

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“PROPOSIÇÃO DE MODELOS DE REGRESSÃO PARA
PREVISÃO DE PROPRIEDADES DE TINTAS DA CADEIA
PRODUTIVA DA INDÚSTRIA GRÁFICA”**

Eduardo Hideki Oshiro*

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA ANALÍTICA

Orientador: Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho

*** Vínculo Empregatício Senai/SP**

**São Carlos - SP
2019**

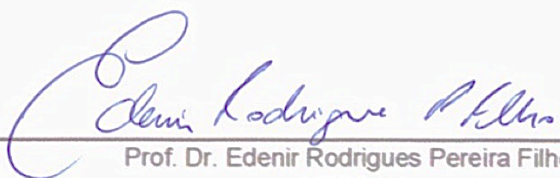



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Eduardo Hideki Oshiro, realizada em 30/07/2019:


Prof. Dr. Edenír Rodrigues Pereira Filho
UFSCar


Prof. Dr. Alejandro Lopez Castillo
UFSCar


Profa. Dra. Érica Regina Filletti Nascimento
UNESP

AGRADECIMENTOS

Às mulheres mais importantes da minha vida, minha mãe, Ana por sempre apoiar e incentivar nos estudos e por todos os ensinamentos que me passou e minha esposa Megumi, que me acompanhou em toda essa trajetória sempre com a maior cumplicidade.

Aos meus irmãos, Alexandre, Fernando e Sayuri pela convivência e companheirismo.

Ao meu orientador professor Edenir pelo auxílio nas atividades e orientações sobre o andamento desta dissertação.

Ao SENAI que forneceu as oportunidades para a execução deste trabalho. E à melhor equipe de trabalho formado pelos meus grandes amigos, Kerley, Katia, Leandro, Marcela e Solange.

A todos os professores do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos que contribuíram para minha formação acadêmica.

À Universidade Federal de São Carlos e o Programa de Pós-Graduação em Química pela estrutura e oportunidade de realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

E à todos os meus amigos e familiares, que de alguma forma foram relevantes durante este momento da minha vida.

LISTA DE ACRÔNIMOS

ASTM - *American society for testing and materials*

ABNT - Associação brasileira de normas técnicas

ATR - *Attenuated total reflectance*

CLS - *Classical least squares*

DRIFTS - *Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy*

DTGS - Sulfato de triglicina deuterado

FT - *Fourier transform*

FTIR - *Fourier transform infrared*

FT-MID-IR ATR - *Fourier transform mid-infrared spectroscopy with attenuated total reflection*

FT-Raman - Espectroscopia Raman com transformada de Fourier

ILS - *Inverse least squares*

iPLS - PLS por intervalos

IR - *Infrared*

IRE - *Internal reflection element*

LV - *Latent variable*

MCT - Telureto de mercúrio e cádmio

MLR - *Multiple linear regression*

NIRS - *Near-infrared spectroscopy*

PAS - *Photoacoustic spectroscopy*

PCR - *Principal components regression*

PLS - *Partial least squares*

PLSR - *Partial least squares regression*

RMSE - *Root mean squares error*

RMSEC - *Root mean squares error of calibration*

RMSECV - *Root mean squares error of cross-validation*

RMSEV - *Root mean squares error of validation*

SEC - *Square error of calibration*

SENAI - Serviço nacional de aprendizagem industrial

XRS - *X-ray spectroscopy*

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 5.1.1 - Resultados das análises de referências das amostras de tinta preta. | 30 |
| TABELA 5.1.2 - Resultado das análises de referência das amostras de tinta branca..... | 31 |
| TABELA 5.3.1 - Amostras de calibração e amostras de validação da tinta preta para o modelo de regressão na determinação de viscosidade, após aplicação do algoritmo Kennard-Stone..... | 38 |
| TABELA 5.3.2 - Amostras de calibração e amostras de validação da tinta branca para o modelo de regressão na determinação de viscosidade, após aplicação do algoritmo Kennard-Stone..... | 38 |
| TABELA 5.3.3 - Amostras de calibração e amostras de validação das tintas preta e branca para o modelo de regressão na determinação de densidade e sólidos, após aplicação do algoritmo Kennard-Stone..... | 39 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1.1 - Esquema do desenvolvimento da metodologia. | 4 |
| FIGURA 2.2.1 - Esquema do processo de impressão de rotogravura. | 7 |
| FIGURA 2.3.1.1 - Esquema de um interferômetro de Michelson..... | 10 |
| FIGURA 2.3.1.2 - Esquema do espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier..... | 11 |
| FIGURA 2.3.3.1 - Esquema do dispositivo de reflexão total atenuada..... | 15 |
| FIGURA 4.4.2.1 - Esquema da distribuição das amostras para os respectivos modelos de regressão, com as identificações utilizadas para cada amostra. | 25 |
| FIGURA 5.2.1 - Amostras de tinta preta: (a) Espectros sem tratamento, (b) 1ª derivada e (c) 2ª derivada..... | 33 |
| FIGURA 5.2.2 - Amostras de tinta branca: (a) Espectros sem tratamento, (b) 1ª derivada e (c) 2ª derivada..... | 34 |
| FIGURA 5.2.3 - Tintas preta e tinta branca: (a) Espectros sem tratamento, (b) 1ª derivada e (c) 2ª derivada..... | 36 |
| FIGURA 5.2.4 - (a) Espectro da mistura das resinas e (b) espectro da mistura de solventes utilizados na composição das tintas. | 37 |
| FIGURA 5.4.1 - (a) RMSEV, (b) RMSEC, (c) RMSECV e (d) R^2 das amostras de validação para os modelos de regressão de viscosidade em tinta preta. | 40 |
| FIGURA 5.4.2 - Erros padrões e R^2 das amostras de validação do modelo de regressão da segunda derivada para previsão de viscosidade em tinta preta..... | 41 |
| FIGURA 5.4.3 - Erros padrões e R^2 das amostras de validação do modelo de regressão do espectro sem tratamento para previsão de viscosidade em tinta preta. | 41 |
| FIGURA 5.4.4 - Gráfico de regressão dos valores de viscosidade de referência e previsto do conjunto de validação de amostras de tinta preta..... | 42 |
| FIGURA 5.4.5 - Coeficientes de regressão do modelo proposto de 4 variáveis latentes e o espectro sem tratamento para previsão de viscosidade em tinta preta. | 43 |
| FIGURA 5.5.1 - (a) RMSEV, (b) RMSEC, (c) RMSECV e (d) R^2 das amostras de validação para os modelos de regressão de viscosidade em tinta branca. | 44 |
| FIGURA 5.5.2 - Erros padrões e R^2 das amostras de validação do modelo de regressão com segunda derivada para previsão de viscosidade em tinta branca..... | 45 |
| FIGURA 5.5.3 - Gráfico de regressão dos valores de viscosidade de referência e previsto do conjunto de validação de amostras de tinta branca..... | 45 |
| FIGURA 5.5.4 - Coeficientes de regressão do modelo proposto de 4 variáveis latentes e a segunda derivada do espectro para previsão de viscosidade em tinta branca..... | 46 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 5.6.1 - (a) RMSEV, (b) RMSEC, (c) RMSECV e (d) R^2 das amostras de validação para os modelos de regressão de densidade em tintas preta e branca..... | 47 |
| FIGURA 5.6.2 - Erros padrões e R^2 das amostras de validação do modelo de regressão com primeira derivada para previsão de densidade..... | 48 |
| FIGURA 5.6.3 - Gráfico de regressão dos valores de densidade de referência e previsto do conjunto de validação. | 48 |
| FIGURA 5.6.4 - Coeficientes de regressão do modelo proposto de 3 variáveis latentes e a primeira derivada dos espectros da tinta preta e da tinta branca para previsão de densidade. | 49 |
| FIGURA 5.7.1 - (a) RMSEV, (b) RMSEC, (c) RMSECV e (d) R^2 das amostras de validação para os modelos de regressão de sólidos em tintas preta e branca. | 50 |
| FIGURA 5.7.2 - Erros padrões e R^2 das amostras de validação do modelo de regressão com 1ª derivada para previsão de sólidos..... | 51 |
| FIGURA 5.7.3 - Gráfico de regressão dos valores de sólidos de referência e previsto do conjunto de validação. | 51 |
| FIGURA 5.7.4 - Coeficientes de regressão do modelo proposto de 3 variáveis latentes e a primeira derivada dos espectros da tinta preta e da tinta branca para previsão de sólidos..... | 52 |

