

LUÍS HENRIQUE DE FREITAS

**OTIMIZAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE FLUIDOS PARA FREIOS
DO TIPO ABNT 3 (DOT 3)**

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

**São Paulo
2007**

LUÍS HENRIQUE DE FREITAS

**OTIMIZAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE FLUIDOS PARA FREIOS
DO TIPO ABNT 3 (DOT 3)**

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. Livre-Docente
Galo A. Carrillo Le Roux

**São Paulo
2007**

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

São Paulo, de maio de 2007.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

**Freitas, Luís Henrique de
Otimização de formulações de fluidos para freios do tipo
ABNT 3 (DOT 3) / L.H. de Freitas. – ed.rev. – São Paulo, 2007.
97 p.**

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

**1.Fluidos para freios 2.Desenvolvimento de produtos (Otimização) 3.Produutos (Formulação) I.Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.**

Dedico este trabalho aos meus pais, Bento e Concetta (*in memoriam*), à minha esposa Maria Cecília e à minha filha Vitória, com muito amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Livre-Docente Galo Antonio Carrillo Le Roux, por ter aceitado me orientar, por acreditar no meu trabalho e me incentivar nos momentos mais difíceis.

À minha família e à família da minha esposa, que compreenderam a minha ausência em vários momentos e ao meu cunhado Olímpio, pela amizade e ajuda em estatística e softwares.

Aos mestres da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, particularmente aos Professores Drs.: Cláudio Oller do Nascimento, Galo Antonio Carrillo Le Roux, Jorge Andrey Wilhelms Gut, Maria Elena Santos Taqueda, Pedro de Alcântara Pessoa Filho, Priscila Aya Shimizu, Reinaldo Giudici, Roberto Guardani, Song Won Park e Tah Wun Song, pelos ensinamentos e ajuda em sala de aula ou fora dela.

À Prof^a Dra. Márcia Miguel Castro Ferreira da Unicamp, pelas dúvidas esclarecidas em calibração multivariada.

Às minhas gestoras da Oxiteno eng^a Maria Vitória Gonçalves Miron e M.Sc. Simone Aparecida Batistela, pela liberação do trabalho para cursar as disciplinas e apoio durante a execução do trabalho.

Aos profissionais do laboratório de fluidos funcionais da Oxiteno: Lucilene, Adriano, Sirlei e Robson, pelas sugestões técnicas, pela execução de experimentos para a validação dos modelos matemáticos, pelo incentivo e amizade ao longo do trabalho.

Ao gestor da Oxiteno Dr. Carlos Eduardo Calmanovici, pela permissão do uso dos dados históricos do laboratório de desenvolvimento e disponibilização do laboratório e seus recursos para a parte experimental.

Aos meus colegas da Geproc I pela compreensão, e em especial à Fabiana, pelo apoio administrativo durante todo o curso.

Ao colega Ricardo Moraes, pelo incentivo, discussões técnicas e ajuda na disciplina Identificação de Modelos de Processos Químicos.

Ao colega Ubiratan Sousa, pelo incentivo e ajuda na disciplina Análise Estatística Multivariável Aplicada a Processos Químicos.

À colega da Oxiteno Andréia Botelho, pelo trabalho na coleta manual dos dados experimentais históricos.

Aos colegas do mestrado Patrícia e Ulisses, pela ajuda durante a elaboração do trabalho.

A todos que, mesmo não citados aqui, contribuíram para a execução deste trabalho.

À Oxiteno S.A Indústria e Comércio pela oportunidade.

A Deus !

Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.

Albert Einstein (1879-1955)

RESUMO

O objetivo deste trabalho é a obtenção de formulações ótimas de fluidos para freios do tipo ABNT 3 e que satisfaçam especificações técnicas e de mercado, pela utilização de técnicas de modelagem e otimização de cinco propriedades físico-químicas. É proposta uma metodologia baseada na utilização de informações disponíveis em banco de dados que contém resultados de testes para o desenvolvimento de formulações comerciais. Propõe-se que o conhecimento que se encerra dentro destes bancos de dados seja explorado de maneira sistemática através da construção de modelos que correlacionam as características de interesse com as substâncias das formulações. As características de interesse das misturas neste trabalho são: Ponto de Ebulição, Viscosidade Cinemática a -40°C , Perda por Evaporação, Ponto de Ebulição Úmido e Efeito sobre a Borracha de SBR a 120°C . São construídos modelos de mistura através de técnicas adequadas a sistemas com informação incompleta ou redundante, tais como a Regressão por Componentes Principais (PCR) e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Os modelos são utilizados na formulação matemática do problema, que é resolvido através de técnicas de Programação Linear Mista Inteira (MILP). Podem ser adicionadas equações ao problema a fim de restringir a solução ao conjunto em que a informação está disponível de modo a evitar possíveis extrapolações que poderiam resultar em um excessivo número de ensaios para confirmação das predições. Os resultados obtidos pelos modelos desenvolvidos têm mostrado boa concordância com aqueles oriundos de experimentos de validação. Esta metodologia pode ser aplicada a outros tipos de fluidos para freios.

Palavras-chave: Fluidos para freios. Desenvolvimento de produtos - otimização. Produtos - formulação.

ABSTRACT

The aim of this work is to obtain optimal formulations of brake fluids ABNT 3 type while satisfying technical and market specifications, by utilizing modelling and optimization techniques of five physical and chemical properties. A methodology for the design of commercial products, based on the usage of the information available in databases where previous test results are recorded is proposed. It is proposed that the knowledge stored in those databases be employed in a systematic manner in order to build models that correlate final product properties with the substances in formulations. The characteristics of interest of the mixtures are: Boiling Point, Kinematic Viscosity at -40°C, Evaporation Loss, Wet Boiling Point and Effect on SBR Rubber at 120°C. Mixture models are built with adequate techniques for systems with incomplete or redundant information, such as Principal Components Regression (PCR) and Partial Least Squares Regression (PLS). The models are used in order to develop mathematical representations of the problem that is solved by Mixed Integer Linear Programming (MILP) techniques. Equations that restrain the solution to the set where the information is available to avoid possible extrapolations that could result in an excessive number of experiments to confirmation of predictions can be added to the problem. The results obtained by the models developed present a good agreement with the ones from validation experiments. This methodology can be applied to other types of brake fluids.

Keywords: Brake fluids. Products development - optimization. Products - formulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação gráfica da calibração multivariada:	
a) Regressão PCR	8
b) Regressão PLS	8
Figura 3.1 - Aparelho para determinação do ponto de ebulição	19
Figura 3.2 - Dessecador para umidificação da amostra de líquido para freio	21
Figura 3.3 - Representação gráfica da Análise de Componentes Principais	28
Figura 3.4 - Representação da árvore de decisão para três variáveis binárias, usada no método “branch and bound”	39
Figura 3.5 - Método Simplex: trajetória pelos vértices da região viável	41
Figura 3.6 - Método de Ponto Interior: trajetória interna à região viável	41
Figura 4.1 - Avaliação do modelo PCR para a resposta PE:	
a) Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de componentes principais	47
b) Resíduos de “Student” para o PE x PE medido experimentalmente	47
c) PE predito por validação cruzada x PE medido experimentalmente (gráfico de Paridade)	47
d) Resíduos de “Student” para o PE x Leverage (avaliação de “outliers”)	47
Figura 4.2 - Avaliação do modelo PLS para a resposta PE:	
a) Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de variáveis latentes	48
b) Resíduos de “Student” para o PE x PE medido experimentalmente	48
c) PE predito por validação cruzada x PE medido experimentalmente (gráfico de Paridade)	48
d) Resíduos de “Student” para o PE x Leverage (avaliação de “outliers”)	48

Figura 4.3 - Avaliação do modelo PCR para a resposta Viscosidade:

- a) Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de componentes principais 50
- b) Resíduos de “Student” para a Viscosidade x Viscosidade medida experimentalmente 50
- c) Viscosidade predita por validação cruzada x Viscosidade medida experimentalmente (gráfico de Paridade) 50
- d) Resíduos de “Student” para a Viscosidade x Leverage (avaliação de “outliers”) 50

Figura 4.4 - Avaliação do modelo PLS para a resposta Viscosidade:

- a) Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de variáveis latentes 52
- b) Resíduos de “Student” para a Viscosidade x Viscosidade medida experimentalmente 52
- c) Viscosidade predita por validação cruzada x Viscosidade medida experimentalmente (gráfico de Paridade) 52
- d) Resíduos de “Student” para a Viscosidade x Leverage (avaliação de “outliers”) 52

Figura 4.5 - Avaliação do modelo PCR para a resposta Perda por Evaporação:

- a) Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de componentes principais 54
- b) Resíduos de “Student” para a Perda por Evaporação x Perda por Evaporação medida experimentalmente 54
- c) Perda por Evaporação predita por validação cruzada x Perda por Evaporação medida experimentalmente (gráfico de Paridade) 54
- d) Resíduos de “Student” para a Perda por Evaporação x Leverage (avaliação de “outliers”) 54

Figura 4.6 - Avaliação do modelo PLS para a resposta Perda por Evaporação:

- a) Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de variáveis latentes 55
- b) Resíduos de “Student” para a Perda por Evaporação x Perda por Evaporação medida experimentalmente 55
- c) Perda por Evaporação predita por validação cruzada x Perda por Evaporação medida experimentalmente (gráfico de Paridade) 55
- d) Resíduos de “Student” para a Perda por Evaporação x Leverage (avaliação de “outliers”) 55

Figura 4.7 - Avaliação do modelo PCR para a resposta PEU:

- a) Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de componentes principais 57
- b) Resíduos de “Student” para PEU x PEU medido experimentalmente 57
- c) PEU predito por validação cruzada x PEU medido experimentalmente (gráfico de Paridade) 57
- d) Resíduos de “Student” para PEU x Leverage (avaliação de “outliers”) 57

Figura 4.8 - Avaliação do modelo PLS para a resposta PEU:

- a) Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de variáveis latentes 59
- b) Resíduos de “Student” para PEU x PEU medido experimentalmente 59
- c) PEU predito por validação cruzada x PEU medido experimentalmente (gráfico de Paridade) 59
- d) Resíduos de “Student” para PEU x Leverage (avaliação de “outliers”) 59

Figura 4.9 - Avaliação do modelo PCR para a resposta ESB120:

- a) Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de componentes principais 61
- b) Resíduos de “Student” para ESB120 x ESB120 medida experimentalmente 61
- c) ESB120 predita por validação cruzada x ESB120 medida experimentalmente (gráfico de Paridade) 61
- d) Resíduos de “Student” para ESB120 x Leverage (avaliação de “outliers”) 61

Figura 4.10 - Avaliação do modelo PLS para a resposta ESB120:

- a) Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de variáveis latentes 62
- b) Resíduos de “Student” para ESB120 x ESB120 medida experimentalmente 62
- c) ESB120 predita por validação cruzada x ESB120 medida experimentalmente (gráfico de Paridade) 62
- d) Resíduos de “Student” para ESB120 x Leverage (avaliação de “outliers”) 62

Figura 4.11 - Coeficientes das regressões PCR 63

Figura 4.12 - Coeficientes das regressões PLS 63

Figura 4.13 - Comparação entre as predições e os dados experimentais:

- a) Ponto de Ebulição 68
- b) Viscosidade Cinemática a -40°C 68
- c) Perda por Evaporação 68
- d) Ponto de Ebulição Úmido 68
- e) Efeito sobre a Borracha SBR a 120°C (aumento do diâmetro) 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Matérias-primas utilizadas	16
Tabela 4.1 - Dimensões das matrizes e vetores	44
Tabela 4.2 - Dados para comparação dos modelos lineares de PCR e PLS	66
Tabela 4.3 - Dados para comparação dos modelos com os erros da metodologia analítica	70
Tabela 4.4 - Comparação entre resultados do laboratório de desenvolvimento e previsões dos modelos PCR e PLS	71
Tabela 4.5 - Comparação entre resultados industriais e previsões dos modelos PCR e PLS	73
Tabela 4.6 - Custo relativo das matérias-primas	76
Tabela 4.7 - Limites gerais das propriedades	78
Tabela 4.8 - Limites das propriedades para os modelos PCR e PLS usados na otimização	82
Tabela 4.9 - Limites das composições (%p) para os modelos PCR e PLS	85
Tabela 4.10 - Formulações otimizadas para os modelos lineares PCR	86
Tabela 4.11 - Formulações otimizadas para os modelos lineares PLS	86
Tabela 4.12 - Resultados das formulações da tabela 4.10 para os modelos lineares PCR	87
Tabela 4.13 - Resultados das formulações da tabela 4.11 para os modelos lineares PLS	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABS - *Anti-lock Braking System* (Sistema de Frenagem Anti-Bloqueio)

ASTM - *American Society for Testing Materials* (Sociedade Americana para Ensaio de Materiais)

CLS - *Classical least square* (Mínimos quadrados clássico)

DOT - *Department of Transportation* (Departamento de Transportes)

EPDM - *Ethylene Propylene Diene Monomer* (Etileno propileno dieno monômero)

ESB120 - Efeito sobre a borracha a 120°C (aumento do diâmetro da gaxeta de SBR)

ESP - *Electronic Stability Program* (Programa de Estabilidade Eletrônica)

F1, F2, F3, F4 e F5 - Formulações 1 à 5 otimizadas

F1-PCR - Formulação 1 obtida pelo modelo PCR

F1-PLS- Formulação 1 obtida pelo modelo PLS

FMVSS - *Federal Motor Vehicle Safety Standards* (Normas Federais de Segurança de Veículos Motorizados)

FTIR-ATR - *Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance* (Infravermelho com Transformada de Fourier - Reflectância Total Atenuada)

FTNIR - *Fourier Transform Near-Infrared* (Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier)

GUI - *Graphical interface user* (Interface gráfica para usuário)

IRHD - *International Rubber Hardness Degree* (Grau Internacional de dureza da borracha)

lb - *Lower bound* (limite inferior)

LP - *Linear Programming* (Programação Linear)

LVs - Variáveis latentes

MILP - *Mixed Integer Linear Programming* (Programação Linear Mista Inteira)

MLR - *Multiple Linear Regression* (Regressão Linear Múltipla)

NBR - Norma Brasileira

nd - Não disponível

NIPALS - *Nonlinear iterative partial least squares* (Mínimos quadrados parciais não linear iterativo)

PAH - *Polycyclic aromatic hydrocarbons* (Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos)

PCA - *Principal Components Analysis* (Análise de Componentes Principais)

PCR - *Principal Component Regression* (Regressão por Componentes Principais)

PCs - Componentes principais

PC1 e PC2 - Primeiro e segundo componente principal, respectivamente

PE - Ponto de Ebulição

PEU - Ponto de Ebulição Úmido

PEVAP - Perda por Evaporação

PLS - *Partial Least Square* (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais)

PLS1 - PLS usado no caso de uma variável predita

PLS2 - PLS usado no caso de duas ou mais variáveis preditas simultaneamente

Repê - Repetibilidade

RMSEC - *Root mean square error of calibration* (Raiz quadrada do erro quadrático médio de calibração)

RMSECV - *Root mean square error of cross validation* (Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada)

RMSEP - *Root mean square error of prediction* (Raiz quadrada do erro quadrático médio de predição)

SAE - *Society of Automotive Engineers* (Sociedade de Engenheiros da Mobilidade)

SBR - *Styrene Butadiene Rubber* (Borracha Estireno-Butadieno)

TCS - *Traction Control System* (Sistema de Controle de Tração)

ub - Upper bound (limite superior)

VISC - Viscosidade

LISTA DE SÍMBOLOS

a_i - Coeficientes lineares do modelo de Scheffé

b - Vetor dos coeficientes

\hat{b} - Vetores dos coeficientes estimados para a regressão

\mathbf{B} e \mathbf{C} - Matrizes de dados fixos das restrições

c - Constante

$\text{cov}(X)$ - Matriz de covariância da matriz de variáveis preditoras

\underline{C}^T - Vetor linha dos custos relativos das matérias primas

\mathbf{C}^T - Dados de custo associados a uma alternativa de processo/produto

e - Erro randômico do modelo

ESB120 - Efeito sobre a borracha SBR (aumento do diâmetro da base da gaxeta) a 120°C

$\overline{ESB120}$ - Efeito sobre a borracha médio experimental

f - Índice de inicialização para os componentes PLS ou função objetivo, dependendo de onde é usado

F_{OBJ} - Função objetivo da otimização

g_1, g_2 e $g(x, y) \leq 0$ - Restrições de desigualdade da otimização

h_1, h_2, h_3 e $h(x, y) = 0$ - Restrições de igualdade da otimização

i e j - Contadores genéricos ou elementos genéricos quando subscritos

k - Número de componentes principais

$m \times n$ - Dimensões da matriz de variáveis preditoras

n - Número de amostras, número de variáveis de decisão ou número de grupos epóxidos nas moléculas de glicóis ou éteres glicólicos, dependendo de onde é usado

p - Valor da probabilidade associada ao teste de hipótese do coeficiente de correlação ser nulo

%p - Porcentagem em peso

P - *Loadings* da regressão PCR ou PLS

p_1', p_2', p_k' - Vetores transpostos dos *Loadings* (Cossenos dos ângulos formados entre os eixos originais e os eixos dos componentes principais)

PE - Ponto de ebulição a 760 mmHg

\overline{PE} - Ponto de ebulição médio experimental

PEU - Ponto de ebulição úmido a 760 mmHg

\overline{PEU} - Ponto de ebulição úmido médio experimental

PEVAP - Perda por evaporação

\overline{PEVAP} - Perda por evaporação média experimental

p_i - Autovetores da matriz de covariância

q - Número de variáveis ou ingredientes da mistura

Q - *Loadings* da regressão PLS

R - Grupo alquila ou coeficiente de correlação de Pearson, dependendo de onde é usado

R^2 - Coeficiente de determinação

t_1, t_2, t_k - Vetores dos *scores* (Coordenadas das amostras nos eixos dos componentes principais)

T - *Scores* da regressão PCR ou PLS

u, u_1, u_2 - Vetores de *Scores* na regressão PLS

U - *Scores* da regressão PLS

VISC - Viscosidade cinemática a -40°C

\overline{VISC} - Viscosidade média experimental

W - *Loading weights* ou *weights* da regressão PLS

x - Vetor das variáveis contínuas

X - Matriz de variáveis preditoras

X_1 e X_2 - Eixos originais na representação gráfica da análise de componentes principais

x_i e x_j - Variáveis independentes (composições das misturas ou proporção do i -ésimo ingrediente na mistura)

x_{ij} - Composições originais (%)

$x_{ij_{\max}}$ - Valor máximo da composição na j -ésima coluna da matriz X (%)

$x_{ij_{\min}}$ - Valor mínimo da composição na j-ésima coluna da matriz X (%)

x_{ij_n} - Composições normalizadas (adimensional)

X^t - Matriz de composições transposta

y - Variáveis dependentes ou variáveis inteiras binárias, dependendo de onde é usado

\mathbf{y} - Vetor de variáveis inteiras binárias

\bar{y} - Valor médio da propriedade

Y - Matriz de variáveis preditas

y_i - Propriedade original da i-ésima amostra ou valor experimental padronizado da propriedade da amostra i , dependendo de onde é usado

\hat{y}_i - Valor predito padronizado para a propriedade da amostra i , quando a mesma não é incluída no modelo

y_{i_p} - Propriedade padronizada da i-ésima amostra

z - Variável aleatória padronizada

Símbolos Gregos

α_i - Coeficiente do ingrediente i no modelo

β_i e β_{ij} - Coeficientes lineares e quadráticos do polinômio de Scheffé, respectivamente

ε_i - Erro randômico do modelo

θ_1, θ_2 - Ângulos formados entre os eixos originais e os eixos dos componentes principais

λ_i - Autovalores da matriz de covariância

μ - Média de uma variável aleatória

σ_{ESB120} - Desvio padrão do efeito sobre a borracha experimental

σ_{PE} - Desvio padrão do ponto de ebulição experimental

σ_{PEU} - Desvio padrão do ponto de ebulição úmido experimental

σ_{PEVAP} - Desvio padrão da perda por evaporação experimental

σ_{VISC} - Desvio padrão da viscosidade experimental

σ^2 - Variância de uma variável aleatória

Σ - Somatória

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Sistemas de Freios, Hidráulica e Fluidos para Freios	4
2.2 Modelos de Calibração Multivariada Aplicados em Mistura	6
2.2.1 Modelos de Regressão Multivariada	8
2.2.2 Modelos de Misturas	10
2.2.3 Aplicações de Modelos de Regressão Multivariada em Misturas	11
2.3 Otimização do Projeto de Produto	14
3 MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1 Parte Experimental	15
3.1.1 Matérias-Primas	15
3.1.2 Preparação das Formulações Tipo DOT 3	18
3.1.3 Ensaio de Ponto de Ebulição em Equilíbrio de Refluxo a 760 mmHg	18
3.1.4 Ensaio de Viscosidade Cinemática a -40°C	19
3.1.5 Ensaio de Perda por Evaporação	20
3.1.6 Ensaio de Ponto de Ebulição em Equilíbrio de Refluxo – Úmido	21
3.1.7 Ensaio de Efeito sobre a Borracha	22
3.1.8 Pré-Processamento dos Dados	22
3.2 Modelos de Mistura	24
3.3 Calibração Multivariada	26
3.3.1 Regressão por Componentes Principais (PCR)	27
3.3.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	32
3.3.3 Comparação entre PCR e PLS	36
3.4 Otimização	36
3.4.1 Programação Linear Mista Inteira	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Modelagem do Ponto de Ebulição (PE)	44
4.1.1 Regressão por Componentes Principais (PCR)	45

4.1.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	47
4.2 Modelagem da Viscosidade (VISC)	49
4.2.1 Regressão por Componentes Principais (PCR)	49
4.2.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	51
4.3 Modelagem da Perda por Evaporação (PEVAP)	53
4.3.1 Regressão por Componentes Principais (PCR)	53
4.3.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	55
4.4 Modelagem do Ponto de Ebulição Úmido (PEU)	56
4.4.1 Regressão por Componentes Principais (PCR)	56
4.4.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	58
4.5 Modelagem do Efeito sobre o Aumento do Diâmetro da Borracha de SBR a 120°C (ESB120)	59
4.5.1 Regressão por Componentes Principais (PCR)	60
4.5.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	61
4.6 Coeficientes das Regressões PCR e PLS	63
4.7 Comparação entre os Resultados de PCR e PLS	65
4.7.1 Comparação Entre os Resultados Experimentais e os Preditos Pelos Modelos	70
4.7.1.1 Comparação Entre os Resultados do Laboratório de Desenvolvimento e os Preditos Pelos Modelos	71
4.7.1.2 Comparação Entre os Resultados Obtidos das Formulações na Unidade Industrial e os Preditos Pelos Modelos	72
4.8 Otimização	74
4.8.1 Função Objetivo	75
4.8.2 Equações	76
4.8.2.1 Balanço de Composição	76
4.8.2.2 Especificação de uma Determinada Composição	77
4.8.2.3 Restrições Lógicas de Decisão	77
4.8.3 Inequações (Restrições)	78
4.8.3.1 Restrições das Propriedades	78
4.8.3.2 Restrições das Composições (x_i)	80

4.8.3.3 Restrições de Decisão de x_i com o uso de Variáveis Inteiras Binárias y_i	81
4.8.4 Solução do Problema MILP pelo Software LINGO 9.0	81
4.8.5 Comparação entre os Resultados Previstos na Otimização e os Obtidos no Laboratório de Desenvolvimento - Validação Externa	87
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	92
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
APÊNDICES	

1 INTRODUÇÃO

Com a evolução do transporte motorizado, a maioria dos carros cujos sistemas de freios nas rodas eram através de cabos, passara a ser equipados com freios atuados hidraulicamente, mais precisamente a partir do final da década de 1920 e início da década de 1930. Isto permitiu o aumento da confiabilidade e segurança na frenagem (HENDERSON; HAYNES, 1994).

Os líquidos são usados nos sistemas de freios pelo fato de serem incompressíveis, com a capacidade de transmitir pressão até a roda do veículo, através das partes do sistema, quando o pedal de freio é acionado. Outras funções importantes de um fluido para freio são: lubrificação das peças do sistema, proteção contra corrosão e prevenção do desgaste das partes do sistema.

A maioria dos veículos atualmente usa fluidos em conformidade com os padrões de segurança DOT 3 e DOT 4 (HENDERSON; HAYNES, 1994), onde DOT é a designação do Departamento de Transportes dos Estados Unidos, uma agência federal americana que regulamenta o sistema de transporte daquele país. No Brasil, os fluidos para freios são normalizados através da norma ABNT NBR 9292, da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Normalmente, os fluidos para freios são produzidos a partir de glicóis e éteres glicólicos. Geralmente, consistem de monoéteres de polietilenoglicóis de baixo peso molecular, cujas características apresentam conformidade com os requisitos DOT 3. Adicionalmente, a proteção à corrosão pode ser conseguida com o uso de aditivos (BOSCH, 2004).

Devido à crescente demanda pela melhoria da qualidade e pela redução de custos dos produtos de um modo geral, e em particular neste caso, associadas ao fato de que os líquidos para freios tipo DOT 3 representam um importante papel no mercado de reposição, a otimização desse tipo de produto apresenta um grande potencial em termos de competitividade no segmento automotivo.

Outro fato relevante são as inúmeras possibilidades de formulações uma vez que, como dezenas de produtos podem ser combinados de modo diferente gerando as propriedades desejadas, o problema de otimização torna-se um atrativo.

O presente trabalho foi desenvolvido focando a otimização de formulações de fluidos para freios que atendam aos requisitos DOT 3, visto que a série de homólogos de glicóis e éteres glicólicos como por exemplo o Éter Metílico de Trietilenoglicol (DE KETTENIS, 2005) constituem matérias-primas ideais para a formulação deste tipo de produto e estão disponíveis nas empresas fabricantes de derivados de Óxido de Etileno como no caso da Oxiteno.

O resultado auxiliará na redução do tempo e do trabalho experimental necessário durante o desenvolvimento de novas formulações, que podem surgir em função de evoluções do mercado.

Pelo fato do trabalho ter sido elaborado a partir de dados históricos existentes no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Fluidos Funcionais da Oxiteno S.A. Indústria e Comércio, a necessidade de testes experimentais foi pequena, embora tenha sido fundamental na etapa de validação da metodologia. Os dados utilizados foram descaracterizados e têm validade de um ponto de vista puramente acadêmico.

Partiu-se de formulações com composições e propriedades conhecidas para a elaboração dos modelos de calibração multivariada. Foram empregadas as técnicas de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) e Regressão por Componentes Principais (PCR), ambas adequadas aos casos em que ocorrem colinearidades nos dados, como no caso de misturas (FERREIRA et al., 1999; GELADI; KOWALSKI, 1986; MARTENS; NAES, 1989).

Uma vez obtidos os modelos das propriedades escolhidas (Ponto de Ebulição, Viscosidade Cinemática, Perda por Evaporação, Ponto de Ebulição Úmido, e Efeito sobre a Borracha), foi realizada a etapa de otimização. Esta por sua vez objetivou a minimização do custo da formulação, levando em conta os modelos obtidos e as restrições de composições e/ou das propriedades, de acordo com especificações desejadas. A programação matemática utilizada foi a Programação Linear Mista Inteira (MILP) visto que havia variáveis discretas e contínuas envolvidas e tanto os modelos como as restrições eram lineares.

Por fim, foram avaliados alguns cenários de interesse comercial, para os quais as formulações preditas foram preparadas em laboratório e os resultados foram comparados com os preditos pelas técnicas citadas.

Este trabalho tem como objetivo principal a utilização de técnicas de modelagem e otimização de algumas das propriedades de fluidos para freios do tipo DOT 3, para a obtenção de formulações com custo mínimo que atendam a determinados requisitos da norma ABNT NBR 9292.

Outro objetivo do estudo é a elaboração de uma ferramenta auxiliar no desenvolvimento das formulações de DOT 3 que, associada à experiência do técnico do laboratório, venha a contribuir para a redução do tempo necessário para o desenvolvimento de novas formulações.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sistemas de Freios, Hidráulica e Fluidos para Freios

O sistema de freios de um veículo automotor é de fundamental importância para o mesmo. Ele é o responsável pela diminuição da velocidade ou parada total do veículo quando desejado, fazendo com que a energia cinética do veículo seja transformada em calor devido ao atrito entre as peças do freio e a roda. Para que esta tarefa seja cumprida, é necessário que haja uma força resultante do mecanismo de freio em sentido contrário ao movimento das rodas. O atrito entre o pneu e o solo fará com que o veículo pare.

O sistema de freios automotivo funciona baseado na incompressibilidade dos líquidos ou seja, o tambor ou as pastilhas de freio são acionados através da transmissão de pressão hidráulica por um líquido (fluido para freio) quando o pedal do freio é comprimido. O fluido para freio é o “sangue vital” de qualquer sistema de freio hidráulico. É o que faz o sistema operar adequadamente (SCHARFF, 1989).

Como a função de um líquido para freio é transmitir a pressão exercida sobre o pedal para as peças do freio que atuam nas rodas, atendendo às solicitações mecânicas e térmicas do sistema, eles devem satisfazer a diversas exigências, tais como: ser resistentes à evaporação, fluir livremente em temperaturas superiores a 200°C e inferiores a -40°C, evitar corrosão das partes metálicas e ser compatíveis com as borrachas e plásticos com os quais terão contato (Manual TRW, 2003; SCHARFF, 1989).

Os primeiros fluidos para freios foram a água e os óleos minerais e vegetais. Com o desenvolvimento dos sistemas hidráulicos, verificou-se a necessidade de fluidos com características diferenciadas.

Em 1945, a SAE (Society of Automotive Engineers) redigiu algumas especificações básicas para a manufatura de fluidos para freios, para assegurar qualidade, segurança e desempenho e em 1963 o Departamento de Transporte dos Estados Unidos (DOT) adotou os padrões da SAE. (SCHARFF, 1989).

As duas normas americanas que tratam do assunto são a FMVSS 116 (Federal Motor Vehicle Safety Standard 116) mais conhecida como norma DOT, com força de lei e a SAE J 1703, que é uma referência técnica.

No Brasil, os líquidos para freios hidráulicos são normalizados pela NBR 9292 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que fixa os requisitos e os métodos de análise dos líquidos do tipo não mineral, não siliconados, para freios hidráulicos, tipos 3, 4 e 5, destinados ao uso em condições de operação a temperaturas não inferiores a -40°C (Apêndice A).

Para efeito de correspondência de nomenclatura os líquidos para freios tipo ABNT 3, ABNT 4 e ABNT 5 correspondem respectivamente a DOT 3, DOT 4 e DOT 5.1 e são produzidos basicamente a partir de misturas de glicóis, éteres glicólicos e ésteres dos mesmos com o ácido bórico. O tipo DOT 5 é um líquido para freio à base de silicone, não tratado pela NBR 9292.

Este trabalho trata da modelagem e otimização das formulações do tipo ABNT 3 (DOT 3), obtidos a partir da mistura de matérias-primas que garantem as propriedades requeridas. Serão abordados alguns itens em especial para a modelagem, por serem os mais importantes e conseqüentemente haver maior disponibilidade de resultados experimentais. Foram usados dados históricos obtidos no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Fluidos Funcionais da Oxiteno S.A. e foram descaracterizados para efeito de sigilo industrial, não podendo ser considerados de forma absoluta. Os itens modelados foram:

- PE: Ponto de ebulição no equilíbrio de refluxo (como recebido): esta medida provê um índice da resistência do fluido para freio à formação de bolhas (BOSCH, 2004).
- VISC: Viscosidade cinemática a -40°C : a viscosidade deve permanecer o mais constante possível, com um mínimo de sensibilidade às variações de temperatura. Manter a viscosidade a

menor possível em temperaturas muito baixas é especialmente importante em sistemas ABS/TCS/ESP (BOSCH, 2004).

