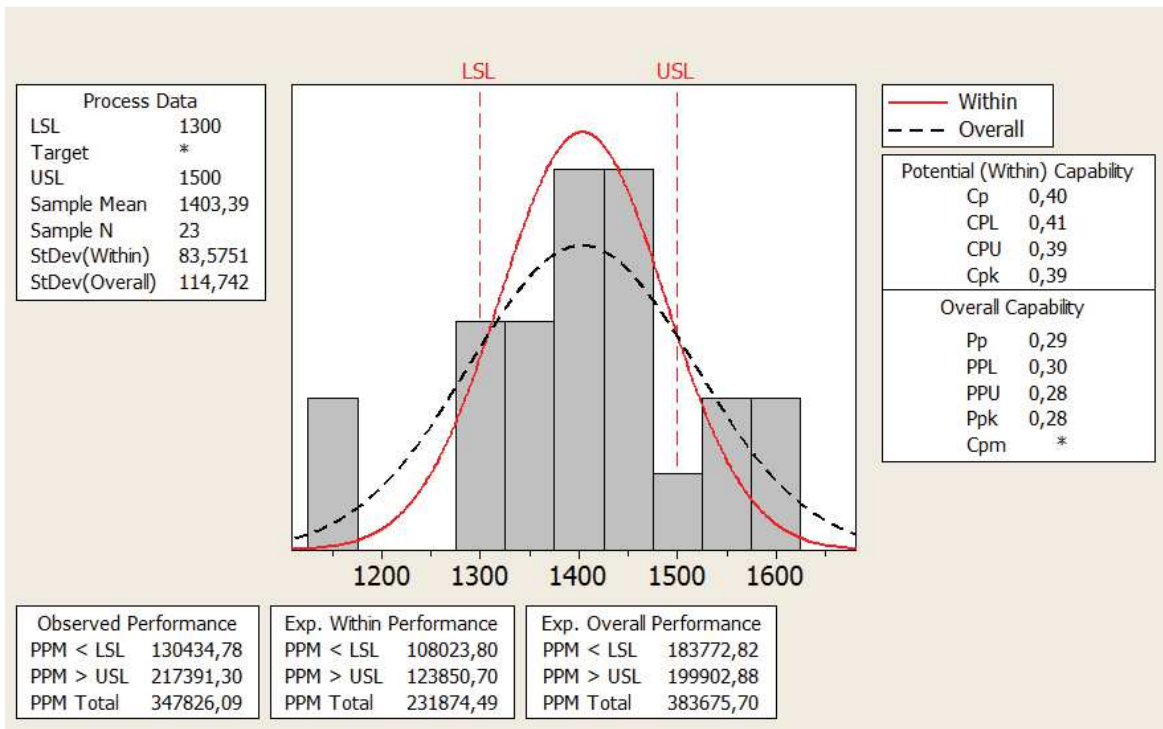


Figura B. 1 Gráfico obtido pelo *software* Minitab na análise de capacidade do processo de fabrico da TBA, referente à viscosidade final do produto.

Tabela C. 1 Matriz ortogonal 2⁴ com 4 ensaios ao centro, referente à realização dos ensaios para análise da viscosidade (μ).

| X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | X ₁ X ₂ | X ₁ X ₃ | X ₁ X ₄ | X ₂ X ₃ | X ₂ X ₄ | X ₃ X ₄ | X ₁ X ₂ X ₃ | X ₁ X ₂ X ₄ | X ₂ X ₃ X ₄ | X ₁ X ₃ X ₄ | X ₁ X ₂ X ₃ X ₄ | μ (mPa.s) |
|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|--|--|--|---|---------------|
| -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1102 |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1053 |
| -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1142 |
| 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1373 |
| -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1500 |
| 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1312 |
| -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1725 |
| 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1623 |
| -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1023 |
| 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1056 |
| -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1025 |
| 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 996.2 |
| -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1204 |
| 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1263 |
| -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1502 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1412 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 991.8 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 914.3 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1084 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 892.2 |

Tabela C. 2 Matriz ortogonal 2^4 com 4 ensaios centrais e 8 axiais referentes à realização dos ensaios para análise de viscosidade (μ).