RESUMO

PROPOSIÇÃO DE MODELOS DE REGRESSÃO PARA PREVISÃO DE PROPRIEDADES DE TINTAS DA CADEIA PRODUTIVA DA INDÚSTRIA GRÁFICA. O controle de qualidade de tintas é imprescindível durante e após seu processo de fabricação e também muito importante nas indústrias consumidoras ou nas aplicadoras de tintas, pois visa a melhoria e a padronização, assegurando a qualidade e a consistência do processo e do produto. A partir desta motivação foi observada uma oportunidade para o desenvolvimento de método visando a determinação de propriedades de tinta à base de solventes da indústria gráfica. O método analítico foi proposto ao utilizar espectroscopia do infravermelho e calibração multivariada. A tinta utilizada neste projeto é empregada no processo de impressão rotogravura. Este processo é utilizado para tiragens altas, e imprime em alta velocidade. Costuma ser aplicado na produção de embalagens e revistas. Os parâmetros de qualidade: viscosidade, densidade e sólidos de tintas preta e branca foram obtidos pelos métodos de referência seguindo normas da ASTM. Os modelos de previsão desses parâmetros foram desenvolvidos a partir dos espectros de infravermelho médio por transformada de Fourier utilizando o dispositivo de reflexão total atenuada (FT-MID-IR ATR) e através da calibração multivariada de regressão por quadrados mínimos parciais (PLSR). Pré-tratamentos nos espectros (1ª e 2ª derivadas com alisamento Savitzky-Golay) foram testados além de modelos com os espectros brutos (sem tratamentos). Os melhores resultados encontrados variaram de acordo com o parâmetro e a tinta testada, sendo que para viscosidade na tinta preta o modelo sem tratamento foi adotado, já na tinta branca a 2ª derivada foi escolhida. Para densidade e sólidos, foram desenvolvidos modelos únicos para se utilizar nas tintas preta e branca, a 1ª derivada foi a melhor opção em ambos os casos. Os melhores modelos e a quantidade de variáveis latentes foram escolhidos através da avaliação dos valores de *root mean square error of calibration* (SEC), validação e validação cruzada (RMSEC, RMSEV e RMSECV), além dos coeficientes de determinação (R^2) obtidos pelos resultados previstos *versus* os de referência. O conjunto de amostras de validação comprovou a boa previsão dos resultados, conforme valor-p. Apesar de existirem muitos artigos relacionando a previsão de parâmetros físico-químicos de combustíveis e derivados, utilizando espectroscopia no infravermelho e ferramentas quimiométricas, poucos estudos com esta abordagem para tintas foram encontrados na literatura. As seguintes vantagens do método desenvolvido podem ser destacadas: baixo volume de amostra necessária (0,1 mL – 1 gota), alta frequência de amostragem (2 minutos) e o fato de não gerar altos volumes de resíduos.

ABSTRACT

PROPOSITION OF REGRESSION MODELS FOR PREDICTION OF INK PROPERTIES OF THE PRINTING INDUSTRY PRODUCTION CHAIN. Quality control of inks is very important during and after the manufacturing process and is also meaningful in the consumer industries or paint applicators. For this reason, an opportunity was noticed for the development of a method of determining the properties of a solvent based ink of the printing industry. The analytical method proposed was through the infrared spectroscopy and multivariate calibration. The ink used in the project is employed in the rotogravure printing process. This process is used for printing many quantities of printing materials at high speed. It is usually applied in the production of packaging and magazines. The following quality control parameters: viscosity, density and solids of black and white inks were analyzed by the reference methods according ASTM standards. Prediction models for these parameters were developed through Fourier transform infrared spectrometer with attenuated total reflectance sampling accessory (FT-MID-IR ATR) and the multivariate calibration, the partial least squares regression (PLSR). Pre-treatments in the spectra (1st and 2nd derivatives with Savitzky-Golay) were tested and also the models with spectra without treatments. The best results were found according to the parameter and ink tested, for viscosity of black ink the model without treatment was used, for viscosity of white ink the 2nd derivative was used. And for density and solids, unique models were developed to be used in black and white inks, the 1st derivative was the best option in both cases. The best models and latent variables were selected through the evaluation of the root mean square errors values of calibration, validation and cross validation (RMSEC, RMSEV and RMSECV), as well as the determination coefficients (R^2) obtained from predicted x reference results. The set of validation samples showed a good quality of the results, according to the p-value. Although there are many articles related to prediction of chemical physics characteristics of fuels and derivatives using infrared spectroscopy and the chemometric tool, few studies with this approach to inks have been found in the literature. The following advantages of the developed method can be highlighted: low sample volume (0.1 mL - 1 drop), rapid analysis (2 minutes) and the low waste amount.

SUMÁRIO

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | - INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 | - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
| 2.1- | Tinta de impressão | 5 |
| 2.2 - | Processo de impressão – Rotogravura..... | 5 |
| 2.3 - | Espectroscopia de absorção molecular no infravermelho | 8 |
| 2.3.1 - | Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier | 8 |
| 2.3.2 - | Vantagens de espectrômetros por transformada de Fourier | 13 |
| 2.3.3 - | A reflectância total atenuada (ATR) | 14 |
| 2.4 - | Quimiometria – Calibração multivariada | 15 |
| 2.4.1 - | Regressão por quadrados mínimos parciais (PLSR)..... | 16 |
| 3 | - OBJETIVOS..... | 19 |
| 3.1 - | Objetivo Geral | 19 |
| 3.2 - | Objetivos específicos..... | 19 |
| 4 | - MATERIAIS E MÉTODOS | 20 |
| 4.1 - | Amostras..... | 20 |
| 4.2 - | Análises de referência | 20 |
| 4.2.1 - | Análise de viscosidade | 21 |
| 4.2.2 - | Densidade | 21 |
| 4.2.3 - | Sólidos..... | 22 |
| 4.3 | Instrumentação..... | 22 |
| 4.4 - | Tratamento dos dados..... | 23 |
| 4.4.1 - | Tratamento dos espectros | 23 |
| 4.4.2 - | Algoritmo Kennard-Stone..... | 24 |
| 4.5 - | Regressão e avaliação do modelo..... | 26 |
| 5 | - RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 29 |
| 5.1 - | Análises de referência | 29 |
| 5.2 - | Espectros FT-MID-IR ATR e pré-tratamentos | 32 |
| 5.3 - | Aplicação do algoritmo Kennard-Stone | 37 |
| 5.4 - | Modelo de regressão para previsão de viscosidade em tinta preta..... | 39 |
| 5.5 - | Modelo de regressão para previsão de viscosidade em tinta branca | 43 |

| | |
|---|----|
| 5.6 - Modelo de regressão para previsão de densidade em tintas preta e branca | 46 |
| 5.7 - Modelo de regressão para previsão de sólidos em tintas preta e branca . | 49 |
| 6 - CONCLUSÃO..... | 53 |
| 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 54 |
| Anexos | 56 |

1 - INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca no mercado de tintas, ocupando a 5ª posição mundial neste setor. Em todo o país há empresas de pequeno, médio e grande porte que fabricam tintas destinadas a todos os tipos de aplicações. Em 2018, o volume produzido de tintas foi de 1,548 bilhões de litros no Brasil, um crescimento de 0,85% em relação ao ano anterior.¹

A norma ABNT define a tinta como um produto líquido, pastoso ou em pó que após passar pelo processo de secagem ou cura apresenta propriedades de formar película. Sua composição é formada por uma mistura de resinas, pigmentos, solventes, cargas inorgânicas e aditivos.²

As tintas possuem duas funções fundamentais, a proteção e a estética e podem se apresentar na forma de emulsões, dispersões, pastas pigmentárias, originando as mais diversas categorias de produtos comerciais, possuindo características e propriedades específicas. As principais categorias são as tintas de construção civil que são aplicadas tanto no exterior quanto no interior do imóvel; os revestimentos industriais, com aplicações nas indústrias automotiva, naval, aeronáutica, mobiliário, papel, têxtil e plástico; tintas para sinalização de tráfego e aquelas da indústria gráfica. Esta última categoria de tinta possui como função principal, entregar uma informação ou mensagem ao substrato em que é aplicado.³

Nesta dissertação de mestrado acadêmico será apresentado o desenvolvimento de método analítico aplicado em tintas utilizadas no processo de impressão gráfica para auxiliar no controle de qualidade.