- PEVAP: Perda por evaporação: o fluido deve resistir à evaporação (SCHARFF, 1989).
- PEU: Ponto de ebulição no equilíbrio de refluxo (úmido): o ponto de ebulição úmido é testado para quantificar as características de resposta de fluidos para freios usados, após a absorção de água devido à sua higroscopicidade (BOSCH, 2004).
- ESB120: Efeito sobre a borracha de SBR (70h/120°C) - aumento do diâmetro da base: os elastômeros usados num sistema particular devem ser capazes de se adaptar ao tipo de fluido para freio em uso (BOSCH, 2004). Deve haver apenas um inchamento suficiente para que haja uma boa vedação. Contudo, o inchamento não pode ser muito elevado, caso contrário, terá um efeito negativo na força das peças de elastômeros, podendo ocorrer falhas na frenagem (SCHARFF, 1989; BOSCH, 2004).

Mais detalhes sobre os sistemas de freios, tipos de fluidos, características e especificações estão disponíveis no Apêndice A.

2.2 Modelos de Calibração Multivariada Aplicados em Mistura

A calibração multivariada é uma técnica que consiste na construção de um modelo que é usado para prever características ou propriedades de amostras desconhecidas (BEEBE; PELL; SEASHOLTZ, 1998). Através do uso de dados empíricos e com alguma função de transferência matemática é possível prever uma informação quantitativa Y a partir de variáveis medidas X (MARTENS; NAES, 1989). As variáveis X podem ser, por exemplo, medidas cromatográficas ou espectroscópicas, ao passo que a resposta requerida (Y) pode ser a composição. No presente estudo, porém, as variáveis X são composições das formulações, ao passo que as respostas Y são propriedades físico-químicas das mesmas.

A maioria dos sistemas são multivariados por natureza. Em muitos estudos químicos, a concentração de uma ou mais espécies deve ser estimada com base nas propriedades medidas do

sistema. Por exemplo, a absorção de radiação eletromagnética em comprimentos de onda específicos pode ser relacionada à concentração, através da lei de Beer-Lambert. Quando um único composto químico está presente na amostra, a regressão clássica pode ser utilizada com sucesso, porém, para múltiplas espécies, ocorrem problemas como colinearidades, correlação entre comprimentos de onda adjacentes, etc. e métodos de calibração multivariada fornecem uma melhor predição dos compostos da mistura. Esses métodos têm sido amplamente aplicados porque muitos métodos analíticos fornecem análises para múltiplas espécies. (HOPKE, 2003).

Assim, a calibração multivariada, especialmente a calibração de primeira ordem, tornou-se uma parte indispensável da química analítica moderna (WENTZELL; MONTOTO, 2003). Incontáveis estratégias foram desenvolvidas ao longo dos anos numa tentativa de melhorar os métodos existentes. Embora alguns desses métodos sejam claramente melhores do que outros em determinadas circunstâncias, em calibração não há uma abordagem única “melhor”. Algumas técnicas se tornaram métodos padrões de calibração multivariada, seja qual for a razão: tradição, simplicidade, confiabilidade, versatilidade ou outros fatores. Entre essas técnicas estão a Regressão por Componentes Principais (Principal Component Regression - PCR) e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Squares - PLS). Essas duas técnicas são similares em muitos pontos e as relações teóricas entre elas têm sido tratadas extensivamente na literatura. PCR e PLS são métodos que relacionam duas matrizes de dados por um modelo multivariado linear, sendo que a regressão não é realizada diretamente nas variáveis originais como ocorre na Regressão Linear Múltipla (MLR). Em PCR é realizada uma decomposição da matriz das variáveis regressoras (X) através de uma técnica denominada Análise de Componentes Principais (PCA), seguida de uma Regressão Linear Múltipla. No caso de PLS, a decomposição é realizada tanto na matriz de variáveis regressoras (X), como na matriz de variáveis preditas (Y). Ambos os procedimentos serão detalhados no capítulo de Materiais e Métodos.

Esquemáticamente, as regressões PCR e PLS podem ser representadas de acordo com a figura 2.1 a seguir.

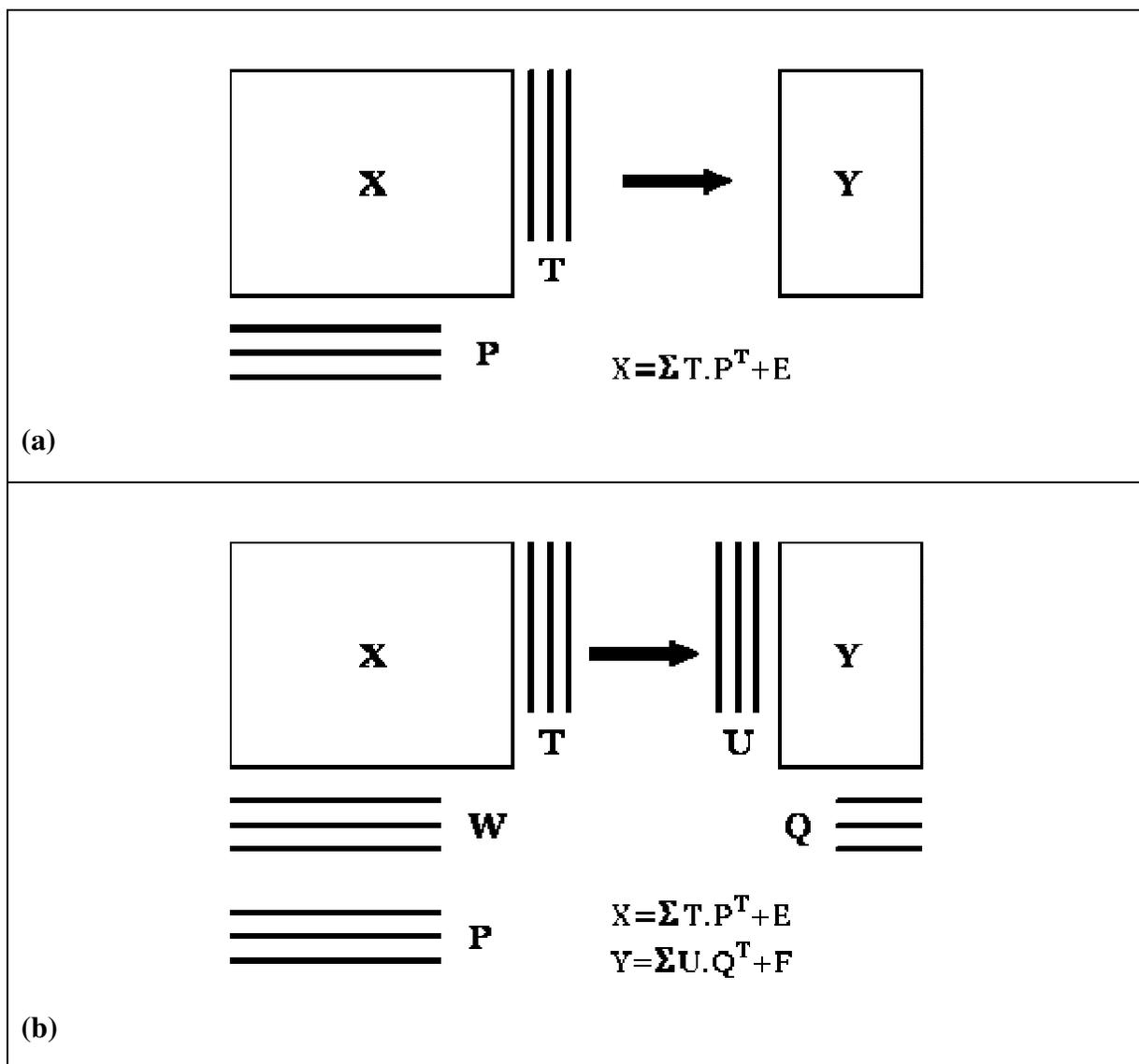


Figura 2.1 - Representação gráfica da calibração multivariada: **a)** Regressão PCR; **b)** Regressão PLS (ESBENSEN, 2006).

2.2.1 Modelos de Regressão Multivariada

De Luca et al. (2006) estudaram um sistema quaternário contendo quatro fármacos: paracetamol, propifenazona, cafeína e tiamina, usados em formulações analgésicas e antipiréticas. Esses compostos normalmente são usados como combinações de misturas ternárias, binárias ou puros. Através do uso de métodos multivariados como PCR, PLS1 e PLS2 foram criados modelos de

regressão para a previsão das concentrações dos quatro compostos em formulações farmacêuticas comerciais. Neste estudo não foram verificadas diferenças significativas nos resultados quando os modelos PCR e PLS foram aplicados à predição de misturas sintéticas.

Oliveira et al. (2006) utilizaram métodos de PLS e redes neurais artificiais, combinados com técnicas espectroscópicas FTNIR e FTIR-ATR para determinar o conteúdo de ésteres metílicos em “blends” de biodiesel. A precisão e acurácia dependeram da técnica analítica, do tipo de “blend” e do modelo de calibração usado. Os métodos poderiam ser usados para determinar diferentes conteúdos de ésteres metílicos no biodiesel comercializado no Brasil, onde diferentes óleos vegetais podem ser usados para esse tipo de formulação.

Os métodos PCR, PLS e MLR são técnicas estatísticas multivariadas que têm sido aplicadas em diferentes ciências para a obtenção de modelos de calibração como alternativas às regressões lineares (RODRIGUEZ-NOGALES, 2006). Estes métodos provêm bons modelos preditivos para análise simultânea de misturas multicomponentes de formulações farmacêuticas e em alimentos. Segundo o autor, é muito difícil generalizar a superioridade de um método sobre outro porque a performance relativa depende frequentemente do conjunto particular de dados analisados. Num estudo realizado com o objetivo de prever a porcentagem de leite de diferentes espécies (bovinos, ovinos e caprinos) foi realizado um planejamento experimental de mistura simplex centróide e a técnica analítica empregada foi baseada na análise da fração de caseína por eletroforese capilar. O melhor resultado foi obtido com MLR, onde foram obtidos os menores valores da raiz quadrada dos erros quadráticos médios de previsão (RMSEP). Ainda em relação à comparação entre os métodos PCR e PLS, Wentzell e Montoto (2003) afirmam que, surgem discussões freqüentes em relação aos méritos relativos entre essas duas abordagens quando esses métodos são aplicados a dados químicos e que ainda não se tem uma resposta clara para essa questão. Por exemplo, Martens e Naes (1989) afirmam que o algoritmo PLS permite grande flexibilidade e extensões úteis do método que não podem ser obtidas com o método PCR. Contudo, o uso de informações simultâneas de X e Y o tornam ligeiramente mais complexo porque ele necessita de dois conjuntos de vetores de “loadings” em X (W e P). Outra desvantagem de PLS é que no caso de dados Y ruidosos PLS tende a apresentar mais sobreajuste que PCR.

Segundo Wise et al. (2003), PCR e PLS geralmente têm performances similares na prática e a principal vantagem da regressão PLS é a freqüente vantagem computacional, além do fato de que a PLS geralmente tem um número menor de fatores que a PCR e isto pode ser uma vantagem em termos de interpretação do modelo.

Esbensen (2006) afirma que no caso da modelagem de uma única variável Y, PCR e PLS dão resultados muito próximos, embora PLS normalmente alcance o objetivo com um número menor de fatores.

Para Ferreira et al. (1999): “A preferência de um dentre estes dois métodos não pode ser aconselhada de uma forma genérica uma vez que ambos são em geral igualmente eficientes e as pequenas variações dependem de caso para caso”.

2.2.2 Modelos de Misturas

Os dados de mistura são um desafio à modelagem, visto que as restrições da mistura conduzem a colinearidades (KETTANEH; WOLD, 1992). Segundo os autores, um problema comum nas indústrias químicas, farmacêuticas e similares é a análise de dados de misturas, onde os fatores são expressos como proporções das quantidades totais. A soma de todos os fatores é constante ($\sum x_i = 1$) fazendo com que os mesmos não sejam independentes. Então, a análise de dados de mistura com regressão múltipla necessita de um modelo especial. Os polinômios de Scheffé e os modelos de Cox com restrições nos coeficientes são mais comumente utilizados para analisar dados de misturas com regressões múltiplas. A utilização da regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) revelou-se prática nestes casos e, em particular, quando fatores de mistura e de processo estão envolvidos.

De acordo com Dingstad; Egelanddal e Naes (2003) projetos de misturas e técnicas de análises correspondentes são de considerável importância na indústria e na ciência alimentícia. Os dados de mistura geralmente apresentam mais desafios para a modelagem quando comparados aos

dados de projetos fatoriais ordinários. Isto ocorre devido à dependência linear dos compostos da mistura (colinearidades entre as proporções) que é um problema para a estimação de regressões por mínimos quadrados ordinários. De modo a obter valores únicos para os parâmetros, uma maneira de resolver essa situação é a utilização de polinômios de Scheffé onde alguns dos parâmetros são incorporados em outros. Para polinômios de segundo grau, apresentam-se na forma:

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

onde $i, j = 1, \dots, q \quad i < j$

Neste modelo, o termo constante (“intercept”) é incorporado aos parâmetros β_i , multiplicando o termo constante do polinômio original pela soma de todos os compostos (que é igual a 1). Do mesmo modo, os termos quadráticos β_{ij} no modelo original são incorporados pelos parâmetros β_i e β_{ij} . O termo e é o erro randômico com média zero e desvio padrão σ , independente de x .

2.2.3 Aplicações de Modelos de Regressão Multivariada em Misturas

As aplicações de calibração multivariada associadas a projetos de mistura são descritas em diversas áreas da ciência, com inúmeros exemplos na literatura. Alguns estão selecionados a seguir.

Diferentes estratégias de projetos foram desenvolvidas para misturas, como por exemplo, restrições nas proporções dos compostos, por combinações lineares/não lineares dos mesmos ou restrições de desigualdade nos ingredientes individuais (limites mínimos e máximos). Outras abordagens como a seleção de variáveis (para eliminar termos possivelmente não significativos) ou a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) também podem ser usadas (DINGSTAD; EGELANDSDAL; NAES, 2003).

No trabalho de Eide e Johansson (1994) foram estudados modelos de mistura de combustíveis com respeito à emissão de particulados, após a combustão num motor diesel. Foram preparadas 19 formulações de diesel a partir de 4 compostos, num planejamento de mistura com restrições. Numa outra análise, os combustíveis foram caracterizados por 21 parâmetros (6 físicos como densidade, viscosidade, etc. e 15 químicos relacionados às composições de hidrocarbonetos) e a regressão PLS foi realizada para relacionar a emissão de partículas aos parâmetros físico-químicos. O resultado mostrou que o uso do projeto estatístico associado à análise multivariada foi útil no desenvolvimento de modelos para a emissão de particulados em função da composição dos combustíveis estabelecendo-se uma relação de causa e efeito.

Drava et al. (1996) estudaram formulações de materiais de fricção contendo até 18 compostos. Um planejamento experimental foi aplicado de modo a investigar o efeito de variáveis de processo na performance do produto, com a utilização da regressão PLS. Além das variáveis de processo, um planejamento experimental de mistura foi usado para avaliar os materiais de fricção e reduzir o número de experimentos simplificando o estudo. Os materiais foram divididos em 3 classes de compostos (abrasivos, lubrificantes e metais) chamados compostos majoritários, sendo cada um deles uma mistura ternária de matérias-primas, denominadas compostos minoritários. Os resultados indicaram que altas proporções de abrasivos permitem a obtenção de boas formulações, entretanto, o estudo de um composto majoritário por vez não permite a estimativa de interações. Para isto, seria necessário mudar simultaneamente as proporções de todos os compostos, o que iria requerer um número de experimentos muito grande.

Cirovic (1998) realizou um estudo de simulação com o objetivo de estabelecer o impacto de projetos de mistura na habilidade de predição em modelos de regressão PLS. Foram usadas misturas de 1 a 12 compostos contendo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) para a obtenção de modelos de calibração úteis na previsão das concentrações dos mesmos, existentes em amostras de ar coletadas em diversos ambientes industriais. O resultado mostrou que, para um número suficiente de amostras, a complexidade do modelo é diretamente proporcional ao número de compostos da mistura. Quando o domínio experimental é ajustado a um conjunto específico de dados, os resultados de predição são bons; caso contrário ocorre queda significativa na habilidade de predição. Modelos de calibração gerais, com grandes domínios experimentais, o suficiente

para levar em conta diversos tipos de indústrias, permitem boas predições para todas as amostras. Contudo, os erros de predição associados a estes modelos são maiores que no caso de modelos de calibração específicos. Os autores concluem que o erro de predição para um dado conjunto de dados é maior em função do nível de ruído nos dados e da complexidade da mistura.

Em Cafaggi et al. (2003), um projeto experimental de mistura foi usado em um problema de formulação farmacêutica para estudar a influência dos compostos na viscosidade da formulação. Nesse trabalho é descrito um projeto de mistura com restrições na formulação a fim de avaliar a influência dos compostos e de uma variável de processo na viscosidade do produto. Os resultados obtidos mostraram a utilidade do projeto experimental de mistura no estudo dos efeitos dos compostos em alguma propriedade física de uma formulação farmacêutica.

No estudo de Wentzell e Montoto (2003) foi realizada uma comparação entre as performances de PCR e PLS, na qual foram simuladas misturas complexas com muitos compostos. Diversos parâmetros foram variados na simulação, entre eles a distribuição das concentrações médias, características espectrais, razão sinal/ruído, número de amostras de calibração, etc. Os erros de predição e o número de variáveis latentes (LVs) que são combinações lineares das variáveis originais, com redução da dimensionalidade do problema multivariado, foram usados para comparação, como função da quantidade relativa dos compostos na mistura. A conclusão do estudo mostrou que, em todas as simulações realizadas sem restrições do número de variáveis latentes, PCR e PLS não apresentaram diferenças significativas nas habilidades preditivas, apesar da PLS requerer quase sempre um número menor de LVs. A diferença na predição só ocorreu num caso particular quando o número de LVs foi limitado a 80% do máximo e neste caso a PLS foi superior. Os resultados encontrados se sustentam em uma série de referências na literatura, apresentadas no próprio artigo. Na maioria dos casos, a regressão PCR e a regressão PLS não apresentaram diferenças de performance.

Embora as aplicações de calibração multivariada sejam muitas, não foram encontradas referências na literatura na área de fluidos para freios, assim como também são raras as aplicações em que se utilizam dados históricos para a montagem dos modelos PCR e PLS e

técnicas de otimização para a obtenção de formulações otimizadas, como é proposto neste trabalho, atestando assim a sua originalidade.

2.3 Otimização do Projeto de Produto

Além das aplicações em controle e operação de processos, a maior parte do trabalho na área de otimização tem se concentrado no projeto de processo, no entanto, muito pouco foi feito para aplicar otimização ao projeto de produtos (GROSSMANN; BIEGLER, 1995). Este assunto é amplamente discutido num trabalho recente (GANI, 2004) e cita que muito nesta área é feito por métodos empíricos de tentativa e erro. O autor destaca a importância de capturar o conhecimento obtido de experimentos passados e aplicá-lo de maneira sistemática, de modo a reduzir os esforços e a necessidade de experimentação, através da modelagem matemática e suas metodologias de solução.

A técnica de otimização utilizada neste trabalho é discutida em mais detalhes no capítulo 3.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Parte Experimental

3.1.1 Matérias-Primas

A maioria dos fluidos para freios é obtida à base de éteres glicólicos. Estes geralmente consistem de monoéteres de polietilenoglicol de baixo peso molecular cujas características apresentam conformidade com os requisitos DOT 3 (BOSCH, 2004). Adicionalmente, os polietilenoglicóis de baixo peso molecular também podem ser utilizados nesse tipo de formulação. Tanto os éteres glicólicos quanto os glicóis são produtos característicos das empresas produtoras de Óxido de Eteno e são produtos das reações dele com álcoois e água, respectivamente. O item A.5 do Apêndice A apresenta mais detalhes desses compostos. Neste estudo foram utilizados poliglicóis e poliéteres glicólicos de baixo peso molecular (inferior a 1000 g/gmol).

Outros compostos presentes nas formulações em menores quantidades, mas que afetam as propriedades de interesse para este trabalho (Ponto de Ebulição, Viscosidade Cinemática, Perda por Evaporação, Ponto de Ebulição Úmido, e Efeito sobre a Borracha), fazem parte do sistema anticorrosivo, em especial as aminas.

A tabela 3.1 mostra de modo genérico as matérias-primas. Há diversas matérias-primas entre x_1 e x_{18} que não são puras, mas sim uma mistura de produtos homólogos de reações de etoxilação.

Tabela 3.1 - Matérias-primas utilizadas

Matéria-Prima	função química
x₁	éter-diálcool
x₂	éter-diálcool
x₃	éter-diálcool
x₄	éter-diálcool
x₅	éter-diálcool
x₆	éter-álcool
x₇	éter-álcool
x₈	éter-álcool
x₉	éter-álcool
x₁₀	éter-álcool
x₁₁	éter-álcool
x₁₂	éter-álcool
x₁₃	éter-álcool
x₁₄	éter-diálcool
x₁₅	éter-álcool
x₁₆	aditivos
x₁₇	aditivos
x₁₈	aditivos

Os aditivos citados na tabela acima podem conter estabilizantes de pH, antioxidantes, sais inorgânicos, etc.

Os poliglicóis são derivados da reação entre o Óxido de Eteno e a Água. Possuem fórmula geral $H-(O-C_2H_4)_n-OH$ onde n é um número inteiro que depende do número de moles de Óxido de Eteno usado na polimerização.

Os poliéteres glicólicos são derivados da reação entre o Óxido de Eteno e Álcoois. Possuem fórmula geral $R-(O-C_2H_4)_n-OH$ onde n é um número inteiro que depende do número de moles de Óxido de Eteno usado na polimerização e R é um grupo alquila.

Os poliglicóis e os poliéteres glicólicos possuem nas suas respectivas moléculas funções mistas de éter e álcool. Os grupos hidroxila presentes nessas moléculas permitem a formação de ligações de hidrogênio, que são responsáveis por propriedades particulares desses compostos, como por

exemplo, altos pontos de ebulição. Em particular, os poliglicóis são álcoois polihídricos por possuírem dois grupos hidroxila na mesma molécula, o que permite a formação de ligações de hidrogênio em mais de um ponto da molécula e suas propriedades refletem esse fato (MORRISON; BOYD, 1992). Outras propriedades, como por exemplo a viscosidade, também são influenciadas pelas ligações de hidrogênio. Comparando-se poliglicóis e poliéteres similares, estes últimos exibem viscosidades bem inferiores, pois possuem menos possibilidades de formação de ligações de hidrogênio que os poliglicóis devido à presença de uma única hidroxila na molécula.

Outro fato importante nos compostos usados neste trabalho é o tamanho da cadeia, ou seja, a massa molecular. Para uma série homóloga de um determinado poliglicol ou poliéter glicólico, quanto maior o número de moléculas de Óxido de Eteno presentes numa determinada molécula, maior será seu ponto de ebulição e sua viscosidade (CLARIANT, 1998; THE DOW CHEMICAL COMPANY, 2002).

Em relação à propriedade Perda por Evaporação, é esperado um efeito contrário ao do Ponto de Ebulição, visto que a Perda por Evaporação está associada à pressão de vapor, no sentido oposto ao do Ponto de Ebulição. O que se espera tanto para os poliglicóis como para os poliéteres é que, quanto maior seu Ponto de Ebulição menor a Perda por Evaporação do composto porque a pressão de vapor diminui (THE DOW CHEMICAL COMPANY, 2002).

A propriedade relativa ao Efeito Sobre a Borracha depende não apenas da massa molecular e de ligações de hidrogênio, mas também das funções químicas envolvidas, polaridade e do tipo de grupo R presente na molécula, no caso dos poliéteres. O seu entendimento é mais complexo. De acordo com o manual de fluidos para freios da Occidental (2001) o Dietilenoglicol é usado em formulações típicas de DOT 3 como inibidor do inchamento da borracha. Os poliglicóis de peso molecular médio entre 200 e 8000 provocam contração na borracha SBR (Styrene-Butadiene Rubber) usada nos testes previstos na norma da SAE para fluidos para freios (THE DOW CHEMICAL COMPANY, 2002) e quanto maior o peso molecular, maior é a contração apresentada.

Os resultados da modelagem permitirão o entendimento de como os compostos influenciam as propriedades das formulações, através dos coeficientes das regressões.

3.1.2 Preparação das Formulações Tipo DOT 3

Cada formulação é preparada a partir da mistura das matérias-primas desejadas: glicóis, éteres glicólicos, anticorrosivos, antiespumantes, etc., à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Neste processo foram utilizadas balanças analíticas e/ou semi-analíticas da marca Sartorius, modelos CP 224 S, BL 600 e BL 6100. As quantidades usadas, assim como os compostos e a ordem de adição não são revelados para garantir o sigilo industrial das formulações.

3.1.3 Ensaio de Ponto de Ebulição em Equilíbrio de Refluxo a 760 mmHg

O equipamento usado é apresentado na figura 3.1 e consiste de um balão de vidro de fundo redondo resistente a alta temperatura, com capacidade para 100 mL, tubo com saída lateral para a colocação de um termômetro, pérolas de vidro para auxiliar na formação de bolhas, condensador de tubo reto refrigerado a água, termômetro de imersão conforme ASTM E 1, tipo 3C, fonte de calor regulável capaz de manter o líquido na faixa de refluxo especificada e barômetro com escala capaz de indicar a pressão atmosférica do local onde são efetuados os ensaios. A amostra da formulação (60 ± 1) mL é introduzida no balão com três ou quatro pérolas de vidro, em seguida montam-se o condensador e o termômetro e inicia-se a circulação de água e o aquecimento com velocidade de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até o início do refluxo. O refluxo é mantido de modo a se obter de uma a duas gotas por segundo. Em seguida, são realizadas quatro leituras de temperatura, com intervalos de 30 segundos e a pressão atmosférica é registrada. O resultado do ponto de ebulição é dado pela temperatura média das quatro leituras, corrigindo o mesmo para a pressão de 760 mmHg, conforme NBR 9292.

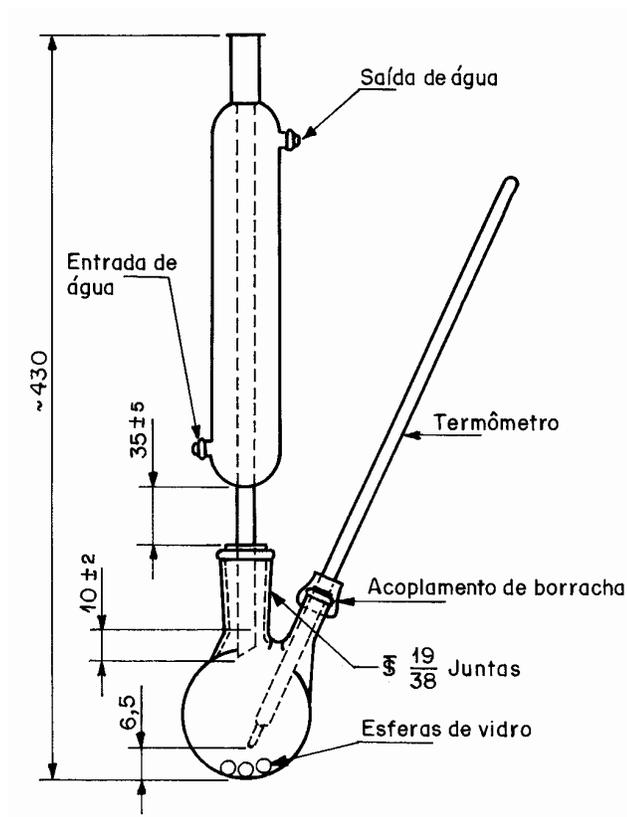


Figura 3.1 - Aparelho para determinação do ponto de ebulição (ABNT, 2005)

3.1.4 Ensaio de Viscosidade Cinemática a -40°C

Para este ensaio são usados viscosímetros do tipo tubo capilar de vidro (Cannon Fenske 75 e 450). O viscosímetro deve ser montado na posição vertical imerso no banho térmico, com uma tolerância angular de 1° . O banho termostático usado para a temperatura de ensaio de -40°C é da marca Lauda, modelo DL 20 KP e deve ser preenchido com um líquido transparente, sendo que o viscosímetro deve ficar imerso nele. Este, por sua vez, deve estar provido de agitação capaz de manter o controle da temperatura dentro das tolerâncias requeridas. O gradiente de temperatura no líquido do banho não deve exceder $0,1^{\circ}\text{C}$. Os termômetros usados devem estar conforme ASTM E 1, com subdivisões de $0,05^{\circ}\text{C}$ e aferidos, tipo imersão total, conforme ASTM E 77. Também é necessário um cronômetro para a contagem do tempo de escoamento do fluido no interior do viscosímetro.

O líquido é carregado no viscosímetro e mantido no mínimo 20 minutos antes da medição, para garantir o equilíbrio térmico com o banho. Realiza-se um escoamento prévio, sem cronometrar, permitindo ao líquido fluir através do tubo capilar. O nível da coluna de líquido é elevada no ramo do tubo capilar e deixa-se o mesmo fluir livremente marcando o tempo de escoamento necessário para o menisco passar da marca inicial à marca final. A medida do tempo de escoamento é repetida e o desvio máximo permitido é de 1%, caso contrário, o viscosímetro é descarregado e toda a operação é repetida com nova amostra. A viscosidade é calculada a partir dos dados do viscosímetro e do tempo de escoamento, como a média aritmética de duas determinações.

3.1.5 Ensaio de Perda por Evaporação

O ensaio de perda por evaporação é realizado com o objetivo de avaliar a resistência do fluido para freio à evaporação. O ensaio é realizado colocando-se quatro amostras de 25 mL de fluido para freio previamente pesadas em quatro placas de Petri de vidro, em uma estufa à temperatura de 100°C, mantendo-as por 7 dias. Durante este intervalo, as placas são trocadas de posição entre si diariamente, para minimizar variabilidades na medida, devido aos eventuais gradientes de temperatura da estufa. Ao final do teste, as amostras são pesadas e a perda de massa é calculada para cada uma delas. O resultado final, expresso em % de líquido evaporado, é a média dos resultados individuais das 4 placas.

Adicionalmente, os líquidos remanescentes nas placas, denominados resíduos de evaporação, são avaliados para garantia de que os mesmos não apresentem resíduos abrasivos e posteriormente são misturados e submetidos à temperatura de -5°C, sendo que os mesmos ainda devem escoar, conforme previsto na NBR 9292. Em todas as amostras usadas para a calibração, esta condição foi garantida experimentalmente, caso contrário os resultados de perdas não poderiam ter sido usados para a obtenção do modelo.

3.1.6 Ensaio de Ponto de Ebulição em Equilíbrio de Refluxo - Úmido

A medida desta propriedade é realizada conforme a descrição realizada anteriormente no item 3.1.3, no mesmo equipamento (figura 3.1), porém, a amostra é previamente umidificada em uma estufa a 50°C da seguinte maneira: são colocados num dessecador (Figura 3.2) dois frascos de vidro de 475 mL cada, sendo que em um deles é colocado um líquido de referência descrito na NBR 9292, com 0,5% de água destilada e no outro é colocada a amostra de fluido para freio, ambos abertos. No fundo do dessecador são adicionados 450 mL de água destilada e o mesmo é fechado e colocado na estufa. Após a 14ª hora na estufa, inicia-se a retirada de uma amostra do líquido de referência e determina-se o teor de água da amostra. Quando o teor de água na amostra de referência atingir $3,7 \pm 0,05\%$ p o dessecador e o frasco que contém a amostra de fluido para freio são retirados da estufa. O frasco é lacrado e resfriado até $23 \pm 5^\circ\text{C}$ para a determinação do ponto de ebulição úmido. O teor de água é analisado apenas na amostra da referência e não na formulação que será submetida à determinação do ponto de ebulição úmido.

