ULISSES GOMES DA CRUZ

**OTIMIZAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE SISTEMAS
ESTABILIZANTES PARA PVC ATRAVÉS DE PROJETOS DE MISTURA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

**São Paulo
2005**

ULISSES GOMES DA CRUZ

**OTIMIZAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE SISTEMAS
ESTABILIZANTES PARA PVC ATRAVÉS DE PROJETOS DE MISTURA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Galo A. C. Le Roux

**São Paulo
2005**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original sob responsabilidade única do autor e com anuência de seu orientador.

São Paulo, 24 de outubro de 2005.

Assinatura de autor

Assinatura de orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Cruz, Ulisses Gomes da

Otimização de formulações de sistemas estabilizantes para PVC através de projetos de mistura, São Paulo, 2005.

95 p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Otimização 2.Projetos de mistura 3.Estabilizantes térmicos para PVC
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t

“O soldado experiente, uma vez em marcha, nunca fica desorientado; uma vez que levantou acampamento, nunca fica perplexo. Daí o ditado: Se você conhece o inimigo e a si mesmo, não precisa temer o resultado de cem batalhas. Se você se conhece, mas não conhece o inimigo, para cada vitória sofrerá também uma derrota. Se você não conhece nem o inimigo nem a si mesmo, perderá todas as batalhas...”.

(A Arte da Guerra – Sun Tzu)

Ao meu pai, José, que mesmo não estando mais entre nós é a pessoa que me inspira e me dá coragem para ultrapassar os obstáculos da vida e buscar os meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Catarina, pela educação, o incentivo, o apóio e a paciência apresentada durante todos esses anos e compreender a importância deste trabalho.

A Inbra Indústrias Químicas LTDA. nos nomes do Sr. Ercizo Martins, Engº Benedito Bispo e Engº Paulo Heininger que permitiram que eu me ausentasse da empresa algumas horas por semana e autorizaram o uso dos laboratórios para a realização dos ensaios necessários, deste modo, possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Galo A. C. Le Roux, pela disposição, paciência, dedicação e amizade apresentada durante estes anos e principalmente por ter aceitado o desafio de desenvolver comigo esta dissertação.

A todos os professores que passaram pela minha vida acadêmica, pois graças aos seus ensinamentos é que se fez possível a materialização deste objetivo.

A todos meus amigos e colegas que acompanharam de perto esta minha jornada, incentivando e torcendo por esta conquista.

E, para todo e sempre, a Deus.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é otimizar formulações de estabilizantes térmicos para PVC (policloreto de vinila) pelo uso de técnicas de projetos de mistura, estendida a problemas com informação incompleta. O problema de mistura consiste em minimizar o custo de formulação enquanto se obtém um produto que satisfaça especificações técnicas e de mercado. No caso estudado, as formulações são misturas de 8 a 10 componentes, em sua grande maioria, escolhidos a partir de 16 compostos básicos. Cada composto confere diferente característica à formulação final, podendo existir interação entre eles.

As características de interesse das misturas foram obtidas a partir das análises reológicas do composto de PVC, obtidas em um reômetro de torque (modelo Haake), em que foram usadas as formulações dos estabilizantes. Resultados contidos em um banco de dados, em que muitos testes diferentes e formulações comerciais foram analisados, foram aproveitados para a construção dos modelos correlacionando estas características com a composição. Como o número de experimentos que seriam necessários para obter a informação completa para a descrição da mistura seria proibitivo, modelos de mistura foram construídos usando regressão por componentes principais (PCR) e mínimos quadrados parciais (PLS).

O problema de projeto de misturas foi traduzido em termos de problemas de programação linear e não linear, dependendo do tipo do modelo. Para evitar problemas de extrapolação que poderiam resultar devido à pobreza da informação, equações adicionais que restringem a solução ao conjunto onde a informação foi avaliada (o espaço gerado pelos componentes principais, definidos a partir da correlação) foram adicionados ao problema. Este procedimento corresponde a uma inovação com relação ao problema de mistura. Os resultados obtidos com os modelos são comparados com experimentos para validação do estudo executado.

ABSTRACT

The objective of this work is to optimize the formulations of heat stabilizers for PVC (Poly Vinyl Chloride) by means of mixture design techniques extended to deal with problems with incomplete information. The mixture design problem consists in minimizing the cost of the formulation while obtaining a product that satisfies technical and market specifications. In the case studied, the formulations are mixtures of 8 to 10 components chosen out from 16 basic compounds. Each of the compounds confers different characteristics to the final formulation, and there can be interactions between them.

The characteristics of interest of the mixtures are obtained from assays performed in a standard torque rheometer (Haake model) for different stabilizer formulations. Data from a database, in which many different test and commercial formulations are recorded, were used in order to build models that correlate the properties with the compositions. As the number of data points that would be needed in order to obtain the necessary information for a complete description of the mixture would be prohibitive, mixture models were built using Principal Components Regression (PCR) and Pseudo-Least Squares Regression (PLS).

The mixture design problem was expressed in terms of Linear and Nonlinear programming techniques, depending on the type of model used. In order to avoid extrapolation problems that would result from the poor availability of information, additional equations that confine the solution to the subset where information is available (the space spanned by the main loading vectors retained for correlation) are added to the problem. This is an extension to the standard mixture design problem. Solutions obtained are compared to validation experiments.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1	CLORETO DE POLIVINILA (PVC)	5
2.2	MERCADO DE PVC.....	6
2.3	ESTABILIZANTES TÉRMICOS.....	11
2.3.1	Aspectos Gerais.....	11
2.3.2	Estabilizantes Comerciais	14
2.3.3	A importância econômica e técnica dos estabilizantes para PVC.....	16
2.4	DEGRADAÇÃO TÉRMICA E ESTABILIZAÇÃO DO PVC	17
2.4.1	Degradação por exposição térmica	17
2.4.2	Modo de ação dos estabilizantes térmicos	21
2.5	CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA EM PROJETOS DE MISTURAS.....	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	PROJETO DE MISTURAS	32
3.1.1	Modelagem de misturas	32
3.1.2	Misturas de dois componentes	35
3.1.3	Misturas de três componentes	38
3.1.4	Misturas com mais de três componentes.....	41
3.2	CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA	43
3.2.1	Regressão por Componentes Principais (PCR).....	44
3.2.2	Mínimos Quadrados Parciais (PLS).....	46
3.3	OTIMIZAÇÃO	49
3.3.1	Modelos e Estratégias de Solução.....	49
3.3.2	Programação Linear	51
3.3.3	Programação Não Linear.....	52
3.3.3.1	Método de Multiplicadores de Lagrange	53
3.3.3.2	Programação quadrática	54
3.3.3.3	Programação Quadrática Sucessiva (SQP)	54
3.3.3.4	Método do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG).....	55

3.4	PARTE EXPERIMENTAL.....	56
3.4.1	Preparação do composto de PVC.....	61
3.4.2	Ensaio no reômetro de torque	62
4	APLICAÇÕES	64
4.1	INTRODUÇÃO.....	64
4.2	CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA	64
4.2.1	Construção dos Modelos de Mistura Lineares	64
4.2.1.1	Regressão por Componentes Principais (PCR).....	65
4.2.1.2	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).....	68
4.2.2	Construção dos Modelos de Mistura Quadráticos	71
4.2.2.1	Regressão por Componentes Principais (PCR).....	72
4.2.2.2	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).....	75
4.2.3	Comparação entre os modelos PCR e PLS	78
4.3	OTIMIZAÇÃO	80
4.3.1	Programação linear – Modelos lineares	80
4.3.1.1	Caso Base (1º Caso)	80
4.3.1.2	Tratamento da falta de informação (2º Caso).....	83
4.3.2	Programação não linear – Modelos quadráticos	84
4.3.2.1	Caso Base (1º Caso)	84
4.3.3	Aplicações	87
4.4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	89
4.5	DISCUSSÃO.....	92
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	94
6	BIBLIOGRAFIA.....	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	– Esquema da produção de PVC.	06
Figura 2.2	– Comparação do Consumo Aparente de PVC.	08
Figura 2.3	– Proporção dos Compostos de PVC em 1999.....	08
Figura 2.4	– Comparação do Consumo Aparente de PVC corrigido.....	09
Figura 2.5	– Consumo per capita de PVC.....	10
Figura 2.6	– Consumo de PVC entre 1975 e 1990.	16
Figura 2.7	– Degradação térmica do PVC a 180 °C no ar (a) e em nitrogênio (b).	19
Figura 2.8	– Degradação térmica do PVC a 180 °C no ar (a), em nitrogênio (b) e no ar com presença de 0,3 % de antioxidante fenólico.	25
Figura 2.9	– Correlação dos <i>loadings</i> x e y para um modelo de regressão PLS completo.	30
Figura 3.1	– Exemplo de mistura binária.....	33
Figura 3.2	– Exemplo de mistura de três componentes.	34
Figura 3.3	– Modelos de mistura linear e quadrático.....	37
Figura 3.4	– Exemplo de mistura de três componentes.	40
Figura 3.5	– Planejamentos experimentais em rede simplex para o estudo de misturas de quatro componentes	43
Figura 3.6	– Linhas ótimas do vértice x^* para problema LP	51
Figura 3.7	– Esquema da câmara do reômetro.....	58
Figura 3.8	– Exemplo da curva fornecida pelo reômetro de torque.....	59
Figura 3.9	– Algumas curvas de reologia de diferentes estabilizantes	60
Figura 4.1	– Valores de RMSECV em função do número de PC's.....	66
Figura 4.2	– Gráficos dos resíduos “studentizados”	67
Figura 4.3	– Gráficos de paridade do modelo PCR.	67
Figura 4.4	– Gráficos dos RMSECV's em função do número de LV's	69
Figura 4.5	– Gráficos dos resíduos “studentizados”	70
Figura 4.6	– Gráficos de paridade do modelo PLS.....	71
Figura 4.7	– Gráficos dos RMSECV's em função do número de PC's.....	73
Figura 4.8	– Gráficos dos resíduos “studentizados”	74

Figura 4.9	– Gráficos de paridade do modelo quadrático PCR	75
Figura 4.10	– Gráficos dos RMSECV's em função do número de LV's	75
Figura 4.11	– Gráficos dos resíduos “studentizados”	77
Figura 4.12	– Gráficos de paridade do modelo quadrático PLS	77
Figura 5.1	– Curvas de reologia de duas formulações preditas	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	– Segmentação do mercado de PVC de 1997 a 1999.....	07
Tabela 2.2	– Consumo Aparente Histórico 95 a 00.	07
Tabela 2.3	– Principais produtores de resina de PVC.	10
Tabela 3.1	– Número de termos dos modelos polinomiais	42
Tabela 3.2	– Limites de concentração dos componentes	57
Tabela 3.3	– Formulação do composto de PVC.....	61
Tabela 3.4	– Resultados das repetições do mesmo composto.....	62
Tabela 3.5	– Resultados das repetições de compostos diferentes.	63
Tabela 4.1	– Variância capturada pelo modelo linear PCR.	66
Tabela 4.2	– Valores dos coeficientes de regressão do modelo PCR, a_i	68
Tabela 4.3	– Variância capturada pelo modelo linear PLS.	69
Tabela 4.4	– Valores dos coeficientes de regressão do modelo PLS, a_i	71
Tabela 4.5	– Variância capturada pelo modelo quadrático PCR.....	73
Tabela 4.6	– Variância capturada pelo modelo quadrático PLS.	76
Tabela 4.7	– Valores de RMSEC para os modelos PCR e PLS.	78
Tabela 4.8	– Valores médios de RMSE das repetições.....	78
Tabela 4.9	– Valores de R^2 para os modelos PCR e PLS.....	79
Tabela 4.10	– Custos dos componentes das formulações.	80
Tabela 4.11	– Valores das propriedades para os exemplos.....	87
Tabela 4.12	– Formulações otimizadas pela programação linear – Modelos lineares	88
Tabela 4.13	– Formulações otimizadas pela programação não linear – Modelos quadráticos.....	89
Tabela 4.14	– Resultados e desvios experimentais dos modelos lineares para o 1º exemplo	90
Tabela 4.15	– Resultados e desvios experimentais dos modelos lineares para o 2º exemplo	90
Tabela 4.16	– Resultados e desvios experimentais dos modelos quadráticos para o 1º exemplo	91

Tabela 4.17	– Resultados e desvios experimentais dos modelos quadráticos para o	
	2º exemplo	92

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIPLAST	- Associação Brasileira da Indústria do Plástico.
ABIQUM	- Associação Brasileira da Indústria Química.
CLS	- Mínimos quadrados clássico.
CMAI	- Chemical Market Associates Inc.
COPLAST	- Comissão de resinas termoplásticas da ABIQUM.
HCl	- Ácido clorídrico.
LP	- Programação linear.
LV	- Variáveis latentes.
MINLP	- Programação não-linear inteira-mista.
MILP	- Programação linear inteira-mista.
NLP	- Programação não-linear.
MLR	- Regressão multilinear.
MSEC	- Erros quadráticos médios da calibração.
PC	- Componentes principais.
PCA	-Análise de componentes principais.
PCR	- Regressão por componentes principais.
PE	- Polietileno.
PLS	- Regressão por mínimos quadrados parciais.
PP	- Polipropileno.
PVC	- Cloreto de polivinila.
R^2	- Coeficiente de correlação.
RMSECV	- Raiz quadrada do erro quadrado médio de validação cruzada.
RMSEC	- Raiz quadrada do erro quadrado médio de calibração.
RMSEP	- Raiz quadrada do erro quadrado médio de predição.
RMSEV	- Raiz quadrada do erro quadrado médio da validação.
RMSE	- Raiz quadrada do erro quadrado médio.
UV	- Ultra violeta.

LISTA DE SÍMBOLOS

t_{gel}	- Tempo de gelificação (min).
M_{gel}	- Torque de gelificação (Nm).
M_7	- Torque à 7 minutos (Nm).
M_{10}	- Torque à 10 minutos (Nm).
y	- Variáveis dependentes.
β_i, β_{ij}	- Coeficientes lineares e quadráticos do polinômio de Scheffé.
q	- Número de variáveis da mistura.
X	- Matriz de variáveis preditoras.
Y	- Matriz de variáveis dependentes.
x_i	- Representa a proporção de i -ésimo componente.
b	- Coeficientes do modelo de mistura.
$\hat{y}$	- Valores das variáveis preditas.
m	- Grau do polinômio.
t_i	- Vetores ‘scores’ do PCR.
p_i	- Vetores ‘loadings’ do PCR.
U	- Vetores “scores” do PLS.
Q	- Vetores “loadings” do PLS.
W	- Vetores “weights” do PLS.
$f(x,y)$	- Função objetivo para otimização.
$h(x)$	- Restrições que devem ser obedecidas pela otimização.
$g(x,y)$	- Modelo usado pela otimização.
pcr	- Partes por cem de resina.
a_i	- Coeficiente de regressão do componente i .
a_{ij}	- Coeficiente de regressão dos componentes quadráticos ij .
x_i	- Concentração do componente i .
$f^T x$	- Função custo, que deve ser minimizada na LP.
$f(x)$	- Função custo, que deve ser minimizada na NLP.
f	- Vetor dos custos dos componentes da formulação.
x	- Vetor com as proporções dos componentes, ou seja, a formulação.

xn	- Matriz das formulações de valores centrados.
mi	- Vetor com os limites inferiores de cada componente.
ma	- Vetor com os limites superiores de cada componente.
b	- Vetor com os valores máximos que as variáveis, t_{gel} , M_{gel} , M_7 e M_{10} podem assumir.
b_{eq}	- Vetor contendo as restrições que o sistema deve obedecer.
lb	- Vetor com os limites inferiores que as variáveis x podem assumir.
ub	- Vetor com os limites superiores das variáveis x .
A	- Matriz com os coeficientes de regressão obtidos pelos modelos de calibração.
A_{eq}	- Matriz dos coeficientes de x que devem obedecer às restrições.
$c(x)$	- Função não linear que as variáveis x devem obedecer.
$ceq(x)$	- Função não linear de restrições que o sistema deve obedecer.

1 INTRODUÇÃO

O cloreto de polivinila é o segundo termoplástico mais consumido no mundo e o terceiro no Brasil, perdendo aqui, apenas para o polietileno (PE) e o polipropileno (PP) enquanto resina virgem. No entanto, como em seu processamento é necessária a incorporação de aditivos, o PVC acaba sendo o primeiro em quantidade de peças plásticas (ABIPLAST, 1999). Desta maneira, o PVC ocupa um papel de destaque no mercado dos termoplásticos. Uma característica importante e particular do PVC é a sua baixa estabilidade térmica. Devido a isto, o PVC não pode ser processado sem a presença de um estabilizante térmico, portanto o estabilizante tem papel fundamental na indústria de transformação do PVC.

Sendo o estabilizante de fundamental importância para o processamento do PVC, este é preparado de tal forma que possa atender às exigências de processamento ao qual o composto de PVC vai ser submetido. Como o PVC é um termoplástico muito versátil, ele pode se apresentar desde a forma rígida até a extremamente flexível, sendo usado na forma de tubos e perfis rígidos na construção civil e chegando a brinquedos e laminados flexíveis para o acondicionamento de sangue e plasma (Nunes, 2002). Isto só é possível, devido à sua capacidade de incorporar alguns aditivos, chamados plastificantes. Com isto, o PVC se apresenta em uma grande variedade de formas e pode ser processado de muitas maneiras, por estes motivos, os estabilizantes também precisam atender a todas estas possibilidades, mas como podemos imaginar, não existe um único estabilizante capaz de atender a todas as variações do PVC. Já que tal estabilizante não existe, trabalha-se com estabilizantes que atendam a aplicações específicas de processamento, portanto os estabilizantes são praticamente exclusivos para cada cliente. Deste modo, as atualizações e alterações nas formulações dos estabilizantes são constantes para atender às necessidades de determinada aplicação, processo e cliente. Assim, o objetivo de conseguir uma determinada formulação que atenda às exigências de mercado e que apresente um custo mínimo, vem ao encontro da indústria de estabilizantes térmicos.

Os estabilizantes são misturas contendo de 8 a 10 componentes em suas formulações, na sua grande maioria. Como cada componente confere uma determinada característica ao produto final, podendo ainda existir interação entre eles, então, necessitamos construir um modelo que possa descrever este sistema, em vista disso recorreremos ao projeto de misturas.

Os estabilizantes são compostos que apresentam a característica de capturar o ácido clorídrico (HCl) liberado durante o processamento do PVC, para retardar a degradação e aumentar a estabilidade térmica. Os componentes dos estabilizantes normalmente são compostos organo-metálicos (sais de ácidos orgânicos), lubrificantes (ceras parafínicas e de óleos vegetais), antioxidantes (poliois) e cargas (carbonatos).

Para avaliar os estabilizantes utilizamos um reômetro de torque, que nos fornece uma curva de torque versus tempo, desta curva nos concentramos em três pontos, no primeiro obtém-se o tempo de gelificação (t_{gel}) e o torque de gelificação (M_{gel}), definimos como ponto de gelificação, o ponto quando o material fica completamente fundido dentro da câmara de teste. No segundo, obtém-se o torque a 7 minutos (M_7), que nos dá a indicação do esforço do equipamento durante o processamento do PVC e também está relacionado com o aspecto final da peça plástica. E no terceiro, o torque a 10 minutos (M_{10}), que é uma referência sobre a estabilidade térmica, pois durante a degradação o torque apresenta elevação. Nestes pontos é que nos concentramos, estes são os aspectos técnicos, que serão relacionados com os custos dos componentes, aspectos econômicos, para o desenvolvimento deste trabalho.