Existem vários tipos de processos de impressão, das quais são definidos conforme as características físicas das superfícies de impressão utilizadas. O tipo de impressão é escolhido de acordo com o material que deseja produzir, considerando a qualidade e durabilidade que se espera do produto final. Os principais processos de impressão são: offset, impressão digital, rotogravura,

serigrafia e flexografia. A tinta escolhida como material de estudo para esta dissertação é utilizada principalmente no processo de impressão de rotogravura.⁴

A manutenção de um laboratório de tinta bem equipado é uma proposta de alto custo, e poucas gráficas possuem essas instalações. O teste de tinta é normalmente realizado pelo fabricante da mesma e comunicado à gráfica. Os testes podem variar desde a observação cuidadosa da impressora pelo operador até análises químicas e físicas complexas. O fabricante da tinta pode encontrar dificuldades adicionais na tentativa de fornecer uma tinta adequada, por exemplo, a viscosidade dos vernizes e tintas pode sofrer variações, assim como as propriedades dos pigmentos e outras matérias-primas, além disso os fornecedores frequentemente mudam suas fontes, fórmulas ou especificações. No entanto, com um bom controle de qualidade durante a fabricação da tinta, os lotes repetidos da mesma fórmula não devem variar significativamente. Para um controle mais efetivo, os fabricantes de tinta especificam e testam as matérias-primas e os produtos acabados. Procedimentos de controle estatístico de processo podem auxiliar na produção. As especificações devem ser desenvolvidas e garantidas para que a gráfica obtenha um produto que funcione adequadamente no processo de impressão.⁵

A partir deste contexto, entendendo a necessidade de um controle de qualidade efetivo aplicado às tintas, foi verificada uma oportunidade em desenvolver um método instrumental empregando a calibração multivariada, com o objetivo de determinar propriedades de tinta da indústria gráfica. Poucos trabalhos com esta abordagem foram encontrados na literatura. PEREIRA e BUENO⁶ apresentaram um método de calibração multivariada das propriedades de vernizes e tintas, combinando a espectroscopia de raios X (XRS, do inglês *X-ray spectroscopy*) com o tratamento de dados de regressão por quadrados mínimos parciais (PLSR). AGUIAR et al.⁷ fizeram a determinação de viscosidade e sólidos em adesivos por infravermelho médio por transformada de Fourier utilizando o dispositivo de reflexão total atenuada (FT-MID-IR ATR) em conjunto da PLSR e

PLS por intervalos (iPLS). E por fim, ITO et al.⁸ estudaram a viabilidade da avaliação da propriedade física do sistema de emulsão de tinta automotiva à base de água usando espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) aplicando a PLSR.

A técnica analítica instrumental utilizada nesta dissertação de mestrado foi a FT-MID-IR ATR para análise direta de tinta à base de solventes utilizada na indústria gráfica. O método foi desenvolvido para a previsão de viscosidade, densidade e sólidos das amostras de tintas. A FIGURA 1.1 apresenta um resumo do desenvolvimento desta dissertação. Após as amostras serem analisadas pelo FTIR, essas foram divididas em amostras de calibração e validação, utilizando o algoritmo Kennard-Stone, então foram realizadas as análises de referências e o tratamento dos espectros obtidos das amostras. Com as amostras de calibração foram desenvolvidos os modelos de calibração através da PLSR, já com as amostras de validação, esses modelos foram utilizados para a previsão dos resultados e comparação com os valores de referência.

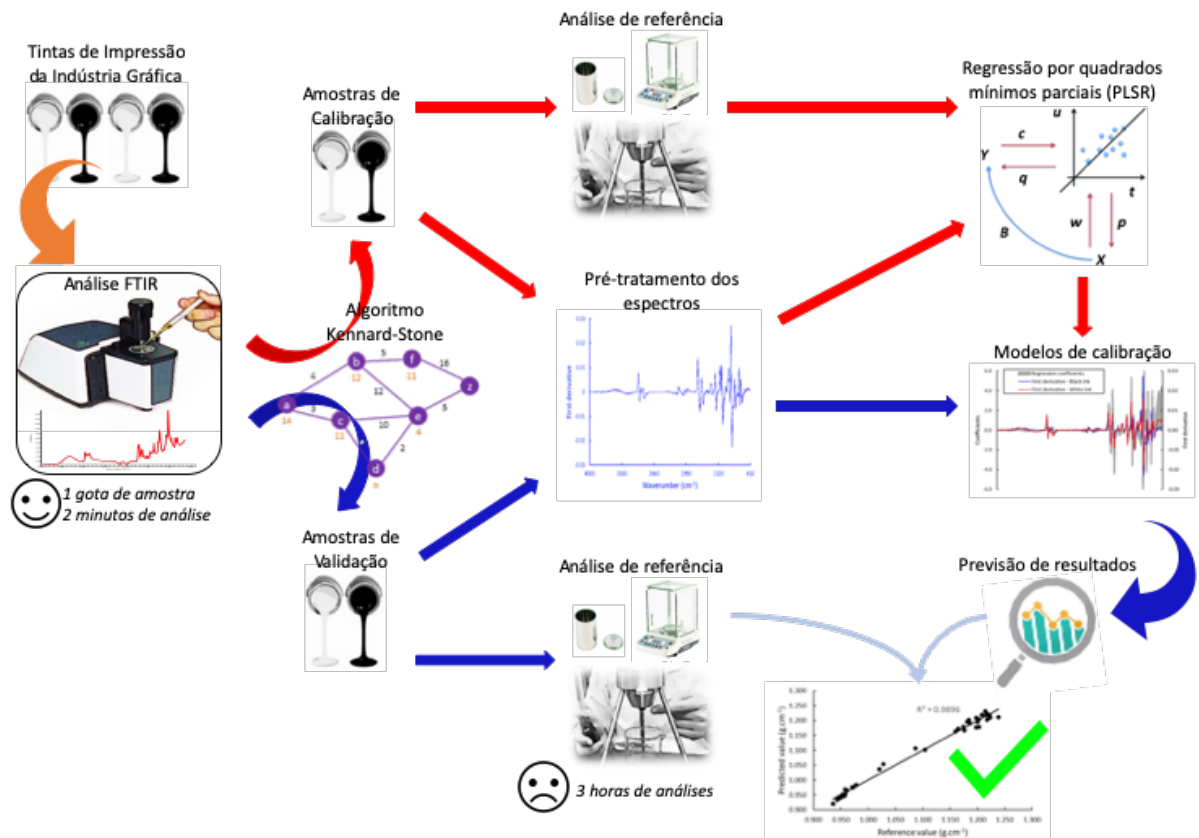


FIGURA 1.1 - Esquema do desenvolvimento da metodologia.

A viscosidade de uma tinta determina como ela flui na impressora. Esse parâmetro afeta a aderência, a penetração, a secagem, o brilho, a resistência à fricção, o ganho de pontos e a cor da impressão.⁵

Densidade é o peso por unidade de volume. Essa propriedade é fundamental na identificação, caracterização e controle de qualidade de uma ampla gama de materiais. Medições de densidade em termos de peso por galão são comumente usadas para verificar a qualidade da tinta. Se a densidade não estiver dentro da especificação, há uma boa chance de haver problema em sua composição.⁹

A determinação do conteúdo não volátil de soluções de resina é útil para os produtores de tintas e revestimentos e também para os usuários, pois se obtém as informações dos sólidos totais disponíveis para formação de filme e para a estimativa do conteúdo orgânico volátil.¹⁰

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Tinta de impressão

O material de estudo desta dissertação foi a tinta utilizada no processo de impressão. As tintas de impressão são líquidas ou pastas coloridas, formuladas para transferir e reproduzir uma imagem a partir de uma superfície de impressão. Elas são usadas principalmente para transmitir uma mensagem, fornecer proteção, mas também podem dar um efeito decorativo ao substrato ao qual são aplicadas. As tintas de impressão são usadas em uma ampla variedade de papéis, placas, plásticos, superfícies de vidro e têxteis em formas planas e, em alguns casos, pré-formadas. Lacas ou vernizes de sobreimpressão são formas incolores de tintas de impressão e podem ser usadas para dar brilho e propriedades protetoras à impressão e ao substrato. A espessura do filme dependerá do processo usado, que é geralmente entre 2 e 3 μm . Essas tintas consistem em dispersões de corantes insolúveis ou soluções de corantes num verniz ou veículo, de modo que a combinação resultante forme um fluido que irá distribuir e transferir na prensa de impressão. O veículo deve então secar e ligar o corante ao substrato sob as condições de execução da prensa. Tanto os corantes quanto os veículos determinarão o comportamento final da impressão. A composição de uma tinta de impressão e suas propriedades físicas são determinadas em grande parte pela natureza do processo de impressão usado para transferir uma imagem da superfície de impressão para o substrato.¹¹

2.2 - Processo de impressão – Rotogravura

Os princípios básicos da rotogravura são utilizados há muito tempo. Antigamente, as imagens eram gravadas em chapas de metal e reproduzidas com impressoras de mesa. A introdução de métodos fotográficos, agora digitais, para preparar as chapas e os cilindros viabilizou o desenvolvimento do processo de

gravura moderno. A rotogravura é utilizada quando há a necessidade de altas tiragens. Geralmente é aplicada nas gráficas que produzem embalagens e revistas.⁴