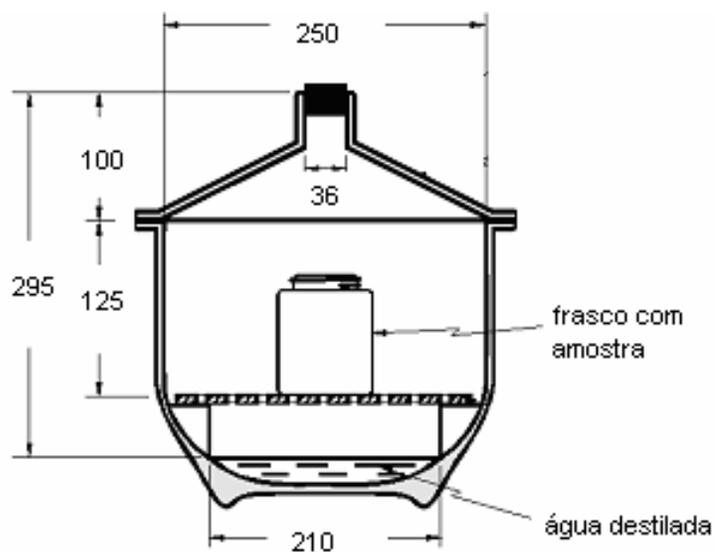


Figura 3.2 - Dessecador para umidificação da amostra de líquido para freio (ABNT, 2005)

3.1.7 Ensaio de Efeito sobre a Borracha

O ensaio de efeito sobre a borracha compreende uma série de testes de medidas das variações das dimensões, volumes e dureza IRHD (International Rubber Hardness Degree) de peças padrões de borracha SBR (Styrene Butadiene Rubber) ou EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer), após as mesmas permanecerem em contato com a formulação de fluido para freio por um determinado período. O teste é realizado em duas temperaturas (70 e 120°C).

Neste estudo foi construído apenas um modelo, o qual utilizou os resultados do ensaio aqui denominado ESB120, que representa a medida da variação do diâmetro (medido em mm) de uma gaxeta de borracha SBR, mantida em contato com a formulação em um copo de vidro à 120°C, durante 70 hs, conforme a NBR 9292. A justificativa para a escolha desta propriedade é o fato de que a variabilidade experimental desses ensaios é relativamente alta e a medida da variação do diâmetro para a borracha SBR, assim como a temperatura de 120°C usada normalmente fornecem maiores variações sistemáticas (não aleatórias), permitindo a modelagem.

3.1.8 Pré-Processamento dos Dados

Os dados experimentais originais podem não ter uma faixa adequada para a análise, dificultando a extração de informações úteis e interpretação dos mesmos. Nestes casos, um pré-processamento nos dados originais é de grande valia. Medidas em diferentes unidades e variáveis com diferentes variâncias são algumas das razões que levam a estes problemas (FERREIRA et al., 1999).

Com o objetivo de colocar as variáveis na mesma base de análise, os dados foram pré-processados para a construção dos modelos PCR e PLS.

Para as matrizes X (composições das formulações) os dados foram normalizados de modo que em cada coluna da matriz X os valores das composições variassem entre -1 e +1, para o mínimo e máximo de concentração respectivamente, através da equação:

$$x_{ij_n} = 2 * \left(\frac{x_{ij} - x_{ij_{\min}}}{x_{ij_{\max}} - x_{ij_{\min}}} \right) - 1 \quad (3.1)$$

onde:

x_{ij_n} - composições normalizadas (adimensional).

x_{ij} - composições originais (%).

$x_{ij_{\min}}$ - valor mínimo da composição na j-ésima coluna da matriz X (%).

$x_{ij_{\max}}$ - valor máximo da composição na j-ésima coluna da matriz X (%).

Para os vetores Y (propriedades das formulações) os dados foram pré-processados utilizando-se a padronização. Por definição, padronizar é transformar uma variável aleatória y de média μ e variância σ^2 em uma nova variável aleatória z , cujos valores são obtidos subtraindo-se de cada valor de y a média populacional e dividindo-se o resultado pelo desvio padrão (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003).

O propósito da padronização é dar a todas as variáveis incluídas numa análise uma chance igual de influenciar o modelo, independente das suas variâncias originais (ESBENSEN, 2006). Neste trabalho usou-se a equação abaixo, adequada à notação aqui usada.

$$y_{ij_p} = \frac{y_i - \bar{y}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \bar{y})^2}{(n-1)}}} \quad (3.2)$$

onde:

y_{ij_p} - propriedade padronizada da i-ésima amostra

y_i - propriedade original da i-ésima amostra

\bar{y} - valor médio da propriedade

n - número de amostras

3.2 Modelos de Mistura

Freqüentemente, o mecanismo fundamental de um processo não é entendido suficientemente bem ou é muito complicado para permitir que um modelo exato seja postulado a partir da teoria. Em tais circunstâncias, um modelo empírico pode ser útil, particularmente se é desejável aproximar a resposta somente em faixas limitadas das variáveis (BOX; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S., 1978).

Neste estudo, devido ao número de variáveis envolvidas (18 matérias-primas), à natureza das mesmas (uma vez que, muitas delas não são substâncias quimicamente puras, mas sim distribuições de homólogos químicos gerados nas reações) e à falta de parâmetros físico-químicos que permitissem a simulação das suas propriedades individuais, partiu-se para a construção de modelos empíricos de mistura. Além desse fato, não foi usado um planejamento de experimentos para a obtenção dos dados, visto que foram usados resultados históricos existentes no laboratório de desenvolvimento de fluidos funcionais da Oxiteno.

Nas misturas, a soma das proporções dos ingredientes é sempre 100%, ou seja, constante, valendo a relação:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (3.3)$$

onde x_i representa a proporção do i -ésimo ingrediente, e q , o número de ingredientes da mistura.

A dependência linear entre as proporções torna o tratamento deste tipo de experimento distinto do caso onde as variáveis podem variar livremente de modo independente. Num problema geral de mistura, a resposta medida depende somente das proporções relativas dos ingredientes presentes na mesma e não da quantidade total da mistura (CORNELL, 1990).

Os dados de mistura são geralmente ajustados com modelos polinomiais (CORNELL, 1990; DINGSTAD; EGELANDSDAL; NAES, 2003). Estes por sua vez, variam desde os modelos lineares simples até os mais complexos de graus superiores (DINGSTAD; EGELANDSDAL; NAES, 2003).

O caso mais simples é a mistura de dois ingredientes (matérias-primas), denominada mistura binária. No presente estudo, os modelos das propriedades de interesse foram obtidos a partir da mistura de 18 matérias-primas e foram usados modelos lineares, representados pela equação 3.4 a seguir.

$$y_i = \alpha_o + \alpha_1 * x_1 + \alpha_2 * x_2 + \dots + \alpha_{18} * x_{18} + \varepsilon_i \quad (3.4)$$

onde y_i representa uma das cinco propriedades de interesse (p.ex. ponto de ebulição do fluido para freio), $\alpha_o, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{18}$ são os coeficientes dos modelos, x_1, x_2, \dots, x_{18} são as frações mássicas (proporções dos ingredientes) e ε_i é o erro aleatório do modelo.

Uma forma de função de regressão que pode ser ajustada facilmente aos dados é a forma canônica do polinômio, também conhecida como polinômio de Scheffé, onde o termo α_o (“intercept”) da equação 3.4 é eliminado. Como a soma $x_1 + x_2 + \dots + x_{18}$ é igual a 1, introduz-se a mesma na equação, multiplicando-a por α_o , obtendo:

$$y_i = \alpha_o * (x_1 + x_2 + \dots + x_{18}) + \alpha_1 * x_1 + \alpha_2 * x_2 + \dots + \alpha_{18} * x_{18} + \varepsilon_i \quad (3.5)$$

rearranjando, vem:

$$y_i = (\alpha_o + \alpha_1) * x_1 + (\alpha_o + \alpha_2) * x_2 + \dots + (\alpha_o + \alpha_{18}) * x_{18} + \varepsilon_i \quad (3.6)$$

fazendo $a_i = \alpha_o + \alpha_i$, tem-se o modelo final:

$$y_i = a_1 * x_1 + a_2 * x_2 + \dots + a_{18} * x_{18} + \varepsilon_i \quad (3.7)$$

Ajustando o modelo acima às observações, obtém-se a expressão das respostas estimadas:

$$\hat{y}_i = a_1 * x_1 + a_2 * x_2 + \dots + a_{18} * x_{18} \quad (3.8)$$

Para o ajuste dos parâmetros da equação 3.8, foram usadas regressões PCR e PLS, ilustradas no próximo item.

3.3 Calibração Multivariada

Há diversos métodos de calibração multivariada, sendo os principais: Classical Least Squares (CLS), conhecido como método de calibração direta, Multiple Linear Regression (MLR), Principal Component Regression (PCR) e Partial Least Squares (PLS), sendo que estes três últimos são conhecidos como métodos de calibração inversa.

O modelo CLS leva em conta todas as fontes de variação e, no caso de espectroscopia, necessita dos espectros puros dos compostos da mistura (BEEBE; PELL; SEASHOLTZ, 1998).

CLS e MLR têm suas vantagens e desvantagens quando aplicados aos sistemas químicos. Ambos utilizam toda a informação contida na matriz de dados X para modelar a(s) resposta(s) Y , incluindo informações irrelevantes como os ruídos (FERREIRA et al., 1999). O método CLS, muito usado em espectroscopia, tem como principal problema a necessidade de se conhecer as concentrações de cada espécie espectroscopicamente ativa no conjunto de calibração. Já o método MLR sofre pelo problema de colinearidade nas variáveis X , em especial nos projetos de mistura.

No presente trabalho foram usados os métodos PCR e PLS, visto que resolvem o problema das colinearidades (FERREIRA et al., 1999; GELADI; KOWALSKI, 1986; MARTENS; NAES, 1989). Nestes casos, o uso da MLR geraria estimativas dos coeficientes de regressão instáveis (MARTENS; NAES, 1989).

A instabilidade nos coeficientes da regressão MLR ocorre por causa de colinearidades da matriz X . Quando ocorrem colinearidades, algumas colunas de X são combinações lineares de outras colunas, ou a matriz X contém menos amostras que variáveis (menos linhas que colunas). Neste caso, o termo $(X^t X)^{-1}$ da equação 3.10 poderia não existir ou pequenas perturbações nos dados originais (possivelmente devido ao ruído ou erro experimental) poderiam causar resultados muito diferentes em termos de coeficientes. Apesar da calibração poder se ajustar aos dados, ela poderia ser inútil para a predição de novas amostras (WISE et al., 2003).

O problema a ser resolvido apresenta a forma matricial:

$$y = Xb \quad (3.9)$$

$$\text{cuja solução é dada por: } \hat{b} = (X'X)^{-1} X'y \quad (3.10)$$

onde:

\hat{b} - vetores dos coeficientes estimados para a regressão

X - matriz de composições

X' - matriz de composições transposta

y - vetores das propriedades a serem modeladas (ponto de ebulição, etc.)

3.3.1 Regressão por Componentes Principais (PCR)

A regressão por componentes principais é uma maneira de lidar com o problema de matrizes mal condicionadas, isto é, aquelas em que ocorre dependência linear entre as colunas da matriz X , como no caso de misturas, ou quando X contém um número menor de amostras que variáveis (menos linhas que colunas). Nestes casos, $(X'X)^{-1}$ não existe (WISE et al., 2003).

Ao invés de realizar a regressão das propriedades do sistema (neste caso, as propriedades das formulações dos fluidos para freios), sobre as variáveis originais medidas (neste caso, as composições), as propriedades são regredidas sobre os “scores” das variáveis medidas (WISE et al., 2003).

A base do método de regressão PCR é a Análise de Componentes Principais (PCA), que consiste numa manipulação na matriz de dados X com o objetivo de representar as variações presentes em muitas variáveis através de um número menor de “fatores”, também chamados de “componentes principais” ou “variáveis latentes” (FERREIRA et al., 1999). A proposta da análise de PCA é expressar a informação principal contida nas variáveis $X = \{x_i, i = 1, 2, \dots, k\}$ através de um número menor de variáveis, que são combinações lineares das variáveis originais.

Os coeficientes das combinações lineares (pesos, ou “loadings”) representam o quanto cada variável original contribui para os componentes principais e são os cossenos dos ângulos formados entre os eixos originais e os PCs. De acordo com a ilustração da figura 3.3 os “loadings” de PC1 são os cossenos dos ângulos θ_1 e θ_2 respectivamente. No caso de PC2 o raciocínio é análogo. Os “scores” são as projeções das amostras na direção dos PCs e representam as coordenadas dos pontos nos eixos dos mesmos. Expressam as relações entre as amostras. Na figura 3.3, os “scores” das amostras 1 e 2 estão representados por t_1 e t_2 , respectivamente. Em termos geométricos, a função dos componentes principais é descrever a variação ou espalhamento entre os pontos usando o menor número possível de eixos. Isto é feito definindo novos eixos (componentes principais) que se alinham com os dados (figura 3.3).

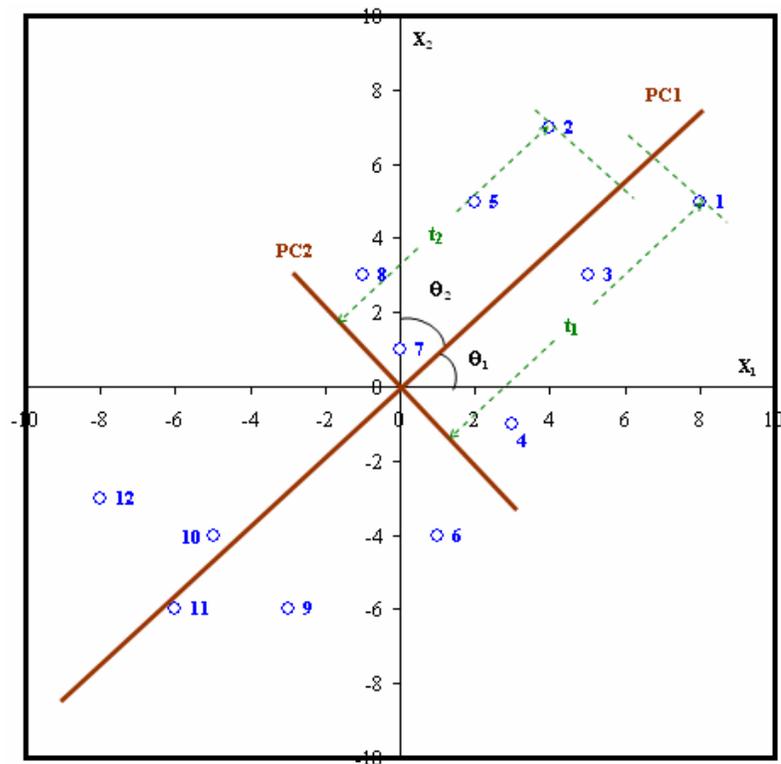


Figura 3.3 - Representação gráfica da Análise de Componentes Principais (SHARMA, 1996).

Como pode ser observado na figura 3.3, nem X_1 nem X_2 descrevem a maior variação nos dados. No entanto, o primeiro componente principal (PC1) tem uma direção tal que descreve o máximo espalhamento das amostras, mais que qualquer uma das duas variáveis originais (X_1 e X_2).

Aplicando PCA à matriz de dados X obtém-se:

$$X = t_1 p_1^t + t_2 p_2^t + \dots + t_k p_k^t \quad (3.11)$$

No modelo acima, cada termo $t_i p_i^t$, $i = 1, 2, \dots, k$ é uma matriz de posto igual a 1 onde t_i são os vetores dos “scores” (contêm a informação de como as amostras se relacionam entre si). e p_i^t são os vetores transpostos dos “loadings” (contêm a informação de como as variáveis se relacionam entre si).

Na equação 3.11 k deve ser menor ou igual à menor dimensão da matriz X . Se esta tiver dimensão $m \times n$, então $k \leq \min(m, n)$.

Na decomposição PCA os vetores p_i são autovetores da matriz de covariância da matriz X , onde:

$$\text{cov}(X) = \frac{X^t X}{m-1} \quad (3.12)$$

$$\text{isto é, para cada } p_i \text{ temos: } \text{cov}(X) * p_i = \lambda_i * p_i \quad (3.13)$$

onde λ_i é o autovalor associado ao autovetor p_i .

Os vetores t_i formam um conjunto ortogonal ($t_i^t t_j = 0$ para $i \neq j$), enquanto os vetores p_i são ortonormais ($p_i^t p_j = 0$ para $i \neq j$, $p_i^t p_j = 1$ para $i = j$). Assim, para X e qualquer par (t_i, p_i) temos:

$$X p_i = t_i \quad (3.14)$$

A equação 3.14 mostra que os vetores de “scores” t_i são combinações lineares das variáveis originais X definidas por p_i .

Os pares (t_i, p_i) são arranjados em ordem decrescente de acordo com o autovalor λ_i associado. Os autovalores λ_i são uma medida da quantidade de variância descrita pelo par (t_i, p_i) . O primeiro par captura a maior quantidade de informação, ou seja, a maior quantidade de variação nos dados que é possível capturar com um fator linear. Cada par subsequente captura a maior

quantidade possível da variância remanescente, após a subtração de cada parcela $t_i p_i^t$ da matriz X .

Assim, cada componente principal representa uma parcela da variância total das variáveis originais e para obtenção do modelo de regressão PCR são escolhidos os PCs mais significantes, ou seja, os primeiros, visto que a ordem de importância é decrescente na equação 3.11.

Em seguida, aplica-se um modelo de regressão linear múltipla (MLR) aos PCs escolhidos, através da equação:

$$y = Tb + e \quad (3.15)$$

$$\text{cuja solução é: } \hat{b} = (T^t T)^{-1} T^t y \quad (3.16)$$

onde: y - vetores das propriedades das formulações

T - matrizes dos “scores”

b - vetores dos coeficientes da regressão PCR

e - vetores dos resíduos do modelo

\hat{b} - vetores das estimativas dos coeficientes da regressão PCR

Como em PCA, o número de componentes principais a serem retidos no modelo deve ser determinado. Na etapa de regressão (equações 3.15 e 3.16) não é necessário usar todos os componentes principais obtidos na decomposição da matriz X . Na realidade, seria melhor se fossem usados poucos componentes principais, uma vez que os últimos geralmente correspondem a ruídos (ESBENSEN, 2006). Aqui, o propósito do modelo de regressão é prever as propriedades de interesse para as novas amostras. Com isso, é desejável 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 (calibração ou “learning set”) e teste (predição ou “test set”). 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.

No presente trabalho o método de validação usado foi a validação cruzada “leave-one-out”, onde o conjunto de dados é dividido em dois subconjuntos, um contendo $(n-1)$ amostras e o outro contendo 1 amostra. As $(n-1)$ amostras são usadas para construir o modelo com um determinado número de componentes principais, enquanto que a amostra excluída é usada para predição (BEEBE; PELL; SEASHOLTZ, 1998). Este processo é repetido até que todas as amostras sejam deixadas de fora e o RMSEP é calculado. O número de componentes principais do modelo é alterado e repete-se o mesmo procedimento de validação cruzada “leave-one-out”. O número mais adequado de componentes principais (k) para o modelo será o correspondente ao menor valor do erro de predição (FERREIRA et al., 1999), que neste caso foi obtido por validação cruzada e expresso por:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (3.17)$$

onde:

$RMSECV$ - raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada.

\hat{y}_i - valor predito padronizado para a propriedade da amostra i , quando a mesma não é incluída no modelo.

y_i - valor experimental padronizado da propriedade da amostra i .

n - número de amostras.

Se todos os componentes principais são utilizados no modelo, o resultado é idêntico ao obtido na regressão linear múltipla. Pode-se dizer que o modelo PCR converge para o modelo MLR com o aumento do número de componentes principais.

Segundo FERREIRA et al. (1999), a detecção de “outliers” (pontos anômalos) é tão importante quanto a determinação do número de componentes principais a ser usado no modelo. Para isto, são usadas duas grandezas complementares: “leverage” e resíduos de “Student”. Ambas serão discutidas no capítulo de resultados e discussão, onde aplicável.

Um aspecto importante do método PCR é que ele utiliza apenas a informação contida na matriz preditora, sem levar em consideração a informação contida na matriz de respostas Y (FERREIRA et al., 1999; NAES; MARTENS, 1984; WISE et al., 2003).

3.3.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

A regressão PLS é um método com relevante compressão de dados. Ela difere do método PCR por usar as variáveis Y durante a decomposição bilinear da matriz X . Pelo fato de balancear a informação de X e Y , ela reduz o impacto de grandes, porém irrelevantes variações em X , no modelo de calibração (MARTENS; NAES, 1989).

A regressão PLS está relacionada a ambos os métodos PCR e MLR, ocupando um espaço intermediário entre eles. A PLS leva a fatores ou a variáveis latentes que capturam a maior quantidade da variância das variáveis preditoras (X) como na PCR e ao mesmo tempo encontra a correlação entre X e Y como na MLR (WISE et al., 2003).

Uma aproximação muito preliminar para um entendimento de como a abordagem PLS funciona (embora não inteiramente correta) é tentar simplesmente vê-la como duas análises de PCA simultâneas: PCA de X e PCA de Y (ESBENSEN, 2006). As equações de PCA equivalentes são mostradas nas figuras 2.1a e 2.1b. Contudo, na realidade PLS não executa duas análises de PCA independentes. Ao contrário, a regressão PLS conecta ativamente os espaços X e Y ao especificar o(s) vetor(es) de “score(s)” u para agir como ponto(s) de partida para os vetores de “score” t na decomposição do espaço X . Assim, o vetor de partida t_1 é na realidade u_1 no método de regressão PLS, deixando em consequência a estrutura dos dados Y conduzir diretamente a decomposição da matriz X de modo diferente do que ocorre em PCA. Posteriormente, u_1 é substituído por t_1 no estágio pertinente do algoritmo PLS onde o espaço Y é decomposto (ESBENSEN, 2006).

O ponto crucial é que o vetor u_1 (refletindo a estrutura do espaço Y) é que primeiro influencia a decomposição de X levando ao cálculo dos “loadings” de X , mas estes agora são denominados “ w ” (“loading-weights”). Então, os vetores t do espaço X são calculados formalmente numa

maneira de PCA padrão, mas necessariamente baseados nestes novos vetores \mathbf{w} . A estrutura dos dados \mathbf{X} também influencia a decomposição do tipo PCA de \mathbf{Y} (ESBENSEN, 2006).

O algoritmo PLS, cuja representação gráfica foi ilustrada na figura 2.1b, é especificamente projetado em torno das substituições interdependentes $\mathbf{u}_1 \Rightarrow \mathbf{t}_1$ e $\mathbf{t}_1 \Rightarrow \mathbf{u}_1$ de um modo iterativo, até a convergência. Neste ponto, um conjunto final de vetores (\mathbf{t}, \mathbf{w}) e os correspondentes (\mathbf{u}, \mathbf{q}) foram calculados para os espaços \mathbf{X} e \mathbf{Y} respectivamente. Pelo balanceamento da informação entre \mathbf{X} e \mathbf{Y} , PLS reduz ativamente a influência das grandes variações de \mathbf{X} que não estão correlacionadas com \mathbf{Y} .

Há diversos métodos de cálculo dos parâmetros do modelo PLS, contudo, talvez o método mais intuitivo é conhecido como Nonlinear Iterative Partial Least Squares (NIPALS) ou Mínimos Quadrados Parciais Não Linear Iterativo. NIPALS calcula os “scores” \mathbf{T} e os “loadings” \mathbf{P} (similares àqueles usados em PCR) e um conjunto adicional de vetores conhecidos como “weights”, \mathbf{W} . A adição de “weights” é necessária para manter os “scores” ortogonais. O algoritmo NIPALS para PLS também funciona quando há mais de uma variável predita, \mathbf{Y} , e por isso “scores” \mathbf{U} e “loadings” \mathbf{Q} são calculados para o bloco \mathbf{Y} (figura 2.1b). Um vetor dos coeficientes das relações internas, \mathbf{b} , que relaciona os “scores” dos blocos \mathbf{X} e \mathbf{Y} , também deve ser calculado (WISE et al., 2003).

Neste estudo, os cálculos foram realizados pela rotina PLS_Toolbox 3.0 da empresa Eigenvector, no ambiente do software Matlab™ 6.5. Há dois algoritmos distintos no PLS Toolbox 3.0 (SIMPLS e NIPALS), entretanto, como os cinco modelos das propriedades foram obtidos individualmente devido às diferenças de dimensões das matrizes, neste caso os algoritmos dão resultados exatamente iguais e o algoritmo usado foi o NIPALS. O algoritmo NIPALS no caso onde o bloco \mathbf{Y} é monovariado (\mathbf{y}) passa a ser não iterativo e está descrito a seguir.

1. Realizar o pré-processamento dos dados \mathbf{X} e \mathbf{Y} .
2. Criar o índice de inicialização para os componentes PLS (variáveis latentes) e atribuir valores aos blocos \mathbf{X} e \mathbf{y} :

$$f = 1 \quad (3.18)$$

$$X_f = X \quad (3.19)$$

$$y_f = y \quad (3.20)$$

3. Cálculo do vetor “loading weight” (w):

$$w_f = \frac{X_f^T y_f}{\|X_f^T y_f\|} \quad (3.21)$$

Nota: Na equação acima, o vetor y_f é o próprio vetor u porque há apenas uma coluna Y (modelos individuais).

4. Cálculo do vetor de “score” t_f :

$$t_f = X_f w_f \quad (3.22)$$

5. Cálculo do vetor de “loading”, q_f :

$$q_f = \frac{t_f^T y_f}{t_f^T t_f} \quad (3.23)$$

6. Cálculo dos “loadings” p (necessários para a atualização subsequente):

$$p_f = \frac{X_f^T t_f}{t_f^T t_f} \quad (3.24)$$

7. Atualização dos dados

$$X_{f+1} = X_f - t_f p_f^T \quad (3.25)$$

$$y_{f+1} = y^f - q_f t_f \quad (3.26)$$

$$f = f + 1 \quad (3.27)$$

8. Repetir os passos 3 à 7 até que se obtenha o número ótimo de componentes PLS (f), por validação cruzada “leave one out”, como no caso PCR citado anteriormente.

O vetor dos coeficientes será estimado por:

$$\hat{b} = w(p^T w)^{-1} q^T \quad (3.28)$$

Segundo Wise et al. (2003), mesmo que o algoritmo PLS não pareça transparente, o importante é que PLS tenta encontrar fatores (variáveis latentes) que são correlacionados com Y enquanto descrevem uma grande quantidade de variação de X . Isto está em contraste com PCR, onde os fatores (componentes principais) são selecionados unicamente a partir da quantidade de variação que eles explicam em X .

Aqui, como em PCR, o número de variáveis latentes e a detecção dos “outliers” são muito importantes para a validação do modelo.

No Toolbox 3.0 da empresa Eigenvector, a Interface Gráfica para Usuário (GUI) permite através de comandos gráficos o cálculo de rotinas de quimiometria como PCA, PCR e PLS. Isto é realizado na janela de comandos através dos comandos “pls”, “pcr” ou “regression” de uma forma interativa com o usuário.

3.3.3 Comparação entre PCR e PLS

As regressões PCR e PLS usam abordagens diferentes para escolher as combinações lineares das variáveis para as colunas da matriz de “scores” U (figura 2.1). Especificamente, PCR usa somente a matriz regressora X para determinar as combinações lineares (componentes principais) das variáveis originais. Uma desvantagem potencial é a variação em X que não está correlacionada com as respostas preditas (Y) e é usada para construir U . As vezes, a variância que é relacionada à resposta é uma porção muito pequena da variação total. Neste caso, PCR pode falhar para encontrar as combinações lineares apropriadas das variáveis para modelar as respostas.

Com PLS, a covariância de X com Y é usada adicionalmente à variância de X para gerar a matriz de “scores” U .

Embora haja diferenças entre PCR e PLS, Beebe; Pell e Seasholtz (1998) não sentem evidências preponderantes que sugerem que um método seja superior ao outro e não têm uma forte recomendação sobre quando escolher entre PCR e PLS.

Segundo Wise et al. (2003), PCR e PLS geralmente têm desempenhos similares e a principal vantagem da regressão PLS é a velocidade computacional devido ao menor número de fatores.

3.4 Otimização

Otimização é o uso de métodos específicos para determinar a solução mais eficiente e de melhor custo-benefício para um problema ou projeto de um processo (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001), respeitando restrições estabelecidas (PINTO; GUT, 2005). Para isto, é necessária uma função objetivo, a qual serve como indicador da qualidade de uma solução particular (custo operacional e fixo, custo de equipamento, rendimento, qualidade de produto, lucro, etc.).

Os problemas de otimização geralmente podem ser formulados com modelos matemáticos que envolvem variáveis contínuas e/ou discretas. Estas variáveis devem ser selecionadas de modo a satisfazer restrições de equações e/ou inequações, ao mesmo tempo em que otimizam a função objetivo (GROSSMANN; BIEGLER, 1995). Conceitualmente, a programação matemática assume a forma:

$$\min f(x, y) \quad (3.29)$$

$$\text{sujeito a: } h(x, y) = 0 \quad (3.30)$$

$$g(x, y) \leq 0 \quad (3.31)$$

$$x \in R^n, y \in \{0,1\}^m$$

onde: f - função objetivo (função escalar a ser maximizada ou minimizada)

x - variáveis contínuas, podendo assumir limites inferiores e/ou superiores (vazões, composições, pressões, etc.).

y - variáveis discretas, que especificam escolhas (0 ou 1, selecionar um equipamento ou outro, um processo ou outro, etc.).

h e g - restrições do problema, sendo:

h - vetor das equações que descreve a performance do sistema (balanços de massa e energia, equações de projeto, etc.)

g - vetor das inequações, que são relacionadas às especificações (pureza mínima, produtividade máxima, etc.).

Os problemas de otimização são classificados de acordo com os tipos de variáveis e equações/inequações presentes. Neste trabalho, a metodologia empregada foi a Programação Linear Mista Inteira (MILP) porque, embora as variáveis x sejam contínuas (composições das formulações), em alguns casos foi necessário trabalhar com uma delas apenas (por exemplo x_2 ou x_3) devido às diferenças entre as purezas das matérias-primas, que podem afetar o resultado da propriedade modelada, uma vez que foram usados dados históricos.

No presente trabalho as variáveis x_i (x_1 à x_{18}) representam as composições das formulações, são contínuas e totalizam 100% (equação 4.6).

Devido à necessidade de escolha entre um ou outro composto na formulação, para alguns casos foram criadas variáveis binárias que assumem valores 0 ou 1 (equação 4.8). São elas: $y_2, y_3, y_4, y_5, y_{10}, y_{11}$ e y_{12} . Durante a resolução do problema de otimização as variáveis y_i criadas permitem a escolha respectiva de um dos compostos: x_2 ou x_3 ; x_4 ou x_5 e x_{10} ou x_{11} ou x_{12} . Como consequência, uma dada formulação poderá conter o composto 2 ou 3, mas nunca ambos. O mesmo ocorre entre os compostos 4 e 5 ou entre os compostos 10, 11 e 12. Para os demais compostos ($x_1, x_6, x_7, x_8, x_9, x_{13}, x_{14}, x_{15}, x_{16}, x_{17}$ e x_{18}) não existem as respectivas variáveis binárias, visto que estes não apresentam variações substanciais em suas composições.

A associação entre as variáveis contínuas e binárias em termos de cálculos é mostrada na equação 4.18.

De acordo com Grossmann e Biegler (1995) o modelo MILP expande grandemente a habilidade de formular e resolver problemas do mundo real em relação ao problema de Programação Linear (LP) que utiliza apenas variáveis contínuas, porque as decisões lógicas podem ser incluídas e quantidades discretas podem ser levadas em conta.

3.4.1 Programação Linear Mista Inteira

A programação linear mista inteira (MILP) é a extensão do modelo de programação linear (LP), que envolve variáveis discretas e contínuas e todas as funções do modelo são lineares (f, g, h).

A solução ótima de um problema MILP, assim como no caso de um problema LP, está no vértice da região viável (espaço que contém todas as soluções que satisfazem as restrições h e g). Adicionalmente, qualquer solução local corresponde ao ótimo global porque a função objetivo também é linear.

O método mais comum para resolver problemas MILP é a busca por enumeração implícita (“Branch and Bound”), que consiste em resolver um subconjunto de problemas do tipo LP, enquanto a busca é realizada numa árvore de decisão de variáveis discretas (GROSSMANN; BIEGLER, 1995). O método “Branch and Bound” foi desenvolvido por Land e Doig em 1960 (PINTO; GUT, 2005).

A figura 3.4 ilustra a árvore de decisão de variáveis discretas e a idéia básica é dividir o problema em subproblemas de programação linear e restringir as possíveis escolhas de acordo com a melhor solução.