Neste estudo objetiva-se a otimização de formulações de estabilizantes térmicos para PVC (cloreto de polivinila), considerando aspectos técnicos e econômicos. Abordamos a construção de modelos que descrevam os sistemas estabilizantes através de projetos de mistura usando regressão por componentes principais (PCR) e mínimos quadrados parciais (PLS) e depois dos modelos de mistura definidos, utilizamos a programação linear (LP) e não linear (NLP) para otimizar o custo da formulação atendendo a exigências técnicas e de mercado.

Os projetos de mistura são empregados em várias áreas da ciência e indústria, atualmente muitos produtos químicos, farmacêuticos e alimentícios são exemplos de misturas (Eriksson et al., 1998). Para a construção dos modelos utilizamos os dois métodos de calibração multivariada atualmente mais utilizados, as regressões PCR e PLS, pois podem ser utilizadas para predição em situações em que os dados apresentam colinearidade (Martens, 1989). Assim, eles permitem modelar as interações mesmo quando a informação é incompleta. [Wentzell et al. (2003) compararam os dois métodos para algumas misturas químicas.]

Em geral, a modelagem de sistemas de mistura apresenta a dificuldade de não se contar com informação suficiente, pois para se conseguir informação suficiente para a construção de um modelo polinomial, por exemplo, seria preciso realizar um número muito grande de ensaios o que seria proibitivo ao estudo. O número necessário de experimentos em projetos fatoriais é uma função polinomial do número de fatores. Foram aproveitados resultados pré-existentes de muitos produtos comerciais analisados, armazenados em um banco de dados, a fim de compor o conjunto de dados utilizado na determinação dos modelos. A questão da utilização de informação incompleta para a construção de modelos em projetos de mistura não está bem descrita na literatura, onde se encontram estudos no campo de projetos experimentais, mais especificamente em projeto de misturas, mas não foi encontrado material que tratasse deste assunto. Os trabalhos mais citados tratam de estudos com poucos componentes, em que se aplica o planejamento completo e onde não se usam dados históricos na construção dos modelos.

Uma vez obtidos os modelos de mistura, passamos para o problema de otimização. Nesta etapa deve-se minimizar o custo da formulação atendendo a determinadas características relativas à aplicação final do estabilizante, utilizando a programação linear (LP) para os modelos de 1ª ordem e não linear (NLP) para os modelos quadráticos. A solução corresponde a uma determinada formulação que atenda às características de aplicação e que apresente o menor custo de matéria prima dentro dos 16 componentes contemplados pelo modelo. Devemos restringir também o

espaço de soluções do modelo de otimização, para evitar problemas de extrapolação devido ao uso de informação incompleta, adicionando equações que forcem a solução para dentro do espaço onde a informação foi avaliada.

Uma vez a otimização realizada, existe a necessidade de validação do trabalho. Nesta fase os resultados preditos pelos modelos são utilizados na preparação de estabilizantes e os resultados obtidos experimentalmente comparados com as características preditas para as formulações ótimas.

Esta dissertação está estruturada como mostrado a seguir:

- Revisão Bibliográfica: introdução sobre PVC, estabilizantes térmicos, mecanismo de estabilização e aplicação de calibração multivariada em projetos de mistura;
- Materiais e Métodos: é apresentada a metodologia para o projeto de misturas, calibração multivariada (PCR e PLS), otimização por programação linear e não linear e descrição dos ensaios;
- Aplicações: construção dos modelos de mistura, otimização, resultados experimentais e discussão;
- Conclusões e perspectivas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cloreto de Polivinila (PVC)

O cloreto de polivinila é um membro da grande família das vinilas. Todos têm em comum a origem no grupo vinil ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) como no polietileno, polipropileno, poliestireno, acetato de polivinila e cloreto de polivinila. É comum ser usado o termo vinil referindo-se ao cloreto de polivinila e copolímeros. A abreviatura PVC é freqüentemente usada para indicar tanto os copolímeros como os homopolímeros. Vamos considerar como copolímeros os compostos com mais de 50% de cloreto de polivinila.

O PVC tornou-se comercial no início da Segunda Guerra Mundial. Uma das primeiras aplicações foi a utilização do copolímero cloreto de vinila – acetato de vinila como revestimento interno de latas de feijão. Durante a Segunda Guerra criaram-se oportunidades para a utilização de PVC plastificado, substituindo as borrachas principalmente como isolante elétrico. Seu crescimento continuou elevado durante esse período. Muitos ficaram excitados com as possibilidades dos novos produtos de PVC, exemplos: discos de vinil “inquebráveis” (discos de música), cortinas para banheiros, isolante elétrico, pisos, revestimento de paredes, sapatos, brinquedos etc. Outras aplicações aumentaram de importância, como tubos e conexões, calhas e janelas.

Acredita-se que os fatores responsáveis pelo rápido crescimento do uso do PVC foram:

- 1- baixo custo;
- 2- facilidade de construção de componentes flexíveis tanto quanto rígidos;
- 3- boas propriedades físicas, químicas, e resistência a intempéries;
- 4- amplamente utilizável em varias aplicações;
- 5- processabilidade através de várias técnicas: calandragem, extrusão, injeção, injeção a sopro, plastisol e organosol, etc.

Segundo Nunes et. al. (2002), o PVC é o plástico que faz menor uso dos recursos não renováveis em sua composição, 57% é cloro proveniente do sal comum e apenas 43% é proveniente do petróleo ou gás natural.

Figura 2.1 – Esquema da produção de PVC.

Atualmente o uso do PVC tem sido combatido por grupos ambientalistas, como o Greenpeace, devido a possível emissão de compostos tóxicos durante o seu processamento. Durante o ciclo de vida, os produtos de PVC podem conter aditivos tóxicos, como compostos ftalatos e metais pesados. E durante a sua queima ocorre a liberação de gás clorídrico (HCl) e dioxinas que são reconhecidos poluentes do ar, da água e da terra.

2.2 Mercado de PVC

A seguir são apresentadas as tabelas 2.1 e 2.2 e a figura 2.2 afim de quantificar a dimensão do mercado brasileiro de PVC, onde este material é usado, os principais fabricantes e o mercado brasileiro de PVC por aplicações.

Tabela 2.1 – Segmentação do mercado de PVC de 1997 a 1999.

Segmento	1997	1998	1999
TUBOS E CONEXÕES	54,4	57,6	52,1
EMBALAGENS	4,8	6,3	6,7
PERFIS PARA A CONSTRUÇÃO CIVIL	3,5	3,8	5,0
LAMINADOS E ESPALMADOS	16,3	13,5	12,7
CALÇADOS	6,5	6,9	6,1
FIOS E CABOS	7,0	5,6	7,6
BRINQUEDOS	0,5	0,7	0,9
OUTROS	7,0	5,6	8,9
TOTAL	100,0	100,0	100,0
Evolução da participação do mercado na construção civil	67,0	68,7	65,8

OBS: Mercado de fios e cabos: 90% destinado à construção civil

 Mercado de laminados e espalmados: 15% destinados à construção civil

Fonte: Solvay e Triken

Consumo aparente de PVC no Brasil

Tabela 2.2 – Consumo Aparente Histórico 95 a 00.

Ano	Produção	Importações	Exportação	Consumo Aparente	Crescimento anual %
1995	581.332	64.712	146.205	499.839	
1996	626.964	81.252	132.634	575.582	15,2
1997	631.851	61.816	69.482	624.185	8,4
1998	632.267	128.106	42.500	717.873	15,0
1999	658.471	62.868	59.696	661.643	-7,8
2000	648.199	117.849	34.904	731.144	10,5

Fonte: Abiquim/Coplast

Consumo Aparente = Produção + Importações – Exportação

A Figura 2.2, mostra o consumo aparente de PVC em relação a outras resinas.

Figura 2.2 – Comparação do Consumo Aparente de PVC.

Fonte: ABIPLAST

Como a resina de PVC não é utilizada sem aditivos, ela é utilizada na forma de composto, fizemos uma correção para estimar o consumo do composto de PVC.

Flexíveis:

Resina: 55%

Aditivos: 45 %

Composto Equivalente: 445 mil t/ano

Rígido:

Resina: 85%

Aditivos: 15%

Composto Equivalente: 491 mil t/ano

Figura 2.3 – Proporção dos Compostos de PVC em 1999.

Fonte: ABIPLAST

Utilizando os resultados obtidos, chegamos à estimativa apresentada na figura 2.4.

Figura 2.4 - Comparação do Consumo Aparente de PVC corrigido.

Fonte: ABIPLAST

Como pode ser observado pelos gráficos acima, a resina de PVC foi o terceiro plástico mais consumido em 1999, mas quando se fez a correção para o composto de PVC, observa-se que foi produzida uma maior quantidade de peças plásticas com os compostos de PVC do que com qualquer outro tipo de termoplástico sem considerar uma possível aditivação dos outros polímeros.

No Brasil, o consumo per capita de PVC em relação a outros países ainda é baixo, comparando principalmente com os países desenvolvidos (Figura 2.5). Por estes dados pode-se ver que o nosso país apresenta um grande potencial a ser desenvolvido e o consumo desta resina tem espaço para crescer bastante nos próximos anos.

Figura 2.5 – Consumo per capita de PVC.

Fonte: CMAI

Tabela 2.3- Principais produtores de resina de PVC.

Mundo	Brasil
Shintech – EUA	OPP/Braskem
EVC – Europa	Solvay/Indupa
Solvay – Europa	

Fonte: Instituto do PVC.

2.3 Estabilizantes Térmicos

2.3.1 Aspectos Gerais

Segundo Sarvetnick (1969) a degradação que ocorre durante o processamento do PVC homopolímero levou à conclusão que este não pode ser trabalhado sem modificação. O desenvolvimento dos copolímeros e das técnicas de plastificação tornou possível a comercialização do PVC. Desde então, resinas com mais estabilidade e processabilidade estão sendo desenvolvidas. Com o aparecimento de estabilizantes térmicos mais eficientes e equipamentos melhores, conseguiu-se uma redução no tempo e na temperatura de processamento.

Em 1967 foram produzidas em torno de 25-27 mil toneladas de estabilizantes térmicos. Naquela época o volume crescia a uma taxa de 15-20 % ao ano. O rápido crescimento dos estabilizantes pode ser explicado devido ao aumento das aplicações do PVC rígido. Os preços dos estabilizantes variavam de \$0,35 dólares/kg (os inorgânicos, a base de chumbo) a \$6,60 dólares/kg (os compostos orgânicos a base de estanho) [Sarvetnick (1969)].

A função principal dos estabilizantes térmicos é prevenir a descloração durante o processo. Geralmente o nível de degradação ocorrida durante o processamento não afeta as propriedades físicas do material. A descloração começa com a presença de mais ou menos 0,1 % de HCl. Após o processamento, não é necessário haver a presença de estabilizante, somente para casos especiais onde o produto será submetido ao calor, como por exemplo no caso do isolamento elétrico e de filmes ou chapas que irão sofrer termoconformação.

Estabilizantes térmicos de PVC têm em comum a capacidade de reagir com o HCl liberado pelo polímero durante a degradação. Alguns compostos organometálicos e sais inorgânicos são particularmente eficientes. Outros materiais como óleos epoxidados, fosfitos, polióis, e certos compostos nitrogenados são usados em certos casos. Os estabilizantes térmicos podem ser usados em outros polímeros halogenados como cloreto de polivinidieno, neoprene, fluoreto de polivinila, borracha clorada,

polietileno clorado e PVC clorado. Como os estabilizantes térmicos são capturadores de HCl, também podem ser adicionados a solventes clorados (Sarvetnick, 1969).

O PVC é considerado um dos polímeros mais difíceis de serem processados, devido à sua alta viscosidade. Este problema é mais sério em compostos rígidos em que não se consegue reduzir a viscosidade com o aumento da temperatura por causa da estabilidade térmica limitada. Os compostos rígidos são processados normalmente entre 150 e 230 °C.

A degradação térmica do PVC começa com a liberação de HCl a aproximadamente 95°C. O avanço da degradação acelera-se rapidamente com o aumento da temperatura. A coloração do composto tem início no branco, vai para o amarelo, passa pelo marrom até finalmente atingir o preto.

Os mecanismos que ocorrem durante a degradação ainda não estão muito claros, sabe-se que alguns fatores influem na estabilidade, como: insaturações presentes no final das cadeias poliméricas, peróxidos existentes na molécula, certos protetores de colóides, emulsificantes, resíduos de catalisadores e outras impurezas como ferro.

O oxigênio é um acelerador da degradação, o oxigênio na degradação pode ser proveniente de peróxidos, hidroperóxidos e oxigênio retido na estrutura polimérica, a quebra do oxigênio produz radicais livres, que aceleram a degradação. Os mecanismos de oxidação são responsáveis pela fissão da cadeia polimérica, formação de ligações cruzadas e grupos carbonilas e ésteres (Sarvetinick, 1969).

A luz UV também acelera o processo de degradação. A coloração adquirida na degradação é atribuída às estruturas insaturadas formadas pelo ataque do oxigênio, quebras da cadeia, grupos carbonilas e ésteres, e outras mudanças ou rearranjos.

A liberação de HCl é acelerada rapidamente na presença de compostos de zinco e ferro. Compostos de cádmio também são fortes aceleradores. Compostos de bário, cálcio, chumbo e sódio têm um baixo poder como aceleradores. Compostos de

estanho retardam a liberação de HCl. Anilina, uréia e tioureia promovem a degradação. Bases fortes podem causar forte descloração quando submetidas ao calor. Para temperaturas altas é necessário o uso de estabilizantes mais fortes como aqueles à base de estanho e zinco.

Carboxilatos de cádmio e zinco previnem o desenvolvimento da cor inicial, mas apenas por um curto espaço de tempo, após este período, a degradação processa-se rapidamente. Carboxilatos de bário e cálcio não previnem o desenvolvimento da cor inicial, mas resistem à degradação por um tempo substancialmente mais longo. A descoberta de que certas combinações destes estabilizantes produzia um melhor resultado que o seu uso individual, levou ao desenvolvimento de sistemas estabilizantes mais eficientes, agregando valor comercial. Em algumas misturas ocorre o efeito de sinergismo. Estabilizantes secundários, como compostos epóxi e fosfitos, são ineficazes quando usados isoladamente, mas produzem um grande efeito de sinergismo quando usados nestas misturas (Sarvetinick, 1969).

A adição de estabilizantes térmicos influi não só na estabilidade do composto, mas também em características de processamento e acabamento do produto final. Estabilizantes inorgânicos de chumbo foram os primeiros estabilizantes térmicos efetivos para o PVC. Atualmente existem vários tipos de estabilizantes a base de chumbo, inorgânicos e orgânicos, ambos ainda são considerados importantes, pois apresentam um baixo custo e são eficientes. A sensibilidade ao enxofre, a cor inicial e a toxicidade dos compostos de chumbo, levaram ao desenvolvimento de estabilizantes de estanho. Estes compostos são insensíveis ao enxofre e produzem um cristal claro. As mercaptanas (estanho) são bastante eficientes em compostos rígidos, e usadas em combinação com bário/cádmio beneficiam-se do efeito de sinergismo.

Estabilizantes térmicos primários são aqueles que quando usados isoladamente provocam um efetivo retardo na degradação. Estabilizantes secundários são ineficazes quando usados isoladamente, sendo necessário que sejam usados combinados com estabilizantes primários. A combinação de certos estabilizantes primários, ou estabilizantes primários, com secundários pode resultar em um efeito

de sinergismo, com representativo ganho de propriedades quando comparados com os estabilizantes usados separadamente (Sarvetinick,1969).

2.3.2 Estabilizantes Comerciais

Segundo o livro de Sarvetinick (1969) os principais estabilizantes térmicos encontrados no mercado são os listados abaixo:

Primários:

Chumbo

Vantagens: Baixo custo, boas propriedades elétricas, baixa absorção de água, forte estabilidade.

Desvantagens: Sensível ao enxofre, tóxico, baixa transparência.

Usos: Isolamento elétrico, discos (LP's), forros, produtos rígidos extrudados, tubos.

Tipos comuns: Fosfato dibásico de chumbo, estearato dibásico de chumbo, sulfato de chumbo, clorossilicato de chumbo, ftalato dibásico de chumbo, sulfato tribásico de chumbo.

Estanho orgânico

Vantagens: Insensível à presença de enxofre, boa cristalinidade, excelente coloração inicial, forte estabilidade, boa estabilidade à luz, aprovado em certas embalagens de alimentos (somente alguns octoatos).

Desvantagens: Alto custo, tóxico (exceto alguns octoatos de estanho).

Aplicações: Compostos rígidos e flexíveis claros, tubos de água potável, botas injetadas.

Tipos comuns: Dibutil maleato de estanho, dibutil dilaurato de estanho, di(n-octil)maleato de estanho.

Estanho mercaptanas

Vantagens: Forte estabilidade, boa cristalinidade, boa coloração, insensível à presença de enxofre.

Desvantagens: Baixa estabilidade a luz, alto custo, odor desagradável, tóxico (maioria dos tipos).

Aplicações: Tubos rígidos, botas e produtos injetados.

Tipos comuns: Dibutil lauril mercaptato de estanho, dibutil iso octil tioglicolato de estanho, dibutil mercapto propionato de estanho.

Bário/Cádmio/Zinco

Vantagens: Insensíveis à presença de enxofre (quando o zinco está presente), bom controle da coloração, excelente estabilidade contra raios UV (maioria dos tipos)

Desvantagens: Toxicidade, má transparência (estabilizantes líquidos são melhores), fenômeno de exudação e plate-out.

Aplicações: Produtos calandrados, plastisois e organosois, revestimentos, filmes, pisos.

Tipos comuns: Líquidos- 2 etil hexanoato de bário, nonilfenolato de bário, 2 etil hexanoato de cádmio, 2 etil hexanoato de zinco; Sólidos- lauratos e estearatos de bário, cádmio e zinco.

Cálcio/Zinco

Vantagens: Atóxico, insensível à presença de enxofre.

Desvantagens: Transparência razoável, controle razoável da coloração.

Aplicações: Embalagens de alimentos.

Tipos comuns: Estearatos de cálcio e zinco.

Polióis e Compostos nitrogenados

Vantagens: Baixo custo.

Desvantagens: Sensíveis à água.

Aplicações: Filões podem ser usados em combinação com sistemas Ba/Cd e Ca/Zn.

Tipos comuns: Pentaeritritol, sorbitol, melamina.

Secundários:

Compostos epoxidados

Vantagens: Apresenta o fenômeno de sinergia em misturas, estabilizante à luz, atóxico (óleo de soja epoxidado).

Desvantagens: Não pode ser usado em compostos rígidos.

Aplicações: Compostos flexíveis, principalmente os expostos à luz do sol, pisos, revestimentos de parede, roupas.

Tipos comuns: Óleo de soja epoxidado, óleo de linhaça epoxidado, ésteres epoxidados de tall oil, butil e octil estearato epoxidado.

Fosfitos

Vantagens: Apresentam o fenômeno de sinergia em misturas, atóxicos (alguns tipos).

Desvantagens: Podem sofrer hidrólise em contato com água.

Aplicações: Usados para melhorar a cristalinidade dos sistemas Ba/Cd e Ca/Zn.

Tipos comuns: Difenildecil fosfito, fenildidecil fosfito, trionilfenil fosfito, difenilisooctil fosfito.