Como pode ser observado na FIGURA 2.2.1 a unidade de impressão de rotogravura consiste em uma banheira contendo tinta no qual o cilindro gravado gira em uma tinta à base de solvente fluido. Uma lâmina de metal, racle, raspa o excesso de tinta da superfície do cilindro. O substrato é alimentado a partir de bobinas em um estreitamento entre o cilindro gravado e um rolo de borracha que fornece a pressão necessária para transferir a tinta das células para o substrato. O processo de impressão passa por um sistema de secagem onde há o aquecimento e os solventes são evaporados e extraídos, e a tinta é seca. Na impressão por rotogravura, cada cor deve estar seca antes que a cor seguinte seja impressa sobre ela, portanto, cada unidade de impressão possui seu próprio equipamento de secagem integral, dispostas em linha, onde o processo se desloca entre unidades em um plano horizontal. A tinta que é normalmente armazenada por baixo de cada unidade, é bombeada para a calha de tinta e circulada continuamente, e normalmente o controle de viscosidade é incorporado neste sistema. Como o cilindro de impressão não é acionado por engrenagem, mas obtém seu acionamento através do contato com o cilindro de rotogravura, cilindros de tamanhos diferentes podem ser usados para fornecer dimensões de repetição de impressão variáveis dentro de certos limites.¹¹

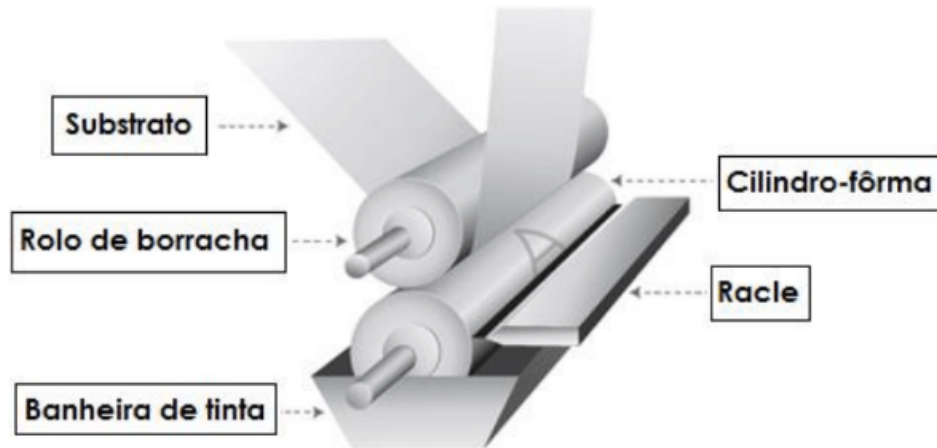


FIGURA 2.2.1 - Esquema do processo de impressão de rotogravura.

As tintas aplicadas pelos processos de impressão rotogravura são caracterizadas pela sua natureza muito fluida e são geralmente denominadas tintas líquidas. A fluidez das tintas de gravura é necessária para permitir que as células do cilindro-fôrma sejam preenchidas rapidamente. A tinta passa por uma curta distância e tempo entre a banheira de tinta e a superfície de impressão e solventes altamente voláteis são usados para permitir que a impressão seque o mais rápido possível. Por outro lado, a tinta não pode secar na banheira ou no sistema de impressão.

As tintas líquidas são usadas principalmente para impressão de um conjunto de bobinas de uma ampla gama de substratos, como papel, filmes e folhas. E também, podem ser usadas para impressão por folha de superfícies rígidas, como placa. Essas tintas secam principalmente por evaporação do solvente, mas em alguns casos, como de tintas à base de água impressas em papel e cartão, elas também secam por penetração.

Neste processo, é ideal ter tintas com maior força de tingimento e menor viscosidade e, portanto, é necessário um cuidado especial na seleção de pigmento em relação aos sistemas de resinas. Muitos fabricantes de tinta usam uma ampla gama de pigmentos para satisfazer o número de substratos a serem impressos e os sistemas de resina necessários para a adesão e a velocidade de impressão rápida.¹¹

2.3 - Espectroscopia de absorção molecular no infravermelho

A região do espectro no infravermelho (IR, do inglês *infrared*) abrange radiação com números de onda variando de cerca de 12.800 a 10 cm^{-1} ou comprimentos de onda de $0,78$ a $1000\text{ }\mu\text{m}$. Dependendo dos tipos de aplicações e instrumentação utilizados, o espectro de infravermelho é geralmente subdividido em três regiões, o IR próximo, o IR médio e o IR distante.¹²

Quando um movimento molecular normal, como vibração, ou uma combinação, ou sobretom dessas vibrações normais resulta em uma mudança no momento de dipolo da molécula, uma molécula absorve a radiação infravermelha nessa região do espectro eletromagnético. As frequências e intensidades correspondentes dessas bandas de infravermelho, o espectro infravermelho, podem ser usadas para caracterizar o material. A informação espectral de infravermelho pode ser usada para identificar a presença e a quantidade de um composto particular em uma mistura. Diferentes classes de compostos químicos contêm unidades estruturais que absorvem a radiação infravermelha em frequências e intensidades similares dentro dessa classe de compostos. Essas bandas são chamadas de “frequências de grupo”. Existem acessórios para coleta e apresentação de amostras que permitem ao analista coletar espectros de sólidos, líquidos e vapores e em solução. A capacidade da espectroscopia de infravermelho para examinar e identificar materiais sob uma variedade tão ampla de condições tem projetado essa técnica como a "posição de trabalho" da ciência analítica.¹³

2.3.1 - Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier

A Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR do inglês *Fourier transform infrared*) foi desenvolvida para superar as limitações encontradas com os instrumentos dispersivos. Com esse método é possível medir

todas as frequências infravermelhas simultaneamente, ao invés de individualmente, como era com o método dispersivo. Essa possibilidade foi possível após o desenvolvimento de um dispositivo óptico chamado interferômetro. O interferômetro produz um tipo único de sinal que tem todas as frequências infravermelhas “codificadas” nele. O sinal pode ser medido muito rapidamente, assim, o tempo por amostra é reduzido para alguns segundos em vez de vários minutos. A maioria dos interferômetros emprega um divisor de feixe que recebe o feixe infravermelho e o divide em dois feixes ópticos. Um feixe reflete-se em um espelho plano que é fixo. O outro feixe reflete-se num espelho plano que se encontra num mecanismo que permite que se desloque a uma distância muito curta (normalmente a alguns milímetros) do divisor de feixe. Os dois feixes refletem-se em seus respectivos espelhos e são recombinados quando se encontram no divisor de feixes. Este processo pode ser observado na FIGURA 2.3.1.1.

Como o caminho que um feixe percorre é um comprimento fixo e o outro está constantemente mudando à medida que seu espelho se move, o sinal que sai do interferômetro é o resultado desses dois feixes “interferindo” um com o outro. O sinal resultante é chamado de interferograma, que tem a propriedade única de que cada ponto de dados (uma função da posição do espelho em movimento) que compõe o sinal tem informações sobre cada frequência de infravermelho que vem da fonte. Isso significa que, como o interferograma é medido, todas as frequências estão sendo medidas simultaneamente. Assim, o uso do interferômetro resulta em medições extremamente rápidas. Como o analista requer um espectro de frequência (um gráfico da intensidade em cada frequência individual) para fazer uma identificação, o sinal de interferograma medido não pode ser interpretado diretamente. Um meio de “decodificar” as frequências individuais é necessário. Isso pode ser feito por meio de uma técnica matemática bem conhecida chamada de transformada de Fourier. Essa transformação é realizada pelo computador que, então, apresenta ao usuário as informações espectrais desejadas para análise.¹⁴

A maioria dos instrumentos FTIR comercialmente disponíveis é baseada no interferômetro Michelson, embora outros tipos de sistemas ópticos também sejam encontrados.