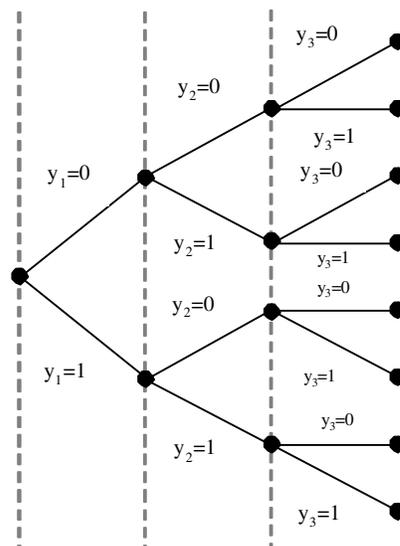


Figura 3.4 - Representação da árvore de decisão para três variáveis binárias, usada no método “branch and bound” (PINTO; GUT, 2005).

No caso de problemas como o da figura 3.4 uma solução pode ser obtida pela decomposição e análise de uma seqüência de nós (representados pelos pontos pretos), partindo do nó raiz e finalizando em um nó terminal. Há duas alternativas para a análise dos nós: enumeração exhaustiva e enumeração implícita. A primeira requer a análise de todas as soluções possíveis para o problema, através do exame de todos os nós da árvore e é prática apenas para problemas de pequena dimensão. A segunda é uma técnica que requer o exame de apenas um subconjunto de nós.

Conforme citado anteriormente, as variáveis inteiras neste trabalho são binárias $y_i = \{0,1\}$ indicando escolha de uma matéria prima entre duas ou três possíveis na formulação.

Na árvore da figura 3.4 o número total de nós e o número de soluções podem ser calculados respectivamente por $2^{n+1} - 1$ e 2^n , onde n é o número de variáveis de decisão.

Para a solução dos subproblemas é utilizada a programação linear (LP) que consiste de métodos para a resolução de problemas lineares de otimização com restrições, nos quais a função objetivo é uma função linear das variáveis de otimização (neste caso as composições das matérias primas $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{18}$) e o domínio destas variáveis está definido por um sistema igualmente linear de equações (3.30) e inequações (3.31).

Como um LP é convexo devido à linearidade das equações, o ótimo local obtido é o ótimo global do problema.

Em 1948 Dantzig desenvolveu um método iterativo, denominado Simplex, para a resolução de problemas do tipo LP. O método Simplex pesquisa os vértices do poliedro de restrições que define a região viável (figura 3.5), passando, em cada iteração, de um vértice (denominado solução básica viável) para um outro vértice com valor da função objetivo melhor que o anterior. Dessa forma, em um número finito de iterações, o algoritmo fornece a solução ótima ou a indicação da inexistência de solução.

Outro método para a solução de LP é o Método de Ponto Interior (figura 3.6) desenvolvido por Karmarkar em 1984. Neste algoritmo a busca da solução é feita pelo interior da região viável, ao invés de ser feita através dos seus vértices, como no caso do método Simplex. Segundo Pinto e Gut (2005), há controvérsia sobre qual dos dois métodos é o melhor.

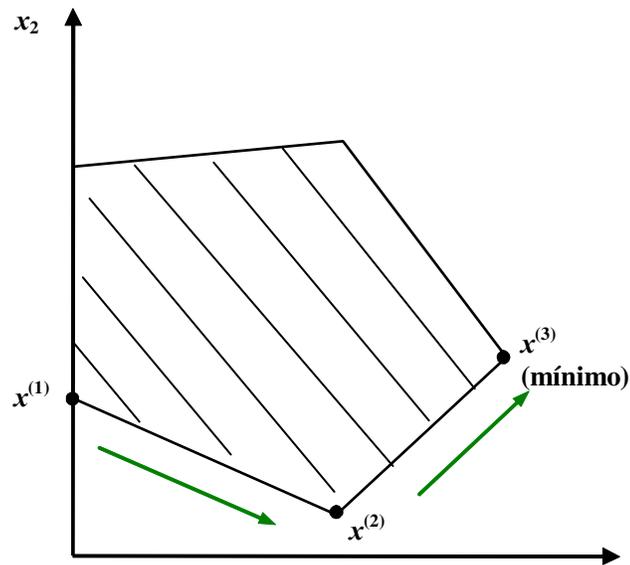


Figura 3.5 - Método Simplex: trajetória pelos vértices da região viável (PINTO; GUT, 2005).

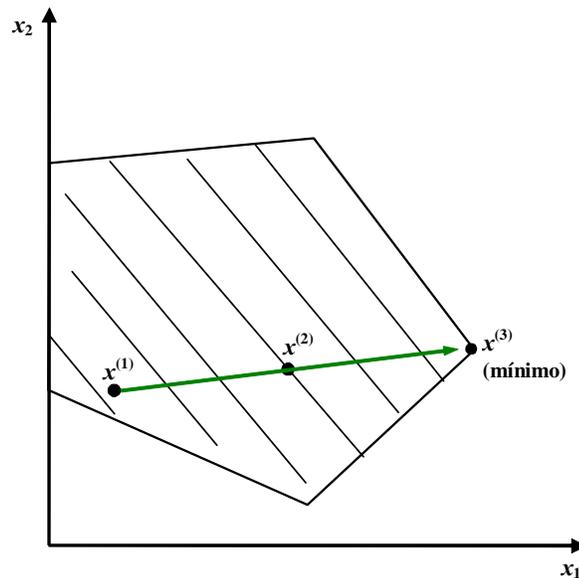


Figura 3.6 - Método de Ponto Interior: trajetória interna à região viável (PINTO; GUT, 2005).

A dificuldade computacional de resolver problemas MILP é determinada principalmente pelo número de variáveis inteiras, e somente em segundo plano pelo número de variáveis contínuas ou restrições (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001).

Há outros métodos rigorosos de solução de problemas MILP, como “Decomposição de Benders” e “Branch and Cut” e diversos softwares comerciais (CPLEX, LINDO, MPSIII, OSL, SICONIC,

XA, PRESS, ZOOM, etc.). Entretanto, neste trabalho foi escolhido o Lingo 9.0 da Lindo Systems Inc., pela disponibilidade e facilidade de uso.

O software Lingo tem quatro “solvers” que são partes do mesmo programa e são usados para resolver diferentes tipos de modelos:

- “solver” direto: usado inicialmente para calcular as restrições de igualdade com apenas uma variável desconhecida.
- “solver” linear: normalmente utiliza o método Simplex com tolerância de $1e^{-7}$. Neste trabalho, devido à presença de variáveis inteiras no modelo, o método de ponto interior é usado para resolver o LP inicial da árvore de decisão “branch and bound”.
- “solver” não linear: não utilizado neste caso porque todos os modelos eram lineares.
- gerenciador “branch-and-bound”: usado neste caso em conjunto com o “solver” linear.

O Lingo classifica as soluções para todos os problemas de otimização linear como ótimos globais devido ao fato das funções envolvidas (hiperplanos) serem convexas e côncavas simultaneamente.

O Apêndice B ilustra um exemplo de um programa de otimização elaborado no software Lingo 9.0 para o caso dos modelos PCR.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Das especificações apresentadas na tabela A.1 do Apêndice A, para os líquidos para freios do tipo ABNT 3, o presente trabalho abordará cinco propriedades para a modelagem e otimização em função da composição, pela importância e disponibilidade de resultados experimentais. Foram usados dados históricos do desenvolvimento (não apresentados no trabalho por questões de sigilo industrial):

- PE - Ponto de ebulição no equilíbrio de refluxo, medido a 760 mmHg (°C).
- VISC - Viscosidade cinemática a -40°C (cSt).
- PEVAP - Perda por evaporação (%).
- PEU - Ponto de ebulição no equilíbrio de refluxo (úmido), medido a 760 mmHg (°C).
- ESB120 - Efeito sobre a borracha de SBR (70h/120°C) - aumento do diâmetro da base (mm).

A propriedade PEU foi modelada em função da composição, porém não foi possível levar em conta o teor de água da mesma conforme citado no item 3.1.6.

Para a modelagem das propriedades acima em função da composição, foram elaboradas matrizes contendo um número de formulações adequado a cada caso, visto que nos dados históricos o número de formulações era diferente para cada propriedade. Nas formulações foram usadas 18 matérias-primas (variáveis regressoras), mas em nenhuma delas foram usadas todas simultaneamente. Cada formulação continha entre 6 e 8 matérias-primas.

Os dados foram organizados em matrizes (X) e vetores (Y), os quais continham respectivamente as composições e as propriedades das formulações (tabela 4.1 a seguir).

Tabela 4.1 - Dimensões das matrizes e vetores

Propriedade	X	y
PE	170x18	170x1
VISC	181x18	181x1
PEVAP	91x18	91x1
PEU	63x18	63x1
ESB120	51x18	51x1

Foi usada a rotina PLS_Toolbox 3.0 da empresa Eigenvector, no ambiente do software Matlab™ 6.5, com o auxílio da interface gráfica para usuário e o comando “pls”, que permite a construção de modelos PCR e PLS, entre outros.

Para cada propriedade de interesse foram construídos modelos lineares de mistura (que correspondem ao Modelo de Scheffé de 1ª ordem) através de:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^{18} a_i x_i \quad (4.1)$$

onde:

\hat{y} - variável dependente estimada (PE, VISC, PEVAP, PEU ou ESB120).

a_i - coeficiente de regressão para a matéria-prima i .

x_i - composição da matéria-prima i na formulação, em %.

Para a otimização foi utilizado o “Solver” Lingo 9.0 da empresa Lindo Systems Inc., que permite a resolução de problemas de programação linear mista inteira (MILP), entre outros problemas de otimização.

4.1 Modelagem do Ponto de Ebulição (PE)

Foram utilizadas 170 formulações para a modelagem do ponto de ebulição.

4.1.1 Regressão por Componentes Principais (PCR)

Foram escolhidos para o modelo 16 componentes principais, que explicam 99,82% da variância do bloco X e 93,38% da variância do bloco Y.

Pode-se observar ainda que o modelo foi obtido com um alto número de componentes principais, conforme esperado, uma vez que os componentes principais da regressão PCR encontram a máxima variância nas variáveis preditoras ou bloco X (WISE et al., 2003) sem levar em conta a correlação com as variáveis preditas (bloco Y). Isto é ilustrado na figura 4.1a, onde a raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV) atinge o mínimo em 16 PCs.

Os resíduos de “Student” estão satisfatoriamente aleatórios (fig. 4.1b), apesar de apresentarem tendências para valores baixos da resposta.

O gráfico de paridade (fig. 4.1c) apresenta uma boa concordância entre os valores preditos pela validação cruzada e o valor medido experimentalmente, porém, para valores baixos da resposta ponto de ebulição eles são sistematicamente positivos. Isto ocorre especialmente para os pontos 50 e 72, onde os desvios são mais elevados.

Para melhorar a regressão algumas alternativas foram avaliadas: A primeira delas era o aumento do número de componentes principais de 16 para 18, porém, a partir de 16 componentes principais atingiu-se o máximo de variância explicada em Y (93,38%), ou seja, o aumento de componentes principais no modelo apenas agregaria informação irrelevante ao mesmo (ruído). A segunda alternativa foi a adoção de um modelo quadrático que também não trouxe melhoria (não apresentado no texto).

Alternativamente, poderia ser testado o uso de mais dados ou de dados melhores (MARTENS; NAES, 1989), mas isto não foi testado porque a premissa da calibração eram resultados históricos e esses eram os disponíveis.

A figura 4.1d ilustra os resíduos de “Student” em função da “leverage”, que avalia a influência das observações no modelo de regressão (OTTO, 1999). O ponto 72 apresenta um alto resíduo (superior a 3 em módulo), representando um provável “outlier”, porém foi mantido no modelo por representar uma pequena influência no mesmo (“leverage” baixo). Assim como o ponto 72, os demais pontos com tendências nos resíduos para baixos valores da resposta ponto de ebulição possuem valores baixos de “leverage” e não influenciam significativamente a regressão. Adicionalmente, para efeito de predição de futuras formulações, esses pontos estarão abaixo do mínimo especificado na otimização (230°C conforme a tabela 4.7). Acima do mínimo especificado os dados estão aleatórios (pontos à direita de -1 na abcissa das figuras 4.1b e 4.1c).

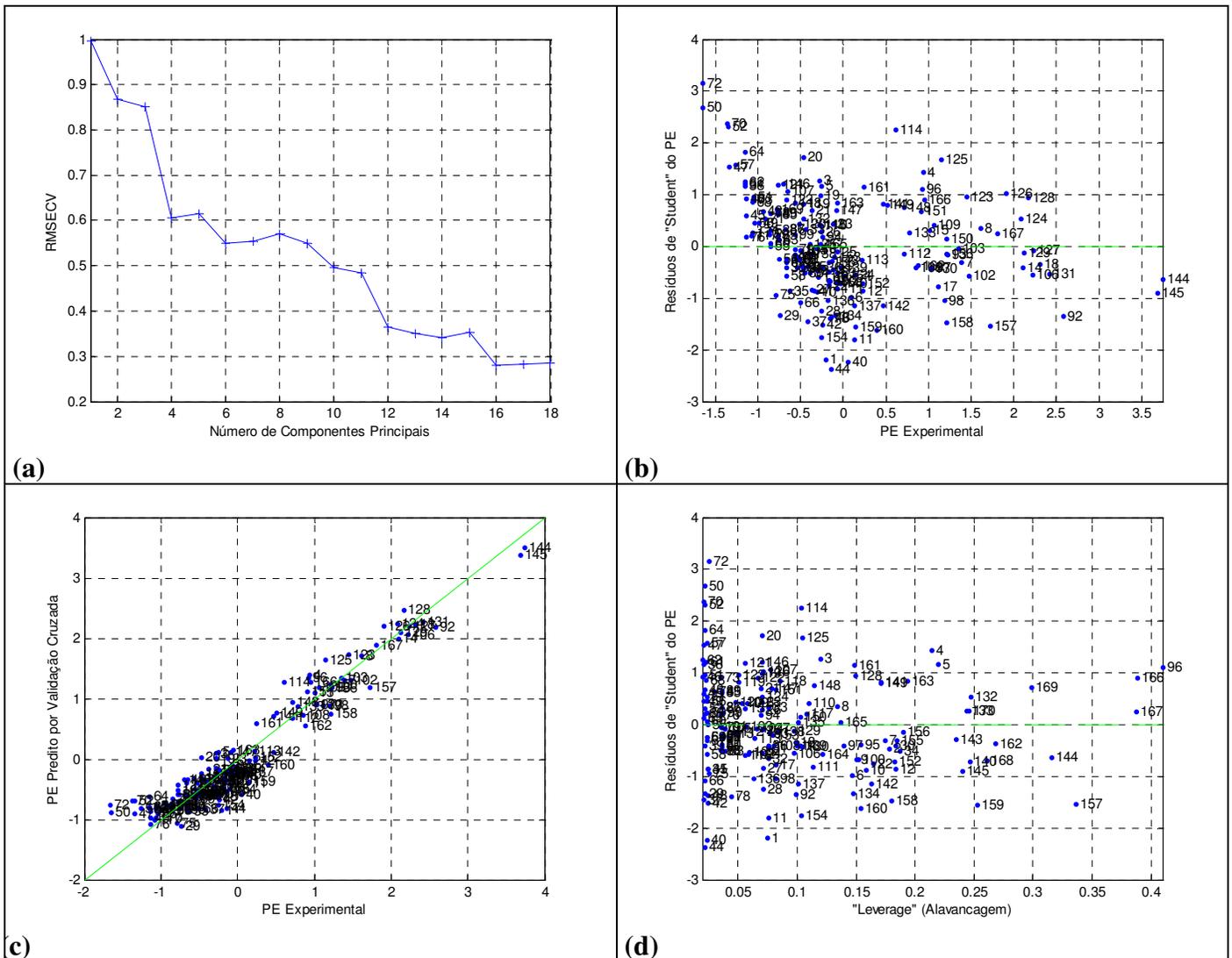


Figura 4.1 - Avaliação do modelo PCR para a resposta PE: **a)** Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de componentes principais. **b)** Resíduos de “Student” para o PE x PE medido experimentalmente. **c)** PE predito por validação cruzada x PE medido experimentalmente (gráfico de Paridade). **d)** Resíduos de “Student” para o PE x Leverage (avaliação de “outliers”).

4.1.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

Para o modelo PLS foram usadas 7 variáveis latentes (LVs), com uma variância capturada de 91,22% para o bloco X e 92,99% para o bloco Y.

O RMSECV apresenta uma queda brusca (fig 4.2a). Em relação às figuras 4.2b, c e d, valem os mesmos comentários realizados no item 4.1.1, especialmente em relação à discussão dos pontos que apresentam desvios sistematicamente positivos para baixos valores da resposta ponto de ebulição.

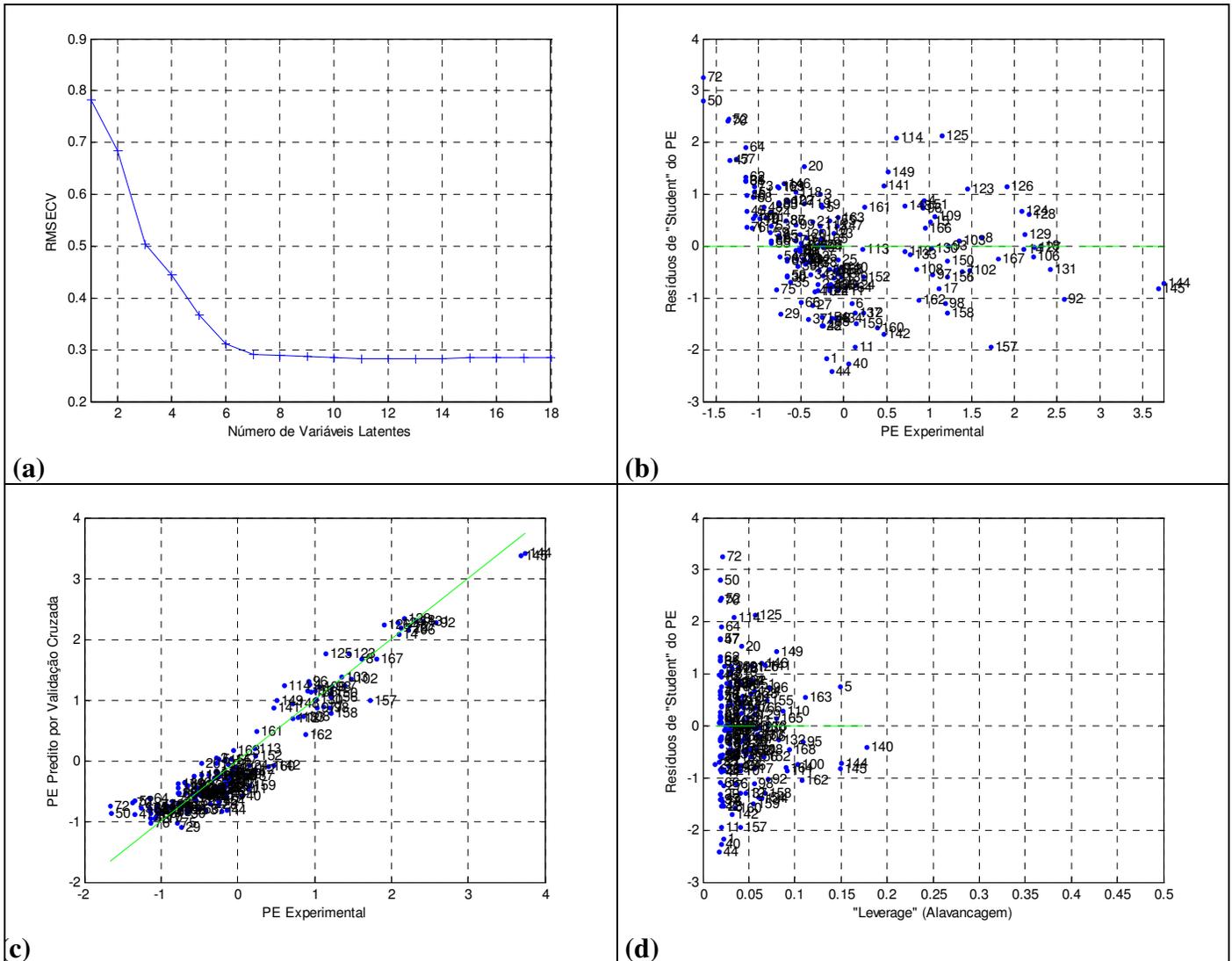


Figura 4.2 - Avaliação do modelo PLS para a resposta PE: **a)** Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de variáveis latentes. **b)** Resíduos de “Student” para o PE x PE medido experimentalmente. **c)** PE predito por validação cruzada x PE medido experimentalmente (gráfico de Paridade). **d)** Resíduos de “Student” para o PE x Leverage (avaliação de “outliers”).

4.2 Modelagem da Viscosidade (VISC)

Foram utilizadas 181 formulações para a calibração da propriedade Viscosidade.

4.2.1 Regressão por Componentes Principais (PCR)

Foram escolhidos para o modelo todos os componentes principais e estes explicam 100% da variância do bloco X e 94,31% da variância do bloco Y.

Na figura 4.3a observa-se que o RMSECV atinge o mínimo em 18 PCs.

Os resíduos de “Student” estão aleatórios, não apresentam tendências (fig. 4.3b), apesar de alguns pontos estarem elevados (41, 43 e 44).

O gráfico de paridade (fig. 4.3c) apresenta uma boa concordância entre os valores preditos pela validação cruzada e o valor medido experimentalmente.

A figura 4.3d ilustra os resíduos de “Student” em função da “leverage”.

Os pontos 41, 43 e 44 apresentam um alto resíduo (figura 4.3b) representando prováveis “outliers”, porém, foram mantidos no modelo porque possuem “leverages” baixos (figura 4.3d), significando que não são pontos influentes. Adicionalmente, representam apenas 3 observações em um total de 181.

Pontos anômalos (“outliers”) não devem ser confundidos com observações influentes na regressão (OTTO, 1999). Os “outliers” estão associados a erros de predição elevados, ou seja, àquelas amostras que não seguem o mesmo modelo do restante dos dados e apresentam resíduos elevados. Por outro lado, observações influentes no modelo não podem ser detectadas a partir de

resíduos grandes (OTTO, 1999). Um ponto influente é aquele que apresenta “leverage” elevada, ou seja, a “leverage” define a influência que uma dada amostra terá no modelo (WISE et al., 2003).

A decisão de manter os pontos 41, 43 e 44 no modelo também foi tomada pelo fato de que a retirada dos mesmos do conjunto de calibração só seria justificada se ficasse comprovado que eram pontos anômalos e não simplesmente eliminá-los, porém, não foi encontrada uma causa especial que justificasse este erro.

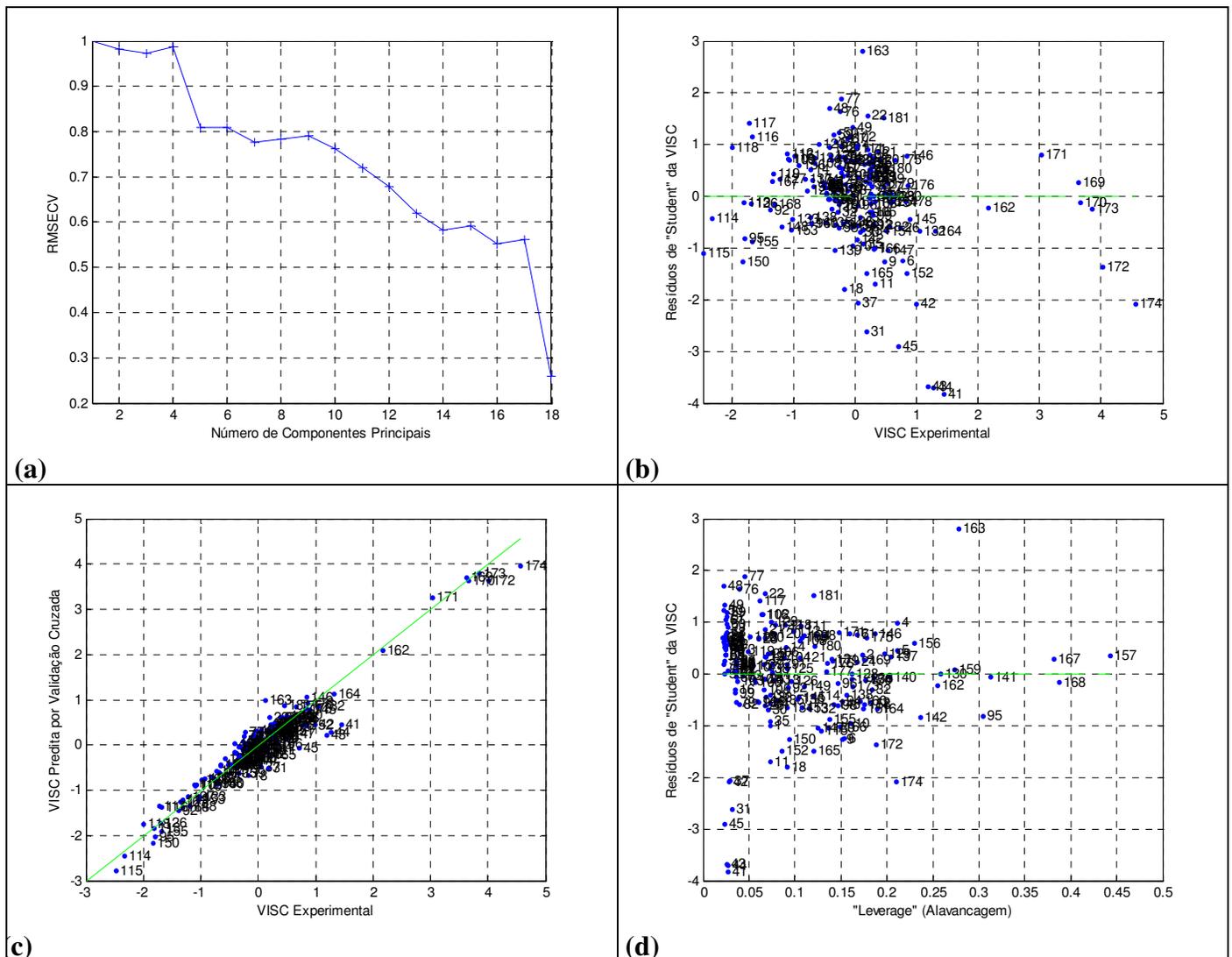


Figura 4.3 - Avaliação do modelo PCR para a resposta Viscosidade: **a)** Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de componentes principais. **b)** Resíduos de “Student” para a Viscosidade x Viscosidade medida experimentalmente. **c)** Viscosidade predita por validação cruzada x Viscosidade medida experimentalmente (gráfico de Paridade). **d)** Resíduos de “Student” para a Viscosidade x Leverage (avaliação de “outliers”).

4.2.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

Para o modelo PLS foram usadas 11 variáveis latentes (LVs), com uma variância capturada de 95,58% para o bloco X e 93,81% para o bloco Y.

O RMSECV apresenta uma queda acentuada, porém mais branda que no caso do ponto de ebulição (fig 4.4a). Em relação às figuras 4.4b, c e d, valem os mesmos comentários realizados no item 4.2.1 para o modelo PCR.

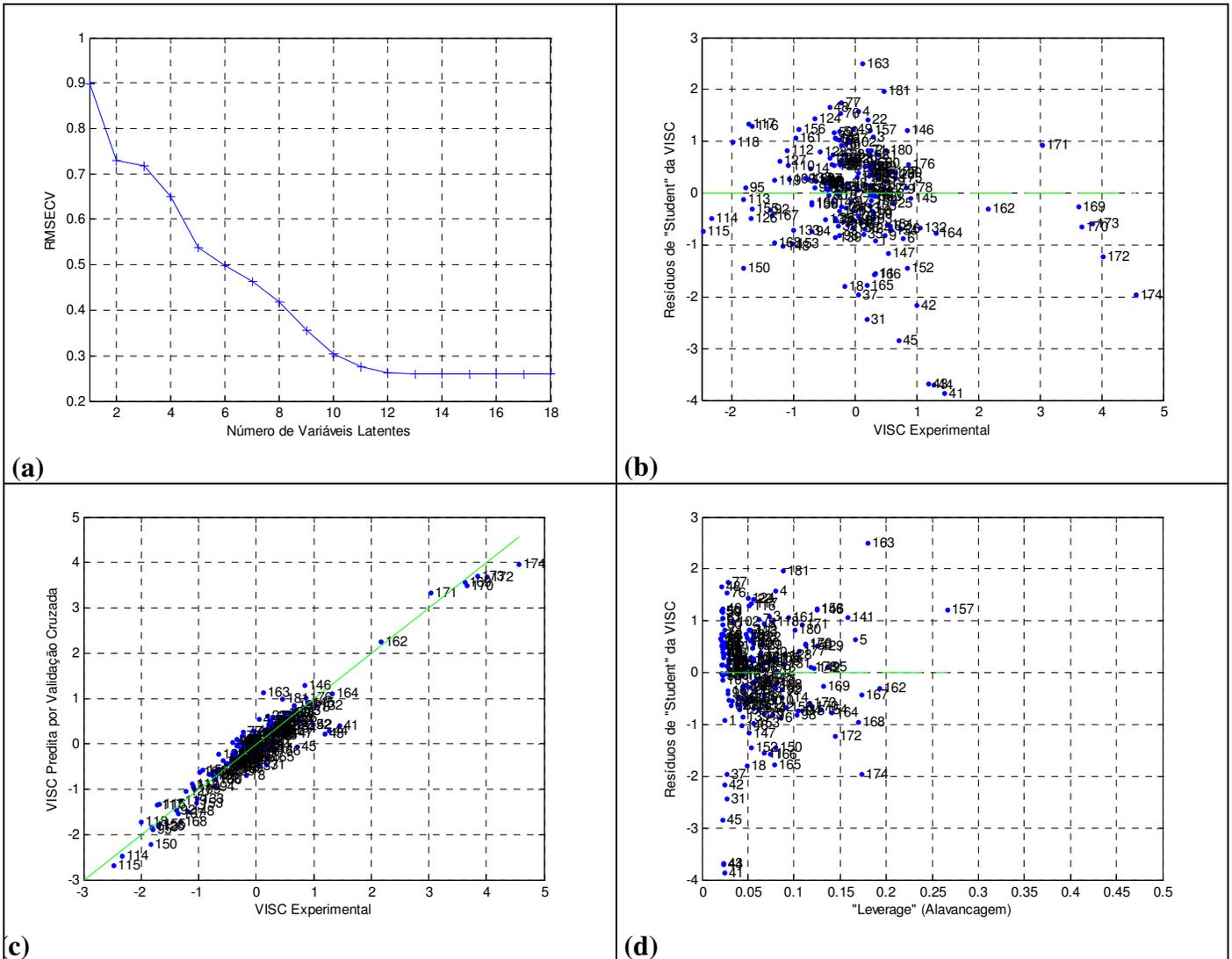


Figura 4.4 - Avaliação do modelo PLS para a resposta Viscosidade: **a)** Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de variáveis latentes. **b)** Resíduos de “Student” para a Viscosidade x Viscosidade medida experimentalmente. **c)** Viscosidade predita por validação cruzada x Viscosidade medida experimentalmente (gráfico de Paridade). **d)** Resíduos de “Student” para a Viscosidade x Leverage (avaliação de “outliers”).

Se as figuras 4.3b e 4.3d forem comparadas com as figuras 4.4b e 4.4d respectivamente, cabe a mesma discussão apresentada anteriormente em relação aos pontos 41, 43 e 44.

4.3 Modelagem da Perda por Evaporação (PEVAP)

Foram utilizadas 91 formulações para a modelagem da perda por evaporação.

4.3.1 Regressão por Componentes Principais (PCR)

Foram escolhidos 16 componentes principais para o modelo, que explicam 99,91% da variância do bloco X e 77,06% da variância do bloco Y. A variância explicada em Y indica que o ajuste não foi tão bom como nos modelos de PE e VISC. Isto também pode ser verificado no RMSECV (fig 4.5a).

Os resíduos de “Student” estão aleatórios, não apresentam tendências (fig. 4.5b).

O gráfico de paridade (fig. 4.5c) apresenta uma razoável concordância entre os valores preditos pela validação cruzada e o valor medido experimentalmente, embora a dispersão seja maior que no caso dos modelos de PE e VISC.