2.3.3 A importância econômica e técnica dos estabilizantes para PVC

O cloreto de polivinila (PVC) é o termoplástico mais antigo e teve um dos desenvolvimentos mais importantes entre os plásticos no decorrer dos seus 60 anos de história. O consumo varia de acordo com a região geográfica, a figura 2.6 mostra a demanda de PVC entre os anos 1975 e 1990 (Gächter e Muller, 1993).

Figura 2.6 – Consumo de PVC entre 1975 e 1990 (Gächter e Müller, 1993).

No início da tecnologia do PVC, o flexível foi dominante, mas com o decorrer dos anos a proporção de PVC rígido tem aumentado constantemente e hoje corresponde a aproximadamente 60% do consumo em vários países.

A baixa estabilidade térmica do PVC é muito bem conhecida. Apesar disso, o processamento a altas temperaturas é possível sem problemas pela adição de estabilizantes térmicos específicos. Esta é uma das principais razões para o grande desenvolvimento do PVC. O desenvolvimento e produção de estabilizantes térmicos adequados estiveram ligados à produção de PVC desde o princípio, e também são a pré-condição para o processamento e aplicação no futuro. De acordo com o estudo de Frost e Sullivan, 80.000 toneladas de estabilizantes térmicos foram usadas na Europa em 1985, os estabilizantes de chumbo tiveram a maior participação com 58.000 t. No mundo foram provavelmente usados 250.000 t de estabilizantes (Gächter e Müller, 1993).

2.4 Degradação térmica e estabilização do PVC

A seguir são apresentados os principais mecanismos para a degradação do PVC.

2.4.1 Degradação por exposição térmica

Temperaturas elevadas são necessárias para o processamento de termoplásticos, o PVC é danificado pela dehidrocloração (liberação de HCl), auto-oxidação e quebra mecano-química da cadeia. Esta degradação é causada por uma seqüência simultânea destas reações e deve ser minimizada ao máximo pela adição de estabilizantes. Certos detalhes sobre as reações de decomposição ainda não estão resolvidos.

A dehidrocloração é uma reação que prevalece durante o processamento e comanda a intensidade da coloração. No decorrer do processo de degradação as propriedades físicas também são afetadas.

O PVC de constituição ideal poderia ser termicamente estável na temperatura normal de processamento, o que foi concluído através de investigações com substâncias modelo. Portanto, tem-se assumido que a degradação, particularmente a

dehidrocloração, inicia-se em regiões específicas da macromolécula. As seguintes estruturas tem sido consideradas como regiões de inicialização (Gächter e Müller, 1993):

O cetoalilo, estrutura III, que tinha sido definida pela Eastern Europe como base de medida cinética, não está sendo mais abordado em pesquisas mais recentes (Gächter e Müller, 1993).

Combinações entre as cadeias são estudadas como formas que poderiam iniciar a dehidrocloração. Regiões de inicialização podem aparecer durante a produção ou durante o processamento, o tipo e número depende do processo de produção. Com isso entende-se que a estabilidade térmica do PVC depende do método de processamento e do grau de polimerização.

Para o mecanismo da dehidrocloração, existem diferentes hipóteses: uma iônica e uma reação radicalar tem sido discutidas. A reação radicalar ocorre em larga escala com o aumento da temperatura, sendo dominante a altas temperaturas.

Extensas seqüências poliênicas podem se ligar ao HCl, formando sais carbônicos (reação 1). O resultado é a intensificação da coloração do PVC quando submetido a um forte aquecimento (Gächter e Müller, 1993).

A influência autocatalítica do HCl na dehidrocloração, na presença de ar, tem sido extensivamente estudada. Sem dúvida, a liberação de HCl – especialmente na presença de oxigênio – tem um efeito autocatalítico na dehidrocloração.

A dehidrocloração térmica do PVC em presença de oxigênio é notoriamente mais rápida que em atmosfera inerte (Figura 2.7). Uma possível explicação está na termólise de hidroperóxidos, causando a formação de novos centros iniciadores.

Durante o processamento, radicais carbônicos podem ser formados pela quebra das cadeias devido a fortes cisalhamentos. Essas reações promovidas na presença de oxigênio formam radicais peróxido e, finalmente, formam hidroperóxidos. Hidroperóxidos também podem aparecer por auto-oxidação, isto é, pelo ataque do oxigênio aos grupos metileno.

Figura 2.7 – Degradação térmica do PVC a 180 °C no ar (a) e em nitrogênio (b) (Gächter e Müller, 1993).

Para a decomposição dos hidroperóxidos por ataque iônico (Reação 3), bem como por radicais (Reação 2), foram propostas as seguintes reações (Gächter e Müller, 1993):

Reações dos produtos da decomposição dos hidroperóxidos contribuem com condições adicionais para a formação das configurações iniciais que comandam a dehidrocloração. Essas configurações podem também comandar a produção de seqüências ceto-poliênicas que apresentam a capacidade de formar sais fortemente coloridos (Reação 4) (Gächter e Müller, 1993).

A dehidrocloração é sem dúvida a reação predominante no tratamento térmico do PVC. Como a auto-oxidação e a fragmentação mecano-química também contribuem para a formação de regiões de inicialização estas não devem ser ignoradas. Além da

degradação durante o processamento, o PVC também sofre ação da luz e intempéries.

Quando processado, o PVC somente mantém as suas propriedades com a adição de estabilizantes térmicos específicos para retardar a dehidrocloração, a auto-oxidação e reduzir a fragmentação (função estabilizante preventiva), mas também repara os danos existentes (função estabilizante reparadora) (Gächter e Müller, 1993).

2.4.2 Modo de ação dos estabilizantes térmicos

Os estabilizantes térmicos devem apresentar as seguintes propriedades para evitarem a degradação térmica do PVC:

- Um estabilizante térmico deve ser capaz de prevenir a reação de dehidrocloração ou ao menos ser capaz de retardar esta reação (ação preventiva).
- Adicionalmente o estabilizante deve diminuir as seqüências poliênicas e destruir sais carbônicos (ação reparadora).

As diferenças entre as funções do estabilizante:

Preventiva: -Absorção do HCl;

-Eliminação das regiões iniciadoras;

-Prevenção da auto-oxidação;

-Redução da fragmentação mecano-química através da lubrificação interna.

Reparadora: -Adição às seqüências poliênicas;

-Destruição dos sais carbônicos.

Esta reação de substituição somente é possível pela formação de complexos metálicos inerentes a certos compostos sem que a eliminação de HCl tenha ocorrido. A capacidade de formação de complexos é encontrada em compostos organo estanho, de chumbo, de cádmio e de zinco, contudo estes compostos possuem diferentes propriedades secundárias.

Este tipo de reação pode ocorrer também com estabilizantes sem metais. Exemplo, “β-aminocrotonates”, são capazes de reações de substituição (Reação 9), especialmente na presença de cloreto de zinco como catalisador (Gächter e Müller, 1993).

Prevenção da auto-oxidação

A diminuição da dehidrocloração pela adição de antioxidante fenólico é a evidência de que os antioxidantes contribuem para a estabilização do PVC (Figura 2.8). Portanto, é desejável que um bom estabilizante térmico possua também propriedades antioxidantes. Para organo estanho mercaptanas um efeito antioxidante foi demonstrado pela investigação da decomposição do terc butil hidroperóxido (Reação 10) (Gächter e Müller, 1993):

Quando um estabilizante não possui propriedades antioxidantes, este pode ser usado simultaneamente com antioxidantes fenólicos ou fosfitos. Em adição à estabilização preventiva, duas funções reparadoras podem ser distinguidas com base no conhecimento atual:

- Adição às seqüências poliênicas;
- Conversão dos sais carbônicos.

Figura 2.8 – Degradação térmica do PVC a 180 °C no ar (a), em nitrogênio (b) e no ar com presença de 0,3 % de antioxidante fenólico (Gächter e Müller, 1993).

Adição às seqüências poliênicas

Os compostos mercaptos que são gerados no curso de reação dos organo estanho mercaptanas com HCl (ver reação 6a) poderão se adicionar às duplas ligações correspondendo à reação 11 (Gächter e Müller, 1993):

Esta reação explica a observação de que a coloração térmica do PVC é clareada pelo tratamento com ácido iso-octílico tioglicólico. Isto é consequência da redução do comprimento das seqüências poliênicas. Com o di-alkil maleato de estanho a adição de ácidos e ésteres maleicos na cadeia polimérica pode ser comprovada pela reação de Diels-Alder (Gächter e Müller, 1993):

Pode-se assumir que no caso dos carboxilatos de zinco, cádmio e chumbo que o ácido carboxílico liberado na reação com HCl (possivelmente resultado do efeito catalítico do metal) sofre uma reação de adição com as seqüências poliênicas. Contudo reações das seqüências poliênicas com vários componentes do estabilizante podem ocorrer na pratica, o grau com que cada uma dessas reações contribui para a estabilização do PVC não é conhecido.

Destruição dos sais carbônicos

A forte coloração do PVC exposto ao calor é devida, principalmente, aos sais “onium”. Sua conversão pela eliminação de HCl (Reação 13) causa um clareamento como mostrado por Schlimper em 1967 (Gächter e Müller, 1993):

A princípio, todos os estabilizantes ou sistemas de estabilização que podem reagir com o HCl, também são capazes de participar desta reação. Em resumo, pode-se dizer que os estabilizantes térmicos para PVC apresentam as funções preventivas e reparadoras. Os estabilizantes organo estanho mercaptanas combinam ambas funções

em uma molécula. Outros sistemas estabilizantes apresentam estas funções, só que, normalmente cada função em um diferente componente.

Quando se seleciona o estabilizante térmico para solucionar um problema de processamento, não se deve considerar o efeito termo-estabilizante apenas, mas também um grande número de outros fatores. Diferentes sistemas estabilizantes têm diferentes efeitos sobre a reologia e/ou características de processamento do composto de PVC. No processo de injeção, altas temperaturas devem ser aplicadas para baixar a viscosidade do material fundido. Desde a fusão até o preenchimento do molde a temperatura é sempre elevada, devendo-se usar estabilizantes bastante eficientes. O estresse térmico do PVC pela rápida rotação das calandras e na extrusão de perfis grossos ou de perfis com grandes superfícies, também é muito alto. Maiores detalhes sobre a degradação e ação dos estabilizantes podem ser encontrados em Sarvetnick, (1969) e Gächter e Müller, (1993).

2.5 Calibração Multivariada em Projetos de Misturas

Na opinião de Wold et al. (1998), o sucesso contínuo da calibração multivariada se deve ao contínuo desenvolvimento de novas metodologias na solução de problemas químicos primários. A regressão PLS tem se tornado uma ferramenta padrão na calibração multivariada, usada tanto na química quanto na engenharia (Wold et al., 2001).

Hoje, muitos produtos químicos disponíveis comercialmente são manufaturados e vendidos como misturas. Produtos farmacêuticos, gasolinas, plásticos, tintas e muitos tipos de produtos alimentícios são exemplos de misturas (Eriksson et al., 1998).

No estudo de Cafaggi et al. (2003) o objetivo é mostrar a aplicação de projetos de mistura em um problema de formulação farmacêutica, onde foi usado um projeto de mistura para estudar a influência dos componentes na viscosidade da formulação.

Os dois métodos de calibração multivariada mais empregados, a regressão por componentes principais (PCR) e a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS),

foram comparados por Wentzell et al. (2003) onde foram usadas simulações de misturas químicas complexas contendo um grande número de componentes para mostrar a aplicabilidade dos métodos nesses tipos de problemas. Foram detalhados os modelos de mistura, incluindo a distribuição das concentrações e as características espectrais. Nos resultados da aplicação do PCR e do PLS são apresentados os erros de predição e o número de variáveis latentes usados na regressão de vários parâmetros. Nestes casos não foram observadas diferenças significativas nos erros de predição entre o PCR e PLS. Apenas o PLS requer número menor de variáveis latentes do que o PCR, mas isto não influencia na habilidade de predição.

Em misturas contendo vários componentes tem sido aplicadas com sucesso técnicas de projeto experimental para investigar o efeito das variáveis de processo na performance dos produtos e das concentrações dos componentes em formulações, tal como no estudo de Drava et al. (1996), onde foi estudado um material para fricção composto por até 18 componentes diferentes.

Na indústria e ciência alimentícia encontram-se também aplicações de projeto de misturas e de calibração multivariada. Dingstad et al. (2004) afirmam que as características dos produtos alimentícios dependem fortemente das proporções individuais dos ingredientes presentes na formulação e o uso de projetos de misturas e suas correspondentes análises são de extrema importância para o desenvolvimento e otimização de produtos alimentícios.

O principal problema com as misturas é que a soma dos componentes é constante, isto leva ao aparecimento de colinearidades entre as variáveis. Pela formulação dos modelos polinomiais é possível se evitar a colinearidade. A formulação mais utilizada é chamada de polinômios de Scheffé, em que se elimina o termo constante (em inglês, *intercept*) e os termos quadráticos dos modelos básicos tornando possível o uso da regressão por mínimos quadrados (CLS) (Scheffé, 1963). Para polinômios de 2º grau, o polinômio de Scheffé é o seguinte:

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \sum_j^q \beta_{ij} x_i x_j + e \quad (2.1)$$

onde q é o número de variáveis da mistura. Neste modelo a interceptação está incorporada nos coeficientes lineares β_i e os termos quadráticos β_{ii} são absorvidos pelos parâmetros β_i e β_{ij} (Cornell, 1990). Uma outra formulação são os modelos de Cox, que impõem restrições nos parâmetros do modelo, ou simplesmente omitem uma das variáveis (Cox, 1971).

A regressão CLS é baseada na minimização da soma dos quadrados dos resíduos e é um método de estimação largamente usado para misturas. A regressão PLS tem sido largamente descrita na literatura, em particular, para predição em situações em que os dados apresentam colinearidade (Martens, 1989) que é o caso dos projetos de mistura. O método de regressão PLS encontra a relação entre a matriz $\mathbf{Y}$ (uma ou várias variáveis dependentes) e a matriz $\mathbf{X}$ (variáveis preditoras) usando um modelo bilinear. A idéia deste método é encontrar combinações lineares de $\mathbf{X}$, que sejam estáveis e ao mesmo tempo possam ser usadas para a predição de $\mathbf{Y}$. Estas combinações lineares (componentes PLS, variáveis latentes ou LV's) podem ser usadas para uma inspeção visual dos dados (figura 2.9). A validação cruzada é freqüentemente usada para determinar a dimensão do modelo (número significativo de componentes PLS ou LV's).

Os coeficientes de regressão do modelo de regressão PLS podem ser considerados mais estáveis que os da regressão CLS, quando os regressores são colineares. Predições fora de região experimental podem ser melhores quando se usa a regressão PLS ao invés da CLS. Contudo, dentro da região experimental, pode-se mostrar que predições com CLS podem ser muito estáveis mesmo com coeficientes de regressão bastante instáveis (Martens, 1989).

Figura 2.9 – Correlação dos *loadings* x e y para um modelo de regressão PLS completo (Dingstad et al. 2004).

No trabalho de Dingstad et al. (2004) as regressões CLS e PLS, combinadas com a seleção de variáveis, apresentaram sucesso na predição de três misturas com diferentes graus de complexidade. A principal conclusão do estudo foi que os modelos de regressão CLS e PLS (completos ou reduzidos) apresentaram os mesmos resultados para os respectivos valores preditos. A qualidade dos modelos também foi similar, foram encontradas pequenas diferenças nos valores de R^2 , R_p^2 (correlação quadrada entre predição e resposta) e RMSEP (raiz quadrada do erro quadrado médio de predição). A maior diferença entre os modelos CLS e PLS foi notada na estabilidade dos coeficientes de regressão, especialmente para modelos grandes e complexos, onde a regressão PLS fornece coeficientes de regressão menores e mais estáveis que o CLS. O modelo PLS tem a vantagem de não necessitar de transformação ou modificação adicional no modelo polinomial de mistura básico, os dados podem ser usados diretamente, mesmo apresentando colinearidade. Uma vantagem adicional da regressão PLS é a possibilidade de manipular situações com várias respostas simultâneas, especialmente quando as respostas são correlacionadas, o que simplifica a situação, pela compressão das informações.

Antes da introdução do PLS no campo do projeto de mistura, CLS foi a técnica de regressão predominante. Como mencionado acima, o uso da CLS requer um modelo especial que incorpora algumas restrições. As formas do modelo de Cox são mais significativas para aplicações práticas, contudo, são difíceis de estimar com o uso do CLS, especialmente quando se trabalha em regiões restritas de uma mistura. O modelo de Cox tem sido preferido, após a difusão do uso da regressão PLS na obtenção das estimativas dos resultados. Nas aplicações modernas de projetos de misturas não existe dúvida que uma experimentação com misturas eficiente, que se beneficia das ferramentas de análise e modelagem multivariável, traz resultados satisfatórios e que a análise de dados de mistura com o PLS é simples, direto e representa bem a realidade (Eriksson et al., 1998).

Unindo o modelamento com métodos de otimização pode-se fazer uma aproximação sistemática que ajuda a identificar misturas que tenham melhor performance, sejam mais econômicas, sejam mais corretas ambientalmente e melhorem a eficiência de processos. Uma ferramenta poderosa, emergente e sistemática para resolver projeto de misturas é “Computer-aided molecular/mixture design” (CAMD) (Achenie et al., 2005).

De modo geral, um problema CAMD pode ser formulado como um problema de programação não-linear inteira-mista (MINLP), onde a performance (produto / processo) é otimizada de acordo as restrições (estruturas moleculares, propriedades moleculares, propriedades de mistura, modelos de processos, etc.) (Achenie et al., 2005). Dependendo do grau de complexidade do problema, a MINLP pode ser reduzida a uma NLP (programação não-linear) ou até a uma LP (programação linear).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Projeto de Misturas

As propriedades físicas e químicas de compostos puros ou misturas determinam a sua adequação a determinados usos. O projeto de um composto ou mistura com certas propriedades desejáveis é essencialmente o processo inverso, devido ao uso final procuramos compostos ou misturas adequadas (Mavrovouniotis, 1998). Para discorrer sobre projeto de misturas foi utilizado como literatura base o Neto et al. (2002).

3.1.1 Modelagem de misturas

Os planejamentos de misturas apresentam uma importante diferença em relação aos outros planejamentos. Nos planejamentos convencionais, se todos os fatores forem alterados na mesma proporção, espera-se uma alteração nas respostas. Mas se o sistema for uma mistura, a situação é um pouco diferente, se, dobrarmos as quantidades de todos os componentes, esperamos apenas dobrar a quantidade da mistura, mantendo as respostas, porque as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes e não por valores absolutos. A soma das proporções dos componentes de uma mistura é sempre igual a 1. Para uma mistura qualquer de q componentes, podemos escrever:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (3.1)$$

onde x_i representa o i -ésimo componente. Esta equação retira um grau de liberdade das proporções. Para especificar a composição de mistura, só precisamos fixar as proporções de $q-1$ componentes. A proporção do último componente será sempre o que falta para completar 100% (Neto et al., 2002).

Para modificar as propriedades de uma mistura precisamos mudar sua formulação, e as novas proporções devem necessariamente obedecer à equação (3.1). Por causa desta restrição, a metodologia utilizada em planejamentos convencionais deve ser modificada, para adequar-se aos problemas específicos das misturas. Estes métodos modificados têm encontrado larga aplicação na ciência, na engenharia, e na indústria (Cornell, 1990).