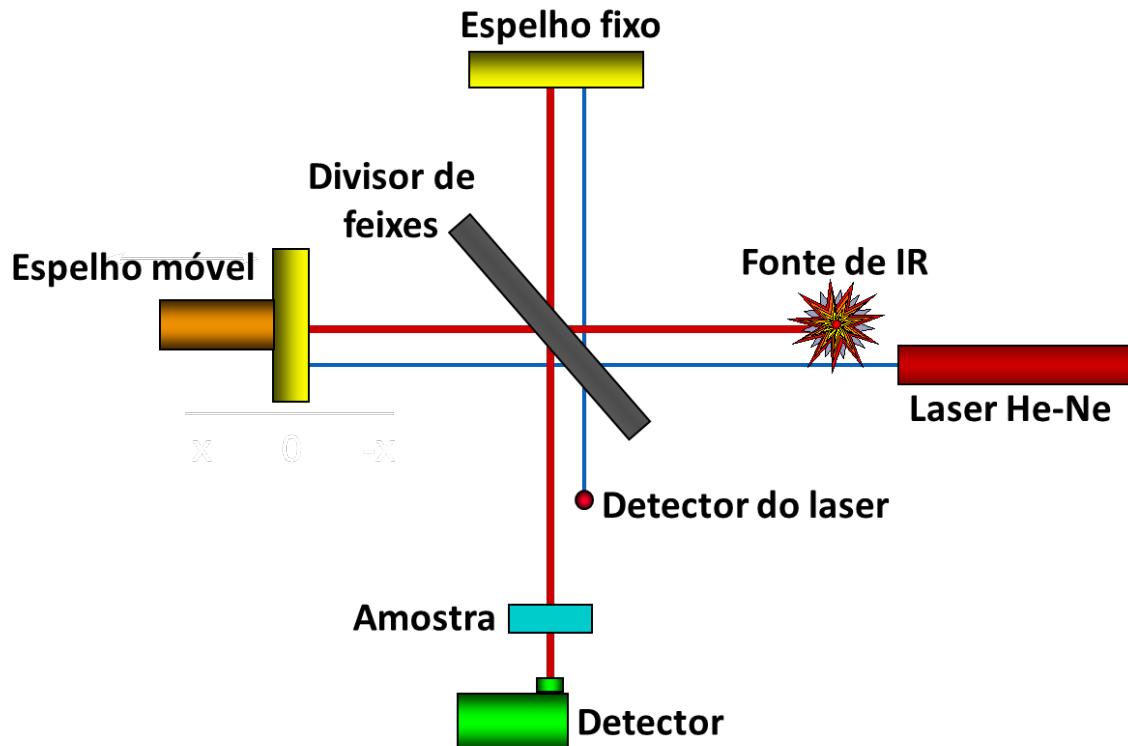


FIGURA 2.3.1.1 - Esquema de um interferômetro de Michelson

Os requisitos para interferogramas satisfatórios (e, portanto, espectros satisfatórios) são que o espelho em movimento tenha velocidade constante e que sua posição seja precisamente conhecida em muitos pontos ao longo de seu curso. A planaridade do espelho também deve permanecer constante durante toda a sua varredura. Na região do infravermelho médio, o deslocamento do espelho por uma fração de um comprimento de onda e a medição precisa de sua posição pode ser realizado por meio de um suporte do espelho que geralmente se encontra flutuando em um rolamento de ar preso dentro de buchas de aço inoxidável. O suporte é acionado por um motor de acionamento linear e uma bobina eletromagnética, uma corrente crescente na bobina aciona o espelho a uma velocidade constante. Depois de atingir seu término, o espelho é retornado rapidamente ao ponto de partida para a próxima varredura por uma rápida reversão da corrente. Para que o instrumento tenha um sinal de referência para

aquisição de dados do detector, um laser de He-Ne de luz vermelha é normalmente utilizado, controlando a frequência de conversão do sinal e medindo a diferença de caminho óptico entre o divisor de feixe e o espelho móvel.¹² A FIGURA 2.3.1.2 mostra o esquema do espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier.

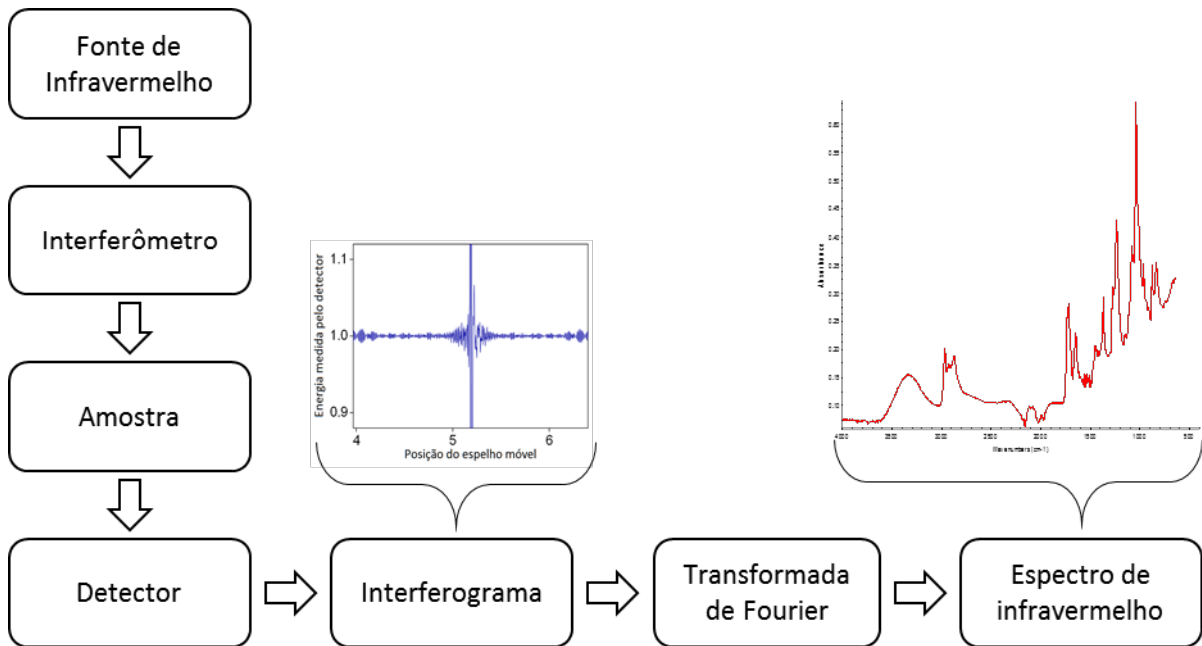


FIGURA 2.3.1.2 - Esquema do espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier.

A Fonte de energia infravermelha consiste em um sólido inerte que é aquecido eletricamente a uma temperatura entre 1500 e 2200 K. Essas fontes produzem radiação contínua aproximando-se a de um corpo negro. Exemplos de fontes de infravermelho é a fonte Globar que consiste em uma barra de cerâmica, geralmente de carbeto de silício ou um material composto, aquecido eletricamente a mais de 1000 K. E também a fonte Nernst que é composto por óxidos de terras raras em formato cilíndrico.

A aquisição dos espectros pode ser realizada de diversas maneiras, com dispositivos de leitura de amostra diferentes. O modo clássico é através do dispositivo de leitura universal que é realizada por transmitância, porém outros modos de leitura como a reflexão difusa com transformada de Fourier (DRIFTS,

do inglês *Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy*) que é uma maneira eficaz de obter diretamente espectros de infravermelho em amostras em pó com um mínimo preparo de amostra, a espectroscopia fotoacústica (PAS, do inglês *Photoacoustic spectroscopy*) fornece uma maneira de obter espectros de absorção de sólidos, semissólidos ou líquidos turvos evitando interferências relativas a espalhamento e à reflexão da luz e a reflectância total atenuada (ATR, do inglês *Attenuated total reflectance*) que será detalhada mais adiante.

Em geral, os detectores de infravermelho são: transdutores piroelétricos, transdutores fotocondutores e transdutores térmicos. O primeiro é encontrado em fotômetros, muitos espectrômetros FTIR e espectrofotômetros dispersivos. Os transdutores fotocondutores também são encontrados nos instrumentos FTIR. Os detectores térmicos são encontrados em instrumentos dispersivos mais antigos, mas são muito lentos para serem usados em espectrômetros FTIR.

Transdutores piroelétricos são construídos a partir de camadas monocristalinas de materiais piroelétricos, que são isolantes (materiais dielétricos) com propriedades térmicas e elétricas muito especiais. Sulfato de triglicina $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (normalmente deuterado, DTGS e frequentemente com uma fração das glicinas substituídas por alanina), é o material piroelétrico mais importante usado para sistemas de detecção de IR. Os transdutores piroelétricos exibem tempos de resposta que são rápidos o suficiente para permitir que eles rastreiem as mudanças no sinal do domínio tempo a partir de um interferômetro. Por essa razão, muitos espectrômetros FTIR de infravermelho médio usam esse tipo de transdutor.

Os transdutores fotocondutores infravermelhos consistem em um filme fino de um material semicondutor, como sulfeto de chumbo, telureto de mercúrio - telureto de cádmio (MCT), ou antimoneto de índio, depositado em uma superfície de vidro não condutora e selado em um envelope evacuado para proteger o semicondutor da atmosfera.

Como é preciso haver uma escala relativa para a intensidade de absorção, um espectro de fundo (*background*) também deve ser medido. Isso normalmente é uma medição sem amostra no feixe. Essa técnica resulta em um espectro que remove todas as características instrumentais. Assim, todas as características espectrais que estão presentes são estritamente devidas à amostra.