A figura 4.5d indica que há vários pontos influentes no modelo (“leverage” elevado) mas aparentemente não apresenta “outliers”.

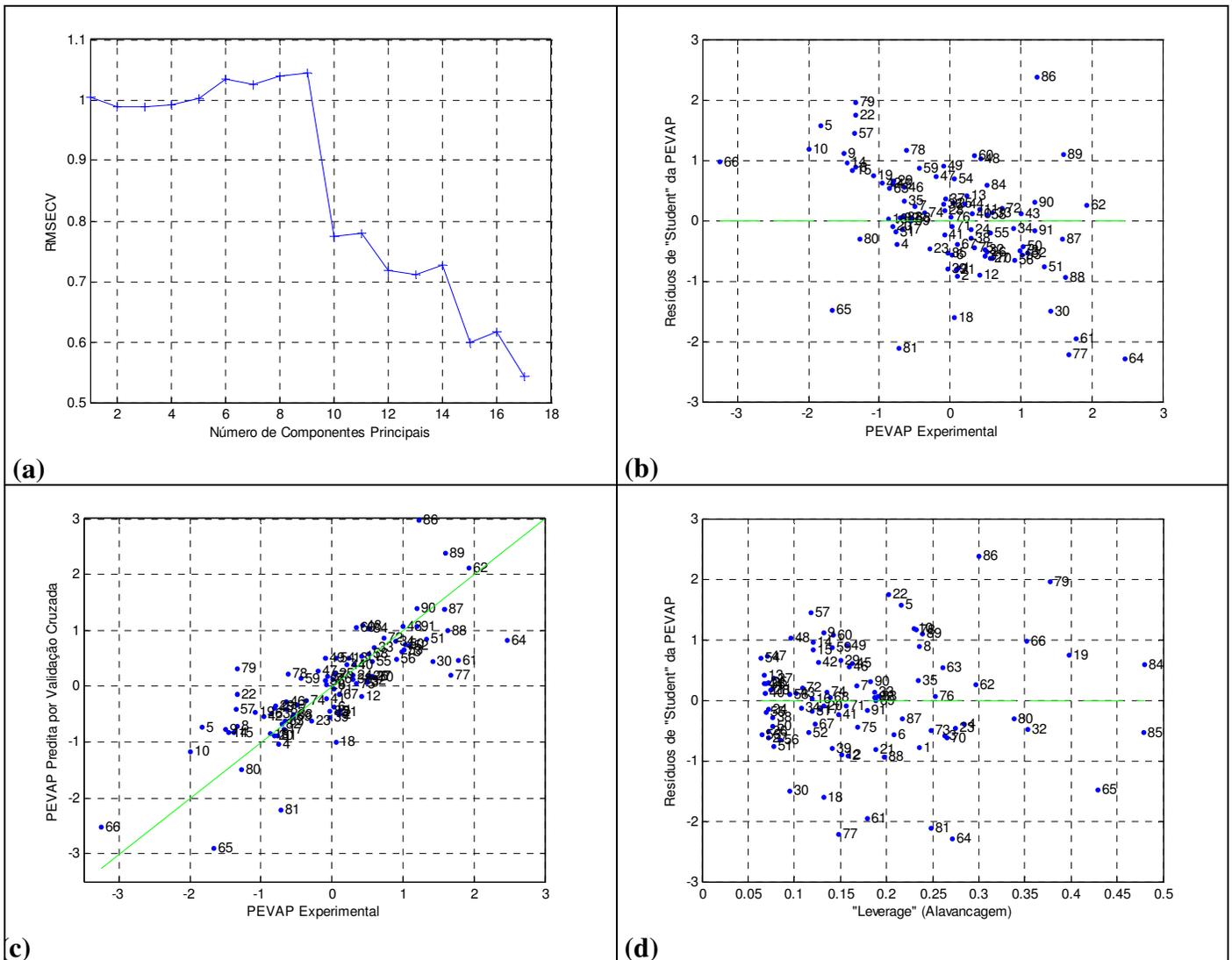


Figura 4.5 - Avaliação do modelo PCR para a resposta Perda por Evaporação: **a)** Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de componentes principais. **b)** Resíduos de “Student” para a Perda por Evaporação x Perda por Evaporação medida experimentalmente. **c)** Perda por Evaporação predita por validação cruzada x Perda por Evaporação medida experimentalmente (gráfico de Paridade). **d)** Resíduos de “Student” para a Perda por Evaporação x Leverage (avaliação de “outliers”).

4.3.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

Para o modelo PLS foram usadas 7 variáveis latentes (LVs), com uma variância capturada de 87,98% para o bloco X e 78,80% para o bloco Y. Em relação às figuras 4.6a, b, c e d, valem os mesmos comentários feitos no item 4.3.1 para o modelo PCR.

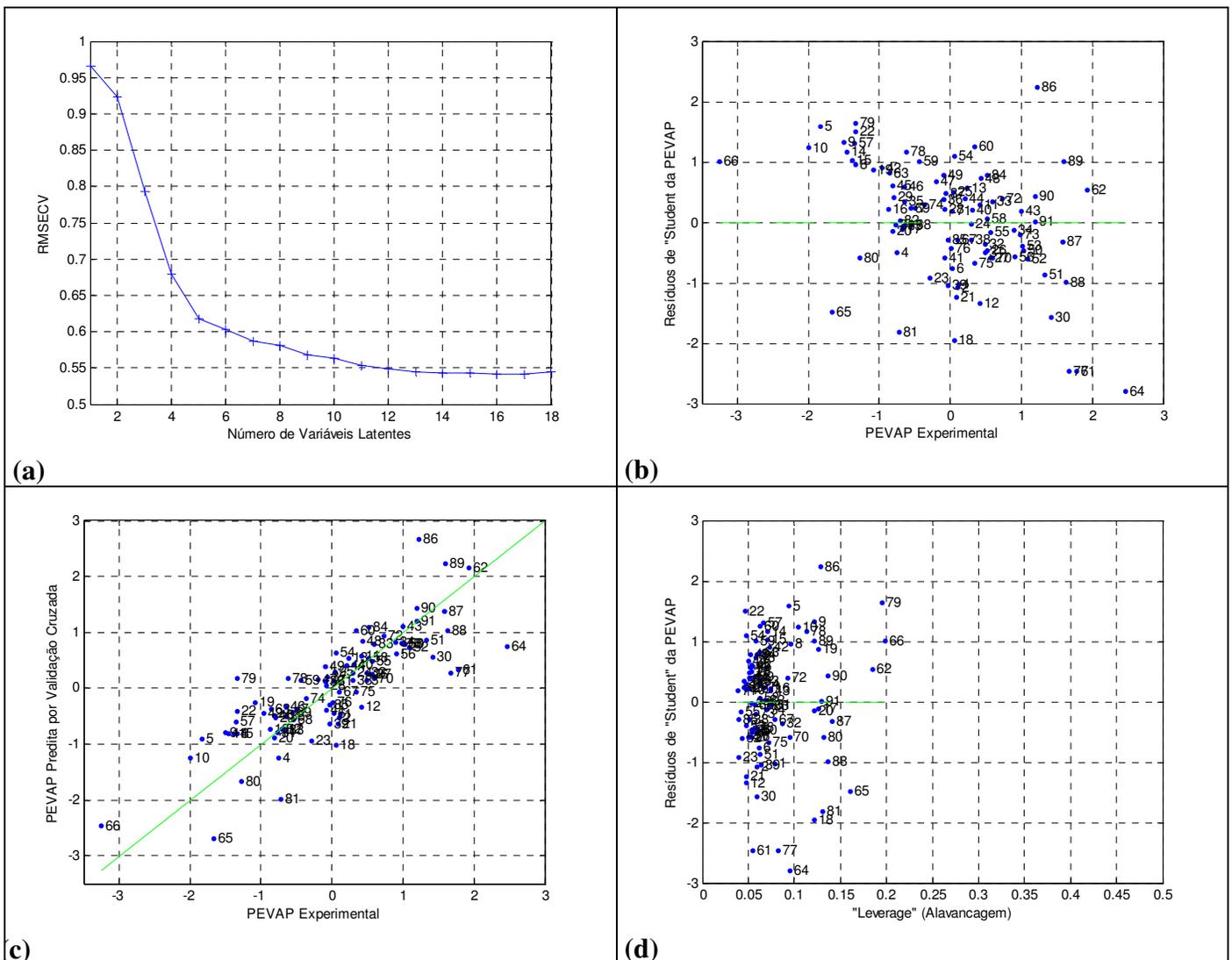


Figura 4.6 - Avaliação do modelo PLS para a resposta Perda por Evaporação: **a)** Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de variáveis latentes. **b)** Resíduos de “Student” para a Perda por Evaporação x Perda por Evaporação medida experimentalmente. **c)** Perda por Evaporação predita por validação cruzada x Perda por Evaporação medida experimentalmente (gráfico de Paridade). **d)** Resíduos de “Student” para a Perda por Evaporação x Leverage (avaliação de “outliers”).

4.4 Modelagem do Ponto de Ebulição Úmido (PEU)

O interesse na obtenção de modelos para esta propriedade é devido à necessidade de estimar o ponto de ebulição úmido da formulação (previsto na norma NBR 9292), que experimentalmente é obtido conforme descrito no item 3.1.6.

Intuitivamente há uma correlação entre as respostas ponto de ebulição e ponto de ebulição úmido. Entretanto, a medida do coeficiente de correlação de Pearson que mede a relação linear entre duas variáveis (ESBENSEN, 2006; MARTENS; NAES, 1989; SHARMA, 1996) resultou num valor de 0,004. É provável que o baixo valor encontrado para o coeficiente de correlação seja devido à pequena variabilidade do ponto de ebulição úmido nos dados experimentais (10,9°C entre o valor mínimo e o máximo), quando comparada ao erro intrínseco da medida, representado pela repetibilidade de 1,9°C, segundo testes de precisão e incerteza de metodologia analítica realizados na Oxiten.

Foi realizada uma modelagem direta entre o ponto de ebulição úmido e a composição, sem levar em conta o teor de água da amostra, conforme explicado anteriormente. O resultado da mesma não foi satisfatório tanto para um modelo linear quanto quadrático.

Foram utilizadas 63 formulações para a modelagem do PEU.

4.4.1 Regressão por Componentes Principais (PCR)

Foram escolhidos para o modelo 12 componentes principais (fig. 4.7a), que explicam 98,66% da variância do bloco X e 44,46% da variância do bloco Y.

Observando o gráfico dos resíduos de “Student” (fig. 4.7b) é possível notar que os resíduos da resposta PEU estão apresentando uma certa tendência. Este fato, associado à baixa variância explicada no bloco Y, mostra um ajuste ruim do modelo para essa resposta, embora tenha sido o melhor ajuste possível considerando que o problema está associado à deficiência na medida do PEU.

O gráfico de paridade (fig. 4.7c) confirma o exposto acima. O gráfico da figura 4.7d não indica a presença de “outliers”.

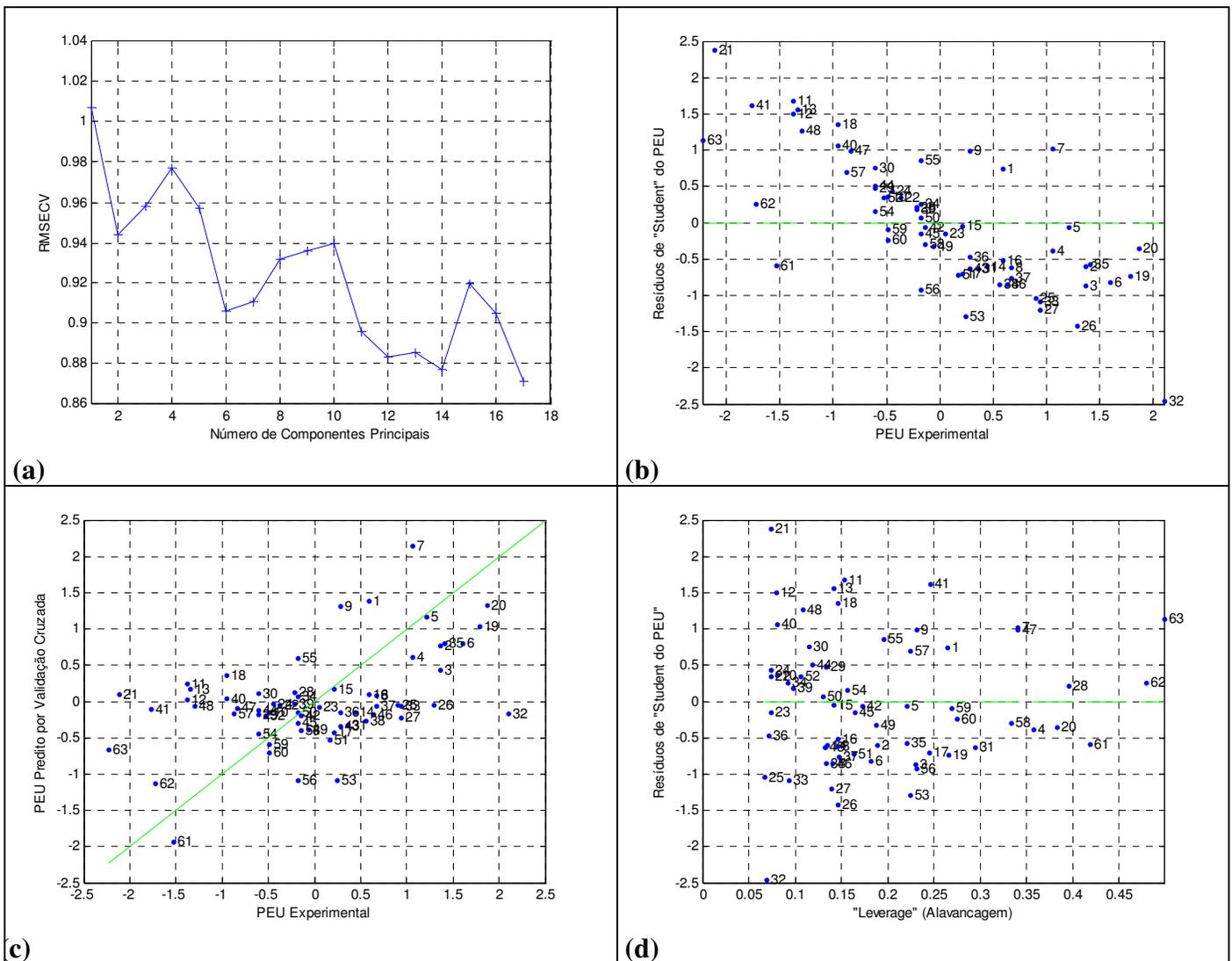


Figura 4.7 - Avaliação do modelo PCR para a resposta PEU: **a)** Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de componentes principais. **b)** Resíduos de “Student” para PEU x PEU medido experimentalmente. **c)** PEU predito por validação cruzada x PEU medido experimentalmente (gráfico de Paridade). **d)** Resíduos de “Student” para PEU x Leverage (avaliação de “outliers”).

4.4.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

Para o modelo PLS foram usadas 5 variáveis latentes (LVs), com uma variância capturada de 81,84% para o bloco X e 47,50% para o bloco Y.

Pode-se observar uma queda rápida no RMSECV na fig 4.8a em relação à figura 4.7a, entretanto seu valor permanece elevado devido à baixa variância explicada pelo bloco Y indicando um mau ajuste. Em relação às figuras 4.8b, c e d, valem os mesmos comentários realizados no item 4.4.1 para o modelo PCR.

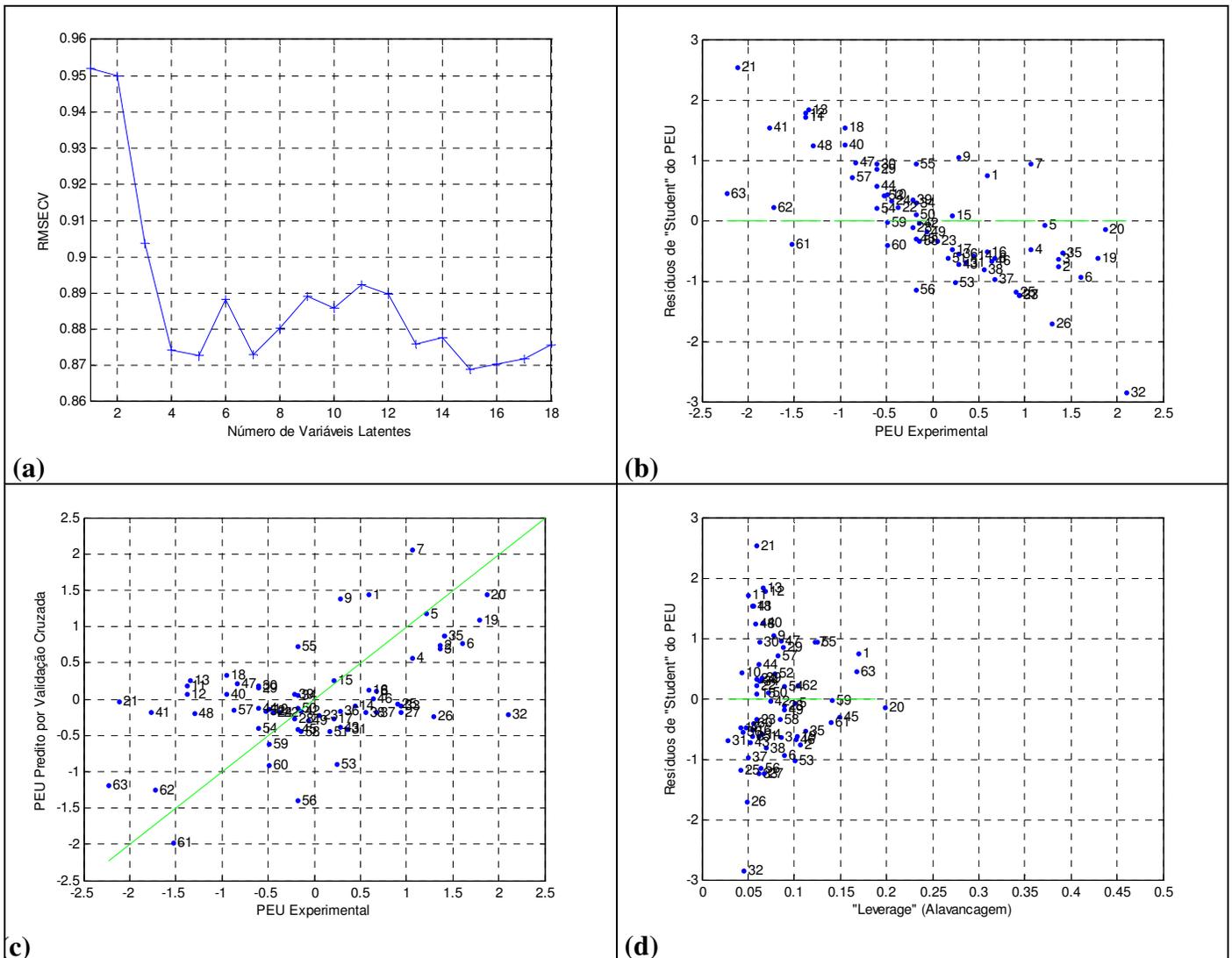


Figura 4.8 - Avaliação do modelo PLS para a resposta PEU: **a)** Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de variáveis latentes. **b)** Resíduos de “Student” para PEU x PEU medido experimentalmente. **c)** PEU predito por validação cruzada x PEU medido experimentalmente (gráfico de Paridade). **d)** Resíduos de “Student” para PEU x Leverage (avaliação de “outliers”).

4.5 Modelagem do Efeito sobre o Aumento do Diâmetro da Borracha de SBR a 120°C (ESB120)

Foram utilizadas 51 formulações para a modelagem do ESB120.

4.5.1 Regressão por Componentes Principais (PCR)

Foram escolhidos 13 componentes principais, que explicam 99,40% da variância do bloco X e 81,82% da variância do bloco Y.

Os resíduos de “Student” estão aleatórios, não apresentam tendências (fig. 4.9b). O gráfico de paridade (fig. 4.9c) apresenta uma razoável concordância entre os valores preditos pela validação cruzada e os valores medidos experimentalmente. A figura 4.9d indica que há alguns pontos influentes no modelo (“leverage” elevado), mas apresentam resíduos baixos.

O ponto 27 é um provável “outlier”, mas foi mantido no modelo porque não é um ponto influente, visto que apresenta “leverage” baixa e a causa da sua dispersão não foi identificada.

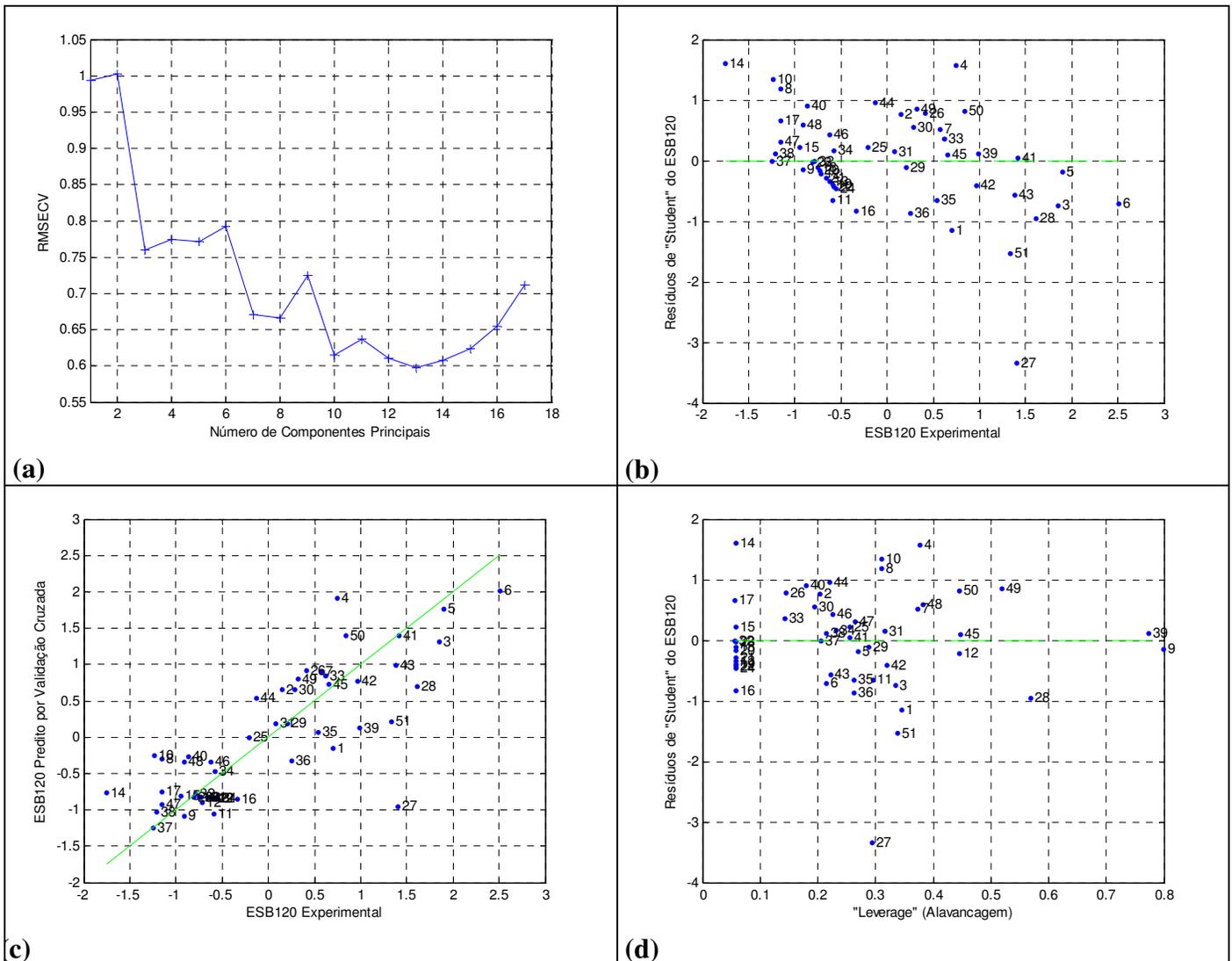


Figura 4.9 - Avaliação do modelo PCR para a resposta ESB120: **a)** Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de componentes principais. **b)** Resíduos de “Student” para ESB120 x ESB120 medida experimentalmente. **c)** ESB120 predita por validação cruzada x ESB120 medida experimentalmente (gráfico de Paridade). **d)** Resíduos de “Student” para ESB120 x Leverage (avaliação de “outliers”).

4.5.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

Para o modelo PLS foram usadas 5 variáveis latentes (LVs), com uma variância capturada de 85,27% para o bloco X e 80,96% para o bloco Y. Pode-se observar na fig 4.10a que o RMSECV

passa por um mínimo. Em relação às figuras 4.10b, c e d, valem os mesmos comentários realizados no item 4.5.1 para o modelo PCR, especialmente em relação ao ponto 27.

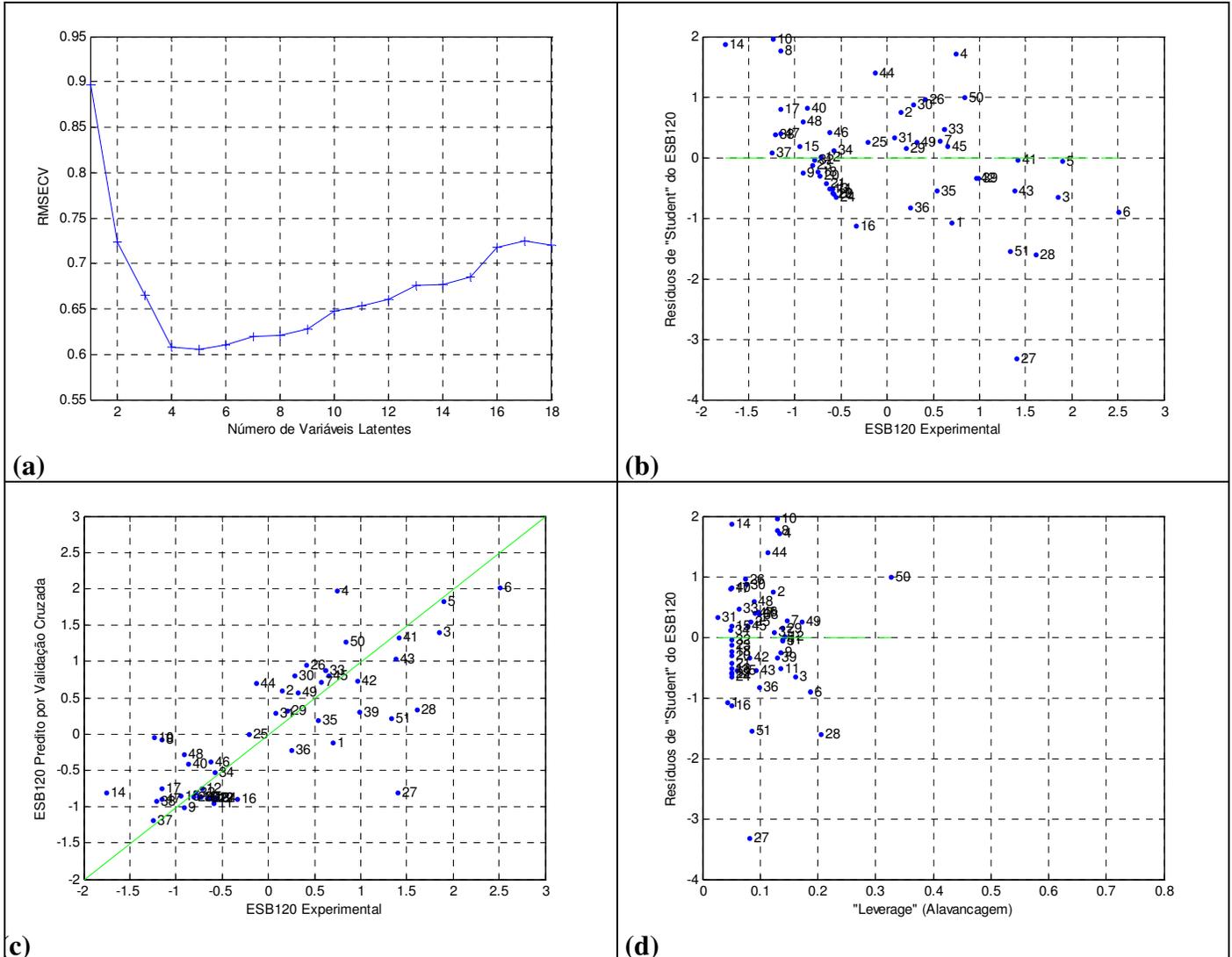


Figura 4.10 - Avaliação do modelo PLS para a resposta ESB120: **a)** Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada em função do número de variáveis latentes. **b)** Resíduos de "Student" para ESB120 x ESB120 medida experimentalmente. **c)** ESB120 predito por validação cruzada x ESB120 medido experimentalmente (gráfico de Paridade). **d)** Resíduos de "Student" para ESB120 x Leverage (avaliação de "outliers").

4.6 Coeficientes das Regressões PCR e PLS

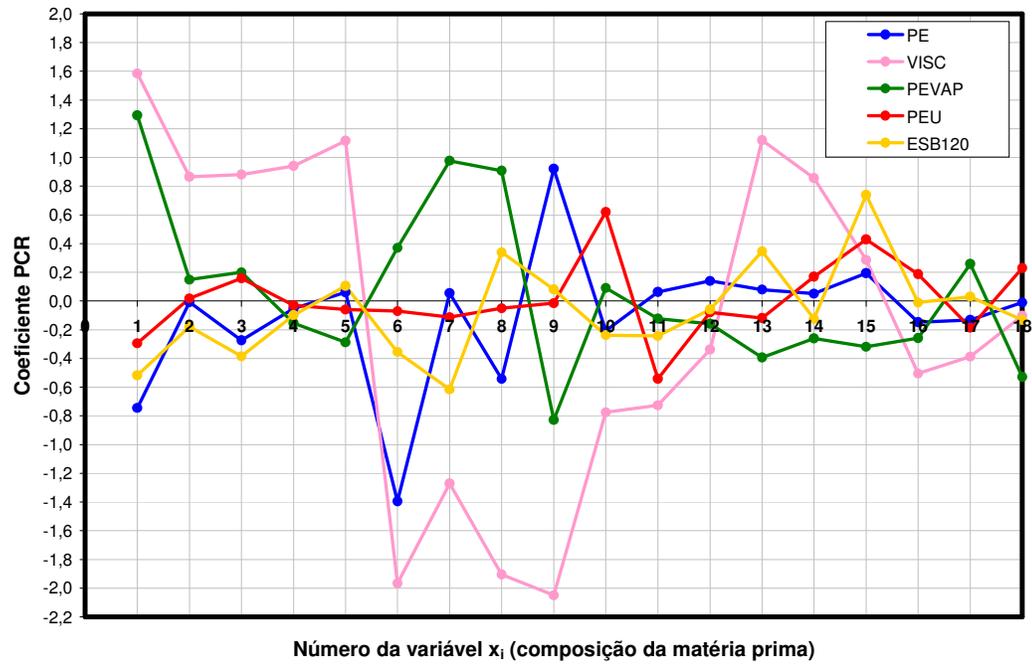


Figura 4.11 - Coeficientes das regressões PCR

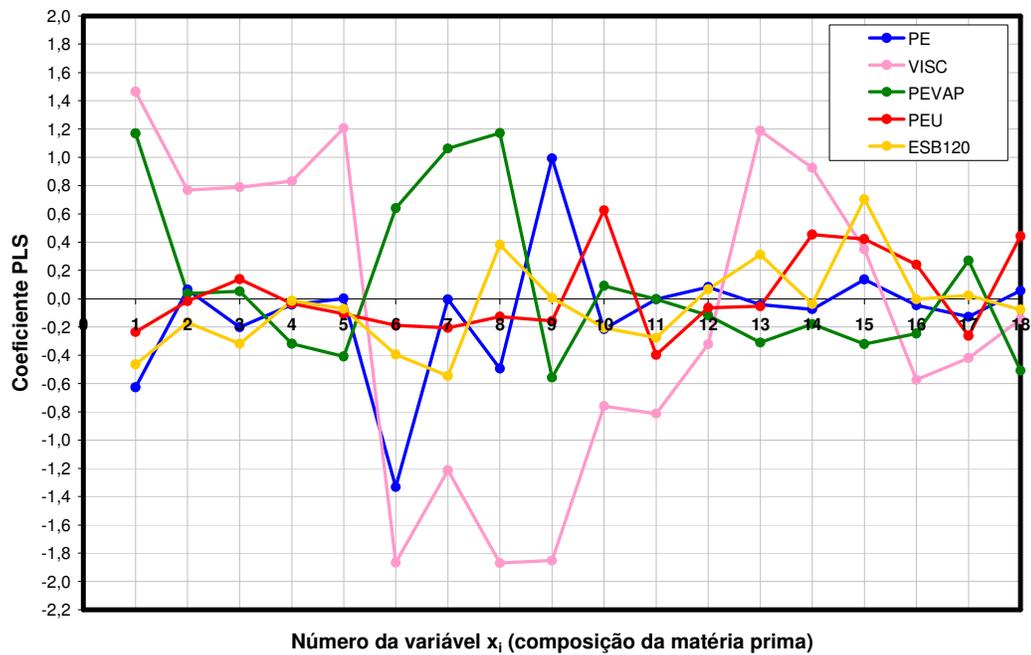


Figura 4.12 - Coeficientes das regressões PLS

De acordo com a inspeção visual dos gráficos das figuras 4.11 e 4.12 é possível observar que o comportamento dos coeficientes é semelhante, ou seja, os modelos PCR e PLS forneceram resultados similares. A comparação dos modelos baseada em estatísticas é apresentada no item 4.7.