Para uma mistura binária a equação (3.1) reduz-se a $x_1 + x_2 = 1$. No gráfico mostrado na figura 3.1(a) esta equação é representada pela reta $x_2 = 1 - x_1$. Todas as possíveis misturas dos dois componentes estão nos pontos localizados sobre a reta. Se x_1 e x_2 não fossem componentes de uma mistura e sim fatores independentes como, temperatura e pH, todo espaço no interior do quadrado da figura 3.1(a) poderia ser investigado experimentalmente. No estudo de misturas, o espaço experimental fica restrito aos pontos da reta, tornando-se unidimensional. Utilizando essa reta o eixo das abscissas, podemos usar um gráfico como o da figura 3.1(b) para mostrar como diversas propriedades da mistura variam com a sua composição (Neto et al., 2002).

Figura 3.1 – Exemplo de mistura binária (Neto et al. 2002).

- (a) – O espaço experimental para misturas de dois componentes está sobre a reta.
- (b) – As curvas representam a variação de duas propriedades de uma mistura binária.

Em sistemas com três fatores independentes, podemos realizar experimentos em qualquer ponto dentro do cubo da figura 3.2(a). Um estudo da variação do

rendimento de uma reação com relação à x_1 = tempo, x_2 = temperatura e x_3 = pressão. Como o sistema é uma mistura de três componentes, deve obedecer à restrição $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, que define o triângulo equilátero inscrito no cubo da figura 3.2(a).

Figura 3.2 – Exemplo de mistura de três componentes (Neto et al. 2002).

- (a) – Espaço experimental para três fatores independentes (cubo) e mistura de três componentes (triângulo).
- (b) – Superfície de resposta para as possíveis misturas dos componentes 1, 2 e 3.
- (c) – As curvas de nível.

Todas as formulações possíveis estão representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices são os componentes puros e os lados às misturas binárias, os pontos situados no interior do triângulo representam as misturas de três componentes. A variação de uma propriedade com a composição da mistura pode ser descrita por uma superfície de resposta, como na figura 3.2(b). As curvas de nível formam um diagrama triangular como mostrado na figura 3.2(c) que representam a superfície de resposta obtida (Neto et al., 2002).

3.1.2 Misturas de dois componentes

Geralmente, a investigação das propriedades de uma mistura começa postulando-se um modelo para descrever como as propriedades variam em função da composição da mistura. Então, faz-se um planejamento experimental, o que determina as composições das misturas a serem estudadas. E finalmente, o modelo é ajustado aos resultados experimentais, avaliado e, se for o caso, comparado com modelos alternativos. O modelo inicial escolhido determinará quais são as composições mais adequadas, para a obtenção de estimativas dos seus parâmetros (Neto et al., 2002).

O modelo mais simples para uma mistura binária é o modelo linear:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon_i \quad (3.2)$$

onde y_i é um valor experimental da resposta, β_0 , β_1 e β_2 são os parâmetros do modelo e ε_i representa o erro aleatório associado à determinação da resposta. Ajustando o modelo, obtém-se a expressão:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 \quad (3.3)$$

desta forma pode-se estimar a resposta média em qualquer ponto de composição (x_1 , x_2). Como esta equação representa uma mistura, os fatores x_1 e x_2 não são variáveis independentes. Em consequência disso não se pode usar a equação (3.4) para estimar os coeficientes do modelo, pois a matriz $X^T X$ torna-se singular (Neto et al., 2002):

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (3.4)$$

onde X é a matriz contendo os fatores x , os componentes da mistura.

Pode-se usar diretamente a restrição $x_1 + x_2 = 1$ para eliminar x_1 e x_2 da expressão do modelo, mas obtém-se modelos de difícil interpretação. Devido a isso, normalmente, utiliza-se a restrição da soma ($x_1 + x_2$ é sempre igual a 1), como coeficiente de b_0 na equação (3.3) sem que a igualdade se altere (Neto et al., 2002):

$$\hat{y} = b_o(x_1 + x_2) + b_1x_1 + b_2x_2 \quad (3.5)$$

Reagrupando a expressão acima:

$$\hat{y} = (b_o + b_1)x_1 + (b_o + b_2)x_2 = b_1^*x_1 + b_2^*x_2 \quad (3.6)$$

onde $b_i^* = b_o + b_i$.

Deste modo, o modelo passa a ter apenas dois coeficientes a serem determinados, b_1^* e b_2^* , ao invés dos três que aparecem na equação original.

Quando $(x_1, x_2) = (1, 0)$, isto é, quando a mistura contém apenas o componente 1, a equação (3.6) reduz-se a $\hat{y} = b_1^* = y_1$, onde y_1 é a resposta observada para o componente 1 puro. E quando $(x_1, x_2) = (0, 1)$, temos $\hat{y} = b_2^* = y_2$. Portanto, os dois coeficientes do modelo aditivo são as próprias respostas dos respectivos componentes puros. Caso o modelo seja válido, pode-se prever as propriedades de uma mistura qualquer sem precisar fazer mistura nenhuma. Esta situação está representada geometricamente na figura 3.3. A superfície de resposta, que neste caso é unidimensional, é simplesmente a reta ligando y_1 a y_2 . A resposta para uma mistura qualquer será uma ponderação das respostas dos componentes puros, tendo como pesos as proporções x_1 e x_2 presentes na mistura (Neto et al., 2002).

Só os resultados obtidos com os componentes puros determinam completamente o modelo linear, mesmo assim, é necessário realizar experimentos com misturas binárias, para verificar se o modelo está adequado. Pode ser que os efeitos da composição sobre a resposta sejam mais complexos, e um modelo superior seja necessário (Neto et al., 2002).

Figura 3.3 – A reta tracejada representa um modelo linear para uma mistura de dois componentes. O modelo quadrático é representado pela curva sólida, mostrando uma interação dos dois componentes, $b_{12}^*x_1x_2$ (Neto et al. 2002).

O modelo imediatamente superior ao modelo linear é o modelo quadrático, que é definido pela equação

$$\hat{y} = b_o + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (3.7)$$

A expressão acima contém seis parâmetros, mas para misturas binárias esse número se reduz, por causa da soma constante das proporções. Substituindo $x_1 + x_2 = 1$, $x_1^2 = x_1(1 - x_2)$ e $x_2^2 = x_2(1 - x_1)$, temos (Neto et al., 2002):

$$\hat{y} = b_o(x_1 + x_2) + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1(1 - x_2) + b_{22}x_2(1 - x_1) + b_{12}x_1x_2 \quad (3.8)$$

Rearranjando a equação (3.8) obtém-se

$$\hat{y} = (b_0 + b_1 + b_{11})x_1 + (b_0 + b_2 + b_{22})x_2 + (b_{12} - b_{11} - b_{22})x_1x_2 \quad (3.9)$$

Chegando a expressão abaixo

$$\hat{y} = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_{12}^* x_1 x_2 \quad (3.10)$$

onde $b_i^* = b_0 + b_i + b_{ii}$ (para $i = 1, 2$) e $b_{12}^* = b_{12} - b_{11} - b_{22}$.

Observando a equação (3.10), nota-se apenas um coeficiente a mais que no modelo linear. Para obter um planejamento experimental com um número mínimo de ensaios, só é preciso acrescentar, aos dois valores utilizados para determinar o modelo linear, uma terceira medida feita numa mistura binária de composição qualquer.

Um modelo quadrático está representado na figura 3.3 por uma curva sólida situada acima da reta correspondente ao modelo linear. A diferença entre os valores previstos pelos dois modelos depende da composição da mistura. Neste exemplo, o valor dado pelo modelo quadrático para a resposta y_{12} é maior que a previsão do modelo linear o que significa que o termo de interação b_{12}^* na equação (3.10) é positivo. Quando isto acontece diz-se que os dois componentes da mistura apresentam um efeito sinérgico, onde a resposta obtida com os dois componentes misturados é sempre maior do que a simples soma de suas respostas individuais. No caso contrário, quando $b_{12}^* < 0$, as previsões do modelo quadrático são sempre inferiores às do modelo linear (Neto et al., 2002).

3.1.3 Misturas de três componentes

Obtém-se modelos de misturas de três componentes ampliando os modelos usados para misturas binárias. O modelo linear é dado por

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (3.11)$$

com a restrição $x_1 + x_2 + x_3 = 1$.

Substitui-se o termo b_0 por $b_0(x_1 + x_2 + x_3)$ e rearranjando os termos,

$$\hat{y} = b_1^*x_1 + b_2^*x_2 + b_3^*x_3 \quad (3.12)$$

sendo $b_i^* = b_0 + b_i$, para $i = 1, 2$ e 3 .

A interpretação dos coeficientes b_i^* é a mesma que no caso de mistura binária. Quando $x_i = 1$ e portanto $x_{j \neq i} = 0$, a resposta y_i será igual ao coeficiente b_i^* . Por exemplo, $(x_1, x_2, x_3) = (1, 0, 0)$, teremos $y_1 = b_1^*$. Desta forma continua-se determinando os coeficientes do modelo linear sem precisar fazer nenhuma mistura. Pode-se obter estimativas mais precisas utilizando respostas médias de ensaios repetidos. Uma superfície para um modelo linear de três componentes é mostrada na figura 3.4(a). Neste exemplo a superfície é um plano inclinado, com $b_1^* > b_3^* > b_2^*$ (Neto et al., 2002).

Caso o modelo linear não se mostre satisfatório, tenta-se ajustar um modelo superior, o quadrático, como já foi visto acima para misturas binárias. Para misturas de três componentes, a expressão geral do modelo quadrático contém dez termos:

$$\begin{aligned} \hat{y} = & b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \\ & + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Figura 3.4 – Exemplo de mistura de três componentes (Neto et al. 2002).

- (a) Superfície de resposta de um modelo linear para uma mistura de três componentes, com $b_1^* > b_3^* > b_2^*$.
- (b) Superfície de resposta de um modelo quadrático de uma mistura de três componentes, com $b_1^* > b_3^* > b_2^*$, $b_{12}^* > 0$ e $b_{13}^* = b_{23}^* = 0$.

Substituindo as relações $1 \times b_0 = (x_1 + x_2 + x_3) \times b_0$ e $b_{11}x_1^2 = b_{11}x_1(1 - x_2 - x_3)$, e similares para $b_{22}x_2^2$ e $b_{33}x_3^2$, tem-se

$$\begin{aligned} \hat{y} = & b_0(x_1 + x_2 + x_3) + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \\ & + b_{11}x_1(1 - x_2 - x_3) + b_{22}x_2(1 - x_1 - x_3) + b_{33}x_3(1 - x_1 - x_2) \\ & + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \end{aligned} \quad (3.14)$$

Agrupando os termos, obtém-se

$$\hat{y} = b_1^*x_1 + b_2^*x_2 + b_3^*x_3 + b_{12}^*x_1x_2 + b_{13}^*x_1x_3 + b_{23}^*x_2x_3 \quad (3.15)$$

onde $b_i^* = b_0 + b_i + b_{ii}$ e $b_{ij}^* = b_{ij} - b_{ii} - b_{jj}$ com $i \neq j$.

Os dez coeficientes da equação (3.13) foram reduzidos a seis. Neste caso necessita-se de um planejamento experimental contendo pelo menos seis ensaios distintos.

A figura 3.4(b) ilustra uma superfície de resposta para um modelo quadrático com $b_1^* > b_3^* > b_2^*$, $b_{12}^* > 0$ e $b_{13}^* = b_{23}^* = 0$. Os limites da superfície situados acima dos lados de triângulo, se referem a misturas binárias, são análogas às curvas de resposta da figura 3.3. Como neste exemplo $b_{13}^* = b_{23}^* = 0$, as curvas para as misturas binárias dos componentes 1 - 3 e 2 - 3 são retas, mostrando como a resposta para essas misturas varia linearmente com as proporções dos dois componentes envolvidos. Já a curva localizada sobre o lado que representa as misturas binárias dos componentes 1 e 2 é semelhante à curva sólida da figura 3.3, porque $b_{12}^* > 0$, os componentes interagem sinergicamente. Para misturas ternárias, que correspondem a pontos no interior do triângulo, a interpretação da superfície é mais complicada. A resposta passa a ser a soma das contribuições lineares devidas aos componentes puros com as contribuições das misturas binárias (Neto et al., 2002).

3.1.4 Misturas com mais de três componentes

Os modelos para misturas contendo mais de três componentes são extensões dos modelos para três componentes. Para o caso geral de q componentes, os modelos linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo são dados respectivamente por:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q b_i^* x_i, \quad (\text{linear})$$

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q b_i^* x_i + \sum_{i < j}^q \sum_j^q b_{ij}^* x_i x_j, \quad (\text{quadrático})$$

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q b_i^* x_i + \sum_{i<j}^q \sum_j^q b_{ij}^* x_i x_j + \sum_{i<j}^q \sum_{j<k}^q \sum_k^q b_{ijk}^* x_i x_j x_k , \quad (\text{cúbico especial})$$

$$\begin{aligned} \hat{y} = & \sum_{i=1}^q b_i^* x_i + \sum_{i<j}^q \sum_j^q b_{ij}^* x_i x_j + \sum_{i<j}^q \sum_j^q b_{ij}^* x_i x_j (x_i - x_j) \\ & + \sum_{i<j}^q \sum_{j<k}^q \sum_k^q b_{ijk}^* x_i x_j x_k . \end{aligned} \quad (\text{cúbico completo})$$

O número de termos dos modelos polinomiais $\{q, m\}$ é função de m , o grau do polinômio, e também do número de componentes q . O número de termos de cada um dos modelos pode ser encontrado pelas expressões da tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Número de termos dos modelos polinomiais com q componentes.

Modelo	Número de termos
Linear	q
Quadrático	$q(q+1)/2$
Cúbico Especial	$q(q^2+5)/6$
Cúbico Completo	$q(q+1)(q+2)/6$

Os cálculos necessários para determinar os coeficientes desses modelos são extremamente rápidos, com auxílio de um microcomputador. Em última análise, o solução desses sistemas se resumem em resolver as equações $b = (X^T X)^{-1} X^T y$ e $V(b) = (X^T X)^{-1} \sigma^2$ com as matrizes apropriadas, nestas equações as matrizes X não são as frações originais dos componentes da mistura e sim matrizes compostas com elementos resultantes de alguma técnica de decomposição para eliminar a dependência entre as variáveis, deste modo resolvendo o problema de singularidade. A maior dificuldade é a representação gráfica dos resultados. Em alguns casos, podemos visualizar curvas de nível fazendo cortes transversais em direções apropriadas, mas em geral a representação gráfica é problemática. Do ponto de vista algébrico, porém, os modelos continuam sendo interpretados da mesma maneira que nos casos envolvendo menos componentes (Neto et al., 2002).

Figura 3.5 - Planejamento experimental em rede simplex para o estudo de uma mistura de quatro componentes (Neto et al. 2002).

Para misturas de quatro componentes o modelo quadrático apresenta dez termos, estes coeficientes podem ser estimados usando-se um planejamento em rede simplex {4,2}, como o mostrado no tetraedro da figura 3.5. Cada lado do tetraedro tem um arranjo de pontos igual ao empregado no ajuste de um modelo quadrático para misturas de três componentes (Neto et al., 2002).

O número de termos no modelo quadrático é igual ao número total de pontos na rede {4,2}. Normalmente, o número de ensaios num planejamento em rede simplex {q,2}, para misturas de q componentes, é igual ao número de termos contidos na expressão do modelo quadrático. Desse modo, para o ajuste de um modelo quadrático, esse tipo de planejamento é o mais econômico (Neto et al., 2002). Maiores detalhes sobre projeto de misturas podem ser encontrados em Neto et al. (2002) e Cornell (1990).

3.2 Calibração Multivariada

No passado os processos de medida consistiam preliminarmente na tradicional “engenharia” das variáveis como temperatura, pressão, vazão e potência elétrica. No controle de uma destilação, por exemplo, o principal objetivo é manter a concentração do produto na corrente de saída, o controle da coluna era baseado na pressão e na temperatura medidas. Com o advento de espectrofotômetros on-line,

melhores estimativas da composição química podem ser obtidas. A espectroscopia é uma medida indireta, contudo, contamos com a habilidade de desenvolver um modelo de calibração que relacione as intensidades dos espectros em diferentes comprimentos de ondas em função da composição química do produto. O objetivo das técnicas de calibração que utilizaremos é representar a vasta informação contida no problema (variáveis x) em um outro sistema de variáveis, reduzido, sem perder informações relevantes. O motivo de comprimir essa informação está no fato de que as variáveis x , normalmente, apresentam diversos tipos de informações, o que leva a redundância dos dados, sendo a compressão uma forma de contornar esse problema (Wise et al., 2003).

Seguindo o exemplo acima, vamos utilizar a calibração multivariada para o desenvolvimento de modelos de calibração para estabilizantes, tentando relacionar as propriedades reológicas do composto de PVC com a composição do estabilizante utilizado.

3.2.1 Regressão por Componentes Principais (PCR)

A regressão por componentes principais (PCR) é uma das técnicas que permite trabalhar com o problema de matrizes mal-condicionadas. Ao invés da regressão das propriedades do sistema (concentrações, etc) pelas medidas originais das variáveis (espectros, temperaturas, etc), as propriedades são regredidas pela magnitude dos componentes principais das variáveis medidas, (como são ortogonais e, por isso, bem condicionadas). O método PCR consiste da análise de componentes principais (PCA) seguida de uma regressão multilinear (MLR), a decomposição PCA dos dados da matriz X é dada como a soma dos produtos dos vetores t_i e p_i mais a matriz de resíduos E : (Wise et al., 2003)

$$X = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + \dots + t_k p_k^T + E \quad (3.16)$$

Onde k deve ser menor ou igual a menor dimensão da matriz X ($k \leq \min\{m, n\}$). Os vetores t_i são conhecidos como ‘scores’ que contém as informações de como as

amostras se relacionam umas com as outras. Os vetores p_i são conhecidos como ‘loadings’ e contém as informações de como as variáveis se relacionam umas com as outras (Wise et al., 2003).

Na decomposição, os vetores p_i são autovetores da matriz de covariância. Os vetores t_i formam um conjunto ortogonal ($t_i^T t_j = 0$ para $i \neq j$), enquanto que os vetores p_i são ortonormais ($p_i^T p_j = 0$ para $i \neq j$, $p_i^T p_j = 1$ para $i = j$). Note que para X e qualquer par de t_i, p_i :

$$Xp_i = t_i \quad (3.17)$$

Deste modo, podemos reconstruir a matriz X , que é estimada como X^+ :

$$X^+ = P(T^T T)^{-1} T^T \quad (3.18)$$

Os componentes principais (PC's) são combinações lineares das variáveis originais, esse novo sistema de variáveis reduz a matriz dos dados, levando em consideração somente a informação em X , sem se interessar com a relação entre X e o que se deseja estimar Y , portanto, os PC's explicam a variabilidade em X sem considerar a sua relação com Y (Wise et al., 2003).

Como no PCA, o número de componentes principais utilizados no modelo deve ser determinado. No nosso caso, o propósito do modelo de regressão é prever as propriedades de interesse de novas amostras. Com isso, gostaríamos de determinar o número de componentes principais que otimize a habilidade de predição do modelo. Isto é feito normalmente pela utilização da validação cruzada, um procedimento onde os dados avaliados são divididos em conjuntos de treinamento e teste. O erro residual da predição das amostras de teste é determinado como uma função do número de componentes principais utilizados no modelo de regressão das amostras de calibração. Este procedimento normalmente é repetido várias vezes, variando-se o conjunto de calibração e teste. O erro total de predição de todos os conjuntos de teste

como função do número de componentes principais é usado para determinar o número ótimo de componentes principais, exemplo, o número de componentes principais que produz o mínimo erro de predição. Se todos os componentes principais são utilizados no modelo, o resultado é idêntico ao do MLR (é o caso onde temos mais amostras que variáveis). Podemos dizer que o modelo PCR converge para o modelo MLR com o aumento do número de componentes principais (Wise et al., 2003). Para as regressões utilizaremos o software Matlab 6.5 com o PLS_Toolbox 3.0 da Eigenvector.