Um outro parâmetro importante é a resolução que está relacionado com a densidade de pontos da transformada de Fourier. A variação espectral em cm^{-1} será aproximadamente a metade do valor de resolução selecionada, ou seja, com uma resolução escolhida de 4 cm^{-1} , o número de onda irá variar em intervalos de aproximadamente 2 cm^{-1} (por exemplo: 4000, 3998, 3996, ... cm^{-1})¹²

2.3.2 - Vantagens de espectrômetros por transformada de Fourier

Durante a maior parte da faixa espectral de infravermelho médio, os instrumentos FT têm relações sinal-ruído melhores que as de um instrumento dispersivo de boa qualidade. A relação sinal-ruído pode ser melhorada devido a rápida leitura, com bons espectros sendo obtidos em poucos segundos na maioria dos casos. Os instrumentos interferométricos também são caracterizados por altas resoluções e determinações de frequência altamente precisas e reproduzíveis. A última propriedade é particularmente útil quando os espectros são subtraídos para correção de fundo. Outra vantagem dos instrumentos FT é que seu sistema óptico fornece um rendimento de energia muito maior do que os instrumentos dispersivos, que são limitados no rendimento pela necessidade de larguras de fenda estreitas. O ganho potencial no rendimento, no entanto, pode ser parcialmente compensado pela menor sensibilidade do detector de resposta rápida necessário para as medições interferométricas.¹²

2.3.3 - A reflectância total atenuada (ATR)

O ATR, desenvolvido simultaneamente e de forma independente por HARRICK¹⁵ e FAHRENFORT¹⁶, é um tipo de espectroscopia de reflexão interna na qual a amostra é colocada em contato com um elemento de reflexão interno (IRE, do inglês *Internal reflection element*) de alto índice de refração. A radiação infravermelha é focalizada na borda do IRE, refletida através do IRE, e então direcionada para um detector adequado, conforme a FIGURA 2.3.3.1. Embora a reflexão interna completa ocorra na interface IRE/amostra, a radiação (onda evanescente) penetra uma curta distância na amostra (dependendo do comprimento de onda da luz incidente) onde ela pode ser absorvida. O espectro de absorção da amostra em contato com o IRE pode assim ser obtido, sendo o espectro dependente de um número de parâmetros incluindo o ângulo de incidência e os índices de refração do material IRE e da amostra. A luz infravermelha incidente passa através do IRE opticamente mais denso e reflete na superfície da amostra. A luz de propagação que atravessa o IRE, um meio opticamente fino e não absorvente, forma então uma onda estacionária perpendicular à superfície refletora total. Assim, se a amostra absorve radiação, a onda propagadora interage com a mesma e fica atenuada.¹⁷

Uma das principais vantagens da espectroscopia de ATR é que os espectros de absorção são prontamente obtidos em uma ampla variedade de tipos de amostras com um mínimo de preparo. Fios, tecidos e fibras podem ser estudados pressionando as amostras contra o cristal denso. Pastas, pós ou suspensões podem ser manuseados de maneira semelhante. Soluções aquosas também podem ser acomodadas desde que o cristal não seja solúvel em água. Os materiais usados como cristais de ATR incluem os materiais Ge, Si, diamante e ZnSe.

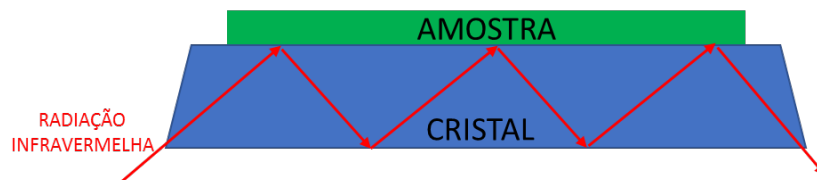


FIGURA 2.3.3.1 - Esquema do dispositivo de reflexão total atenuada.

2.4 - Quimiometria – Calibração multivariada

Um dos objetivos apresentados nesta dissertação é o uso de ferramentas quimiométricas nas informações obtidas pelo método de espectrometria no infravermelho.

A quimiometria é um campo altamente interdisciplinar cuja relevância entre as disciplinas químicas, em geral, e a química analítica, em particular, cresceu consideravelmente ao longo dos anos. Apesar disso, ainda é em grande parte desconhecida para muitos químicos analíticos e muitas vezes mal utilizada ou não completamente compreendida por profissionais que confiam naquelas poucas técnicas que são implementadas nos programas computacionais mais difundidos. No entanto, a quimiometria representa uma riqueza de possibilidades para os químicos (analíticos), pois é uma disciplina que acompanha o fluxo de trabalho analítico.¹⁸

O aumento da tecnologia em laboratórios químicos, gerou uma crescente sofisticação nas técnicas de análises instrumentais, sendo assim foi necessário o desenvolvimento de técnicas para o tratamento de dados mais complexos do ponto de vista matemático e estatístico.¹⁹

Historicamente, os químicos analíticos realizam a calibração há mais de um século, usando testes para determinar as concentrações de analitos em amostras como água, sangue ou urina; o desempenho de um teste está relacionado ou "calibrado" à concentração. No entanto, uma escola de pensamento bastante distinta emergiu na década de 1970 com base em métodos multivariados, especialmente o algoritmo dos quadrados mínimos parciais (PLS) proposto primeiro pelo estatístico Hermann Wold uma década antes. As origens do PLS

estavam em economia, mas as principais aplicações modernas estão no campo da química. Em vez de calibrar uma única variável (por exemplo, uma altura de pico) para outra variável simples (por exemplo, uma concentração), várias variáveis (por exemplo, absorbâncias espectroscópicas em 50 comprimentos de onda ou parâmetros estruturais) são calibradas para uma ou várias variáveis. Há diversas frentes historicamente importantes para o desenvolvimento de calibração multivariada, mas uma grande influência foi a espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS, do inglês *Near-infrared spectroscopy*), especialmente de alimentos e aplicada ao controle de processos industriais.²⁰

Os principais tipos de calibração multivariadas são: regressão linear múltipla (MLR – do inglês *Multiple linear regression*), regressão clássica pelos mínimos quadrados (CLS – do inglês *Classical least squares*), regressão pelo inverso dos mínimos quadrados (ILS – do inglês *Inverse least squares*), regressão por análise de componentes principais (PCR – do inglês *Principal components regression*) e regressão por quadrados mínimos parciais (PLSR ou PLS – do inglês *Partial least squares regression*). Este último, foi o método utilizado neste trabalho e é um dos mais empregados nas calibrações multivariadas.²¹

2.4.1 - Regressão por quadrados mínimos parciais (PLSR)

A regressão por quadrados mínimos parciais (PLSR) é um método para relacionar duas matrizes de dados, \mathbf{X} e \mathbf{Y} , por um modelo multivariado linear e vai além da regressão tradicional, pois também modela a estrutura de \mathbf{X} e \mathbf{Y} . A PLSR possui uma grande utilidade pela capacidade de analisar dados com muitas variáveis, ruidosos, colineares e mesmo incompletas em ambos \mathbf{X} e \mathbf{Y} e tem a propriedade vantajosa de que a precisão dos parâmetros do modelo melhora com o número crescente de variáveis e observações relevantes.²²

Um princípio que orienta a PLS é que modelar a informação de concentração é tão importante quanto modelar a informação experimental. Na PLSR, os componentes são obtidos usando os dados \mathbf{X} (espectros) e \mathbf{C} (concentração) simultaneamente. A PLS encontra uma variável que maximiza o produto dos dados experimentais modelados com as concentrações modeladas, frequentemente chamadas de covariância. Em termos físicos, a PLS assume que há erros em ambos os blocos que são de igual importância. Em outras palavras, as concentrações usadas na calibração estão sujeitas a erros (por exemplo, diluição e pesagem) tanto quanto os espectros.²⁰

Há maneiras diferentes de representar a PLSR, uma das formas está apresentada nas equações 1 e 2.

$$\mathbf{X}_{n \times m} = \mathbf{T}_{n \times l} \cdot \mathbf{P}_{m \times l}^T + \mathbf{E}_{n \times m} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\mathbf{C}_{n \times p} = \mathbf{U}_{n \times l} \cdot \mathbf{Q}_{p \times l}^T + \mathbf{F}_{n \times m} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde \mathbf{T} e \mathbf{U} são chamados de escores de \mathbf{X} e \mathbf{C} , respectivamente. \mathbf{P} e \mathbf{Q} são chamados de *loadings* ou pesos. E por fim os elementos \mathbf{E} e \mathbf{F} estão associados com os erros de cada bloco.²³

Na modelagem de PLS, assumimos que o sistema ou processo investigado é realmente influenciado por apenas algumas variáveis subjacentes, as variáveis latentes (LV's) ou fatores. O número dessas LV's geralmente não é conhecido e um dos objetivos na PLSR é estimar esse número. Em qualquer modelagem empírica, é essencial determinar a complexidade correta do modelo. Com numerosas e correlacionadas variáveis \mathbf{X} existe um risco substancial para o *overfitting*, ou seja, obter um modelo bem ajustado com pouco ou nenhum poder preditivo. Portanto, um teste rigoroso do significado preditivo de cada variável latente do PLS é necessário e, em seguida, identificar quando as LV's começam a ser não significativo.²²

A qualidade dos modelos pode ser determinada pela magnitude dos erros, normalmente a soma dos quadrados de E e F é calculada. O número de variáveis latentes da PLSR pode ser estimado de acordo com o tamanho desses erros, geralmente usando a validação cruzada ou conjuntos de testes.²⁰

3 - OBJETIVOS

3.1 - Objetivo Geral

Desenvolver método rápido de análise de viscosidade, densidade e sólidos em tintas à base de solvente por espectroscopia no infravermelho (FT-MID-IR).