| x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_1x_2 | x_1x_3 | x_1x_4 | x_2x_3 | x_2x_4 | x_3x_4 | $x_1x_2x_3$ | $x_1x_2x_4$ | $x_2x_3x_4$ | $x_1x_3x_4$ | $x_1x_2x_3x_4$ | x_1^2 | x_2^2 | x_3^2 | x_4^2 | independente | μ (mPa.s) |
|-------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------|---------|---------|---------|---------|--------------|---------------|
| -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1102 |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1053 |
| -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1142 |
| 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1373 |
| -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1500 |
| 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1312 |
| -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1725 |
| 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1623 |
| -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1023 |
| 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1056 |
| -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1025 |
| 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 996.2 |
| -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1204 |
| 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1263 |
| -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1502 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1412 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 991.8 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 914.3 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1084 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 892.2 |
| -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1531 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1344 |
| 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1199 |
| 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1156 |
| 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1188 |
| 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1277 |
| 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1394 |
| 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1270 |

Tabela D. 1 Dados referentes ao cálculo dos efeitos de dispersão associados ao modelo representativo do processo da TBA.

| μ (mPa.s) | independente | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_1x_2 | x_1x_3 | x_1x_4 | x_2x_3 | x_2x_4 | x_3x_4 | $x_1x_2x_3$ | $x_1x_2x_4$ | $x_2x_3x_4$ | $x_1x_3x_4$ | $x_1x_2x_3x_4$ | μ (previsto) | Residuo |
|---------------|--------------|----------|-----------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------|------------------|----------|
| 1102 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1142.056 | -40.056 |
| 1053 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1142.056 | -89.056 |
| 1142 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1280.078 | -138.078 |
| 1373 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1280.078 | 92.922 |
| 1500 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1459.811 | 40.189 |
| 1312 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1459.811 | -147.811 |
| 1725 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1597.833 | 127.167 |
| 1623 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1597.833 | 25.167 |
| 1023 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 978.411 | 44.589 |
| 1056 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 978.411 | 77.589 |
| 1025 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1116.433 | -91.433 |
| 996.2 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1116.433 | -120.233 |
| 1204 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1296.167 | -92.167 |
| 1263 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1296.167 | -33.167 |
| 1502 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1434.189 | 67.811 |
| 1412 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1434.189 | -22.189 |
| 991.8 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1136.630 | -144.830 |
| 914.3 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1136.630 | -222.330 |
| 1084 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1136.630 | -52.630 |
| 892.2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1136.630 | -244.430 |
| 1531 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1288.122 | 242.878 |
| 1344 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1288.122 | 55.878 |
| 1199 | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1067.619 | 131.381 |
| 1156 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1205.641 | -49.641 |
| 1188 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 977.752 | 210.248 |
| 1277 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1295.508 | -18.508 |
| 1394 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1218.452 | 175.548 |
| 1270 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1054.808 | 215.192 |
| si- | | 115.9652 | 91.21014 | 18.292895 | 116.2354 | 106.0017 | 97.51431 | 91.00764 | 87.49598 | 93.16275 | 100.5994 | 100.2792 | 65.62889 | 81.45448 | 81.45448 | 81.28224 | | |
| si+ | | 87.57937 | 95.89549 | 18.89890452 | 106.9944 | 72.97236 | 70.50139 | 91.84289 | 70.5871 | 76.18274 | 79.15417 | 77.55285 | 97.46131 | 95.79291 | 95.79291 | 100.3381 | | |
| F | | -0.56149 | 0.1001867 | 11083733 | -0.16568 | -0.74675 | -0.64873 | 0.018272 | -0.42949 | -0.40243 | -0.4795 | -0.514 | 0.790879 | 0.324289 | 0.324289 | 0.421236 | | |

Tabela E. 1 Matriz ortogonal 2^3 com 3 ensaios centrais e as respectivas respostas y obtidas nos três tipos de cimento, referentes à formulação do novo adjuvante.

| X_1 | X_2 | X_3 | X_1X_2 | X_1X_3 | X_2X_3 | $X_1X_2X_3$ | $Y_{(Alhandra)}$ | $Y_{(Souselas)}$ | $Y_{(Secil)}$ |
|-------|-------|-------|----------|----------|----------|-------------|------------------|------------------|---------------|
| -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 243,667 | 196,333 | 245,667 |
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 281,000 | 229,667 | 280,000 |
| -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 250,667 | 204,333 | 234,667 |
| 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 279,333 | 249,000 | 266,667 |
| -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 288,667 | 244,333 | 314,333 |
| 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 376,667 | 288,333 | 445,667 |
| -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 301,667 | 266,000 | 302,000 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 362,000 | 308,000 | 408,333 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 302,000 | 238,667 | 314,667 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 303,000 | 241,000 | 322,333 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 290,000 | 256,667 | 329,667 |