As magnitudes dos coeficientes estão relacionadas aos tipos de matérias primas (tabela 3.1) em termos de funções químicas e/ou tamanhos das cadeias, assim como aos teores usados nas formulações. Por exemplo, x_1 e x_6 que são as matérias primas com menor peso molecular causam redução no ponto de ebulição das formulações e a queda provocada por x_1 é menos expressiva que em x_6 devido à presença de mais ligações de hidrogênio na molécula do primeiro (poliglicol) em relação ao último (poliéter glicólico). Por outro lado, x_9 causa o maior aumento do ponto de ebulição porque é um poliéter de ponto de ebulição elevado e está presente em teores muito mais elevados nas amostras.

A propriedade viscosidade é influenciada principalmente pelo tipo de função química. Os maiores coeficientes são os referentes aos poliglicóis (x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , x_5 e x_{14}) e os menores são os dos poliéteres glicólicos (x_6 , x_7 , x_8 , x_9 , x_{10} e x_{11}). Exceção a isto é o caso de x_{13} , que apesar de representar um poliéter glicólico, possui um alto coeficiente devido ao seu peso molecular ser muito superior que os demais poliéteres usados.

Os coeficientes de regressão para a propriedade perda por evaporação apresentam em linhas gerais um comportamento contrário ao dos coeficientes do ponto de ebulição. Isto pode ser entendido pelo fato de que quanto maior o ponto de ebulição de uma substância, menor é a sua pressão de vapor e como consequência é esperada uma menor perda por evaporação. Se o coeficiente de correlação entre essas propriedades for calculado, o resultado de R será -0,40, que embora não sendo muito elevado, é significativo do ponto de vista estatístico ($p=0,008$).

Essa análise não será realizada para o caso do ponto de ebulição úmido visto que o modelo, pelo fato de não ter apresentado um bom resultado, pode levar a conclusões erradas sobre os coeficientes.

A propriedade efeito sobre a borracha SBR é difícil de analisar em termos de coeficientes, porque não depende apenas da massa molecular e de ligações de hidrogênio, mas também das funções químicas envolvidas, polaridade e do tipo de grupo R presente na molécula, no caso dos poliéteres glicólicos. De qualquer modo, aparentemente os poliglicóis confirmaram a tendência de contração da borracha citada anteriormente.

De um modo geral, a discussão acima sobre os coeficientes confirma o exposto no item 3.1.1 a respeito das matérias-primas.

4.7 Comparação entre os Resultados de PCR e PLS

Comparando-se os gráficos de RMSECV dos modelos PCR com os respectivos gráficos dos modelos PLS é possível observar que no caso PLS a queda do RMSECV é muito mais comportada e suave que no caso PCR. Isto ocorre porque o método PCR utiliza apenas a informação da matriz preditora (X), ou seja, a decomposição de X não necessariamente leva a fatores correlacionados com a resposta Y. Segundo Esbensen (2006), não há garantia de que a decomposição em componentes principais, realizada de forma independente na matriz X, produza necessariamente o que se quer: somente uma estrutura que seja correlacionada com a variável Y para os primeiros componentes. Por outro lado, PLS conecta ativamente os espaços X e Y especificando o vetor(es) de “scores” U (figura 2.1) para agir(em) como ponto de partida para o cálculo dos vetores de “scores” T na decomposição do espaço X. Isto faz com que a convergência seja mais rápida, pois a informação obtida nas variáveis latentes explica a variância de X e ao mesmo tempo a correlação com Y (maximiza a covariância entre X e Y).

A tabela 4.2 apresenta os valores de RMSECV (equação 3.17) e R^2 (equação 4.2) para os modelos, com os respectivos fatores (PCs ou LVs) usados.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (4.2)$$

onde:

R^2 - coeficiente de determinação.

y_i - valor experimental da propriedade.

\hat{y}_i - valor estimado da propriedade.

\bar{y} - valor médio da propriedade.

Tabela 4.2 - Dados para comparação dos modelos lineares de PCR e PLS

Propriedade	Nº de PCs ou LVs		RMSECV		R ²	
	PCR	PLS	PCR	PLS	PCR	PLS
PE	16	7	0,282	0,292	0,934	0,930
VISC	18	11	0,259	0,276	0,943	0,938
PEVAP	16	7	0,616	0,588	0,771	0,788
PEU	12	5	0,883	0,873	0,445	0,475
ESB120	13	5	0,597	0,605	0,818	0,810

De acordo com a tabela 4.2 os valores de RMSECV e R² indicam que os modelos PCR e PLS são equivalentes, apesar do modelo PLS requerer um número bem menor de fatores. A maior diferença no valor de RMSECV ocorreu no modelo de PEU. Adicionalmente, o valor de R² é baixo, indicando que o ajuste não foi muito bom devido ao erro da medida.

Os melhores ajustes foram obtidos para as propriedades ponto de ebulição e viscosidade. Isto também pode ser observado nas figuras 4.13a, b, c, d, e.

Embora um dos melhores resultados tenha sido referente ao ponto de ebulição, é possível observar na figura 4.13a que entre os pontos 40 e 78 o modelo “filtrou” as oscilações apresentadas na resposta ponto de ebulição. Este fato ocorreu porque as variações nas composições para essas amostras foram muito pequenas. Como resultado, a linha azul e a vermelha da figura 4.13a, não seguiram a linha verde referente aos valores experimentais, resultando em resíduos mais elevados nessa região.

Os resultados experimentais de ponto de ebulição entre os pontos 40 e 78 variam entre 222,7°C e 239,9°C, ou seja, 17,2°C. Por outro lado, a repetibilidade do ponto de ebulição é de 1,0°C e a reprodutibilidade é de 1,6°C segundo testes de precisão e incerteza de metodologia analítica, realizados na Oxiteno. As variações nas respostas entre os pontos 40 e 78 estão acima da incerteza analítica, porém, a pequena variabilidade das variáveis preditoras (composições) para esses pontos, impediu um ajuste adequado.

Na figura 4.13b é possível verificar as diferenças mais elevadas entre os resultados experimentais da viscosidade e os modelados para os pontos 41, 43 e 44, cuja discussão foi realizada no item 4.2.

Conforme a tabela 4.2 os modelos de PEVAP e ESB120 apresentaram resultados inferiores aos do PE, porém bons.

No caso do modelo do PEU o resultado ruim pode ser confirmado pelo gráfico da figura 4.13d.

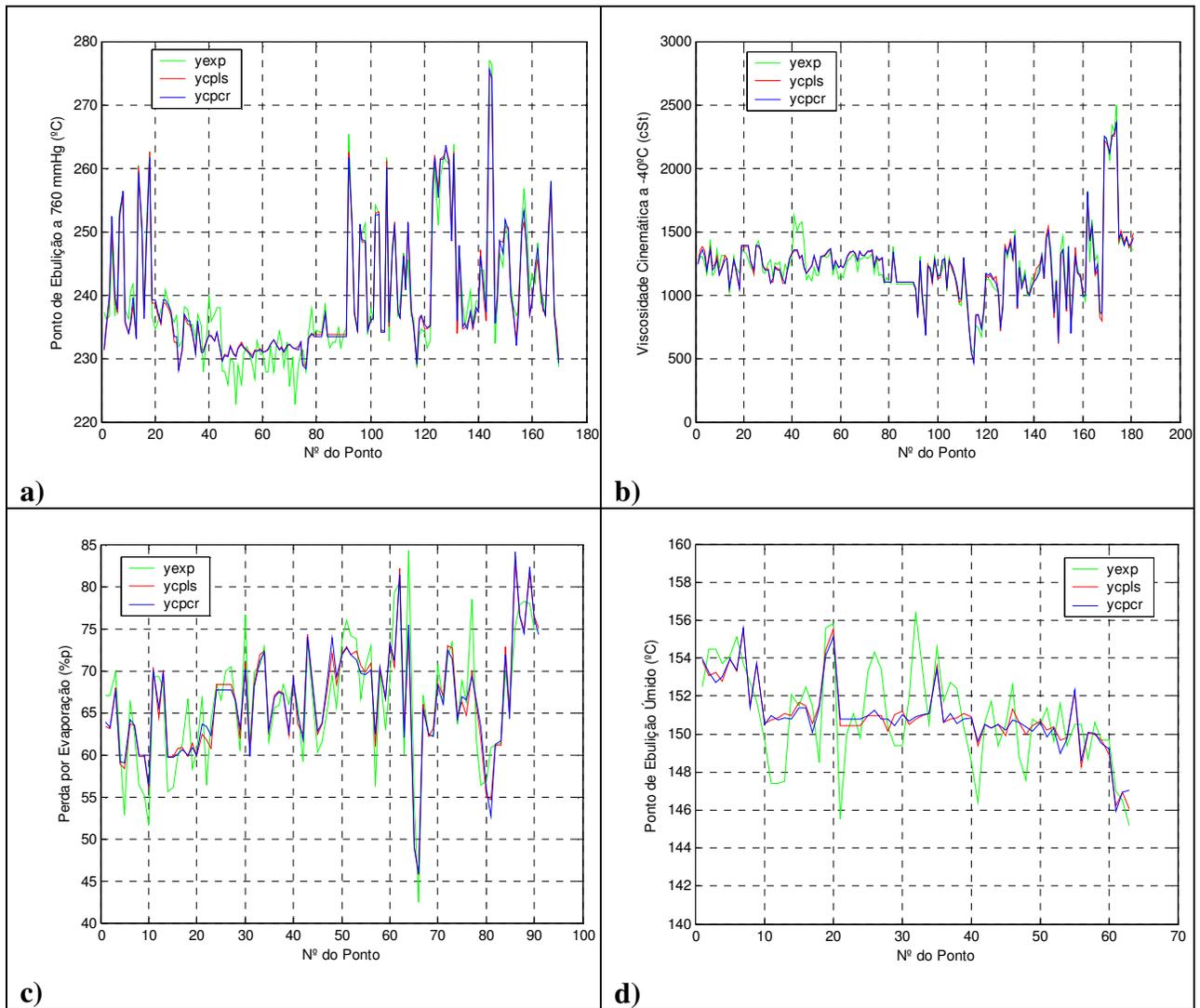
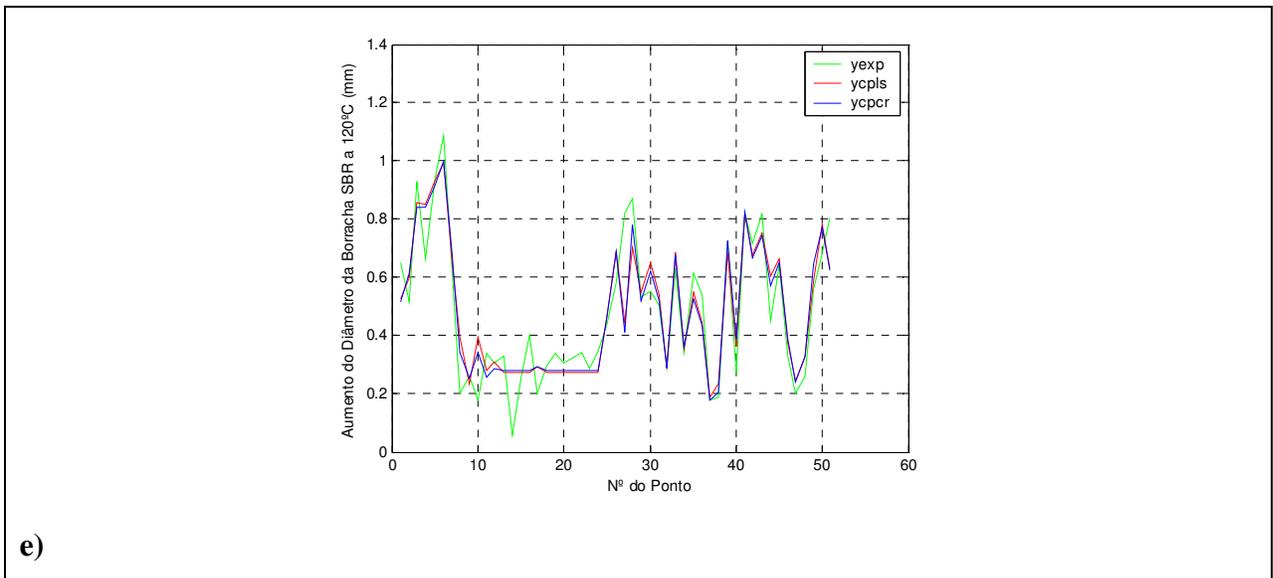


Figura 4.13 - Comparação entre as predições e os dados experimentais: **a)** Ponto de Ebulição. **b)** Viscosidade Cinemática a -40°C. **c)** Perda por Evaporação **d)** Ponto de Ebulição Úmido



e)

Continuação da Figura 4.13 - Comparação entre as predições e os dados experimentais: e) Efeito sobre a Borracha SBR a 120°C (aumento do diâmetro).

Outra comparação que pode ser feita está ilustrada na tabela 4.3, onde são apresentados os valores de repetibilidade (Repê) e RMSEC (raiz quadrada do erro médio de calibração) para os modelos PCR e PLS.

A repetibilidade é uma medida da precisão e incerteza da metodologia e representa o erro intrínseco do método analítico (maior diferença entre dois resultados independentes, onde as variáveis envolvidas são mantidas constantes). Os valores apresentados foram obtidos no laboratório de desenvolvimento de fluidos funcionais da Oxiten.

O RMSEC é calculado de modo similar ao RMSECV (equação 3.17), exceto pelo fato de que neste caso todas as amostras são incluídas. Além disto, os valores calculados não estão normalizados como no caso do RMSECV, ou seja, estão expressos nas mesmas unidades das propriedades físico-químicas, para facilitar a comparação com a repetibilidade. RMSEC mede o quanto o modelo se ajusta aos dados (WISE et al., 2003), ou seja, é o erro de modelagem (ESBENSEN, 2006).

Tabela 4.3 - Dados para comparação dos modelos com os erros da metodologia analítica

Propriedade	Média	Repê	% da Média	RMSEC (PCR)	% da Média	RMSEC (PLS)	% da Média
PE (°C)	234,6	1,0	0,4	2,6	1,1	2,7	1,1
VISC (cSt)	1263,0	32	2,5	66,0	5,2	68,9	5,5
PEVAP (%)	66,2	3,3	5,0	3,5	5,3	3,4	5,1
PEU (°C)	141,1	1,9	1,3	1,9	1,4	1,9	1,3
ESB120 (mm)	0,629	0,089	14,1	0,102	16,2	0,105	16,7

Comparando os valores de RMSEC com os valores de Repê é possível notar que os primeiros são mais elevados. Este resultado é coerente, pois a mínima variação que se espera é o erro intrínseco do método de análise. As diferenças entre Repê e RMSEC são bastante satisfatórias, levando-se em conta que os modelos foram obtidos a partir de dados históricos. No caso dos modelos de PE e VISC os erros de calibração estão acima dos erros intrínsecos de medição (repê), ou seja, ainda há espaço para melhoria na modelagem. Já no caso dos demais modelos não é possível melhorá-los sem uma melhoria nas medidas das propriedades, porque RMSEC é praticamente igual à repê.

4.7.1 Comparação Entre os Resultados Experimentais e os Preditos Pelos Modelos

Para efeito de avaliação da predição dos modelos foram calculadas as propriedades das formulações para os casos PCR e PLS e comparadas tanto com os resultados históricos do laboratório de pesquisa e desenvolvimento de fluidos para freios (usados para a modelagem), como com os resultados industriais (que não foram utilizados nos modelos, apenas nas comparações).

As formulações escolhidas para a comparação neste item possuem a mesma composição das doze formulações industriais atualmente produzidas, que são produtos intermediários. Cada produto intermediário, ou misturas deles em quaisquer proporções, dá origem ao produto final.

4.7.1.1 Comparação Entre os Resultados do Laboratório de Desenvolvimento e os Preditos Pelos Modelos

A comparação realizada na tabela 4.4 a seguir tem como objetivo ilustrar a predição dos modelos para as formulações com as mesmas composições praticadas industrialmente, porém foram desenvolvidas no laboratório de desenvolvimento de fluidos funcionais. Essas composições, que representam as variáveis preditoras (X), bem como os resultados das propriedades das respectivas formulações (Y) fizeram parte do conjunto de dados de calibração dos modelos. Desta forma as amostras não servem como validação externa, visto que esta deve usar um conjunto de dados independentes.

Tabela 4.4 - Comparação entre resultados do laboratório de desenvolvimento e previsões dos modelos PCR e PLS

Formulação	PE a 760 mmHg (°C)					VISC. a -40°C (cSt)				
	Result. Lab	PLS	Desvio (%)	PCR	Desvio (%)	Result. Lab	PLS	Desvio (%)	PCR	Desvio (%)
1	236,3	236,4	0,0	236,2	0,0	1306,0	1277,1	2,2	1280,5	2,0
2	265,3	262,6	1,0	261,7	1,4	1039,1	1046,0	-0,7	1051,4	-1,2
3	252,9	253,1	-0,1	252,8	0,0	1158,2	1138,7	1,7	1151,7	0,6
4	234,3	234,5	-0,1	234,0	0,1	1199,6	1270,2	-5,9	1280,1	-6,7
5	237,8	235,9	0,8	236,0	0,8	1152,8	1096,0	4,9	1112,2	3,5
6	248,7	250,6	-0,8	251,1	-1,0	728,1	735,1	-1,0	678,8	6,8
7	249,8	248,3	0,6	248,7	0,4	1237,9	1242,7	-0,4	1226,0	1,0
8	251,4	248,4	1,2	248,5	1,2	1204,3	1192,5	1,0	1217,7	-1,1
9	234,4	234,4	0,0	234,2	0,1	1294,9	1284,7	0,8	1285,0	0,8
10	261,7	261,1	0,2	260,2	0,6	1033,6	1051,6	-1,7	1054,7	-2,0
11	250,0	251,6	-0,6	251,1	-0,4	1147,0	1144,8	0,2	1155,3	-0,7
12	237,5	235,4	0,9	235,8	0,7	1251,3	1204,8	3,7	1198,3	4,2

continua

continuação

Formulação	PEVAP (%p)					PEU a 760 mmHg (°C)				
	Result. Lab	PLS	Desvio (%)	PCR	Desvio (%)	Result. Lab	PLS	Desvio (%)	PCR	Desvio (%)
1	65,6	67,0	-2,1	66,8	-1,8	156,4	150,8	3,6	150,9	3,5
2	60,4	61,9	-2,5	63,1	-4,5	154,3	151,0	2,1	151,3	1,9
3	68,4	67,3	1,6	67,2	1,8	150,5	151,1	-0,4	151,1	-0,4
4	66,0	62,3	5,6	62,7	5,0	154,6	153,6	0,6	153,4	0,8
5	61,5	62,7	-2,0	62,8	-2,1	151,9	150,5	0,9	150,7	0,8
6	69,8	68,5	1,9	68,1	2,4	150,4	150,2	0,1	150,8	-0,3
7	70,6	71,8	-1,7	71,2	-0,8	149,4	151,0	-1,1	150,4	-0,7
8	72,8	72,3	0,7	72,2	0,8	149,4	151,2	-1,2	151	-1,1
9	68,5	69,2	-1,0	69,0	-0,7	151,7	150,6	0,7	150,6	0,7
10	65,7	63,6	3,2	64,7	1,5	152,7	150,8	1,2	151,1	1,0
11	67,7	69,1	-2,1	68,9	-1,8	148,5	150,9	-1,6	150,8	-1,5
12	60,7	59,8	1,5	59,9	1,3	151,2	151,5	-0,2	151,4	-0,1

continua

Formulação	conclusão				
	Result. Lab	ESB120 (mm)			Desvio (%)
PLS		Desvio (%)	PCR	Desvio (%)	
1	0,29	0,29	1,4	0,29	0,3
2	0,43	0,46	-7,0	0,46	-6,3
3	0,63	0,68	-7,9	0,67	-6,7
4	0,34	0,35	-3,5	0,36	-6,2
5	0,50	0,54	-7,4	0,52	-3,4
6	0,87	0,70	19,4	0,78	10,5
7	0,53	0,55	-3,0	0,52	2,5
8	0,55	0,65	-18,0	0,62	-12,9
9	nd	0,25	nd	0,25	nd
10	nd	0,43	nd	0,43	nd
11	nd	0,65	nd	0,64	nd
12	nd	0,40	nd	0,34	nd

nd – não disponível

Os resultados mostram que os desvios entre os valores experimentais e previstos estão baixos, como era esperado, por se tratar de uma validação interna.

Os maiores desvios relativos foram obtidos no caso da propriedade ESB120 devido aos baixos valores dessa propriedade, associados à maior incerteza intrínseca desta medida, conforme os dados da tabela 4.3.

4.7.1.2 Comparação Entre os Resultados Obtidos das Formulações na Unidade Industrial e os Preditos Pelos Modelos

A comparação realizada neste item permite avaliar a possibilidade da utilização dos modelos diretamente na unidade industrial. Foram utilizados resultados industriais médios históricos de 2 anos de produção.

Pelo fato das composições (variáveis preditoras) usadas na unidade industrial terem sido desenvolvidas previamente no laboratório de pesquisa e desenvolvimento e estarem no conjunto de dados de calibração dos modelos, a comparação apresentada na tabela 4.5 não pode ser entendida como uma validação externa dos mesmos. Por outro lado, os resultados das

propriedades das respectivas formulações (Y) são da unidade industrial e não foram usados nos modelos.

A opção por não utilizar o conjunto de dados industriais para a modelagem deve-se ao fato de que neste estudo o sistema contém 18 variáveis preditoras e o número de formulações (amostras) intermediárias praticadas é doze, ou seja, inferior ao número de variáveis. Além disso, representam um subconjunto muito pequeno do conjunto de formulações obtidas no laboratório de desenvolvimento.

Tabela 4.5 - Comparação entre resultados industriais e previsões dos modelos PCR e PLS

Formulação	PE a 760 mmHg (°C)					VISC. a -40°C (cSt)				
	Result. Fábrica	PLS	Desvio (%)	PCR	Desvio (%)	Result. Fábrica	PLS	Desvio (%)	PCR	Desvio (%)
1	237,2	236,4	0,3	236,2	0,4	1342,4	1277,1	4,9	1280,5	4,6
2	263,1	262,6	0,2	261,7	0,5	1037,5	1046,0	-0,8	1051,4	-1,3
3	254,3	253,1	0,5	252,8	0,6	1169,0	1138,7	2,6	1151,7	1,5
4	236,4	234,5	0,8	234,0	1,0	1165,4	1270,2	-9,0	1280,1	-9,8
5	238,1	235,9	0,9	236,0	0,9	1118,6	1096,0	2,0	1112,2	0,6
6	251,7	250,6	0,4	251,1	0,2	706,6	735,1	-4,0	678,8	3,9
7	249,4	248,3	0,4	248,7	0,3	1214,4	1242,7	-2,3	1226,0	-1,0
8	251,5	248,4	1,2	248,5	1,2	1222,2	1192,5	2,4	1217,7	0,4
9	237,1	234,4	1,1	234,2	1,2	1284,2	1284,7	0,0	1285,0	-0,1
10	262,5	261,1	0,5	260,2	0,9	1029,2	1051,6	-2,2	1054,7	-2,5
11	252,9	251,6	0,5	251,1	0,7	1135,7	1144,8	-0,8	1155,3	-1,7
12	239,2	235,4	1,6	235,8	1,4	1160,4	1204,8	-3,8	1198,3	-3,3

Na tabela 4.5 a comparação foi realizada apenas para as propriedades ponto de ebulição e viscosidade devido à disponibilidade dos resultados.

Os desvios encontrados também estão baixos, porém um pouco superiores aos apresentados na tabela 4.4. Isto era esperado, visto que, no laboratório, as massas foram pesadas em balanças analíticas ou semi-analíticas, enquanto que o processo industrial é sujeito a variações mais elevadas devido aos instrumentos de medição das cargas de matérias-primas.

As comparações mostradas na tabela 4.5 permitem dizer que os modelos, apesar de terem sido calibrados a partir dos dados históricos do desenvolvimento, podem ser usados com boa precisão para a previsão dos resultados industriais, para o Ponto de Ebulição e para a Viscosidade a -40°C, como auxílio ao controle de qualidade. Caso as formulações industriais sejam alteradas com a inclusão de outras matérias-primas, a calibração necessitará ser refeita para o novo conjunto.

4.8 Otimização

Atualmente existem doze formulações do tipo DOT 3 em linha. Essas formulações são produtos intermediários, que atendem aos mesmos requisitos da norma NBR 9292. Cada formulação é produzida de modo independente em batelada e normalmente transferida para um tanque único.

A necessidade da existência de várias formulações intermediárias se deve ao fato de que cada uma é composta pela mistura de 6 a 8 matérias-primas dentre um conjunto de aproximadamente 18 disponíveis na empresa para a produção dos líquidos para freios do tipo DOT 3. Algumas das matérias-primas estão presentes em todas as formulações, enquanto outras aparecem apenas em algumas delas. Esta estratégia permite uma flexibilidade operacional às unidades geradoras de matérias-primas (glicóis, éteres glicólicos, etc.). Além disso, há a possibilidade de atender demandas de mercado distintas em termos de propriedades físico-químicas.

A solução do problema de otimização proposto permitirá à equipe de desenvolvimento prever novas formulações com custo mínimo e que atendam às características de aplicação, previstas pelos modelos de mistura obtidos.

A otimização foi construída pela utilização de problemas do tipo MILP (“Mixed Integer Linear Programming”), ou seja, problemas misto inteiros de programação linear, que são extensões do modelo de programação linear, envolvendo variáveis discretas de decisão.

Este problema de otimização pode ser expresso genericamente por um modelo matemático da forma:

$$\min f(x, y) \tag{4.3}$$

sujeito a:

$$h(x, y) = 0 \tag{4.4}$$

$$lb \leq g(x, y) \leq ub \tag{4.5}$$

$$x \in \mathfrak{R}, y = \{0,1\} \cdot \text{binário}$$

onde:

$f(x, y)$ - função objetivo

$h(x, y) = 0$ e $lb \leq g(x, y) \leq ub$ são respectivamente equações e inequações que descrevem a região viável para as variáveis x e y .

lb e ub são limites mínimos e máximos para as variáveis contínuas x ou para as propriedades de interesse.

4.8.1 Função Objetivo

A função objetivo foi criada de modo a minimizar o custo das formulações de fluidos para freios através de uma função de custo relativo, com validade acadêmica e que não reflete o custo real das mesmas. O método de obtenção do custo relativo não será detalhado devido ao sigilo industrial. Matematicamente, a função objetivo assumiu a forma: $\min f(\underline{x}) = \min \underline{C}^T \underline{x}$

\underline{C}^T - vetor linha dos custos relativos das matérias-primas (tabela 4.6)

\underline{x} - vetor coluna das composições das formulações $x_i, i = 1, 2, \dots, 18$

Tabela 4.6 - Custo relativo das matérias-primas

Matéria-Prima	Custo Relativo	Ordem de Custo
X ₁	c ₁	2
X ₂	c ₂	3
X ₃	c ₃	3
X ₄	c ₄	7
X ₅	c ₅	8
X ₆	c ₆	4
X ₇	c ₇	6
X ₈	c ₈	10
X ₉	c ₉	9
X ₁₀	c ₁₀	5
X ₁₁	c ₁₁	5
X ₁₂	c ₁₂	5
X ₁₃	c ₁₃	1
X ₁₄	c ₁₄	5
X ₁₅	c ₁₅	12
X ₁₆	c ₁₆	13
X ₁₇	c ₁₇	13
X ₁₈	c ₁₈	11

A ordem de custo apresentada na tabela 4.6 será útil na discussão dos resultados, sendo x₁₃ a de menor custo e x₁₆ e x₁₇ as custo mais elevado.

4.8.2 Equações

4.8.2.1 Balanço de Composição

Por se tratar de um problema de mistura a soma das composições mássicas deve ser igual a 100%.

$$h(x_1, x_2 \dots x_{18}) = \sum_{i=1}^{18} x_i = 100 \quad (4.6)$$

4.8.2.2 Especificação de uma Determinada Composição

$$x_i = c, i = 1, 2, \dots, 18 \quad (4.7)$$

onde:

$c \geq 0 \in \Re$ - valor específico de composição para uma matéria-prima.

A possibilidade de especificar o valor de c igual a zero é importante especialmente no caso de alguma matéria-prima da formulação ter sua produção interrompida por questões técnicas ou comerciais.

4.8.2.3 Restrições Lógicas de Decisão

$$y_i + y_j = 1 \quad (i, j = 1, 2, \dots, 18) \quad (4.8)$$

A equação 4.8 representa a restrição usada para escolher entre uma das variáveis binárias y_i ou y_j , mutuamente exclusivas.

As variáveis binárias mutuamente exclusivas foram adicionadas ao problema porque na modelagem algumas das matérias primas têm purezas distintas, porém próximas. Elas não são usadas simultaneamente numa mesma formulação por razões internas da empresa.

Essas variáveis foram associadas às variáveis contínuas x_i usando-se os mesmos índices e em conjunto com elas servem para a tomada de decisão de qual matéria-prima usar na formulação, conforme descrito no item 4.8.3.3 adiante.

4.8.3 Inequações (Restrições)

4.8.3.1 Restrições das Propriedades

Foram usadas com o propósito de estabelecer limites mínimos e máximos para as propriedades de interesse, calculadas pelos modelos de calibração PCR e PLS. Por exemplo, para o ponto de ebulição as inequações usadas foram do tipo:

$$PE - lb \geq 0 \quad (4.9)$$

$$PE - ub \leq 0 \quad (4.10)$$

Os limites mínimos e máximos (*lb* e *ub* respectivamente) foram escolhidos de modo a garantir que a propriedade de interesse estivesse entre os limites especificados pela norma ABNT NBR 9292 e pelos resultados experimentais usados para os modelos de calibração, evitando extrapolações.

Para as demais propriedades as inequações foram similares. A tabela a seguir ilustra um caso geral para os limites escolhidos para as propriedades.

Tabela 4.7 - Limites gerais das propriedades

Propriedade	lb	critério para lb	ub	critério para ub
PE (°C)	230	norma NBR 9292	277	evitar extrapolações
VISC (cSt)	538	evitar extrapolações	1500	norma NBR 9292
PEVAP (%p)	42,5	evitar extrapolações	80	norma NBR 9292
PEU (°C)	145	evitar extrapolações	156	evitar extrapolações
ESB120 (mm)	0,15	norma NBR 9292	1,088	evitar extrapolações

Para cada uma das propriedades da tabela 4.7 foi usada uma equação linear obtida para cada um dos modelos (PCR e PLS) conforme abaixo:

$$PE = \overline{PE} + \sigma_{PE} * \left\{ \sum_{i=1}^{18} a_i * \left[2 * \left(\frac{x_i - x_{i\min}}{x_{i\max} - x_{i\min}} \right) - 1 \right] \right\} \quad (4.11)$$

onde:

PE - ponto de ebulição (°C)

\overline{PE} - ponto de ebulição médio experimental (°C)

σ_{PE} - desvio padrão do ponto de ebulição experimental (°C)

a_i - coeficiente da regressão (PLS ou PCR) para a matéria-prima i ($i = 1, 2...18$)

x_i - valor assumido pela matéria-prima i em %p.