3.2 - Objetivos específicos

- Aplicar calibração multivariada (PLS Regression) para o desenvolvimento de modelos de calibração;
- Comparar o desempenho de tratamentos matemáticos utilizados nos espectros;
- Utilizar conjunto de amostras de validação para verificar os modelos de calibração desenvolvidos.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Amostras

As amostras empregadas neste trabalho de mestrado foram tintas pretas e brancas utilizadas no processo de impressão de rotogravura. São tintas à base de solventes de secagem rápida. As cores selecionadas são as que possuem a maior demanda na impressão gráfica, além de serem base para o desenvolvimento de outras cores de tintas. A composição básica da tinta de estudo é constituída de uma mistura de resina de nitrocelulose e resina fumárica, acetato de etila e álcool etílico como solventes, pigmento negro de fumo (tinta preta) e dióxido de titânio (tinta branca), além dos aditivos para melhorar o desempenho do produto.

As amostras de tintas foram produzidas e fornecidas pela Escola SENAI Fundação Zerrenner, que são utilizadas durante as aulas do curso técnico de processos gráficos. Foram 40 amostras de tinta preta e outras 40 amostras de tinta branca, com variações nas proporções de resina, solvente e pigmento. Durante o processo de impressão o sistema pode receber a tinta nas mais diversas variações da composição, dependendo das variáveis do processo, como velocidade de impressão, maquinário utilizado, substrato e tinta. Assim, as amostras utilizadas representam tintas em condições reais de uso durante o processo de impressão e armazenagem.

4.2 - Análises de referência

Para o desenvolvimento dos modelos de calibração foram realizadas as análises de referência. Os parâmetros calibrados foram os seguintes: viscosidade, densidade e sólidos. A norma ASTM (*American Society for Testing and Materials*) foi utilizada para obtenção dos dados.

4.2.1 - Análise de viscosidade

A norma utilizada foi a ASTM D1200 – 10²⁴, este método de ensaio abrange a determinação da viscosidade de tintas, vernizes, lacas e materiais líquidos newtonianos com o copo de viscosidade de fluxo tipo Ford. O copo de viscosidade Ford é preenchido completamente com o líquido sob teste, e o tempo para o material fluir através de um dos orifícios padrão é medido à 25 °C. Existem diversos orifícios padrão que podem ser acoplados para realizar a análise e são codificados por números de 1 a 5. O orifício utilizado para as medições de viscosidade neste trabalho foi o de número 4, e segundo a norma, o tempo de escoamento para este orifício deve ser entre 20 a 100 segundos. Antes de se iniciar a análise deve-se verificar se o aparelho está devidamente nivelado. Após realizar a análise o valor do tempo em segundos é convertido em viscosidade cinemática expressa em centistokes (cSt), utilizando a equação 3.

$$V4 = 3,85 (t - 4,49) \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde: - V4 é a viscosidade cinemática utilizando o orifício 4
- t é o tempo de escoamento em segundos.

4.2.2 - Densidade

A análise de densidade foi realizada conforme a norma ASTM D1475 – 13.⁹ Este método de ensaio abrange a medição da densidade de tintas, vernizes, lacas e seus componentes quando na forma líquida. A densidade é a massa de um volume unitário de um material a uma temperatura especificada.

A densidade absoluta precisamente conhecida da água destilada em várias temperaturas é usada para calibrar o volume de um recipiente. A massa do conteúdo líquido da tinta no mesmo recipiente à temperatura padrão (25 °C) é então determinado e a densidade do conteúdo é calculada em termos de gramas por mililitro. Este método é adequado para a determinação da densidade da tinta

e produtos relacionados quando estão no estado líquido. É particularmente aplicável quando o fluido tem uma viscosidade muito alta ou quando um componente é muito volátil.

Um picnômetro de metal de 50 mL foi utilizado. O volume é determinado através da sua calibração com água a 25 °C. Após essa etapa de calibração, o picnômetro limpo e seco é preenchido com a tinta e então é pesado para a determinação da sua massa. Vale ressaltar que são necessários os cuidados em remover o excesso de material além de evitar a formação de bolhas.

4.2.3 - Sólidos

Na análise de sólidos das amostras de tinta foi seguida a norma ASTM D1259 – 06¹⁰. Este método de ensaio abrange a determinação do teor não volátil de soluções de resinas em solventes orgânicos voláteis e consequente determinação dos sólidos totais disponíveis.

Existem dois métodos apresentados nesta norma sendo que foi utilizado o método do teste A. Este método é para soluções de resinas não reativas ao calor e que contêm resinas que permanecem estáveis e liberam o solvente sob as condições do teste. As amostras foram pesadas e espalhadas em folhas de alumínio previamente pesadas e então são secas em estufa a 105 °C até peso constante. Para garantir esta condição as amostras ficaram na estufa por 3 horas. Então a massa do resíduo é determinada e o conteúdo não volátil (sólidos) é calculado.

4.3 Instrumentação

Para análise das amostras de tintas foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho médio por transformada de Fourier - FTIR Cary 630 da Agilent Technologies – equipado com o acessório de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de diamante, de uma reflexão e de ângulo nominal de 45°. O caminho

óptico efetivo, baseado em uma amostra de polímero de índice de refração de 1,5 é de 1,1 μm a 4000 cm^{-1} , 2,6 μm a 1700 cm^{-1} e 7,3 μm a 600 cm^{-1} . Possui um interferômetro de Michelson com espelhos planos fixos e móveis além do divisor de feixes de ZnSe. O equipamento utiliza o detector de DTGS. A faixa espectral utilizada foi de 4000 – 650 cm^{-1} . Foram 16 leituras do *background* e 32 leituras da amostra para cada análise realizada. A configuração da resolução foi de 4 cm^{-1} .

Como procedimento de análise, se faz necessário a leitura do *background* e então é colocado uma gota da amostra no cristal do ATR e é realizado a leitura da amostra. Por fim é feito a limpeza do cristal utilizando papel macio e uma mistura de acetato de etila e álcool etílico (solventes da tinta).

4.4 - Tratamento dos dados

Através do *software* MATLAB R2014a versão 8.3.0.532 (The MathWorks, Natick, EUA) foram realizados os tratamentos dos espectros, aplicação do algoritmo Kennard-Stone e a PLSR. O *software* Microsoft Excel também foi utilizado para organização dos dados além do desenvolvimento dos gráficos.

4.4.1 - Tratamento dos espectros

Antes de iniciar o desenvolvimento de uma calibração multivariada, em muitos casos, se faz necessário o tratamento prévio do conjunto de dados obtidos das amostras e deve-se aplicar o mesmo procedimento para todas elas. Diversas técnicas matemáticas comuns podem ser utilizadas para reduzir tanto desvios aleatórios quanto variações sistemáticas não desejáveis que podem ter ocorrido durante a coleta de dados. Alguns desses tratamentos são: centragem dos dados

na média, correção de linha de base, alisamento, normalização, autoescalamento, derivadas, entre outros tratamentos.²¹

Neste trabalho foi aplicado o autoescalamento para os dados dependentes y , ou seja, os valores a serem previstos. Para isso, deve-se subtrair de cada valor individual da matriz de dados o valor médio da respectiva coluna e então dividir o resultado pelo desvio padrão dessa coluna, conforme mostrado na equação 4.²¹

$$x_{ij(a)} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} \quad (\text{Equação 4})$$

Os pré-tratamentos utilizados nos espectros para o desenvolvimento dos modelos foram a primeira e a segunda derivada. Esses pré-tratamentos podem ajudar na correção da linha de base, ou seja, quando há um deslocamento do espectro como um todo, de um valor constante positivo ou negativo em relação ao zero de absorvância. Outro benefício das derivadas é o acentuamento de sinais mais fracos, o que faz os ruídos também serem amplificados. Assim, este tratamento pode ser aplicado junto com o processo de alisamento, chamado Savitzky-Golay que é um filtro de média ponderada, em que os pesos são obtidos por um ajuste polinomial.²¹ A rotina do *software* MATLAB para este pré-tratamento pode ser verificada no anexo 1.

4.4.2 - Algoritmo Kennard-Stone

Este algoritmo foi utilizado para realizar a divisão das amostras analisadas em grupos de calibração e de validação. O algoritmo Kennard-Stone é aplicado para realizar a seleção das amostras que irão compor o conjunto de calibração, tentando assegurar uma distribuição uniforme. O critério de seleção utilizado por este algoritmo leva em conta a maior distância entre as amostras já selecionadas.

Utilizando este algoritmo, primeiramente as 40 amostras de tinta preta foram divididas em 20 amostras de calibração e 20 amostras de validação, para o

desenvolvimento do modelo de previsão de viscosidade para tinta preta. Então as 40 amostras de tinta branca foram divididas em 20 amostras de calibração e 20 amostras de validação, para o desenvolvimento do modelo de previsão de viscosidade para tinta branca. E por fim, para o desenvolvimento do modelo de previsão de densidade e de sólidos, aplicado tanto para tinta preta quanto para tinta branca, todas as 80 amostras foram divididas em 40 amostras de calibração e 40 amostras de validação. A Figura 4.4.2.1 mostra uma visão geral da organização dos dados. O anexo 2 apresenta a rotina do *software* MATLAB para o uso deste algoritmo.