3.2.2 Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

A regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) pode ser descrita como sendo um meio termo entre o PCR e o MLR e podemos dizer que ocupa o espaço intermediário entre eles. O PCR encontra fatores que aproximem a maior quantidade de variância dos preditores (exemplo, espectros ou temperaturas). O MLR procura encontrar um único fator que correlacione os preditores com as variáveis preditas (exemplo, concentrações ou volumes). O PLS tenta encontrar fatores que façam ambas as coisas, que aproximem a variância e que encontrem a correlação. Dizemos normalmente que o PLS tenta maximizar a covariância, de fato, este é o objetivo explícito do algoritmo SIMPLS para o PLS (Wise et al., 2003).

Existem várias maneiras de calcular os parâmetros do modelo PLS, contudo, talvez o método mais intuitivo é o conhecido como NIPALS para Mínimos Quadrados Parciais não interativos. NIPALS calcula os “scores” T e os “loadings” P (similares aos usados no PCR) e um conjunto adicional de vetores conhecidos como “weights” W . A adição dos “weights” é necessária para manter os “scores” ortogonais. Os algoritmos NIPALS e SIMPLS para o PLS também funcionam quando existe mais que uma variável predita, Y , e por isso “scores” U e “loadings” Q são calculados para o bloco Y -. Um vetor de coeficientes de relações internas, b , que relaciona os blocos de “scores” X - e Y -, também deve ser calculado. Usando NIPALS os “scores”, “weights”, “loadings” e os coeficientes internos são calculados sequencialmente como mostrado abaixo (Wise et al., 2003).

A decomposição PLS é iniciada selecionando uma coluna de Y , y_j , como partida para estimar u_1 (normalmente escolhe-se a coluna de Y que apresenta a maior variância). No caso de uma única variável y , $u_1 = y$. O algoritmo inicia-se pelo bloco de dados X :

$$w_1 = \frac{X^T u_1}{\|X^T u_1\|} \quad (3.19)$$

$$t_1 = Xw_1 \quad (3.20)$$

Depois, usam-se os dados y :

$$q_1 = \frac{Y^T t_1}{\|Y^T t_1\|} \quad (3.21)$$

$$u_1 = Yq_1 \quad (3.22)$$

Checa-se a convergência comparando t_1 na equação (3.20) com o valor da iteração anterior. Se eles forem iguais dentro do limite de erro, passa-se para a equação (3.23). Se não forem retorna-se para equação (3.19) e usa-se o u_1 obtido na equação (3.22). Se o bloco Y - for composto por uma única variável, as equações (3.21) e (3.22) podem ser omitidas, $q_1 = 1$, e não se requer iteração.

Calculam-se do bloco de dados X os “loadings”, redimensionam-se os “scores” e “weights” da seguinte maneira:

$$p_1 = \frac{X^T t_1}{\|t_1^T t_1\|} \quad (3.23)$$

$$p_{1new} = \frac{p_{1old}}{\|p_{1old}\|} \quad (3.24)$$

$$t_{1new} = t_{1old} \|p_{1old}\| \quad (3.25)$$

$$w_{1new} = w_{1old} \|p_{1old}\| \quad (3.26)$$

Encontra-se o coeficiente de regressão b pela relação interna:

$$b_1 = \frac{u_1^T t_1}{t_1^T t_1} \quad (3.27)$$

Após os “scores” e “loadings” serem calculados para o primeiro fator (normalmente chamada de variável latente [LV] no PLS), os blocos residuais X - e Y - são calculados da seguinte forma:

$$E_1 = X - t_1 p_1^T \quad (3.28)$$

$$F_1 = Y - b_1 t_1 q_1^T \quad (3.29)$$

O procedimento todo é novamente repetido para a próxima variável latente desde a equação (3.19). X e Y são substituídos com seus resíduos E_1 e F_1 , respectivamente, e todos os índices são incrementados em um.

A forma da matriz inversa do PLS pode ser definida como:

$$X^+ = W(P^T W)^{-1}(T^T T)^{-1} T^T \quad (3.30)$$

onde W , P e T são os calculados acima. Note que os “scores” e “loadings” calculados no PLS não são os mesmos calculados no PCA e PCR. Contudo, eles lembram os “scores” e “loadings” do PCA que apresentam rotação para aumentar a relevância para a predição de y . Como o PCR, o modelo PLS converge para a solução MLR se utilizarmos todas as variáveis latentes (Wise et al., 2003).

Alternativamente, pode-se mostrar que o primeiro vetor “weight” do PLS é dado pelo autovetor associado $X^T Y Y^T X$ com o maior autovalor.

$$\lambda_{w_1} = X^T Y Y^T X w_1 \quad (3.31)$$

O algoritmo do PLS não é muito transparente. O importante é que o PLS tenta encontrar fatores ou LV's que são correlacionados com Y enquanto descrevem uma grande soma de variações de X . Isto, em contraste com o PCR, onde os fatores (componentes principais) são selecionados unicamente a partir das somas da variação explicitadas em X (Wise et al., 2003). Para as regressões utilizaremos o software Matlab 6.5 com o PLS_Toolbox 3.0 da Eigenvector utilizando o algoritmo SIMPLS.

3.3 Otimização

3.3.1 Modelos e Estratégias de Solução

Em um problema de otimização genérico é desejável modelar ambas as decisões discretas, que seriam incluídas na solução ótima, assim como os parâmetros contínuos, que definem fluxos e condições operacionais (ex. pressões e temperaturas). Seguindo este caminho pode-se introduzir dois tipos de variáveis:

1. Variáveis binárias y_i , que representam decisões.
2. Variáveis contínuas x , que representam razões de fluxo, pressões, temperaturas, composições, conversões, unidades de medida.

A função objetivo (ex. custo), $f(x,y)$, em geral será função de ambas as variáveis. As variáveis contínuas x , que pelas razões físicas são assumidas como não negativas, devem em geral obedecer balanços de massa e energia, relações de equilíbrio e equações dimensionais. Estas variáveis devem satisfazer equações do tipo $h(x)=0$, onde normalmente $\dim(h)<\dim(x)$, desde que existam graus de liberdade para a otimização (Biegler et al., 1997).

Ambas variáveis, contínuas e binárias devem satisfazer também especificações de projeto (ex. concentração de produto, limites físicos de operação) bem como restrições. Nós representaremos estas restrições com desigualdades na forma de $g(x,y) \leq 0$.

Neste raciocínio, o problema de otimização pode ser colocado como um problema de programação matemático (PO):

$$\begin{array}{ll} \min & f(x,y) \\ \text{s.t.} & h(x)=0 \\ & g(x,y) \leq 0 \\ & x \geq 0, y \in \{0,1\}^m \end{array}$$

Para o caso em que f , h , g , são funções não lineares, o problema (PO) corresponde a um problema de programação não-linear inteira-mista (MINLP- mixed-integer nonlinear programming). Se f , g , h , forem lineares, o problema (PO) corresponde a um problema de programação linear inteira-mista (MILP – mixed-integer linear programming). Em casos especiais onde as variáveis binárias y , não estão presentes nos dois casos acima, correspondem a problemas de programação não-linear (NLP – nonlinear programming) e programação linear (LP – linear programming), respectivamente (Biegler et al., 1997).

Problemas de programação linear (LP) são os de mais fácil solução e muitos problemas de larga escala envolvendo milhares de variáveis podem ser manipulados com muita eficiência. Problemas de MILP e NLP são próximos em dificuldade. Os problemas que apresentam maior dificuldade são os MINLP, contudo, com o avanço computacional, as dificuldades na resolução destes problemas estão sendo reduzidas.

Problemas de LP são normalmente resolvidos com o bem conhecido algoritmo simplex (Hillier and Lieberman, 1986). Ambos problemas de LP e MILP podem ser resolvidos e obtidas as soluções ótimas globais. Problemas de NLP são normalmente resolvidos para se obter uma solução ótima local com gradiente reduzido ou métodos

de programação quadrática sucessiva (Bazaraa and Shetty, 1979). Finalmente, os problemas de MINLP são resolvidos através de uma sequência de NLP (Biegler et al., 1997).

3.3.2 Programação Linear

Quando somente funções lineares estão envolvidas em um problema (P), e as variáveis contínuas x estão restritas a valores positivos, então temos um problema LP:

$$\begin{aligned} \min \quad & Z = c^T x \\ \text{s.t.} \quad & Ax \leq a \\ & x \geq 0 \end{aligned}$$

Desde que as funções lineares sejam convergentes, a LP tem um mínimo único. Este pode ser um mínimo fraco, como alternativa podemos alterar os valores de inicialização das variáveis e verificar se a função objetivo leva ao mesmo mínimo (Biegler et al., 1997).

O método de solução padrão é o algoritmo simplex (Hillier and Lieberman, 1986) que explora o fato que o ponto ótimo de uma LP está no vértice da região em estudo (figura 3.6). Neste ponto ótimo as condições de Karush-Kuhn-Tucker são satisfeitas.

Figura 3.6 – Linhas ótimas do vértice x^* para problema LP (Biegler et al. 1997).

Muitos refinamentos foram desenvolvidos para o método simplex, muitos programas comerciais (ex. OSL, CPLEX, LINDO) são baseados neste método. Muitos problemas de larga escala (milhares de variáveis e restrições) que são esparsas (ex. poucas variáveis em cada restrição) podem ser resolvidos eficientemente. Em geral o esforço computacional do algoritmo simplex depende mais do número de restrições (linhas, na terminologia LP), do que do número de variáveis (colunas) (Biegler et al., 1997).

Variáveis x que podem ser positivas ou negativas em uma LP, são trocadas por $x = x^P - x^N$, onde x^P e x^N são positivos. Se x^N for zero temos valores positivos e se x^P for zero temos valores negativos. Esta manipulação somente pode ser usada quando a variável x aparece com um coeficiente positivo na minimização da função objetivo.

Recentemente, métodos de ponto interior para LP (Marsten et al., 1990) foram desenvolvidos. Estes métodos são teoricamente superiores ao algoritmo simplex, mas na prática isto tem sido somente observado em problemas de larga escala, que exigem grande esforço computacional (ex. problemas com 100.000 restrições e variáveis) (Biegler et al., 1997).

3.3.3 Programação Não Linear

Estes tipos de problemas apresentam uma maior dificuldade, envolvendo a minimização (ou maximização) de uma função objetivo não linear e funções de restrição linear e/ou não linear.

$$\begin{array}{ll} \min & f(x) \quad x = [x_1 \ x_2 \ \dots \ x_n]^T \\ \text{s.t.} & h_j(x)=0 \quad j = 1, 2, \dots, m \\ & g_j(x) \leq 0 \quad j = m + 1, \dots, p \end{array}$$

Nos problemas com n variáveis e m restrições de igualdade, podemos eliminar m variáveis pela substituição direta. Se todas as restrições de igualdade podem ser removidas, e se não existem restrições de desigualdade, pode-se fazer a diferenciação da função objetivo com as respectivas $(n-m)$ variáveis restantes e igualar as derivadas a zero (Edgar e Himmelblau, 1988).

3.3.3.1 Método de Multiplicadores de Lagrange

Geralmente os problemas de programação não linear podem ser convertidos para problemas que contenham somente restrições de igualdade como a seguir (Edgar e Himmelblau, 1988).

$$\begin{aligned} \min \quad & f(x) \\ \text{s.t.} \quad & h_j(x) = 0 \quad j = 1, 2, \dots, m \\ & g_j(x) - \sigma_j^2 = 0 \quad j = m + 1, \dots, p \end{aligned}$$

Com a subtração da variável, σ_j^2 , da função, $g_j(x)$, garantimos que as restrições de desigualdades sejam satisfeitas e convertidas em restrições de igualdade. Então, definimos a função de Lagrange:

$$L(x, \omega) = f(x) + \sum_{j=1}^m \omega_j h_j(x) + \sum_{j=m+1}^p \omega_j [g_j(x) - \sigma_j^2] \quad (3.32)$$

onde ω_j , são fatores independentes de x , pesos, que são identificados como multiplicadores de Lagrange. As condições necessárias e suficientes para obtermos uma solução x^* do problema de programação não linear são que $f(x^*)$ seja convexo e que x^* satisfaça as seguintes equações (Edgar e Himmelblau, 1988).

$$\begin{aligned} \frac{\partial L(x^*)}{\partial x_i} &= 0 \quad i = 1, \dots, n \\ \frac{\partial L(x^*)}{\partial \omega_j} &= 0 \quad j = 1, \dots, p \end{aligned}$$

$$\frac{\partial L(x^*)}{\partial \sigma_i} = 2\omega_j \sigma_j = 0 \quad j = m+1, \dots, p \quad (3.33)$$

$$\omega_j \leq 0 \quad j = 1, \dots, p$$

3.3.3.2 Programação quadrática

Programação quadrática é o nome dado para o procedimento que minimiza uma função quadrática de n variáveis e m restrições lineares de igualdade e/ou desigualdade (Edgar e Himmelblau, 1988). A notação dos problemas de programação quadrática é

$$\begin{aligned} \min \quad & f(x) = c^T x + \frac{1}{2} x^T Q x \\ \text{s.t.} \quad & Ax \leq b \\ & x \geq 0 \end{aligned}$$

onde c é um vetor de coeficientes constantes, A é uma matriz ($m \times n$) e geralmente assumimos Q como uma matriz simétrica.

Por causa das restrições serem lineares e presumivelmente independentes, as condições são sempre satisfeitas, portanto as condições Kuhn-Tucker são as condições necessárias para se atingir a solução ótima do problema (Edgar e Himmelblau, 1988).

3.3.3.3 Programação Quadrática Sucessiva (SQP)

Este método para solução de problemas de programação não linear aproxima a função objetivo através de sucessivas iterações por uma função quadrática, utilizando funções lineares como restrições. A programação quadrática é normalmente utilizada neste método (Edgar e Himmelblau, 1988).

A estratégia para a solução do problema é a seguinte: para iniciar a iteração, a partir de uma estimativa x^* . Uma direção s é escolhida, e usada para se obter uma melhor

estimativa de x^* (Edgar e Himmelblau, 1988). De forma geral, a solução do problema é obtida como:

$$\begin{array}{ll} \min & \text{função quadrática em termos de } s \\ \text{s.t.} & \left. \begin{array}{l} \text{restrições de igualdade linearizadas} \\ \text{restrições de desigualdade linearizadas} \end{array} \right\} \text{funções de } s \end{array}$$

A direção de s escolhida é a que reduza $f(x)$.

3.3.3.4 Método do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG)

O algoritmo GRG faz uma linearização iterativa, com as restrições lineares modificadas ele acomoda a função objetivo e as restrições não lineares. Em essência o método emprega restrições lineares e não lineares, define novas variáveis que são normais às restrições e expressa o gradiente em termos dessa base normal (Edgar e Himmelblau, 1988). O método pode ser expresso como,

$$\begin{array}{ll} \min & f(x) \quad x = [x_1 \ x_2 \ \dots \ x_n]^T \\ \text{s.t.} & h_j(x)=0 \quad j = 1, 2, \dots, m \\ & L_i \leq x_i \leq U_i \quad i = 1, \dots, n \end{array}$$

onde L_i e U_i são os limites inferiores e superiores de x_i , respectivamente, esses vetores são tratados separadamente e classificados como restrições de desigualdade.

As restrições de desigualdade podem ser modificadas pela subtração ou adição, dependendo do caso, de variáveis quadradas nas desigualdades:

$$h_j(x) = g_j(x) - \sigma_j^2 = 0 \tag{3.34}$$

que permite que os limites de σ_j sejam $-\infty \leq \sigma_j \leq \infty$. Uma alternativa é subtrair ou adicionar uma variável que não seja elevada ao quadrado, mas com valor positivo (Edgar e Himmelblau, 1988).

$$h_j(x) = g_j(x) - \sigma_j = 0 \quad \text{com} \quad \sigma_j \geq 0$$

3.4 Parte Experimental

Os estabilizantes são compostos que devem apresentar a característica de capturar o ácido clorídrico (HCl) liberado pelo composto de PVC durante o processamento, o HCl liberado acelera o processo de degradação do polímero e devido a propriedade dos estabilizantes de seqüestrar esse HCl, eles retardam o processo de degradação e aumentam a estabilidade térmica do composto. Os estabilizantes como fazem parte do composto de PVC também influenciam na processabilidade do material, deste modo, alteram as características reológicas, influenciando na produtividade do equipamento, no consumo de energia, e também em características finais da peça, como acabamento e brilho. Os componentes dos estabilizantes normalmente são compostos organo-metálicos (sais de ácidos orgânicos), lubrificantes (ceras parafínicas e de óleos vegetais), antioxidantes (polióis) e cargas (carbonatos).

Os compostos organo-metálicos e os antioxidantes é que estão diretamente ligados ao mecanismo de estabilidade térmica e a prevenção da coloração relacionada a degradação térmica. Os lubrificantes estão ligados diretamente ao fluxo do material, pois eles agem na viscosidade da massa; indiretamente ajudam na estabilidade, pois diminuem o atrito máquina-massa e massa-massa. As cargas estão ligadas apenas ao aspecto econômico, pois somente completam a fórmula e não têm influência significativa nas propriedades reológicas.

A tabela 3.2 mostra os limites de concentração dos componentes utilizados nas formulações e a que grupos pertencem cada componente usado, os limites apresentados serão utilizados na montagem dos modelos e no problema de otimização.

Devido ao sigilo industrial, os componentes utilizados não serão apresentados, toda metodologia apresentada será desenvolvida utilizando os códigos presentes na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Limites de concentração dos componentes.

Componente	Limite Inferior	Limite Superior	Grupo
C.01	0,3500	0,5500	Organo-metálico
C.02	0,0000	0,2000	Organo-metálico
C.03	0,0000	0,1000	Organo-metálico
C.04	0,0000	0,0500	Antioxidante
C.05	0,0000	0,2320	Lubrificante
C.06	0,0000	0,1600	Lubrificante
C.07	0,0000	0,1500	Lubrificante
C.08	0,0000	0,0700	Antioxidante
C.09	0,0000	0,0500	Antioxidante
C.10	0,0000	0,1141	Antioxidante
C.11	0,0000	0,1000	Antioxidante
C.12	0,0000	0,3030	Lubrificante
C.13	0,0000	0,0323	Carga
C.14	0,0000	0,2330	Lubrificante
C.15	0,0000	0,2462	Lubrificante
C.16	0,0000	0,0850	Lubrificante

Para a construção dos modelos utilizamos o programa MatLab 6.5, para as regressões PCR e PLS usamos o PLS_Toolbox 3.0 para MatLab da Eigenvector, do qual foi utilizada a interface gráfica de construção de modelos através do comando “regression”. Para a otimização foram utilizadas as rotinas “linprog”, para os modelos de 1ª ordem, e “fmincon”, para os modelos quadráticos, ambas, do toolbox de otimização do próprio MatLab, para a resolução dos problemas de LP e NLP respectivamente.

Utilizamos a seguinte notação de matrizes: **X** a matriz das formulações, onde as colunas representam os 16 componentes e as linhas as concentrações das 155 diferentes formulações conhecidas. A matriz **Y**, onde estão reagrupados os resultados, sendo as colunas as 4 variáveis dependentes estudadas: t_{gel} - tempo de gelificação (min.), M_{gel} - torque de gelificação (Nm), M_7 - torque a 7 minutos de ensaio (Nm) e M_{10} - torque a 10 minutos (Nm); e as linhas os 155 resultados destas variáveis.