Tabela E. 2 Resultados obtidos nos ensaios em pasta de cimento relativamente ao espalhamento e ao início e fim de presa nos três tipos de cimento.

| x1 | x2 | x3 | CEM Alhandra | | | | | | CEM Souselas | | | | | | CEM Secil | | | | | |
|---------------------|----|----|--------------|-----|-----|-----|-----------|-------|--------------|-----|-----|-----|-----------|-------|--------------|-----|-----|-----|---------|-------|
| | | | Espalhamento | | | | Presa | | Espalhamento | | | | Presa | | Espalhamento | | | | Presa | |
| | | | 0' | 30' | 60' | 90' | início | fim | 0' | 30' | 60' | 90' | início | fim | 0' | 30' | 60' | 90' | início | fim |
| -1 | -1 | -1 | 244 | 245 | 240 | 243 | 7h-7h30 | 10h30 | 196 | 200 | 201 | 206 | 6h30-7h | 10h | 246 | 216 | 213 | 190 | 6h30 | 9h |
| 1 | -1 | -1 | 281 | 281 | 273 | 273 | 7h30-8h | 9h30 | 230 | 230 | 233 | 235 | 6h-6h30 | 9h | 280 | 228 | 211 | 187 | 4h30-5h | 7h30 |
| -1 | 1 | -1 | 251 | 253 | 257 | 258 | 9h-9h30 | 14h | 204 | 203 | 212 | 215 | 7h30-8h | 10h30 | 235 | 200 | 201 | 185 | 5h-5h30 | 7h30 |
| 1 | 1 | -1 | 279 | 283 | 284 | 283 | 7h30-8h | 10h30 | 249 | 243 | 247 | 244 | 7h30-8h | 11h30 | 267 | 222 | 202 | 186 | 5h-5h30 | 7h30 |
| -1 | -1 | 1 | 289 | 305 | 309 | 311 | 12h-12h30 | 17h30 | 244 | 261 | 260 | 272 | 10h30-11h | 15h | 314 | 314 | 307 | 294 | 8h30-9h | 12h30 |
| 1 | -1 | 1 | 377 | 422 | 424 | 434 | 11h-11h30 | 15h30 | 288 | 311 | 317 | 323 | 11h30-12h | 15h30 | 446 | 407 | 382 | 368 | 7h-7h30 | 12h30 |
| -1 | 1 | 1 | 302 | 318 | 325 | 333 | 13h-13h30 | 17h30 | 266 | 272 | 285 | 302 | 12h30-13h | 16h30 | 302 | 282 | 282 | 289 | 9h-9h30 | 13h |
| 1 | 1 | 1 | 362 | 431 | 427 | 429 | 13h-13h30 | 17h30 | 308 | 339 | 355 | 370 | 11h-11h30 | 16h | 408 | 381 | 366 | 354 | 9h-9h30 | 12h30 |
| 0 | 0 | 0 | 302 | 312 | 323 | 313 | 10h-10h30 | 13h30 | 239 | 252 | 265 | 263 | 8h-8h30 | 11h30 | 315 | 279 | 269 | 259 | 9h-9h30 | 11h |
| 0 | 0 | 0 | 303 | 318 | 314 | 311 | 9h-9h30 | 12h30 | 241 | 258 | 263 | 253 | 9h30-10h | 13h30 | 322 | 284 | 275 | 261 | 7h30-8h | 13h |
| 0 | 0 | 0 | 290 | 305 | 309 | 318 | 10h-10h30 | 12h30 | 257 | 262 | 260 | 257 | 9h-9h30 | 12h20 | 330 | 296 | 290 | 283 | 8h-8h30 | 11h |
| Padrão 1 (Alhandra) | | | 225 | 241 | 231 | 236 | 12h-12h30 | 17h | | | | | | | | | | | | |
| Padrão 2(Souselas) | | | | | | | | | 201 | 218 | 216 | 221 | 11h-11h30 | 13h | | | | | | |
| Padrão 3(Secil) | | | | | | | | | | | | | | | 264 | 189 | 180 | 173 | 3h30-4h | 10h30 |