$x_{i\min}$ - valor mínimo assumido pela matéria-prima i em %p.

$x_{i\max}$ - valor máximo assumido pela matéria-prima i em %p.

Para os demais modelos as expressões obtidas são análogas às do ponto de ebulição.

$$VISC = \overline{VISC} + \sigma_{VISC} * \left\{ \sum_{i=1}^{18} a_i * \left[2 * \left(\frac{x_i - x_{i\min}}{x_{i\max} - x_{i\min}} \right) - 1 \right] \right\} \quad (4.12)$$

$$PEVAP = \overline{PEVAP} + \sigma_{PEVAP} * \left\{ \sum_{i=1}^{18} a_i * \left[2 * \left(\frac{x_i - x_{i\min}}{x_{i\max} - x_{i\min}} \right) - 1 \right] \right\} \quad (4.13)$$

$$PEU = \overline{PEU} + \sigma_{PEU} * \left\{ \sum_{i=1}^{18} a_i * \left[2 * \left(\frac{x_i - x_{i\min}}{x_{i\max} - x_{i\min}} \right) - 1 \right] \right\} \quad (4.14)$$

$$ESB120 = \overline{ESB120} + \sigma_{ESB120} * \left\{ \sum_{i=1}^{18} a_i * \left[2 * \left(\frac{x_i - x_{i\min}}{x_{i\max} - x_{i\min}} \right) - 1 \right] \right\} \quad (4.15)$$

Em todas as equações acima, os valores médios bem como os desvios padrões das propriedades são necessários porque na elaboração dos modelos as propriedades haviam sido padronizadas, ou

seja, para cada propriedade, subtraiu-se a média e o resultado foi dividido pelo desvio padrão da mesma (equação 3.2).

Na otimização, as composições das formulações foram usadas em %p. Por outro lado, os modelos haviam sido obtidos a partir de valores de composições normalizadas entre -1 e +1 para o menor

e o maior valor da variável x_i , respectivamente. Dessa forma, o termo $\left[2 * \left(\frac{x_i - x_{i \min}}{x_{i \max} - x_{i \min}} \right) - 1 \right]$

foi usado para compatibilizar a composição em %p e o coeficiente da regressão.

Mais detalhes do pré-processamento das variáveis (X) e das propriedades (Y) estão descritos no capítulo 3, no subitem 3.1.8.

4.8.3.2 Restrições das Composições (x_i)

Foram usadas com o propósito de estabelecer limites mínimos e máximos para a variável composição (x_i).

$$x_i - lb \geq 0 \quad (4.16)$$

$$x_i - ub \leq 0 \quad (4.17)$$

Aqui, o limite mínimo (lb) foi escolhido como sendo um valor real maior ou igual a zero, não podendo assumir valores negativos. O limite máximo (ub) para cada composição foi considerado de acordo com a restrição do espaço experimental, para evitar extrapolações.

4.8.3.3 Restrições de Decisão de x_i com o uso de Variáveis Inteiras Binárias y_i

Foram usadas com o propósito de escolha de uma ou outra matéria-prima, através da associação com variáveis binárias.

$$x_i - ub * y_i \leq 0 \quad (4.18)$$

Aqui, ub é o mesmo limite usado no item 4.8.3.2.

4.8.4 Solução do Problema MILP pelo Software LINGO 9.0

A produção de líquidos para freio tipo DOT 3 é característica de empresas fabricantes de Óxido de Etileno e seus derivados, uma vez que a série de homólogos de glicóis e éteres glicólicos constituem matérias-primas ideais para a formulação deste tipo de produto.

A disponibilidade destes homólogos varia em função da necessidade do mercado para os produtos mais leves da série, que irá gerar quantidades e distribuições distintas de glicóis e/ou éteres glicólicos pesados.

A partir da disponibilidade dos homólogos pesados, cabe à equipe de desenvolvimento disponibilizar formulações que possam consumir estas matérias-primas de forma a atender à logística de escoamento destes homólogos e ao mesmo tempo às diferentes exigências de mercado em termos de especificações. Esta estratégia permite uma flexibilidade operacional às unidades geradoras de matérias-primas (glicóis, éteres glicólicos, etc.). Além disso, há a possibilidade de atender demandas de mercado distintas em termos de propriedades físico-químicas.

A solução do problema de otimização proposto permitirá à equipe de desenvolvimento prever novas formulações com custo mínimo e que atendam às características de aplicação, previstas pelos modelos de mistura obtidos.

Para o teste dos modelos de otimização a partir das calibrações PCR e PLS foram escolhidas cinco formulações, com propriedades adequadas para uso comercial. Além disso, foram levadas em conta algumas restrições das composições das matérias-primas, sempre que se desejava que as mesmas estivessem presentes em determinadas faixas de concentrações.

A tabela 4.8 a seguir ilustra os limites das propriedades para os exemplos, para os modelos PCR e PLS.

Tabela 4.8 - Limites das propriedades para os modelos PCR e PLS usados na otimização

Propriedade	F1		F2		F3		F4		F5	
	min	max								
PE (°C)	234	277	250	277	250	277	234	277	234	277
VISC (cSt)	538	1350	538	1200	538	1200	538	1350	538	1350
PEVAP (%p)	42,5	80	42,5	80	42,5	80	42,5	80	42,5	80
PEU (°C)	145	156	145	156	145	156	145	156	145	156
ESB120 (mm)	0,15	1,088	0,15	1,088	0,15	1,088	0,15	1,088	0,15	1,088

As faixas de propriedades foram escolhidas de acordo com os seguintes critérios:

Ponto de ebulição mínimo - valores mínimos desejados para atendimento à especificação de determinados clientes, cuja exigência é mais rígida que a norma NBR 9292.

Ponto de ebulição máximo - valores máximos encontrados nos dados experimentais, de modo a evitar extrapolações.

Viscosidade mínima - valores mínimos encontrados nos dados experimentais, de modo a evitar extrapolações.

Viscosidade máxima - valores máximos desejados para atendimento à especificação de determinados clientes, cuja exigência é mais rígida que a norma NBR 9292.

Perda por Evaporação mínima - valor mínimo encontrado nos dados experimentais, de modo a evitar extrapolações.

Perda por Evaporação máxima - valor máximo especificado pela norma NBR 9292.

Ponto de ebulição Úmido - ambos os valores mínimos e máximos são limites dos dados experimentais, para evitar extrapolações.

Efeito sobre a Borracha SBR a 120°C (aumento do diâmetro) mínimo - valor mínimo especificado pela norma NBR 9292.

Efeito sobre a Borracha SBR a 120°C (aumento do diâmetro) máximo - valor máximo encontrado nos dados experimentais, para evitar extrapolações.

De acordo com a tabela 4.8 há dois conjuntos distintos de propriedades, sendo um deles para as formulações F1, F4 e F5, cujos limites são os mesmos. O outro é o das formulações F2 e F3. Todavia, as diferenças entre as formulações F1, F4 e F5, assim como entre F2 e F3 são devidas aos limites de composições adotados para algumas matérias-primas, conforme descrito a seguir e apresentados na tabela 4.9, definidos de modo a evitar extrapolações nos dados experimentais, além de algumas situações específicas:

1. Em todas as formulações, as composições x_{10} , x_{11} , x_{12} , x_{17} e x_{18} foram igualadas a zero porque atualmente as respectivas matérias-primas não estão em uso nas formulações de linha.
2. Em todas as formulações, a composição da matéria-prima x_{16} foi igualada a 1% por questões técnicas e devido ao sigilo industrial a causa não será detalhada. Ela poderia estar presente em teores inferiores a 1% desde que a matéria-prima x_{17} estivesse presente até 1% que é o limite para a mesma.
3. A matéria-prima x_{13} é um subproduto com propriedades importantes para a aplicação em líquidos para freios. Sua produção equivale a aproximadamente 5% da produção de DOT 3, mas

eventualmente pode ser usada em outra aplicação. Assim, optou-se pelas faixas adotadas para a otimização, incluindo-se a não utilização do mesmo, como na formulação F2.

4. Em todas as formulações, a composição da matéria-prima x_{14} variou entre 10 e 17% para garantir que a quantidade gerada da mesma fosse utilizada. É um subproduto com propriedades importantes para esta aplicação e, caso não fosse usado nessas quantidades, o excedente precisaria ser disposto com baixo valor comercial.

5. Na formulação F4 o teor de x_6 foi adotado como máximo, para testar uma condição extrema desta matéria-prima. Ela reduz sensivelmente a viscosidade da formulação (desejado), mas ao mesmo tempo reduz também o ponto de ebulição (indesejado).

6. Na formulação F5 foram testados os limites indicados para x_8 e x_9 , para garantir a utilização dos mesmos. São compostos que fornecem propriedades excelentes, mas seus custos são mais elevados em relação à maioria das matérias-primas apresentadas na tabela 4.6. Se não fossem estabelecidos tais limites, como a função objetivo minimiza o custo, x_8 e x_9 não participariam da formulação como nos demais casos.

Os limites propostos para as propriedades (tabela 4.8) e composições (tabela 4.9) não estão amarrados entre si, ou seja, outras combinações seriam possíveis para o estudo da otimização. As situações escolhidas para o estudo de caso atendem à NBR 9292, aos limites dos dados experimentais e às exigências técnicas dos clientes, para a obtenção da formulação de custo ótimo em cada um dos casos.

Tabela 4.9 - Limites das composições (%p) para os modelos PCR e PLS

Matéria-Prima	F1		F2		F3		F4		F5	
	mín.	máx.								
X ₁	0	24	0	24	0	24	0	24	0	24
X ₂	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20
X ₃	0	20	0	20	0	20	0	20	0	20
X ₄	0	21	0	21	0	21	0	21	0	21
X ₅	0	15	0	15	0	15	0	15	0	15
X ₆	0	27	0	27	0	27	27		0	27
X ₇	0	35	0	35	0	35	0	35	0	35
X ₈	0	35	0	35	0	35	0	35	8	12
X ₉	0	69	0	69	0	69	0	69	5	10
X ₁₀		0		0		0		0		0
X ₁₁		0		0		0		0		0
X ₁₂		0		0		0		0		0
X ₁₃	3	7		0	0	3	3	7	3	7
X ₁₄	10	17	10	17	10	17	10	17	10	17
X ₁₅	0	2	0	2	0	2	0	2	0	2
X ₁₆		1		1		1		1		1
X ₁₇		0		0		0		0		0
X ₁₈		0		0		0		0		0

A partir dos limites dados nas tabelas 4.8 e 4.9 os programas executados no software Lingo 9.0 forneceram as formulações descritas nas tabelas 4.10 e 4.11 para os modelos PCR e PLS.

Tabela 4.10 - Formulações otimizadas para os modelos lineares PCR

Matéria-Prima	F1	F2	F3	F4	F5
	%p	%p	%p	%p	%p
X₁	5,02	0,00	0,00	0,00	20,62
X₂	18,44	20,00	20,00	20,00	0,00
X₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X₆	23,54	12,81	13,16	27,00	13,40
X₇	35,00	35,00	35,00	29,64	34,97
X₈	0,00	0,00	0,00	0,00	8,00
X₉	0,00	16,99	17,81	0,00	5,00
X₁₀	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X₁₁	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X₁₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X₁₃	7,00	0,00	3,00	7,00	7,00
X₁₄	10,00	14,20	10,03	15,15	10,00
X₁₅	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00
X₁₆	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
X₁₇	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X₁₈	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 4.11 - Formulações otimizadas para os modelos lineares PLS

Matéria-Prima	F1	F2	F3	F4	F5
	%p	%p	%p	%p	%p
X₁	6,85	0,00	0,00	3,05	20,97
X₂	16,80	20,00	20,00	20,00	0,00
X₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X₆	23,35	13,47	13,87	27,00	13,94
X₇	35,00	35,00	35,00	31,00	34,09
X₈	0,00	0,00	0,00	0,00	8,00
X₉	0,00	15,66	16,44	0,00	5,00
X₁₀	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X₁₁	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X₁₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X₁₃	7,00	0,00	3,00	7,00	7,00
X₁₄	10,00	14,87	10,69	10,00	10,00
X₁₅	0,00	0,00	0,00	0,95	0,00
X₁₆	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
X₁₇	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X₁₈	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

4.8.5 Comparação entre os Resultados Previstos na Otimização e os Obtidos no Laboratório de Desenvolvimento - Validação Externa

A partir das composições ótimas apresentadas nas tabelas 4.10 e 4.11 foram preparadas dez formulações no laboratório sendo cinco para teste do modelo PCR e cinco para teste do modelo PLS. Estas formulações não faziam parte do conjunto de calibração e serviram como conjunto de teste (validação externa). Elas foram preparadas no laboratório de desenvolvimento e os resultados das propriedades físico-químicas foram comparados aos resultados previstos pelos modelos. Os resultados estão nas tabelas 4.12 e 4.13, a seguir.

Tabela 4.12 - Resultados das formulações da tabela 4.10 para os modelos lineares PCR

Propriedade	F1			F2		
	Modelo	Valor Exp.	Desvio (%)	Modelo	Valor Exp.	Desvio (%)
PE (°C)	234,0	230,9	1,3	250,0	248,6	0,6
VISC (cSt)	1350,0	1366,7	-1,2	1200,0	1185,4	1,2
PEVAP (%p)	69,8	69,0	1,2	64,6	60,0	7,6
PEU (°C)	150,2	148,2	1,3	151,3	154,6	-2,1
ESB120 (mm)	0,28	0,33	-15,2	0,29	0,23	26,1
Custo (função objetivo)		136,36			143,75	

continua

continuação

Propriedade	F3			F4		
	Modelo	Valor Exp.	Desvio (%)	Modelo	Valor Exp.	Desvio (%)
PE (°C)	250,0	247,1	1,2	234,0	235,7	-0,7
VISC (cSt)	1200,0	1169,1	2,6	1350,0	1429,4	-5,6
PEVAP (%p)	63,8	62,0	3,0	64,3	64,9	-0,9
PEU (°C)	150,9	150,7	0,1	151,1	150,7	0,3
ESB120 (mm)	0,35	0,42	-16,7	0,39	0,39	0,0
Custo (função objetivo)		142,88			136,64	

continua

conclusão

Propriedade	F5		
	Modelo	Valor Exp.	Desvio (%)
PE (°C)	234,0	221,7	5,5
VISC (cSt)	1350,0	1354,1	-0,3
PEVAP (%p)	78,2	78,6	-0,5
PEU (°C)	149,2	148,5	0,5
ESB120 (mm)	0,23	0,40	-42,5
Custo (função objetivo)		138,99	

Tabela 4.13 - Resultados das formulações da tabela 4.11 para os modelos lineares PLS

Propriedade	F1			F2		
	Modelo	Valor Exp.	Desvio (%)	Modelo	Valor Exp.	Desvio (%)
PE (°C)	234,0	230,7	1,4	250,0	246,7	1,3
VISC (cSt)	1350,0	1381,4	-2,3	1200,0	1213,2	-1,1
PEVAP (%p)	70,6	68,8	2,6	63,7	57,2	11,3
PEU (°C)	149,8	150,2	-0,3	151,1	151,7	-0,4
ESB120 (mm)	0,25	0,20	25,0	0,28	0,37	-24,3
Custo (função objetivo)		136,23			143,40	

continua

continuação

Propriedade	F3			F4		
	Modelo	Valor Exp.	Desvio (%)	Modelo	Valor Exp.	Desvio (%)
PE (°C)	250,0	249,2	0,3	234,0	230,6	1,5
VISC (cSt)	1200,0	1196,0	0,3	1350,0	1321,3	2,2
PEVAP (%p)	63,1	55,2	14,3	66,3	59,8	10,8
PEU (°C)	150,5	154,1	-2,3	151,0	149,8	0,8
ESB120 (mm)	0,33	0,27	22,2	0,45	0,52	-13,5
Custo (função objetivo)		142,52			136,66	

continua

Propriedade	conclusão		
	Modelo	F5 Valor Exp.	Desvio (%)
PE (°C)	234,0	220,0	6,4
VISC (cSt)	1350,0	1342,2	0,6
PEVAP (%p)	78,3	78,6	-0,4
PEU (°C)	149,3	148,7	0,4
ESB120 (mm)	0,24	0,58	-58,6
Custo (função objetivo)		138,92	

Comparando-se as composições das formulações otimizadas (tabelas 4.10 e 4.11) é possível observar que as diferenças encontradas estão associadas aos limites estabelecidos no item 4.8.4 para as composições e propriedades, assim como à ordem dos custos relativos das matérias-primas (tabela 4.6). Por exemplo, comparando F2 e F3 com F1 e F4, observa-se que as primeiras utilizam altos teores de x_9 em relação às últimas, que não usam essa matéria-prima. A solução encontrada pelo “solver” está de acordo com a solicitação de um ponto de ebulição mais elevado e uma viscosidade mais baixa em F2 e F3 e o ingrediente x_9 é o responsável por essas características (figuras 4.11 e 4.12). A discussão sobre a natureza química das matérias primas realizada no item 4.6 reforça este fato. Além disso, o custo médio de F2 e F3 foi 5% superior ao custo médio de F1 e F4, visto que a matéria-prima x_9 apresenta custo relativo maior. F5 não foi usada na comparação porque nela o teor de x_9 foi limitado entre 5 e 10% da formulação, conforme explicado no item 4.8.4.

Em F5, o uso de x_8 também foi limitado entre 8 e 12% e de x_9 entre 5 e 10%. Como ambos têm custos relativos mais altos, o “solver” aumentou significativamente a presença de x_1 que é a segunda matéria-prima de menor custo. O aumento na quantidade de x_1 só não foi maior porque a viscosidade atingiu o limite máximo estabelecido (x_1 é um poliglicol e tende a aumentar a viscosidade). Em todas as formulações, x_{13} apareceu com teor máximo das faixas propostas, visto que é a matéria-prima de menor custo relativo.

De acordo com as figuras 4.11 e 4.12, outras matérias-primas interessantes são x_6 e x_7 . Por exemplo, x_6 , que quimicamente tende a baixar PE e VISC pelo fato de ser um poliéter e ter um peso molecular menor que os demais poliéteres usados, apareceu com teores altos nas formulações F1 e F4 devido ao seu custo ser menor que a maioria das matérias primas, porém seu teor foi menor em F2 e F3, devido à solicitação de um PE mais alto. Em F5, x_6 só não apareceu com teor mais elevado como em F1 e F4 devido à exigência da presença de x_8 e x_9 .

A matéria-prima x_7 apareceu com alto teor em todas as formulações, visto que em relação a x_6 , apesar de apresentar um custo ligeiramente superior, possui a vantagem de elevar substancialmente o ponto de ebulição. Aqui, x_7 leva vantagem em relação à x_6 devido ao peso molecular mais elevado, sem aumentar excessivamente a viscosidade pois ambos são poliéteres glicólicos.

A matéria prima x_{14} tem custo intermediário entre x_6 e x_7 e seria uma alternativa mais interessante que x_7 , mas trata-se de um poliglicol e como tal, tende a aumentar mais a viscosidade que x_7 . Assim, seu teor oscilou entre o mínimo e valores intermediários, sem atingir o máximo da faixa estabelecida.

Quando as comparações das soluções obtidas são realizadas entre os modelos PCR e PLS para uma mesma formulação, é possível observar que os resultados são muito próximos (por ex. F1-PCR x F1-PLS). Isto demonstra que os modelos prevêem resultados de composições muito semelhantes. Este fato também pode ser observado pelos resultados das propriedades e pelos custos otimizados pelo “solver”.

As regressões PCR e PLS foram testadas e comparadas porque, conforme apresentado na revisão bibliográfica, a performance relativa entre esses métodos depende freqüentemente do conjunto particular de dados analisados.

Neste estudo, a predição dos dois métodos foi semelhante. Como o sistema possui um número relativamente pequeno de variáveis, o menor número de fatores usados na regressão PLS não representou uma vantagem significativa em relação ao PCR e ambos podem ser usados para modelar as formulações aqui estudadas.

Outro resultado importante é que quando são comparadas as saídas das propriedades modeladas (tabelas 4.12 e 4.13) com os limites impostos para as mesmas (tabela 4.8), em 100% dos casos, tanto para PCR quanto para PLS, o PE resultante ficou no limite mínimo, enquanto que a viscosidade ficou no limite máximo. As demais propriedades (PEVAP, PEU e ESB120) oscilaram dentro das faixas propostas, sem atingir os limites estabelecidos. Isto demonstra que, das propriedades estudadas, para se atingir as especificações propostas com custos mínimos, PE e VISC devem ser vistas com mais atenção que as demais, pois indicaram ser restrições fortemente ativas, enquanto que as demais propriedades foram inativas para os limites de especificações testados.

A discussão acima está suportada pela natureza química das matérias-primas, bem como pelos teores das mesmas, exibidos no conjunto de dados experimentais.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Comparando-se os resultados obtidos, os erros são similares para os modelos PCR e PLS para as propriedades estudadas, ou seja, ambos podem ser usados para a predição deste sistema. O número de variáveis latentes foi menor no caso do PLS como era esperado, e em casos onde o número de variáveis do problema é muito grande ou a complexidade dos modelos é maior, esta pode ser uma vantagem em termos computacionais. Neste trabalho essa diferença não foi significativa.

A introdução da otimização baseada em modelos lineares com variáveis de decisão (problema de otimização MILP) permitiu a obtenção de formulações com custo mínimo, para os diversos cenários de especificações.

Na otimização, as propriedades PE e VISC devem ser vistas com mais atenção que as demais, pois indicaram ser restrições fortemente ativas, enquanto que as demais propriedades foram inativas, para os limites de especificações testados.

A ferramenta obtida permitirá o desenvolvimento de novas formulações, reduzindo o esforço experimental, sem a pretensão de eliminá-lo, visto que ela foi montada numa base de dados contendo apenas cinco entre dezenas de propriedades requeridas de um fluido para freio do tipo DOT 3.

Apesar dos modelos terem sido calibrados exclusivamente a partir dos dados históricos do desenvolvimento, as predições realizadas para os resultados industriais mostraram que eles podem ser usados com boa precisão para o Ponto de Ebulição e para a Viscosidade a -40°C , que eram as duas propriedades com resultados industriais disponíveis.

A metodologia aqui utilizada foi testada exclusivamente em formulações do tipo DOT 3, porém, a mesma poderá ser aplicada aos dados de formulações de DOT 4 e DOT 5.1, com potencial de sucesso.

Há diversas matérias-primas entre x_1 e x_{18} que não são puras, mas sim uma mistura de produtos homólogos de reações de etoxilação. Neste estudo, devido ao número de variáveis envolvidas (18 matérias-primas), à natureza das mesmas (uma vez que, muitas delas não são substâncias quimicamente puras, mas sim distribuições de homólogos químicos gerados nas reações) e à falta de parâmetros físico-químicos que permitissem a simulação das suas propriedades individuais, partiu-se para a construção de modelos empíricos de mistura. Há também substâncias que fazem parte do pacote inibidor de corrosão cujas moléculas não possuem identificação específica, fazendo parte de ingredientes comprados no mercado, mas que afetam algumas das propriedades modeladas neste trabalho, por exemplo a viscosidade. Não é possível modelar as formulações a partir de parâmetros físico-químicos dessas substâncias porque não se conhece exatamente a sua composição.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. **NBR 9292: Veículos rodoviários automotores - líquido para freios hidráulicos, tipos 3, 4 e 5 - requisitos e métodos de análise**, São Paulo, 2005.

ABNT. **O que é normalização**. Disponível em: <http://www.abnt.org.br/home_new.asp>. Acesso em: 17 ago. 2006.

BEEBE, K.R.; PELL, R.J.; SEASHOLTZ, M.B. **Chemometrics: a practical guide**. New York: John Wiley & Sons, 1998.

BOSCH, R. **Automotive handbook**. 6th ed. Plochingen: Robert Bosch GmbH, 2004. 1232 p.

BOX, G.E.P; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. **Statistics for experimenters**. New York: John Wiley & Sons, 1978.

BRITISH PLASTICS FEDERATION. **Common abbreviations used in the plastics industry**. Disponível em: <http://www.bpf.co.uk/bpfindustry/Typical_Abbreviations.cfm>. Acesso em: 18 ago. 2006.

CAFAGGI, S.; LEARDI, R.; PARODI, B.; CAVIGLIOLI, G.; BIGNARDI, G. **An example of application of a mixture design with constraints to a pharmaceutical formulation**, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 65, n. 1, p. 139-147, 2003.

CIROVIC, D.A. **Influence of mixture design on multivariate prediction of PAHs in mixture spectra**. Talanta, v. 45, n. 5, p. 989-1000, 1998.

CLARIANT SURFACTANTS DIVISION. **Polyethylene glycols: product information**. Federal Republic of Germany, 1998.

CORNELL, J.A. **How to run mixture experiments for product quality**. Milwaukee: American Society for Quality Control, 1990. v. 5. 96p.

CRUZ, U.G. **Otimização de formulações de sistemas estabilizantes para PVC através de projetos de mistura.** 2005. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

DE KETTENIS, P. **The historic and current use of glycol ethers: a picture of change.** Toxicology Letters, v. 156, n. 1, p. 5-11, 2005.

DE LUCA, M.; IOELE, G.; RISOLI, A.; RAGNO, G. **Improvement of multivariate calibration techniques applied to 1-to-N component mixtures through an optimized experimental design.** Microchemical Journal, v. 83, n. 1, p. 24-34, 2006.

DINGSTAD, G.; EGELANDSDAL, B.; NAES, T. **Modeling methods for crossed mixture experiments: a case study from sausage production.** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 66, n. 2, p. 175-190, 2003.

DRAVA, G.; LEARDI, R.; PORTESANI, A.; SALES, E. **Application of chemometrics to the production of friction materials: analysis of previous data and search of new formulations.** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 32, n. 2, p. 245-255, 1996.

EDGAR, T.F.; HIMMELBLAU, D.M.; LASDON, L.S. **Optimization of chemical processes.** 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

EIDE, I.; JOHANSSON, E. **Statistical experimental design and projections to latent structures analysis in the evaluation of fuel blends with respect to particulate emissions.** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 22, n. 1, p. 77-85, 1994.

ESBENSEN, K.H. **Multivariate data analysis: in practice.** 5th ed. Oslo: CAMO Software AS, 2006.

FMCSA. **Standard No. 116: motor vehicle brake fluids.** Disponível em: <<http://www.fmcsa.dot.gov>>. Acesso em: 18 ago. 2006.

FERREIRA, M.C.; ANTUNES, A.M.; MELGO, M.S.; VOLPE, P.L.O. **Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial.** Química Nova, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.

GANI, R. **Chemical product design: challenges and opportunities.** Computers and Chemical Engineering, v. 28, n. 12, p. 2441-2457, 2004.

GELADI, P.; KOWALSKI, B.R. **Partial least-squares regression: a tutorial**. *Analytica Chimica Acta*, v. 185, p. 1-17, 1986.

GROSSMANN, I.E.; BIEGLER, L.T. **Optimizing chemical processes**. *Chemtech*, 12, p. 27-35, 1995.

HENDERSON, B.; HAYNES, J.H. **The haynes automotive brake manual**. Newbury Park: Haynes North America, Inc., USA, 1994.

HOPKE, P.K. **The evolution of chemometrics**. *Analytica Chimica Acta*, v. 500, n. 1-2, p. 365-377, 2003.

KETTANEH, N.; WOLD, S. **Analysis of mixture data with partial least squares**. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 14, n. 1-3, p. 57-69, 1992.

MARTENS, H; NAES, T. **Multivariate calibration**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1989.

MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. **Organic chemistry**. 6th ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1992.

NAES, T.; MARTENS, H. **Multivariate calibration. II: chemometric methods**. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 3, n. 10, p. 266-271, 1984.

NETO, B.B; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos**. 2^a ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2003.

OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION. **The oxychem brake fluids handbook**.

Disponível em:

<<http://www.oxychem.com/>>. Acesso em: 8 mar. 2001.

OLIVEIRA, J.S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P.A.Z.; RUBIM, J.C. **Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies**. *Talanta*, v. 69, n. 5, p. 1278-1284, 2006.

OTTO, M. **Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, Germany, 1999.

PINTO, J.M.; GUT, J.A.W. **Otimização de processos químicos.:** Apostila do curso **PQI5779 - Otimização de Processos Químicos I**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

RODRIGUEZ-NOGALES, J. M. **Approach to the quantification of milk mixtures by partial least-squares, principal component and multiple linear regression techniques**. Food Chemistry, v. 98, n. 4, p. 782-789, 2006.

SCHARFF, R. **Complete brake systems**. New York: Delmar Publishers, Inc., 1989.

SHARMA, S. - **Applied multivariate techniques**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Carbowax™: polyethylene glycols and methoxypolyethylene glycols**. USA, 2002.

TRW AUTOMOTIVE. **Freio: conhecendo o produto.** . Disponível em: <<http://www.trw.com.br/pt/apostilas.asp>>. Acesso em: 27 abr. 2006.

U.S. DEPARTMENT OF TRANSPORTATION. **DOT Agencies**. Disponível em: <<http://www.dot.gov/DOTagencies.htm>>. Acesso em: 16 ago. 2006.

WENTZELL, P.D.; MONTOTO, L.V. **Comparison of principal components regression and partial least squares regression through generic simulations of complex mixtures**, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 65, n. 2, p. 257-279, 2003.

WISE, B.M.; GALLAGHER, N.B.; BRO, R.; SHAVER, J.M. **PLS toolbox 3.0**. Manson: Eigenvector Research, Inc., 2003.

WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. **PLS-regression: a basic tool of chemometrics**. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 58, n. 2, p. 109-130, 2001.

WOLD, S.; TRYGG, J; BERGLUND, A.; ANTTI, H. **Some recent developments in PLS modeling**. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 58, n. 2, p. 131-150, 2001.

APÊNDICE A - Sistemas de Freios e Características dos Fluidos para Freios

A.1 Sistemas de Freios

O sistema de freios de um veículo automotor é de fundamental importância para o mesmo. Ele é o responsável pela diminuição da velocidade ou parada total do veículo quando desejado, fazendo com que a energia cinética do veículo seja transformada em calor devido ao atrito entre as peças do freio e a roda.

Para que a tarefa acima seja cumprida é necessário que haja uma força resultante do mecanismo de freio em sentido contrário ao movimento das rodas (figura A.1).

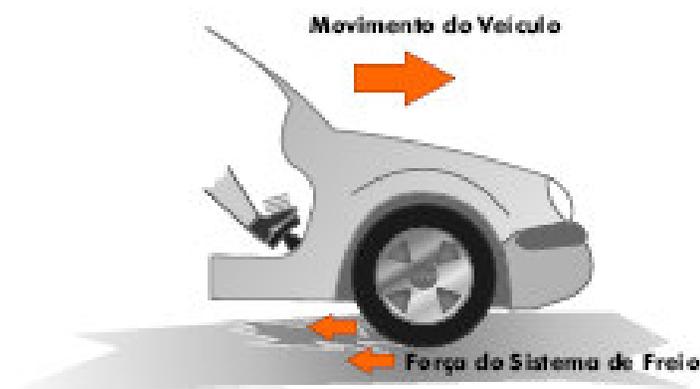


Figura A.1 - Força da frenagem (TRW, 2003)

Dessa forma, o sistema de freios é o responsável por diminuir o movimento das rodas. O atrito entre o pneu e o solo fará com que o veículo pare.

A.1.1 Freio a Tambor

É constituído por uma parte móvel que gira junto com a roda (tambor) e outra fixa (sapatas), conforme a figura A.2.