Os resultados foram obtidos através de ensaios em um reômetro de torque, modelo Rheomix 600p da Haake. O equipamento possui uma câmara aquecida de 60 cm³ com dois rotores que fazem a mistura e homogeneização do composto de PVC,

conforme apresentado na figura 3.7, durante o funcionamento dos rotores, é medido o torque aplicado para a mistura da massa fundida, com esses valores o equipamento fornece uma curva de reologia torque versus tempo, como mostrado na figura 3.8. Escolhemos apenas 3 pontos da curva para a modelagem, pontos estes que geraram as 4 variáveis dependentes citadas acima. A curva nos fornece 600 pontos ou mais de torque versus tempo, analisando a curva de reologia e procurando uma metodologia de análise que pudesse representar as características principais do composto em análise e ao mesmo tempo ser simples e rápida. Estes 3 pontos fornecem características relevantes do produto em análise sendo um número bem reduzido de variáveis a serem estudadas.

Figura 3.7 – Esquema da câmara do reômetro.

Na figura 3.8, observa-se que o torque no início do teste está baixo e depois sobe, após um transiente, até o ponto de gelificação, isso ocorre devido ao processo de fusão que ocorre dentro da câmara, no início a maior parte do material está na fase sólida, como o composto se apresenta como pó, apresenta menos dificuldade ao movimento dos rotores do que o material depois de fundido, pois o PVC apresenta uma alta viscosidade quando fundido, por isso, o torque se eleva rapidamente até o ponto de gelificação.

O primeiro ponto é o ponto de gelificação, que corresponde ao máximo indicado no gráfico torque em função do tempo (figura 3.8), este é o ponto onde todo o material

dentro da câmara de teste está fundido, conceito diferente do ponto de gel estudado em processos de polimerização. As informações extraídas deste ponto são o tempo (t_{gel}) e o torque (M_{gel}), antes desse tempo, o material se encontra em duas fases, sólida e líquida, isto nos dá uma indicação do tempo de residência do composto no equipamento de processamento, pois quanto menor esse tempo, mais rápido o composto fica totalmente fundido, menor o tempo de residência necessário, o que está intimamente ligado à produtividade que se pode imprimir ao processo. O torque indica a que esforço o equipamento é submetido nesta fase.

Figura 3.8 – Exemplo da curva fornecida pelo reômetro de torque.

O segundo ponto corresponde aos 7 minutos de teste, o torque neste instante (M_7), indica o esforço necessário para movimentar o composto fundido dentro da máquina (normalmente aos 7 minutos os compostos já passaram pela gelificação), isto está diretamente ligado ao consumo de energia do equipamento, mas o torque nesta etapa também influi no acabamento do produto final, pois o torque depende da viscosidade da massa fundida, que interfere no fluxo de material pela matriz, o que por sua vez, interfere no aspecto e brilho da peça final.

Por último, a 4ª variável dependente estudada, o torque a 10 minutos (M_{10}), este ponto também indica o esforço necessário para movimentar a massa fundida e ainda fornece uma noção da estabilidade térmica do composto, pois na etapa de degradação, o torque da massa sobe, como pode ser observado na figura 3.8 após os 12 minutos de teste. Nesta etapa, o composto começa a carbonizar e a massa vai perdendo a sua plasticidade o que provoca a elevação do torque. O tempo de 10 minutos foi escolhido, pois a maioria dos dados estavam limitados a esse tempo, e uma justificativa para o teste ser interrompido a 10 minutos, é que dificilmente um processo utiliza um tempo de residência tão elevado, que corresponda a 10 minutos de teste em um reômetro.

Figura 3.9 – Algumas curvas de reologia de diferentes estabilizantes.

Os estabilizantes exercem forte influência nesses 4 parâmetros escolhidos, como em todas as características reológicas do composto de PVC, como se pode observar na figura 3.9, as quatro curvas nesta figura apresentam bastante diferenças entre si, e estas diferenças são devidas as formulações dos estabilizantes usados nos compostos de PVC. Observa-se por essas curvas que o ponto de fusão (gelificação) pode não ser

o ponto de máximo da curva como na figura 3.8, o que caracteriza o ponto de gelificação é a mudança de inclinação da curva na sua parte ascendente após passar pelo ponto de mínimo como se observa claramente na curva vermelha e com mais dificuldade na curva preto, portanto esse ponto merece uma análise mais cuidadosa para sua determinação, os outros pontos são de fácil determinação pois os tempos estão fixados.

Aplicando a metodologia proposta acima para caracterizar a reologia dos compostos de PVC é que tentaremos relacionar a influência dos estabilizantes térmicos com os componentes presentes nos estabilizantes, criando um modelo que possa formular um estabilizante a partir de determinadas características reológicas pré-estabelecidas.

3.4.1 Preparação do composto de PVC

Para a realização dos ensaios é necessária a preparação dos compostos de PVC, estes foram preparados em um misturador rápido Mecanoplast de 5 litros, seguindo a formulação da tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Formulação do composto de PVC.

Compostos	Quantidade (g)
Resina PVC (valor K = 67)	100,0
Carbonato natural	18,0
Lubrificante	0,2
Pigmento branco	0,5
Estabilizante térmico	2,4

O misturador é carregado com a resina, o lubrificante e o estabilizante, estes são misturados em rotação alta (3800 rpm) até a temperatura atingir 100°C (o aquecimento ocorre pelo atrito durante a mistura), neste ponto adiciona-se o carbonato natural e o pigmento branco, continua-se a misturar em rotação alta até a temperatura atingir 110°C. Então se coloca o misturador para a rotação baixa (600 rpm) e resfria-se o composto até 55°C. Após estas etapas o composto está pronto e pode ser testado no reômetro.

3.4.2 Ensaio no reômetro de torque

Uma vez os compostos de PVC preparados, estes são analisados no reômetro de torque, Rheomix 600p da Haake. Neste equipamento adicionamos 74g do composto de PVC na câmara de mistura, acionamos os rotores a uma rotação de 80 rpm com a temperatura da câmara regulada para 180°C.

Para sabermos a variação apresentada pelo método de análise que estamos empregando, necessitamos estimar os erros apresentados pela metodologia, como sabemos, todo ensaio apresenta um desvio, a importância de se conhecer a dimensão deste desvio está na determinação da variação padrão apresentado pelo método, com esse valor estimado, podemos fazer a comparação dos erros apresentados nas formulações utilizadas para a validação deste estudo, verificando se os erros estão próximos ou distantes da variação natural apresentada pelo método. Para isto, realizamos algumas repetições de formulações, afim de verificarmos os desvios apresentados pelos ensaios.

Tabela 3.4 – Resultados das repetições do mesmo composto.

Repetições		1	2	3	4	5	Média	RMSE
Formula 29	t _{gel} (min)	9,0	9,4	8,8	8,6		9,0	0,30
	M _{gel} (Nm)	11,4	10,6	10,8	11,0		11,0	0,30
	M ₇ (Nm)	6,9	6,0	7,2	10,7		7,7	1,79
	M ₁₀ (Nm)	11,2	11,2	11,6	14,2		12,1	1,25
Formula 44	t _{gel} (min)	4,6	4,7	4,9	4,7	4,8	4,7	0,09
	M _{gel} (Nm)	19,2	18,2	19,9	20,0	20,6	19,6	0,82
	M ₇ (Nm)	18,0	18,5	18,6	18,5	19,1	18,5	0,35
	M ₁₀ (Nm)	15,6	16,8	16,3	16,3	16,1	16,2	0,39
Formula 117	t _{gel} (min)	5,5	5,7	5,5	5,8	5,5	5,6	0,12
	M _{gel} (Nm)	18,4	17,7	17,8	17,3	18,1	17,9	0,37
	M ₇ (Nm)	16,2	16,1	17,1	15,7	16,2	16,3	0,46
	M ₁₀ (Nm)	15,8	16,5	15,8	16,1	15,8	16,0	0,28
Formula 119	t _{gel} (min)	1,4	1,5	1,4	1,4		1,4	0,04
	M _{gel} (Nm)	24,6	23,8	26,9	25,3		25,2	1,14
	M ₇ (Nm)	16,6	16,7	16,9	16,3		16,6	0,22
	M ₁₀ (Nm)	20,9	21,0	22,3	21,3		21,4	0,55

Realizamos dois tipos de repetições, repetições do mesmo composto de PVC (tabela 3.4), onde fizemos uma única mistura de estabilizante e um único composto de PVC, e este composto foi testado no reômetro de torque algumas vezes. E, repetições de compostos diferentes com mesma fórmula (tabela 3.5), onde repetimos misturas do mesmo estabilizante um certo número de vezes e utilizamos estas misturas para fazer vários compostos de PVC, que foram testados no equipamento.

Tabela 3.5 – Resultados das repetições de compostos diferentes de mesma fórmula.

Repetições		1	2	3	4	5	Média	RMSE
Formula 44	t_{gel} (min)	4,6	4,7	4,6	4,5	4,6	4,6	0,07
	M_{gel} (Nm)	19,8	19,4	20,7	20,1	19,3	19,9	0,51
	M_7 (Nm)	19,1	18,6	19,2	18,4	19,4	18,9	0,38
	M_{10} (Nm)	17,5	17,0	16,8	16,6	17,6	17,1	0,39
Formula 78	t_{gel} (min)	3,1	4,4	4,8			4,1	0,73
	M_{gel} (Nm)	18,9	18,0	16,6			17,8	0,95
	M_7 (Nm)	16,2	15,9	15,2			15,8	0,42
	M_{10} (Nm)	14,7	14,3	14,7			14,6	0,19
Formula 101	t_{gel} (min)	3,7	4,7	4,7			4,4	0,49
	M_{gel} (Nm)	17,6	18,3	18,0			18,0	0,29
	M_7 (Nm)	15,6	15,4	16,1			15,7	0,29
	M_{10} (Nm)	15,6	15,0	15,3			15,3	0,24

Observando-se os resultados das duas tabelas (3.4 e 3.5) nota-se que os erros encontrados pelos dois tipos de repetições estão próximos, não apresentando diferenças significativas, levando a conclusão de que os erros inerentes as etapas de preparação do estabilizante e mistura do composto de PVC não são representativos em relação ao erro apresentado pelo reômetro de torque, por isso os erros apresentados pelas repetições dos mesmos compostos e dos compostos diferentes estão com a mesma magnitude.

4 APLICAÇÕES

4.1 Introdução

Nesta etapa vamos descrever os modelos obtidos através das regressões PCR e PLS e também os problemas de otimização gerados e resolvidos usando a programação linear e não linear. Para isto foi utilizado um conjunto de dados com 155 formulações de estabilizantes, sendo em sua grande maioria dados históricos, e nestas formulações foram usados 16 componentes diferentes, mas em nenhum dos estabilizantes analisados foram utilizados todos os componentes, a maioria das formulações continham entre 8 a 10 componentes. As formulações não serão apresentadas nesta explanação devido ao sigilo industrial envolvido, como já dito no capítulo anterior, pois parte dos dados utilizados se referem a produtos comerciais.

4.2 Calibração Multivariada

Realizamos as regressões a partir do conjunto de dados disponíveis. Tanto na regressão PCR, como na PLS, utilizamos o PLS_Toolbox 3.0 da Eigenvector com as matrizes das formulações $x(155 \times 16)$ e dos resultados $y(155 \times 4)$.

Os dados da matriz das formulações foram manipulados de forma que todos os valores dos componentes variassem de (-1) a (+1), para cada coluna da matriz x , gerando a nova matriz $xn(155 \times 16)$ que foi usada nas regressões.

Uma vez obtidas as matrizes xn e y foram construídos os modelos de mistura linear e quadrático.

4.2.1 Construção dos Modelos de Mistura Lineares

O modelo linear segue a equação a seguir:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^{16} a_i x_i \quad (4.1)$$

onde:

$\hat{y}$ é a variável dependente;

a_i é o coeficiente de regressão do componente i ;

x_i é a concentração do componente i .

4.2.1.1 Regressão por Componentes Principais (PCR)

Não foi utilizado pré-processamento adicional na variável x_n , mas na variável y utilizou-se o pré-processamento do valor médio, isto é, é feita a subtração da média em todos os valores y . Utilizando todos os resultados escolhemos o número de 14 PC's (componentes principais) para o modelo, pois com este número estão explicadas 99,73% da variância das variáveis x_n e 73,54% de y , conforme é apresentado na tabela 4.1. A regressão com 14 PC's também apresenta o menor RMSECV (raiz do erro quadrado médio de validação cruzada) para a variável 1 (tempo de gelificação) e variável 3 (torque a 7 minutos) como mostrado na figura 4.1.

Nos gráficos de resíduos “studentizados” (figura 4.2) pode-se analisar a existência de dados fora de padrão (outliers), estes gráficos mostram os resíduos em função do “leverage”, que indica a influência daquele ponto em relação a correlação encontrada pela regressão, assim, quanto maior o “leverage”, maior a influência daquele ponto no modelo. E o valor do resíduo “studentizado” mostra o distanciamento do valor predito na calibração do valor medido, portanto quanto mais distante do zero, maior a diferença do valor medido e deste modo, aparecendo um ou mais pontos que estejam distantes do zero e também distantes da distribuição dos pontos, provavelmente estes pontos sejam “outliers”. Mas como observamos nos gráficos, os pontos estão bem agrupados, poucos dados apresentaram o módulo da variação do resíduo acima de 3 (três), acima desta variação normalmente encontramos os outliers, mas se resolveu não excluir nenhum ponto, devido a estes poucos pontos não estarem tão distante deste limite (máxima variação em módulo igual a 4). A correlação do modelo entre as variáveis pode ser observada pelos gráficos de paridade da figura 4.3.

Tabela 4.1 – Variância capturada pelo modelo linear PCR.

PC	Variáveis X		Variáveis Y	
	Este PC	Total	Este PC	Total
1	59,57	59,57	0,28	0,28
2	11,34	70,92	27,38	27,66
3	8,22	19,13	0,36	28,02
4	5,07	84,21	7,23	35,25
5	3,73	87,94	12,89	48,14
6	2,93	90,87	4,12	52,26
7	2,33	93,19	0,52	52,78
8	1,65	94,85	5,06	57,84
9	1,32	96,17	2,90	60,74
10	0,97	97,14	7,45	68,19
11	0,84	97,97	2,29	70,48
12	0,72	98,70	0,40	70,88
13	0,55	99,25	1,47	72,35
14	0,48	99,73	1,19	73,54
15	0,55	99,95	0,70	74,24
16	0,05	100,00	0,25	74,49

Os coeficientes de regressão a_i do modelo PCR para as 4 variáveis analisadas estão listados na tabela 4.2 , onde t_{gel} é o tempo de gelificação; o M_{gel} , o torque na gelificação; o M_7 , o torque a 7 minutos e o M_{10} , o torque a 10 minutos.

Figura 4.1 – Valores de RMSECV em função do número de PC's.

Figura 4.2 – Gráficos dos resíduos “studentizados”.

Figura 4.3 – Gráficos de paridade do modelo PCR.

Para esta regressão os coeficientes de correlação R^2 foram calculados e serão apresentados posteriormente para comparação com os outros modelos. Abaixo apresentamos os valores dos coeficientes de regressão deste modelo.

Tabela 4.2 – Valores dos coeficientes de regressão do modelo PCR, a_i .

Componente	t_{gel}	M_{gel}	M_7	M_{10}
C.01	-0,0424	0,9872	0,1908	-0,8005
C.02	-1,6151	3,2305	1,3041	0,4017
C.03	-1,1162	3,6572	2,2515	1,4525
C.04	0,0718	-0,2243	0,1793	0,2689
C.05	-0,3396	0,3432	0,5099	0,6124
C.06	0,2305	-0,2184	0,2424	-0,3602
C.07	-0,0402	0,3129	-1,1013	1,1250
C.08	-0,1852	0,5475	0,3583	0,7076
C.09	-0,1006	0,0698	0,0412	-0,0394
C.10	-0,8135	2,4647	-0,2400	0,5318
C.11	-0,2636	1,7206	-0,4530	2,4383
C.12	0,7019	-1,7175	-0,1474	-2,6617
C.13	1,2013	-1,6721	-2,3730	-0,5659
C.14	-0,6500	0,4036	0,8241	0,1152
C.15	0,3347	-0,6764	0,6089	-1,1634
C.16	-0,3120	0,2667	0,1965	0,3819

4.2.1.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

A regressão PLS foi realizada usando os mesmos dados, sem utilizar pré-processamento na variável xn e o valor médio na variável y (subtração de média). Para o modelo foram escolhido 7 LV's, com este número de variáveis latentes conseguimos explicar 89,18% da variância em xn e 72,21% em y (tabela 4.3). O modelo PLS com 7 LV's foi escolhido pois apresentou valores de RMSECV próximos dos mínimos para as variáveis t_{gel} , M_{gel} e M_7 e ficar mais próximo do mínimo da M_{10} que foi com apenas 3 LV's, como pode ser observado pela figura 4.4.

Tabela 4.3 – Variância capturada pelo modelo linear PLS.

LV	Variáveis X		Variáveis Y	
	Este LV	Total	Este LV	Total
1	19,62	19,62	38,69	38,69
2	49,87	69,49	7,74	46,43
3	5,25	74,75	12,45	58,88
4	2,85	77,60	7,05	65,92
5	6,37	83,97	1,62	67,54
6	3,83	87,80	2,23	69,77
7	1,37	89,18	2,44	72,21
8	3,63	92,80	0,46	72,67
9	1,92	94,72	0,62	73,29
10	1,52	96,24	0,26	73,55
11	1,22	97,46	0,28	73,83
12	0,48	97,95	0,29	74,11
13	0,78	98,73	0,10	74,21
14	0,56	99,29	0,10	74,31
15	0,65	99,94	0,03	74,34
16	0,06	100,00	0,15	74,49

Figura 4.4 – Gráficos dos RMSECV's em função do número de LV's.

Do mesmo modo que no modelo PCR, pelos gráficos dos resíduos studentizados (figura 4.5) analisamos a existência de dados fora de padrão e observamos a correlação entre as variáveis pelos gráficos de paridade (figura 4.6).

Figura 4.5 – Gráficos dos resíduos “studentizados”.

Observando os gráficos de resíduos “studentizados”, podemos notar que os resíduos da variável 4, M_{10} , não apresentam uma distribuição aleatória em torno do zero, estão apresentando uma certa tendência, isto pode significar um mau ajuste do modelo para esta variável.

Figura 4.6 – Gráficos de paridade do modelo PLS.

Assim como na PCR, as correlações R^2 foram calculadas e estão apresentadas no item 4.2.3, abaixo encontramos os coeficientes de regressão obtidos para este modelo linear.

Tabela 4.4 – Valores dos coeficientes de regressão do modelo PLS, a_i .