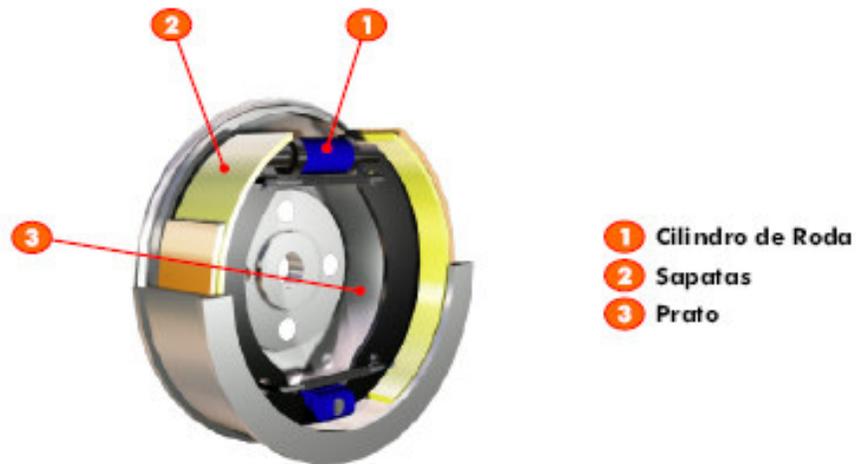


Figura A.2 - Partes do freio a tambor (TRW, 2003)

Quando o pedal do freio é acionado, o cilindro de roda pressiona as sapatas contra o tambor. O cilindro de rodas por sua vez, é constituído de uma mola interna, gaxetas e êmbolos, que se deslocam em movimento retilíneo, após receber uma pressão hidráulica do sistema de freios.

A.1.2 Freio a Disco

O freio a disco utiliza o mesmo princípio do freio da bicicleta. Nesta, duas sapatas de borracha são comprimidas contra a roda.

No caso do freio a disco automotivo, um disco metálico gira fixado à roda do veículo entre um conjunto de pastilhas fabricadas de materiais adequados para suportar temperaturas elevadas, resultantes do atrito durante a frenagem (figura A.3).

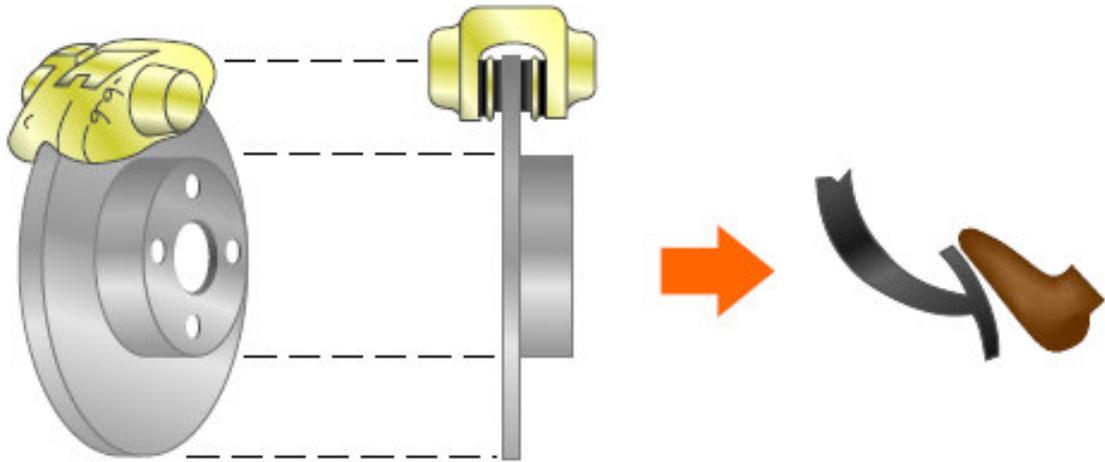
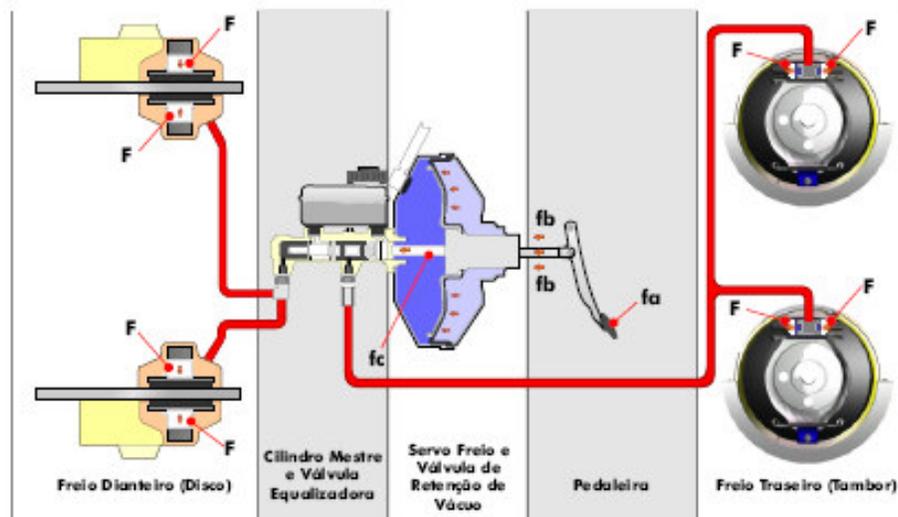


Figura A.3 - Funcionamento do freio a disco (TRW, 2003)

A.2 Hidráulica do Sistema de Freio

O sistema de freio automotivo funciona baseado na incompressibilidade dos líquidos, ou seja, tanto o tambor como a pastilha de freio, são acionados através da transmissão de pressão hidráulica por um líquido (fluido para freio) quando o pedal do freio é comprimido (figura A.4).



6.6. Sistema de Freios Convencional



Figura A.4 - Sistema de freios convencionais (TRW, 2003)

O fluido para freio é o “sangue vital” de qualquer sistema de freio hidráulico. É o que faz o sistema operar adequadamente (SCHARFF, 1989).

A.3 Características Físico-Químicas dos Fluidos para Freios

Como a função de um líquido para freio é transmitir a pressão exercida sobre o pedal para as peças do freio que atuam nas rodas atendendo às solicitações mecânicas e térmicas do sistema, ele deve satisfazer a diversas exigências, tais como:

- por ser submetido a materiais de atrito, deve ter propriedades físico-químicas que o torne resistente à evaporação (TRW, 2003; SCHARFF, 1989).

- fluir livremente em temperaturas superiores a 200°C e inferiores a -40°C (TRW , 2003; SCHARFF, 1989).
- ser compatível do ponto de vista químico tanto com as partes metálicas, evitando corrosão das mesmas, como com as partes não metálicas, evitando ataque às borrachas e plásticos com os quais terá contato (TRW , 2003; SCHARFF, 1989).

As características mencionadas são apenas algumas delas e os fluidos para freio são classificados de acordo com as suas propriedades e devem atender às exigências descritas em normas.

A.4 Normalização DOT, SAE e ABNT

A.4.1 Histórico

Os primeiros fluidos para freios foram a água e os óleos minerais e vegetais. Com o desenvolvimento dos sistemas hidráulicos verificou-se a necessidade de fluidos com características diferenciadas.

Antes da primeira guerra não existiam especificações para os líquidos para freios. Em 1942 o Ministério da Defesa dos Estados Unidos convocou a SAE e solicitou a elaboração de uma especificação para os fluidos para freios para os veículos militares.

Após a guerra, os fabricantes de automóveis e de freios impressionados com o número crescente de acidentes causados por falhas nesse tipo de sistema verificaram que uma grande porcentagem destes desastres eram causados pelo uso de fluidos hidráulicos de qualidade inferior e até inadequados.

Em 1945, a SAE redigiu algumas especificações básicas para a manufatura de fluidos para freios para assegurar qualidade, segurança e desempenho. Em 1963, o departamento de transporte dos Estados Unidos (DOT) adotou os padrões da SAE (SCHARFF, 1989).

As duas normas americanas que tratam do assunto são a FMVSS 116 (Federal Motor Vehicle Safety Standard 116) mais conhecida como norma DOT (com força de lei) e a SAE J 1703, que é a norma elaborada pela SAE a pedido do exército americano e é uma referência técnica no assunto.

Os fluidos para freios são classificados de acordo com o atendimento aos requisitos de aplicação. O Departamento de Transportes dos Estados Unidos classificou os fluidos para freios de acordo com seus requisitos, conforme apresentado no item A.4.2 adiante.

No Brasil, os líquidos para freios hidráulicos são normalizados pela NBR 9292 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), baseada em diversas normas, em especial nas duas normas americanas citadas.

A.4.2 Especificações

A NBR 9292 fixa os requisitos e os métodos de análise dos líquidos do tipo não mineral, não siliconados, para freios hidráulicos, tipos 3, 4 e 5, destinados ao uso em condições de operação a temperaturas não inferiores a - 40°C, conforme a tabela A.1.

Para efeito de correspondência de nomenclatura os líquidos para freios tipo ABNT 3, ABNT 4 e ABNT 5 correspondem respectivamente a DOT 3, DOT 4 e DOT 5.1 e são produzidos basicamente a partir de misturas de glicóis, éteres glicólicos e ésteres. O tipo DOT 5 é um líquido para freio à base de silicone, não tratado pela NBR 9292.

Tabela A.1 - Requisitos para os líquidos para freios (ABNT, 2005)

Requisitos	Unidade	ABNT 3	ABNT 4	ABNT 5
Viscosidade cinemática				
a -40°C	mm ² /s	≤ 1 500	≤ 1 800	≤ 900
a -100°C	mm ² /s	≥ 1,5	≥ 1,5	≥ 1,5
Fluidez e aparência a baixa temperatura				
a -40°C				
a) tempo de ascensão da bolha	s	≤ 10	≤ 10	≤ 10
b) estratificação	–	Isento	Isento	Isento
c) precipitado, lama ou sedimentação	–	Isento	Isento	Isento
d) transparência a (23 ± 5)°C	–	Total	Total	Total
a -50°C				
a) tempo de ascensão da bolha	s	≤ 35	≤ 35	≤ 35
b) estratificação	–	Isento	Isento	Isento
c) precipitado, lama ou sedimentação	–	Isento	Isento	Isento
d) transparência a (23 ± 5)°C	–	Total	Total	Total
Ponto de ebulição no equilíbrio de refluxo				
a) como recebido	°C	≥ 205	≥ 230	≥ 260
b) úmido	°C	≥ 140	≥ 155	≥ 180
Variação do ponto de ebulição				
a) estabilidade em alta temperatura	°C	± 5	± 5	± 5
b) estabilidade química	°C	± 5	± 5	± 5
pH	–	7,0 a 11,5	7,0 a 11,5	7,0 a 11,5

continua

Continuação da Tabela A.1

Requisitos	Unidade	ABNT 3	ABNT 4	ABNT 5
Tolerância a água				
a -40°C				
a) tempo de ascensão da bolha	s	≤ 10	≤ 10	≤ 10
b) estratificação	–	Isento	Isento	Isento
c) precipitado, lama ou sedimentação	–	Isento	Isento	Isento
d) transparência a (23 ± 5)°C	–	Total	Total	Total
a 60°C				
a) estratificação	–	Isento	Isento	Isento
b) precipitado após centrifugação	% v	≤ 0,15	≤ 0,15	≤ 0,15
Perda por evaporação	% m	≤ 80	≤ 80	≤ 80
a) resíduo abrasivo	–	Isento	Isento	Isento
b) fluidez do resíduo (5 mm/5 s)	°C	≤ -5	≤ -5	≤ -5
Efeito sobre borracha (70 h/70°C)³				
a) aspecto visual (SBR/EPDM)	–	Normal ¹	Normal ¹	Normal ¹
b) variação da dureza (SBR)	IRHD	-10 a 0	-10 a 0	-10 a 0
c) aumento do diâmetro da base (SBR)	mm	0,15 a 1,4	0,15 a 1,4	0,15 a 1,4
d) variação da dureza (EPDM)	IRHD	-10 a 0	-10 a 0	-10 a 0
e) variação do volume (EPDM)	% v	0 a 10	0 a 10	0 a 10
Efeito sobre borracha (70 h/120°C)³				
a) aspecto visual (SBR/EPDM)	–	Normal ¹	Normal ¹	Normal ¹
b) variação da dureza (SBR)	IRHD	-15 a 0	-15 a 0	-15 a 0
c) aumento do diâmetro da base (SBR)	mm	0,15 a 1,4	0,15 a 1,4	0,15 a 1,4
d) variação da dureza (EPDM)	IRHD	-15 a 0	-15 a 0	-15 a 0
e) variação do volume (EPDM)	% v	0 a 10	0 a 10	0 a 10
Resistência à oxidação				
a) aspecto visual	–	Normal ²	Normal ²	Normal ²
b) variação da massa no alumínio	mg/cm ²	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05
c) variação da massa no ferro fundido	mg/cm ²	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,3

continua

Continuação da Tabela A.1

Requisitos	Unidade	ABNT 3	ABNT 4	ABNT 5
Compatibilidade				
A - 40°C				
a) estratificação	–	Isento	Isento	Isento
b) sedimentação	–	Isento	Isento	Isento
c) cristalização	–	Isento	Isento	Isento
a 60°C				
a) sedimentação após centrifugação	% v	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05
b) estratificação	–	Nula	Nula	Nula
c) cristalização	–	Isento	Isento	Isento
Corrosão³				
a) alteração da massa nos metais				
aço estanhado	mg/cm ²	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2
aço	mg/cm ²	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2
alumínio	mg/cm ²	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
ferro fundido	mg/cm ²	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2
latão	mg/cm ²	≤ 0,4	≤ 0,4	≤ 0,4
cobre	mg/cm ²	≤ 0,4	≤ 0,4	≤ 0,4
b) aparência dos metais		4	4	4
c) mistura líquido-água				
pH	–	7,0 a 11,5	7,0 a 11,5	7,0 a 11,5
depósito cristalino	–	Isento	Isento	Isento
sedimento	% v	≤ 0,10	≤ 0,10	≤ 0,10
gelatinização a (23 ± 5)°C	–	Isento	Isento	Isento
d) alteração na gaxeta				
desintegração visual	–	Nula	Nula	Nula
variação da dureza	IRHD	-15 a 0	-15 a 0	-15 a 0
aumento do diâmetro da base	mm	≤ 1,4	≤ 1,4	≤ 1,4

continua

Conclusão da Tabela A.1

Requisitos	Unidade	ABNT 3	ABNT 4	ABNT 5
Desempenho simulado (<i>Stroking test</i>)				
a) alteração nos cilindros, êmbolos e reparos				
incrustação e/ou depósitos abrasivos	–	Isento	Isento	Isento
corrosão	–	Isento ⁴	Isento ⁴	Isento ⁴
variação do diâmetro interno do cilindro de roda	mm	≤ 0,13	≤ 0,13	≤ 0,13
variação do diâmetro interno do cilindro-mestre	mm	≤ 0,13	≤ 0,13	≤ 0,13
variação do diâmetro externo do ressalto do reparo	mm	≤ 0,13	≤ 0,13	≤ 0,13
congelamento e/ou mau funcionamento	–	Ausente	Ausente	Ausente
b) alteração das borrachas				
aspecto visual	–	Normal ¹	Normal ¹	Normal ¹
variação média da dureza	IRHD	-15 a 0	-15 a 0	-15 a 0
variação da dureza individual	IRHD	-17 a 0	-17 a 0	-17 a 0
variação do diâmetro da base	mm	≤ 0,90	≤ 0,90	≤ 0,90
variação média da inclinação do lábio	%	≤ 65	≤ 65	≤ 65
c) perda de líquido				
16 000 ciclos	mL	≤ 36	≤ 36	≤ 36
85 000 ciclos	mL	≤ 36	≤ 36	≤ 36
100 ciclos adicionais	mL	≤ 36	≤ 36	≤ 36
d) aspecto do líquido após ensaio				
sedimentação após a centrifugação	% v	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5
gelatinização a (23 ± 5)°C	–	Isento	Isento	Isento
resíduo abrasivo	–	Isento	Isento	Isento
Teor de água ⁵	% m	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2
Teor de água ⁶	% m	≤ 0,4	≤ 0,4	≤ 0,4

Notas referentes à Tabela A.1:

1) Ausência de desintegração, bolhas ou quebras.

- 2) Ausência de resíduo resinoso depositado na superfície das lâminas e ausência de pites, excetuando-se a área de contato com a folha de estanho.
- 3) Conjuntos de lâminas e gaxetas podem ser adquiridos junto à SAE.
- 4) Ausência de pites ou ataques. Admitem-se manchas.
- 5) Até a expedição do fabricante e envasador.
- 6) Após a expedição do fabricante e envasador, na comercialização.

Das especificações apresentadas na tabela acima, o presente trabalho aborda alguns itens para a modelagem, por serem os mais importantes e conseqüentemente haver maior disponibilidade de resultados experimentais, visto que foram usados dados históricos. São eles:

- Ponto de ebulição no equilíbrio de refluxo (como recebido): esta medida provê um índice da resistência do fluido para freio à formação de bolhas, especialmente no cilindro de roda, que é a parte do sistema de freios sujeita às temperaturas mais elevadas (BOSCH, 2004).
- Ponto de ebulição no equilíbrio de refluxo (úmido): o ponto de ebulição úmido é testado para quantificar as características de resposta de fluidos para freios usados. Pelo fato dos fluidos para freios à base de glicóis/éteres glicólicos serem higroscópicos, eles sofrem uma pronunciada queda no ponto de ebulição com a absorção de umidade (BOSCH, 2004).
- Viscosidade cinemática a -40°C : a viscosidade deve permanecer o mais constante possível, com um mínimo de sensibilidade às variações de temperatura. Manter a viscosidade a menor possível em temperaturas muito baixas é especialmente importante em sistemas ABS/TCS/ESP (BOSCH, 2004).
- Perda por evaporação: o fluido deve resistir à evaporação (SCHARFF, 1989).
- Efeito sobre a borracha de SBR (70h/ 120°C) - aumento do diâmetro da base: os elastômeros usados num sistema particular devem ser capazes de adaptarem-se ao tipo de fluido para freio em uso (BOSCH, 2004). Deve haver apenas um inchamento suficiente para haver uma

boa vedação. Contudo, o inchamento não pode ser muito elevado, caso contrário tem um efeito negativo na força das peças de elastômero, podendo ocorrer falhas na frenagem (SCHARFF, 1989, BOSCH, 2004).

A.5 Formulações ABNT 3 (“DOT 3”)

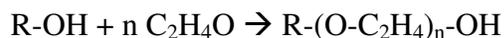
Este trabalho trata exclusivamente da modelagem e otimização das formulações do tipo ABNT 3, obtidas a partir da mistura de produtos químicos que garantem as propriedades requeridas, descrito na tabela A.2 a seguir.

Tabela A.2 - Matérias-primas usadas nas formulações de DOT 3

Matéria-Prima	Teor (% p)
Solventes primários	50 a 70
Solventes secundários	15 a 30
Lubrificantes	10 a 30
Aditivos	1 a 5

A.5.1 Solventes Primários

Os solventes primários têm a finalidade de conservar a baixa viscosidade do fluido mesmo em temperaturas baixas e garantir um alto ponto de ebulição. Normalmente são utilizados os éteres glicólicos, especialmente os derivados do óxido de eteno, que são compostos químicos de função mista éter-álcool do tipo: $R-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$. Esses compostos são obtidos a partir da reação:



onde:

R-OH é um álcool, com R sendo um grupo alquila normalmente de 1 a 4 carbonos

C_2H_4O - óxido de eteno

n - normalmente entre 2 e 4

A.5.2 Solventes Secundários

Para que o fluido escoie uniformemente e não haja vazamentos pelo sistema, é necessário que as borrachas contribuam com isto estando levemente inchadas. Os solventes secundários contribuem na formulação evitando o intumescimento excessivo, o que é proporcionado pela maioria dos solventes primários garantindo um leve inchaço. Além disto, proporcionam à formulação um auxílio no aumento do ponto de ebulição.

Normalmente são os poliglicóis, que são compostos químicos derivados da reação entre a água e o óxido de eteno, com função mista éter-álcool do tipo: HO-(O-CH₂-CH₂)_n-OH. Esses compostos são obtidos a partir da reação:



onde:

C₂H₄O - óxido de eteno

n - normalmente entre 2 e 5

A.5.3 Lubrificantes

Devido ao atrito gerado na frenagem, é necessário que o líquido para freio proporcione ao sistema uma ação lubrificante para evitar o desgaste excessivo das peças que se atritam (cilindros, pistões e gaxetas). As propriedades que um lubrificante sintético deve possuir são: alto ponto de ebulição, baixa perda por evaporação, algum efeito sobre a borracha, seja de inchamento ou encolhimento. Na maioria das vezes são polímeros em estado líquido, como por exemplo os polietilenoglicóis.

A.5.4 Inibidores de Corrosão e Antioxidantes

São materiais adicionados à formulação para prevenir a corrosão das partes metálicas. O mecanismo de reação de um anticorrosivo aplicado em fluido hidráulico para sistema de freio é pouco conhecido devido sua ocorrência ser em meio orgânico.

Em quantidades não ideais, os compostos empregados como anticorrosivos na formulação podem comprometer o desempenho do fluido em outros itens, como por exemplo: ponto de ebulição, viscosidade, etc. Entre os compostos normalmente empregados como anticorrosivos podemos citar as alquilaminas, arilaminas, alcanolaminas, sais de ácido fosfórico, tolitriazol, benzotriazol, butilhidroxitolueno, etc.

A.5.5 Produção de Fluidos para Freios tipo ABNT 3 (DOT 3)

A produção do fluido para freio tipo DOT 3 normalmente é realizada misturando-se as matérias-primas em um tanque com agitação e/ou recirculação através de uma bomba, à pressão atmosférica e temperatura ambiente, conforme figura A.5 a seguir.

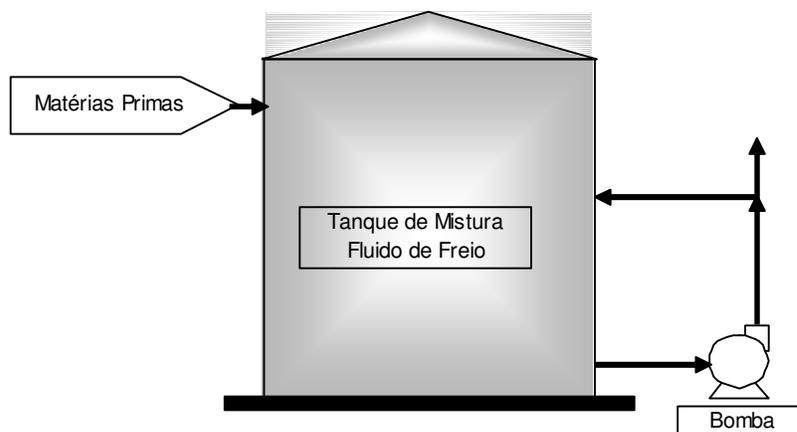


Figura A.5 - Esquema da unidade de produção de fluido para freio do tipo ABNT 3 (DOT 3)

APÊNDICE B - Exemplo Ilustrativo de um Programa de Otimização

Elaborado no Software Lingo 9.0 para o modelo PCR

MODEL:

!

! FUNÇÃO OBJETIVO: MINIMIZAÇÃO DO CUSTO DA FORMULAÇÃO

!;

[Z] MIN =

$c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3 + c_4x_4 + c_5x_5 + c_6x_6 + c_7x_7 + c_8x_8 + c_9x_9 + c_{10}x_{10} + c_{11}x_{11} + c_{12}x_{12} + c_{13}x_{13} + c_{14}x_{14} + c_{15}x_{15} + c_{16}x_{16} + c_{17}x_{17} + c_{18}x_{18}$;

!

! c_i - custo relativo da matéria prima i

! x_i - composição da matéria prima i em %

! 1. PONTO DE EBULIÇÃO a 760 mmHg - PE (°C)

!;

[R1] $PE - (PE_{\text{méd}} + Desv_{\text{Pad}} PE * (-0.745261684166264 * (2^{x_1/29} - 1) - 0.00772655705322914 * (2^{x_2/20} - 1) - 0.273845285588319 * (2^{x_3/22} - 1) - 0.0534836336249841 * (2^{x_4/21} - 1) + 0.0600983161484035 * (2^{x_5/15} - 1) - 1.3940286949056 * (2^{x_6/31} - 1) + 0.0546596065289292 * (2^{x_7/50} - 1) - 0.543427669145288 * (2^{x_8/35} - 1) + 0.921369374244634 * (2^{x_9/74} - 1) - 0.208117513886436 * (2^{x_{10}/28} - 1) + 0.0644345165051636 * (2^{x_{11}/30} - 1) + 0.139853494103812 * (2^{x_{12}/20} - 1) + 0.0794529719671234 * (2^{x_{13}/15} - 1) + 0.0499116787892891 * (2^{x_{14}/20} - 1) + 0.193874903435611 * (2^{x_{15}/2} - 1) - 0.147811055240776 * (2^{x_{16}} - 1) - 0.132126485543364 * (2^{x_{17}} - 1) - 0.0111906734020628 * (2^{x_{18}/12} - 1)) = 0$;

!;

[R2] $PE - 230 \geq 0$;

!;

[R3] $PE - 277 \leq 0$;

! 2. VISCOSIDADE CINEMÁTICA a -40°C - VISC (cSt)

!;

[R4] VISC-(VISCmédia+DesvPadVISC*(1.58428644463414*(2*x1/35-1)+0.865033557021436*(2*x2/20-1)+0.880354561247519*(2*x3/22-1)+0.940285590360567*(2*x4/21-1)+1.11544237196591*(2*x5/20-1)-1.96656025292086*(2*x6/30-1)-1.27084828543095*(2*x7/50-1)-1.90503536179162*(2*x8/35-1)-2.05018338002283*(2*x9/74-1)-0.775211894262624*(2*x10/28-1)-0.726651816190132*(2*x11/30-1)-0.338451780224698*(2*x12/20-1)+1.12002843224345*(2*x13/15-1)+0.856019310034451*(2*x14/20-1)+0.286465716085392*(2*x15/2-1)-0.505830418449451*(2*x16-1)-0.387567148604945*(2*x17-1)-0.102532157477661*(2*x18/12-1)))=0;

!;

[R5] VISC-538>=0;

!;

[R6] VISC-1500<=0;

! 3. PERDA POR EVAPORAÇÃO - PEVAP (%p)

!;

[R7] PEVAP-(PEVAPmédia+DesvPadPEVAP*(1.29412086220654*(2*x1/29-1)+0.148026432240063*(2*x2/20-1)+0.198904727686722*(2*x3/20-1)-0.154956714997239*(2*x4/21-1)-0.287533311900623*(2*x5/20-1)+0.369545947178218*(2*x6/27-1)+0.977336963280697*(2*x7/50-1)+0.908251620086948*(2*x8/35-1)-0.827630150321655*(2*x9/74-1)+0.0913931389292362*(2*x10/26-1)-0.122963106093723*(2*x11/30-1)-0.15920640170647*(2*x12/20-1)-0.394086697020153*(2*x13/11-1)-0.259744906606269*(2*x14/18-1)-0.318787919485833*(2*x15/2-1)-0.25694239297307*(2*x16-1)+0.258642310371738*(2*x17-1)-0.528116392088784*(2*x18/10-1)))=0;

!;

[R8] PEVAP-42.5>=0;

!;

[R9] PEVAP-80<=0;

! 4. PONTO DE EBULIÇÃO ÚMIDO - PEU (°C)

!;

[R10] PEU-(PEUmédio+DesvPadPEU*(-0.295240288484671*(2*x1/24-1)+0.0169294100559516*(2*x2/20-1)+0.157756228375193*(2*x3/20-1)-0.029569476054058*(2*x4/21-1)-0.0592145628628627*(2*x5/15-1)-0.0707833213152793*(2*x6/27-1)-0.112607233524135*(2*x7/35-1)-0.0512618901144073*(2*x8/35-1)-0.0160412618238603*(2*x9/69-1)+0.619119728702398*(2*x10/26-1)-0.541464695843079*(2*x11/30-1)-0.0788866937544106*(2*x12/20-1)-0.118060625987166*(2*x13/11-1)+0.168822550822339*(2*x14/18-1)+0.428487233757045*(2*x15/2-1)+0.187212844635785*(2*x16-1)-0.185995493069309*(2*x17-1)+0.230289921971299*(2*x18/10-1)))=0;

!;

[R11] PEU-145>=0;

!;

[R12] PEU-156<=0;

! 5. EFEITO SOBRE A BORRACHA SBR - AUMENTO DO DIÂMETRO DA GAXETA A 120°C - ESBSBR120DIA (mm)

!;

[R13] ESBSBR120DIA-(ESBSBR120DIAmédio+DesvPadESBSBR120DIA*(-0.517143256625159*(2*x1/17-1)-0.178895185119097*(2*x2/20-1)-0.385316335219324*(2*x3/20-1)-0.098182314157153*(2*x4/21-1)+0.10499773568503*(2*x5/15-1)-0.355443520757263*(2*x6/27-1)-0.616239455319899*(2*x7/35-1)+0.338412405290865*(2*x8/35-1)+0.0804082940717625*(2*x9/69-1)-0.237356635411509*(2*x10/26-1)-0.244169919505383*(2*x11/18-1)-0.0586033319530631*(2*x12/20-1)+0.346472377426556*(2*x13/10-1)-0.125425323893579*(2*x14/18-1)+0.738181186554843*(2*x15/2-1)-0.0106635664664862*(2*x16-1)+0.0303243745843227*(2*x17-1)-0.13058516930947*(2*x18/10-1)))=0;

!;

[R14] ESBSBR120DIA-0.15>=0;

!;

[R15] ESBSBR120DIA-1.088<=0;

! 6. Restrição da somatória das composições igual a 100% (balanço de massa da formulação)

!;

[R16] $x_1+x_2+x_3+x_4+x_5+x_6+x_7+x_8+x_9+x_{10}+x_{11}+x_{12}+x_{13}+x_{14}+x_{15}+x_{16}+x_{17}+x_{18}-100=0;$

! 7. Restrições das composições (%) - Variáveis Contínuas (xi)

!;

[R17] $x_1 \geq 0;$

[R18] $x_1 \leq x_{1max};$

[R19] $x_2 \geq 0;$

[R20] $x_2 \leq x_{2max};$

[R21] $x_3 \geq 0;$

[R22] $x_3 \leq x_{3max};$

[R23] $x_4 \geq 0;$

[R24] $x_4 \leq x_{4max};$

[R25] $x_5 \geq 0;$

[R26] $x_5 \leq x_{5max};$

[R27] $x_6 \geq 0;$

[R28] $x_6 \leq x_{6max};$

[R29] $x_7 \geq 0;$

[R30] $x_7 \leq x_{7max};$

[R31] $x_8 \geq 0;$

[R32] $x_8 \leq x_{8max};$

[R33] $x_9 \geq 0;$

[R34] $x_9 \leq x_{9max};$

[R35] $x_{10} \geq 0;$

[R36] $x_{10} \leq x_{10max};$

[R37] $x_{11} \geq 0;$

[R38] $x_{11} \leq x_{11max};$

[R39] $x_{12} \geq 0;$

[R40] $x_{12} \leq x_{12max};$

[R41] $x_{13} \geq 0;$

[R42] $x_{13} \leq x_{13max};$

[R43] $x_{14} \geq 0;$

[R44] $x_{14} \leq x_{14max};$

[R45] $x_{15} \geq 0;$

[R46] $x_{15} \leq x_{15max}$

```
[R47] x16>=0;
[R48] x16<=x16max;
[R49] x17>=0;
[R50] x17<=x17max;
[R51] x18>=0;
[R52] x18<=x18max;
!
! Restrições de Decisão - Variáveis Binárias (yi)
!;
[R53] x2-x2max*y2<=0;
[R54] x3-x3max*y3<=0;
[R55] y2+y3=1;
[R56] x4-x4max*y4<=0;
[R57] x5-x5max*y5<=0;
[R58] y4+y5=1;
[R59] x10-x10max*y10<=0;
[R60] x11-x11max*y11<=0;
[R61] x12-x12max*y12<=0;
[R62] y10+y11+y12=1;
@BIN(y2);
@BIN(y3);
@BIN(y4);
@BIN(y5);
@BIN(y10);
@BIN(y11);
@BIN(y12);
END
```