Componente	t_{gel}	M_{gel}	M_7	M_{10}
C.01	-0.0165	0.7175	0.2829	-0.3210
C.02	-1.4191	2.8388	1.3184	0.7560
C.03	-1.1148	3.3472	1.8580	1.5671
C.04	-0.0615	-0.1308	0.0971	0.1642
C.05	-0.2466	0.6814	0.5016	0.5395
C.06	0.1274	-0.6703	0.0560	-0.4926
C.07	0.1355	0.0523	-0.8055	1.2259
C.08	-0.3829	0.9490	0.2068	0.8539
C.09	-0.1150	0.4623	-0.4420	0.3896
C.10	-0.5405	1.8210	0.1597	0.2674
C.11	-0.2712	1.6708	-0.6946	2.3671
C.12	0.6919	-1.7799	-0.7165	-2.4894
C.13	1.3526	-1.7690	-2.0893	-0.5793
C.14	-0.3992	0.0609	0.6544	0.3661
C.15	0.4294	-0.7898	0.3233	-0.9366
C.16	-0.4586	0.9211	0.6430	-0.1016

4.2.2 Construção dos Modelos de Mistura Quadráticos

O modelo quadrático segue a equação a seguir:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^{16} a_i x_i + \sum_{i < j} \sum_j^{16} a_{ij} x_i x_j \quad (4.2)$$

onde:

$\hat{y}$ é a variável dependente;

a_i é o coeficiente de regressão do componente i ;

a_{ij} é o coeficiente de regressão da combinação dos componentes i e j ;

x_i é a concentração do componente i ;

x_j é a concentração do componente j .

Para conseguirmos os modelos quadráticos, primeiro precisamos construir a matriz de regressores $x_i x_j$ para acrescentar a matriz x de formulações que já possuímos. Vamos continuar usando a matriz de valores centrados xn , como nossa matriz original, $xn(155 \times 16)$, apresenta 16 regressores (os 16 componentes). A nossa matriz para o modelo quadrático deve ter 136 regressores, sendo os 16 da matriz original mais 120 das combinações $x_i x_j$.

Deste modo, construímos a matriz $xn2(155 \times 136)$, a partir da matriz xn , que satisfaz a equação (4.2) e foi utilizada para fazer as regressões.

4.2.2.1 Regressão por Componentes Principais (PCR)

Como nas regressões dos modelos lineares, não foi utilizado pré-processamento na variável $xn2$, mas na variável y utilizou-se o pré-processamento do valor médio. A regressão foi realizada utilizando todos os 155 resultados disponíveis, e do modelo obtido, escolhemos o número de 13 PC's, pois com este número estão explicadas 93,51% da variância das variáveis $xn2$ e 75,61% de y , conforme a tabela 4.5 e também, porque a partir deste número de componentes principais ocorre a estabilização dos valores de RMSECV para as variáveis t_{gel} , M_{gel} e M_7 e está próximo do valor de RMSECV mínimo da variável M_{10} que ocorreu com 11 PC's, como mostrado na figura 4.7. Após 11 componentes principais, a variável M_{10} começa a apresentar elevação no valor de RMSECV, isso também foi considerado para a escolha do número de 13 PC's.

Tabela 4.5 – Variância capturada pelo modelo quadrático PCR.

PC	Variáveis X		Variáveis Y	
	Este PC	Total	Este PC	Total
1	40,27	40,27	0,89	0,89
2	13,46	53,73	24,50	25,39
3	11,48	65,21	1,96	27,35
4	6,95	72,16	7,71	35,06
5	4,25	76,41	16,04	51,11
6	3,39	79,80	4,67	55,77
7	3,16	82,96	1,21	56,99
8	2,34	85,29	5,19	62,17
9	2,26	87,55	1,61	63,78
10	1,88	89,43	2,24	66,02
11	1,49	90,91	6,35	72,38
12	1,38	92,30	0,65	73,02
13	1,21	93,51	2,50	75,61
14	0,99	94,50	0,31	75,91
15	0,88	95,38	0,57	76,48
16	0,52	95,90	0,30	76,78
17	0,51	96,41	0,27	77,05
18	0,47	96,88	0,18	77,23
19	0,43	97,30	0,20	77,43
20	0,41	97,71	0,27	77,70

Figura 4.7 – Gráficos dos RMSECV's em função do número de PC's.

Os gráficos de resíduos “studentizados”, como no modelo linear, mostram que poucos pontos estão mais distantes do zero, acima do limite de (-3) a $(+3)$, mas como anteriormente não foi descartado nenhum dos pontos.

Figura 4.8 – Gráficos dos resíduos “studentizados”.

Os gráficos de paridade nos mostram a correlação atingida pelo modelo, sendo um bom indicativo de quanto o modelo está ajustado a realidade.

Figura 4.9 – Gráficos de paridade do modelo quadrático PCR.

O modelo gerado apresenta 136 coeficientes a_i e a_{ij} para cada uma das 4 variáveis e como nos modelos anteriores também foram calculados os R^2 .

4.2.2.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

Também não foi utilizado pré-processamento na variável x_{n2} e utilizamos o valor central para y , o modelo escolhido foi com 8 variáveis latentes, apresentando os menores RMSECV para as variáveis M_{gel} e M_{10} , e para as outras variáveis, os valores de RMSECV não diminuem significativamente com o aumento do número de variáveis latentes, como mostrado abaixo na figura 4.10.

Figura 4.10 – Gráficos dos RMSECV's em função do número de LV's.

Para o número de 8 LV's a variância capturada pelo modelo é de 83,08 % para a variável x_{n2} e 77,55 % para y (tabela 4.6).

Tabela 4.6 – Variância capturada pelo modelo quadrático PLS.

LV	Variáveis X		Variáveis Y	
	Este LV	Total	Este LV	Total
1	17,89	17,89	41,83	41,83
2	32,80	50,70	9,07	50,90
3	7,71	58,40	11,22	62,12
4	5,29	63,70	6,58	68,69
5	8,64	72,34	1,84	70,54
6	4,32	76,66	3,24	73,78
7	3,49	80,15	2,14	75,92
8	2,93	83,08	1,64	77,55
9	2,20	85,28	1,17	78,72
10	2,06	87,33	1,16	79,88
11	1,16	88,49	1,49	81,37
12	1,49	89,99	0,46	81,83
13	1,34	91,33	0,81	82,64
14	1,13	92,46	0,46	83,10
15	0,81	93,27	0,77	83,87
16	0,79	94,06	0,49	84,37
17	0,68	94,75	1,02	85,38
18	0,78	95,53	0,55	85,93
19	0,41	95,94	0,69	86,62
20	0,73	96,97	0,21	86,84

Não foi excluído nenhum ponto do modelo PLS. E como nos modelos anteriores, observamos na figura 4.11 que poucos pontos estão fora da faixa de (-3) a (+3) nos resíduos “studentizados”.

Figura 4.11 – Gráficos dos resíduos “studentizados”.

Figura 4.12 – Gráficos de paridade do modelo quadrático PLS.

Os gráficos de paridade (figura 4.12) mostram que o modelo está com um menor ajuste para a variável 4, M_{10} , que para as demais variáveis, mas isto não implica na exclusão do modelo para a variável. Este modelo também apresenta 136 coeficientes, um para cada regressor e os coeficientes de correlação R^2 estão apresentados abaixo

junto com os dos modelos anteriores. Também apresentamos erros quadráticos médios.

4.2.3 Comparação entre os modelos PCR e PLS

Para fazer a comparação entre os modelos, utilizamos a raiz quadrada dos erros quadrados médios da calibração (RMSEC), que é obtida pela equação 4.3:

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (4.3)$$

Os valores de RMSEC para os dois modelos estão na tabela 4.7 e mostram que todos os valores estão bem próximos, deste modo não há indicação que um modelo esteja melhor que o outro, assim, a princípio, os modelos lineares e quadráticos, tanto PCR como PLS, parecem equivalentes.

Tabela 4.7 – Valores de RMSEC para os modelos PCR e PLS.

Variáveis	Modelo Linear		Modelo Quadrático	
	RMSEC - PCR	RMSEC – PLS	RMSEC - PCR	RMSEC – PLS
t _{gel} (min)	0,82	0,86	0,80	0,79
M _{gel} (Nm)	1,31	1,39	1,32	1,32
M ₇ (Nm)	1,12	1,17	1,11	1,07
M ₁₀ (Nm)	2,38	2,32	2,16	2,18

Podemos comparar os valores de RMSEC com os valores obtidos nas repetições e para condensar os resultados, apresentamos os valores combinados de RMSE.

Tabela 4.8 – Valores médios de RMSE das repetições.

Propriedades	RMSE Combinado	RMSE Combinado
	Mesmos compostos	Compostos diferentes
t _{gel} (min)	0,13	0,43
M _{gel} (Nm)	0,66	0,58
M ₇ (Nm)	0,70	0,36
M ₁₀ (Nm)	0,62	0,27

Observando os valores de RMSEC com os combinados de RMSE das repetições, notamos que os valores dos modelos são maiores que das repetições, este fato está coerente, pois a mínima variação que podemos encontrar é o erro intrínseco do método de análise, portanto, o que temos que nos concentrar é na diferença entre a variação observada no modelo e a variação das repetições, se a diferença for grande, significa que o modelo não está ajustando bem os dados e assim não gera previsões satisfatórias, mas as diferenças observadas entre os RMSEC's e os RMSE's combinados, não condenam os modelos obtidos, lembrando que foram usados dados históricos para a construção dessas regressões.

As correlações encontradas pelos modelos, que podem ser observadas nos gráficos de paridade, foram quantificadas através do R^2 , os valores de R^2 estão apresentados na tabela abaixo. Observamos que os valores estão próximos, mas que os modelos quadráticos apresentam valores de R^2 um pouco superiores que dos modelos lineares, esse resultado já era esperado, pois no modelo quadrático utilizamos as combinações de 2ª ordem dos componentes no momento da regressão e com isso é possível modelar alguma interação existente entre os componentes.

Tabela 4.9 – Valores de R^2 para os modelos PCR e PLS.

Variáveis	Modelo Linear		Modelo Quadrático	
	R^2 - PCR	R^2 - PLS	R^2 - PCR	R^2 - PLS
t_{gel} (min)	0,73	0,70	0,75	0,76
M_{gel} (Nm)	0,85	0,83	0,86	0,87
M_7 (Nm)	0,77	0,74	0,77	0,80
M_{10} (Nm)	0,64	0,63	0,67	0,69

Observamos que a variável que nos modelos apresenta a melhor correlação é a variável M_{gel} , pois apresentam os maiores valores de R^2 , enquanto que a variável M_{10} apresenta a pior correlação. O modelo que apresenta a melhor correlação é o modelo quadrático obtido com o PLS, mas não se pode deixar de ressaltar o ótimo resultado apresentado pela regressão PCR, pois a diferença é muito pequena em vista da maior complexidade e do esforço computacional empregado na PLS.

4.3 Otimização

Na otimização vamos utilizar a programação linear para os modelos lineares e programação não linear para os modelos quadráticos, com o objetivo de minimizar o custo das formulações de estabilizantes obtidas através dos modelos de mistura para os valores desejados das propriedades. O custo de cada componente usado para fazer a otimização está apresentado na tabela abaixo.

Tabela 4.10 – Custos dos componentes das formulações.

Componente	Custos
C.01	2,45
C.02	2,11
C.03	1,17
C.04	5,53
C.05	1,22
C.06	3,12
C.07	2,11
C.08	21,16
C.09	6,13
C.10	15,25
C.11	5,10
C.12	4,67
C.13	0,96
C.14	14,08
C.15	3,10
C.16	2,29

4.3.1 Programação linear – Modelos lineares

4.3.1.1 Caso Base (1º Caso)

Para fazer a LP utilizamos a rotina “linprog” do MatLab, e o problema é colocado da seguinte forma:

$$\min f^T x$$

seguindo as restrições:

$$\begin{aligned} Ax &\leq b \\ A_{eq}x &= b_{eq} \\ lb &\leq x \leq ub \end{aligned}$$

onde f , x , b , b_{eq} , lb e ub são vetores e A e A_{eq} são matrizes.

Sendo que neste trabalho as variáveis assumiram as seguintes representações para os modelos:

$f^T x$ é a função custo, que deve ser minimizada;
 f é o vetor dos custos dos componentes da formulação;
 x é o vetor com as proporções dos componentes, ou seja, a formulação;
 b é o vetor contendo as restrições de desigualdade que o sistema deve obedecer;
 b_{eq} é o vetor contendo as restrições de igualdade que o sistema deve obedecer;
 lb é o vetor com os limites inferiores que as variáveis x podem assumir;
 ub é o vetor com os limites superiores das variáveis x ;
 A é a matriz dos coeficientes de x que devem obedecer as restrições de desigualdade;
 A_{eq} é a matriz dos coeficientes de x que devem obedecer às restrições de igualdade.

As equações são colocadas da seguinte forma:

$$f^T x = [p_1 \quad p_2 \quad \dots \quad p_{16}] \bullet \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{16} \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

onde $[p_1 \quad p_2 \quad \dots \quad p_{16}]$ é o vetor dos custos.

Para o desenvolvimento da otimização, pensamos em duas abordagens para o problema, a primeira, com objetivo janela, onde os valores das propriedades podem

variar dentro de uma faixa de $\pm 5 \%$, que representa uma variação um pouco acima do valor médio das repetições, nesta abordagem, utilizamos as restrições de desigualdade, que assumem a seguinte forma:

$$Ax \leq b = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{116} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{216} \\ a_{31} & a_{32} & \dots & a_{316} \\ a_{41} & a_{42} & \dots & a_{416} \\ -a_{11} & -a_{12} & \dots & -a_{116} \\ -a_{21} & -a_{22} & \dots & -a_{216} \\ -a_{31} & -a_{32} & \dots & -a_{316} \\ -a_{41} & -a_{42} & \dots & -a_{416} \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \\ \vdots \\ x_{16} \end{bmatrix} \leq \begin{bmatrix} t_{gel} + 0,05t_{gel} \\ M_{gel} + 0,05M_{gel} \\ M_7 + 0,05M_7 \\ M_{10} + 0,05M_{10} \\ -t_{gel} + 0,05t_{gel} \\ -M_{gel} + 0,05M_{gel} \\ -M_7 + 0,05M_7 \\ -M_{10} + 0,05M_{10} \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

Na equação 4.5 os coeficientes da matriz A e as propriedades do vetor b , estão repetidos com sinais negativos, para impor que a formulação otimizada (vetor x) se encontre dentro da faixa desejada para as variáveis t_{gel} , M_{gel} , M_7 e M_{10} .

Nesta abordagem, para o caso em que impusemos só a restrição da somatória dos 16 componentes, x_i , é constante e igual a 1, a restrição de igualdade assumiu a seguinte forma e devido a manipulação para centrar os valores dos componentes, a notação matricial apresenta a seguinte forma:

$$A_{eq}x = b_{eq} \Rightarrow [(ma - mi)_1 \quad (ma - mi)_2 \quad \dots \quad (ma - mi)_{16}] \bullet \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{16} \end{bmatrix} = \left[2 - \sum_1^{16} (ma - mi) \right] \quad (4.6)$$

onde: ma é o valor máximo assumido pelo componente;

mi é o valor mínimo do componente.

A segunda abordagem é com o objetivo fixo, neste modo, as propriedades só podem assumir os valores alimentados, portanto, não precisamos das restrições de desigualdade, utilizamos somente as restrições de igualdade, onde acrescentamos a matriz A_{eq} os coeficientes a_{ij} obtidos pelas regressões e ao vetor b_{eq} os valores desejados para as propriedades, então, a restrição assumiu a seguinte forma:

$$A_{eq}x = b_{eq} \Rightarrow \begin{bmatrix} (ma - mi)_1 & (ma - mi)_2 & \cdots & (ma - mi)_{16} \\ a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{116} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{216} \\ a_{31} & a_{32} & \cdots & a_{316} \\ a_{41} & a_{42} & \cdots & a_{416} \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_{16} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 - \sum_1^{16} (ma - mi) \\ t_{gel} \\ M_{gel} \\ M_7 \\ M_{10} \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

4.3.1.2 Tratamento da falta de informação (2º Caso)

Além da restrição da somatória constante, introduzimos a restrição de que o vetor x não poderia ocupar o espaço onde a informação não foi considerada pelo modelo de calibração, para isso utilizamos os “loadings” de regressão dos PC’s e LV’s não utilizados pelos modelos PCR e PLS. Esses vetores foram adicionados a matriz A_{eq} das restrições de igualdade, como mostrado na equação (4.8), esta equação foi usada para a primeira abordagem, objetivo janela.

Para o objetivo fixo, só precisamos acrescentar os coeficientes de regressão a matriz A_{eq} e as propriedades ao vetor b_{eq} a equação (4.8), similarmente, ao apresentado para o 1º caso, na equação (4.7).

$$\begin{aligned}
A_{eq}x = b_{eq} \Rightarrow & \begin{bmatrix} (ma - mi)_1 & (ma - mi)_2 & \cdots & (ma - mi)_{16} \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{m16} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{n16} \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{16} \end{bmatrix} \\
= & \begin{bmatrix} 2 - \sum_{i=1}^{16} (ma - mi) \\ 0_m \\ \vdots \\ 0_n \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{4.8}$$

Onde os elementos a_{ij} da matriz A_{eq} são os “loadings” não utilizados.

Esta nova restrição implica que a otimização ocorre no espaço ortogonal aos “loading vectors” que não foram utilizados na regressão, ou, em outros termos, que a solução se encontra restrita ao espaço gerado pelos “loading vetors” utilizados na regressão.

Nas restrições de desigualdade os limites das variáveis x , lb e ub , são (-1) e (+1) devido ao uso das variáveis manipuladas xn na realização das regressões.

Fornecemos ao programa os valores desejados das propriedades t_{gel} , M_{gel} , M_7 e M_{10} , para criação do vetor b ou b_{eq} , dependendo da abordagem, e o programa fornece a formulação de menor valor que satisfaz as restrições técnicas.

4.3.2 Programação não linear – Modelos quadráticos

4.3.2.1 Caso Base (1º Caso)

Para fazer a NLP utilizamos a rotina “fmincon” do MatLab, e o problema foi expresso matematicamente da seguinte forma:

$$\min f(x)$$

seguindo as restrições:

$$\begin{aligned} c(x) &\leq 0 \\ ceq(x) &= 0 \\ A_{eq}x &= b_{eq} \\ lb &\leq x \leq ub \end{aligned}$$

onde x , b_{eq} , lb e ub são vetores e A_{eq} é uma matriz, $c(x)$ e $ceq(x)$ são funções que retornam vetores e $f(x)$ é a função objetivo que retorna um escalar.

Sendo que neste trabalho as variáveis assumiram as seguintes representações para os modelos:

$f(x)$ é a função custo, que deve ser minimizada;

$c(x)$ é a função não linear de restrições de desigualdade que o sistema deve obedecer;

$ceq(x)$ é a função não linear de restrições de igualdade que o sistema deve obedecer;

x é o vetor com as proporções dos componentes, ou seja, a formulação;

b_{eq} é o vetor contendo as restrições lineares de igualdade que as variáveis x devem obedecer;

lb é o vetor com os limites inferiores que as variáveis x podem assumir;

ub é o vetor com os limites superiores das variáveis x ;

A_{eq} é a matriz dos coeficientes de x que devem obedecer às restrições lineares de igualdade.

As equações são colocadas da seguinte forma:

$$f(x) = [p_1 \quad p_2 \quad \dots \quad p_{16}] \bullet \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{16} \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

onde $[p_1 \quad p_2 \quad \dots \quad p_{16}]$ é o vetor dos custos.

Da mesma forma que na programação linear, montamos as duas abordagens, para a primeira, objetivo janela com mesma variação de $\pm 5\%$, a função não linear de desigualdade assume a seguinte forma:

$$c(x) \leq 0 = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1136} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2136} \\ a_{31} & a_{32} & \dots & a_{3136} \\ a_{41} & a_{42} & \dots & a_{4136} \\ -a_{11} & -a_{12} & \dots & -a_{1136} \\ -a_{21} & -a_{22} & \dots & -a_{2136} \\ -a_{31} & -a_{32} & \dots & -a_{3136} \\ -a_{41} & -a_{42} & \dots & -a_{4136} \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{16} \\ x_1 x_2 \\ x_1 x_3 \\ \vdots \\ x_{15} x_{16} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} t_{gel} + 0,05t_{gel} \\ M_{gel} + 0,05M_{gel} \\ M_7 + 0,05M_7 \\ M_{10} + 0,05M_{10} \\ -t_{gel} + 0,05t_{gel} \\ -M_{gel} + 0,05M_{gel} \\ -M_7 + 0,05M_7 \\ -M_{10} + 0,05M_{10} \end{bmatrix} \leq \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

A função não linear $c(x)$ apresenta os coeficientes a_{ij} e as propriedades repetidas com sinais negativos, para impor que a formulação otimizada (vetor x) se encontre dentro da variação permitida para as variáveis t_{gel} , M_{gel} , M_7 e M_{10} .

Para a abordagem de objetivo fixo, não temos restrições de desigualdade, apenas restrições de igualdade, deste modo, a função não linear de igualdade assume a seguinte forma para esta abordagem:

$$ceq(x) = 0 \Rightarrow \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1136} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2136} \\ a_{31} & a_{32} & \dots & a_{3136} \\ a_{41} & a_{42} & \dots & a_{4136} \end{bmatrix} \bullet \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{16} \\ x_1 x_2 \\ x_1 x_3 \\ \vdots \\ x_{15} x_{16} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} t_{gel} \\ M_{gel} \\ M_7 \\ M_{10} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

Na programação não linear só impusemos a restrição da somatória dos 16 componentes, x_i , sendo constante e igual a 1, não aplicamos a restrição de espaço. A

restrição linear de igualdade $A_{eq}x = b_{eq}$ é aplicada para as duas abordagens, seguindo a equação (4.6), igual a restrição aplicada a programação linear.

Os limites das variáveis x , lb e ub , também são (-1) e (+1) e como na otimização dos modelos lineares, fornecemos ao programa os valores desejados das propriedades t_{gel} , M_{gel} , M_7 e M_{10} e o programa fornece a formulação de menor custo.

4.3.3 Aplicações

Para testar os modelos de otimização, escolhemos dois exemplos, no primeiro utilizamos os resultados de um estabilizante comercial e no segundo, os valores das propriedades foram retirados de um composto de PVC utilizado industrialmente, desta forma, esperamos fornecer estabilizantes com características que são valorizadas pelo mercado e que possam ser comercializados. Abaixo apresentamos as propriedades para os dois exemplos.

Tabela 4.11 – Valores das propriedades para os exemplos.

Propriedades	1º exemplo	2º exemplo
t_{gel} (min)	5,6	4,0
M_{gel} (Nm)	17,9	17,6
M_7 (Nm)	16,3	15,2
M_{10} (Nm)	16,0	16,8

Utilizando as propriedades acima, os programas de otimização forneceram as formulações mostradas nas tabelas 4.12 e 4.13 para os modelos lineares e quadráticos. Para a obtenção dessas formulações, utilizamos somente a segunda abordagem, de objetivo fixo, pois entendemos que ao utilizar o objetivo fixo, forçamos o programa a buscar os valores que desejamos e deste modo, a resposta deve corresponder a formulação mais próxima possível do objetivo que o modelo possa fornecer, assim, também devemos obter o menor desvio experimental quando dos testes em laboratório dessas mesmas formulações.

Tabela 4.12 – Formulações otimizadas pela programação linear – Modelos lineares.

Componentes	1º exemplo				2º exemplo			
	1º Caso		2º Caso		1º Caso		2º Caso	
	PCR	PLS	PCR	PLS	PCR	PLS	PCR	PLS
C.01	0,550	0,550	0,550		0,435	0,350	0,438	0,350
C.02	0,045	0,000	0,052		0,185	0,200	0,189	0,186
C.03	0,100	0,100	0,089		0,048	0,003	0,043	0,007
C.04	0,000	0,000	0,002	Não	0,000	0,000	0,001	0,008
C.05	0,172	0,210	0,115	foi	0,232	0,219	0,232	0,072
C.06	0,093	0,000	0,000	obtida	0,000	0,000	0,001	0,017
C.07	0,000	0,000	0,000	solução	0,014	0,076	0,001	0,045
C.08	0,000	0,000	0,000	para	0,000	0,000	0,000	0,009
C.09	0,000	0,033	0,000	este	0,000	0,042	0,000	0,023
C.10	0,000	0,000	0,000	caso	0,000	0,000	0,000	0,039
C.11	0,010	0,002	0,036		0,000	0,000	0,007	0,054
C.12	0,000	0,002	0,000		0,000	0,000	0,000	0,096
C.13	0,029	0,032	0,026		0,032	0,026	0,032	0,011
C.14	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,001
C.15	0,000	0,028	0,130		0,000	0,000	0,001	0,083
C.16	0,000	0,042	0,000		0,055	0,084	0,056	0,000
Soma dos componentes	1,000	1,000	1,000		1,000	1,000	1,000	1,000
Custo da formulação	2,14	2,16	2,33		1,98	2,19	2,01	3,46

As otimizações não encontraram soluções para todos os casos e modelos, o 1º caso representa os modelos que impusemos a restrição da somatória dos componentes constante e igual a 1, e o 2º caso onde acrescentamos a restrição do espaço ortogonal dos “loadings vectors” juntamente com a da somatória.

Para os modelos lineares, não foi encontrada solução para o 1º exemplo do modelo PLS que apresentava as duas restrições, a da somatória e de espaço, para os demais casos, a otimização convergiu normalmente. Já para o modelo quadrático, também não foi encontrada solução para o 1º exemplo do modelo PLS, mas foi no 1º caso, apenas com a restrição da somatória. Nos modelos quadráticos, não aplicamos a restrição de espaço, pois existem ainda questões teóricas a serem resolvidas.

Tabela 4.13 – Formulações otimizadas pela programação não linear – Modelos quadráticos.

Componentes	1º exemplo		2º exemplo	
	1º Caso		1º Caso	
	PCR	PLS	PCR	PLS
C.01	0,550		0,357	0,358
C.02	0,000		0,180	0,185
C.03	0,086		0,006	0,000
C.04	0,000	Não	0,000	0,000
C.05	0,021	foi	0,232	0,212
C.06	0,000	obtida	0,000	0,000
C.07	0,049	solução	0,150	0,142
C.08	0,000	para	0,000	0,000
C.09	0,000	este	0,000	0,050
C.10	0,000	caso	0,000	0,000
C.11	0,053		0,000	0,000
C.12	0,000		0,000	0,042
C.13	0,032		0,032	0,012
C.14	0,000		0,000	0,000
C.15	0,208		0,033	0,000
C.16	0,000		0,010	0,000
Soma dos componentes	1,000		1,000	1,000
Custo da formulação	2,53		2,02	2,34

4.4 Resultados experimentais

Com as formulações preditas a partir dos cálculos computacionais, foram preparadas no laboratório as misturas dos estabilizantes, os compostos de PVC e foram realizados os ensaios no reômetro de torque, seguindo as formulações e procedimentos descritos anteriormente no item 3.4 – Parte experimental. A partir dos ensaios realizados obtivemos os resultados apresentados neste item.

Tabela 4.14 – Resultados e desvios experimentais dos modelos lineares para o 1º exemplo.

Propriedades	Objetivo	1º Caso PCR		1º Caso PLS		2º Caso PCR		2º Caso PLS	
		Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
t _{gel} (min)	5,6	5,7	0,1	5,3	-0,4	5,5	-0,1		
M _{gel} (Nm)	17,9	20,2	2,3	19,5	1,6	17,9	0,0	Não foi obtida formulação	
M ₇ (Nm)	16,3	18,3	2,0	18,1	1,8	17,9	1,6		
M ₁₀ (Nm)	16,0	15,4	-0,6	16,7	0,7	16,8	0,8		
RMSEP		1,54		1,25		0,89			

Observando a tabela 4.14, vemos que para o primeiro exemplo, os resultados experimentais dos modelos lineares apresentaram variações do objetivo desejado como está mostrado nas colunas dos erros. Para quantificar esses desvios e comparar os modelos, calculamos a raiz quadrada da média dos erros quadráticos das predições (RMSEP).

No primeiro e segundo exemplos foram usados como objetivos para as propriedades, os valores obtidos a partir de resultados de compostos de PVC utilizados no mercado, o primeiro exemplo conhecemos a composição estabilizante térmico utilizado, já o segundo exemplo, não se conhece a composição do estabilizante presente no composto, mas trata-se de um produto reconhecido no mercado. Os resultados e desvios experimentais apresentados pelo segundo exemplo, estão relacionados na tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Resultados e desvios experimentais dos modelos lineares para o 2º exemplo.

Propriedades	Objetivo	1º Caso PCR		1º Caso PLS		2º Caso PCR		2º Caso PLS	
		Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
t _{gel} (min)	4,0	3,4	-0,6	2,9	-1,1	3,3	-0,8	3,4	-0,6
M _{gel} (Nm)	17,6	19,4	1,8	20,9	3,3	19,4	1,8	18,3	0,6
M ₇ (Nm)	15,2	17,0	1,8	17,1	1,9	17,3	2,1	14,9	-0,3
M ₁₀ (Nm)	16,8	15,3	-1,6	18,0	1,2	15,2	-1,6	15,8	-1,0
RMSEP		1,51		2,04		1,64		0,68	

Para o segundo exemplo, foram obtidos resultados para todos os casos, pode-se observar os desvios apresentados pelo modelo PLS com a restrição de espaço, pois para este caso, no 1º exemplo, a otimização não conseguiu encontrar uma formulação que satisfizesse as restrições.

Para os modelos quadráticos utilizamos os mesmos dois exemplos que para os modelos lineares. As formulações preparadas foram as apresentadas na tabela 4.13, os resultados obtidos experimentalmente estão apresentados na tabela 4.16 e 4.17.

Tabela 4.16 – Resultados e desvios experimentais dos modelos quadráticos para o 1º exemplo.

Propriedades	Objetivo	PCR		PLS	
		Valor	Erro	Valor	Erro
t_{gel} (min)	5,6	5,7	0,1		
M_{gel} (Nm)	17,9	19,2	1,3	Não foi obtida formulação	
M_7 (Nm)	16,3	18,3	2,0		
M_{10} (Nm)	16,0	17,0	0,9		
RMSEP			1,28		

Como nos modelos lineares, no primeiro exemplo também não obtivemos resultados para um dos casos, devido à otimização não encontrar uma formulação viável que atendesse aos objetivos desejados.

Para o segundo exemplo, a otimização encontrou uma solução para cada qual dos dois modelos, tanto para a PCR como a PLS, os resultados destes ensaios podem ser apreciados na tabela 4.17, juntamente com seus desvios e a RMSEP calculada.

Tabela 4.17 – Resultados e desvios experimentais dos modelos quadráticos para o 2º exemplo.

Propriedades	Objetivo	PCR		PLS	
		Valor	Erro	Valor	Erro
t_{gel} (min)	4,0	3,7	-0,4	3,4	-0,6
M_{gel} (Nm)	17,6	19,5	1,9	19,2	1,6
M_7 (Nm)	15,2	17,5	2,3	14,2	-1,0
M_{10} (Nm)	16,8	12,7	-4,1	18,7	1,9
RMSEP		2,53		1,34	

4.5 Discussão

Nos resultados da programação linear (modelos lineares) pode-se observar que os valores de RMSEP são menores quando se acrescenta a restrição de espaço ao sistema, a restrição de espaço melhora a qualidade das predições, evitando que se façam extrapolações incertas, desta forma, consegue-se um menor erro de predição como observado nos resultados.

Na programação não linear (modelos quadráticos), não foi aplicada a restrição de espaço, assim, comparando os erros de predição obtidos com os do 1º caso dos modelos lineares, observamos alguns valores de RMSEP maiores e outros menores para os modelos quadráticos. O que ocorre é que os modelos quadráticos, apesar de conterem mais incertezas descrevem qualitativamente melhor os dados. Dependendo da região onde se fazem as predições, estas podem ser mais precisas que com os modelos lineares.

Comparando todos os resultados, tanto dos modelos lineares, 1º e 2º casos, quanto dos modelos quadráticos, os menores erros de predição estão nos modelos lineares com restrição de espaço (2º caso), o que mostra a importância de evitar extrapolações nas predições para a obtenção de modelos mais confiáveis.

Seria necessário um estudo mais rigoroso da metodologia, com mais ensaios, para melhor comparação entre as abordagens. No entanto, a metodologia aqui apresentada torna mais rigoroso o processo de projeto de formulações ótimas, levando a formulações que apesar de conterem algum erro de predição levam a soluções que se aproximam bastante das especificações.

Os erros apresentados pelas formulações estão dentro do erro experimental observado nesta metodologia, o que fica demonstrado pelos resultados obtidos na calibração dos modelos, tanto para a regressão PCR como PLS.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Para atingir o objetivo deste trabalho, que é a otimização de formulações de estabilizantes térmicos para PVC, foram construídos modelos de mistura para representarem o sistema de componentes em estudo. Foi decidido trabalhar com modelos lineares e quadráticos, sendo que os modelos quadráticos foram utilizados com o objetivo de modelar efeitos sinérgicos entre os componentes. Para obter os coeficientes dos modelos foram utilizadas as regressões PCR e PLS, afim de evitar efeitos de sobreajuste.

Para resolver o problema de otimização, foi utilizada a programação linear para os modelos lineares, devido a esta técnica ser simples e adequada para estes modelos. Para a resolução dos problemas de otimização gerados com a utilização de modelos quadráticos foi utilizada a programação não linear.

Os valores das propriedades do 1º exemplo foram retirados de uma formulação comercial cujo custo é de 4,03. Como mostrado nas tabelas 4.12 e 4.13, os custos das formulações preditas estão abaixo do valor da formulação existente. A otimização procura sempre combinações dos componentes mais baratos, devido a isto, alguns componentes praticamente não aparecem nas formulações preditas, essa é a possível explicação para a ausência dos componentes C.08, C.10 e C.14 em praticamente todas as formulações preditas, pois eles são os três componentes mais dispendiosos, como apresentado na tabela 4.10.

Os resultados experimentais obtidos, mostram que os erros de predição são duas a três vezes superiores aos erros encontrados nas repetições, mas estão próximos dos erros observados na calibração (RMSEC). Portanto, estes erros são decorrentes de deficiências na modelagem, isto é, os modelos lineares e quadráticos não são suficientemente complexos para descrever as relações que existem entre as formulações e as propriedades das mesmas.

Observando os erros de predição, os resultados obtidos com os modelos lineares e quadráticos, sem considerar a restrição do espaço de predição, mostraram-se equivalentes nos ensaios realizados. A programação linear com restrição de espaço (2º caso) foi a que apresentou menor desvio experimental, mostrando a importância das restrições para melhorar as predições dos modelos. As regressões PCR e PLS mostraram-se equivalentes, apenas o número de variáveis latentes no PLS é menor que no PCR.

Figura 5.1 – Curvas de reologia de duas formulações preditas.

As curvas de reologia da figura 5.1, mostram que foram obtidas formulações que estão bem próximas dos exemplos utilizados, as curvas do 1º e 2º exemplos correspondem as formulações dos modelos quadráticos PCR.

Com os resultados obtidos, a metodologia empregada levou a soluções que aproximam as formulações aos valores desejados das propriedades, dentro de um

erro de predição aceitável, com formulações de custos otimizados, como indicado pelo 1º exemplo. Além disto, para a construção destes modelos foram utilizados apenas dados históricos, desta forma, a metodologia proposta e aplicada neste estudo mostrou-se aplicável e viável, simplificando o processo de formulação com resultados satisfatórios dentro do erro experimental, portanto a metodologia mostrou-se eficiente, atingindo o objetivo proposto para este estudo.

Para confirmar de maneira mais ampla a aplicabilidade da metodologia, seria necessário realizar um maior número de ensaios, com valores das propriedades retirados de produtos conhecidos, para verificar se as formulações preditas apresentam menores custos que as originais e os resultados encontram-se dentro do erro de predição observado neste estudo.

Para complementar, a metodologia deverá ser estendida de modo a possibilitar que para os modelos quadráticos, ou mais complexos ainda, possa ser introduzida uma maneira de restringir o espaço de predição, pois com esse procedimento mostrou-se que se melhora a predição, como ocorreu com os modelos lineares (2º caso).

6 BIBLIOGRAFIA

ACHENIE, L. E. K., KARUNANITHI, A. T., GANI, R., A new decomposition-based computer-aided molecular/mixture design methodology for design of optimal solvents and solvent mixtures, **Ind. Eng. Chem. Res.** 44 (2005) 4785-4797.

CAFAGGI, S. et al., An example of application of mixture design with constraints to a pharmaceutical formulation, **Chemometr. Intell. Lab. Syst.** 65 (2003) 139-147.

BIEGLER, L. T., GROSSMANN, I. E., WESTERBERG, A. W., **Systematic Methods of Chemical Process Design**, Printice Hall, New Jersey, 1997.

CORNELL, JOHN A. – **Experiments with Mixtures** – 2nd edition; John Wiley & Sons – USA – 1990.

COX, D. R., A note on polynomial response functions for mixtures, **Biometrika** 58 (1971) 155-159.

DINGSTAD, G. I., WESTAD, F., NæS, T., Three case studies illustrating the properties of ordinary and partial least squares regression in different mixture models, **Chemometr. Intell. Lab. Syst.** 71 (2004) 33-45.

DRAVA, G., et al., Application of chemometrics to the production of friction materials: Analysis of previous data and search of new formulations, **Chemometr. Intell. Lab. Syst.** 32 (1996) 245-255.

EDGAR, T. F., HIMMELBLAU, D. M. – **Optimization of Chemical Process** – 4th edition; McGraw-Hill – USA – 1988.

ERIKSSON, L., JOHANSSON, E., WIKSTRÖM, C., Mixture design-design generation, PLS analysis, and model usage, **Chemometr. Intell. Lab. Syst.** 43 (1998) 1-24.

GÄCHTER, R.; MÜLLER, H. – **Plastics Additives Handbook** – 4th edition; Hanser Publishers – Cincinnati – 1993.

MAVROVOUNIOTIS, M. L., Design of Chemical Compounds, **Computers Chem. Engng.** 22 (1998) 713-715.

MARTENS, H., Næs, T., **Multivariate Calibration**, John Wiley & Sons, Great Britain, 1989.

NETO, B. B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. – **Como Fazer Experimentos** – 2^a edição – Editora Unicamp – Campinas – 2002.

NUNES, L. R., JR. R., ORMANJI W., **Tecnologia do PVC**, Braskem – ProEditores Associados, São Paulo, 2002.

SARVETNICK, HAROLD A. – **Polyvinyl Chloride** – Van Nostrand Reinhold Company New York – USA – 1969.

SCHEFFÉ, H., The simplex-centroide design for experiments with mixtures, **J. R. Stat. Soc. Ser.** 25 (1963) 235-263.

WENTZELL, P. D., MONTOTO, L. V., Comparison of principal components regression and partial least squares regression through generic simulations of complex mixtures, **Chemometr. Intell. Lab. Syst.** 65 (2003) 257-279.

WISE, B. M., et al., **Manual PLS_Toolbox 3.0**, Eigenvector, Manson WA, 2003.

WOLD, S., SJÖSTRÖM, M., Chemometrics, present and future success, **Chemometr. Intell. Lab. Syst.** 44 (1998) 3-14.

WOLD, S., SJÖSTRÖM, M., ERIKSSON, L., PLS-regression: a basic tool of chemometrics, **Chemometr. Intell. Lab. Syst.** 58 (2001) 109-130.