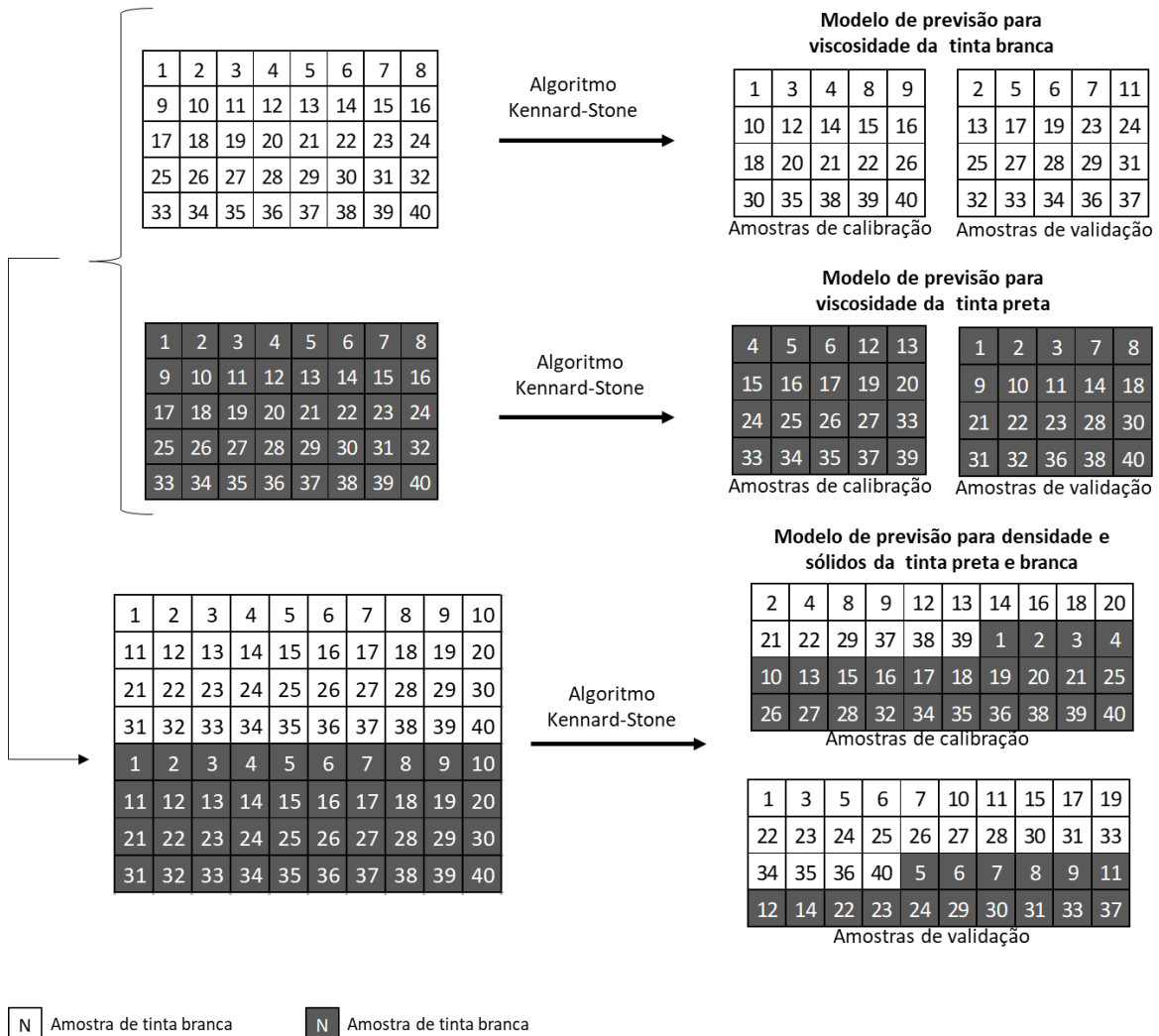


FIGURA 4.4.2.1 - Esquema da distribuição das amostras para os respectivos modelos de regressão, com as identificações utilizadas para cada amostra.

É importante destacar que os modelos de regressão para viscosidade com o conjunto total de amostras (tintas pretas e brancas) foram testados, assim como os modelos de densidade e sólidos com o conjunto de tinta preta e com o conjunto de tinta branca. Porém nesta dissertação será apenas apresentado os resultados dos modelos que estão apresentados na FIGURA 4.4.2.1, pois proporcionaram as melhores previsões e menores erros.

4.5 - Regressão e avaliação do modelo

Após a divisão das amostras, os conjuntos de calibração foram utilizados para desenvolver os modelos, conforme mostrado na FIGURA 4.4.2.1. A regressão por quadrados mínimos parciais foi aplicada utilizando a faixa completa dos espectros (4000 a 650 cm^{-1}). Foram 4 modelos a serem desenvolvidos sendo eles: viscosidade para tinta preta, viscosidade para tinta branca, densidade para tinta preta e branca e sólidos para tinta preta e branca, testando o espectro sem tratamento, a primeira derivada e a segunda derivada.

A validação cruzada foi feita para auxiliar na avaliação dos modelos desenvolvidos. O método utilizado foi o *leave-one-out*, em que uma amostra é deixada de fora de cada vez. Este procedimento é repetido até que todos os objetos tenham sido excluídos.²⁰

Os modelos desenvolvidos pela PLSR foram avaliados através dos valores de erros quadráticos médios (RMSE - *Root Mean Squares Error*) para o conjunto de dados da calibração (RMSEC), para validação cruzada (RMSECV) e para o conjunto de validação (RMSEV). Os valores de RMSEC, RMSECV e RMSEV foram calculados conforme as equações 5,6 e 7, respectivamente:

$$\text{RMSEC} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{cal}}} (y_i - \hat{y}_i)^2}{N_{\text{cal}} - k - 1}}$$

(Equação 5)

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{CV}}} (y_i - \hat{y}_i)^2}{N_{\text{CV}}}} \quad (\text{Equação 6})$$

$$\text{RMSEV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{pred}}} (y_i - \hat{y}_i)^2}{N_{\text{pred}}}} \quad (\text{Equação 7})$$

- Onde:
- N_{cal} é o número de amostras utilizadas na calibração;
 - N_{cv} é o número de amostras utilizadas na validação cruzada;
 - N_{pred} é o número de amostras utilizadas na validação;
 - y_i é o valor medido experimentalmente;
 - \hat{y}_i é o valor previsto pelo modelo;
 - k é o número de variáveis latentes (LV's) utilizadas na construção do modelo PLS.

No anexo 3, pode-se verificar a rotina criada para a utilização da PLSR, além dos cálculos do erros padrões no *software* MATLAB.

Outra informação utilizada para avaliar os modelos de regressão foram os coeficientes de determinação (R^2) da calibração e da validação. Esse parâmetro é calculado conforme a equação 8 e mostra o quanto os valores previstos divergem dos valores de referência.

$$R^2 = \left(\frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{[n \sum x^2 - (\sum x)^2][n \sum y^2 - (\sum y)^2]}} \right)^2 \quad (\text{Equação 8})$$

- Onde:
- n é quantidade de amostras;
 - x são os valores de referência;
 - y são os valores previstos.

Além do cálculo do coeficiente de determinação, foi realizado o teste-t pareado para verificar se há diferença significativa entre as médias dos valores previstos e de referência. Com o valor-p deste teste, acima de 0,05, indica que não há diferença significativa entre as médias, com nível de confiança de 95%. A estatística do teste “t” para dados pareados está apresentada equação 9.

$$t_{calc} = \frac{\bar{d}}{\sqrt{\frac{s^2(d)}{n}}} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

- \bar{d} é a diferença média;
- $s^2(d)$ é a variância das diferenças (d);
- n é o número de observações.

O valor de “t” calculado será comparado com o valor tabelado, a um determinado nível de significância (α) e $n-1$ graus de liberdade.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Análises de referência

Todas as amostras de tintas foram analisadas conforme normas da ASTM. Os resultados das análises de referência das amostras de tinta preta estão apresentados na TABELA 5.1.1, assim como as identificações utilizadas.

Conforme previsto, com as modificações nas proporções de resina, solvente e pigmento, os 3 parâmetros testados variaram consideravelmente, como pode ser observado na diferença de resultados entre as amostras amp8 e amp19. Isso permite uma boa faixa de trabalho para o desenvolvimento e uso do modelo de regressão. Também houve uma variação nos resultados da tinta branca, conforme apresentado na TABELA 5.1.2.

TABELA 5.1.1 - Resultados das análises de referências das amostras de tinta preta.

| ID | Viscosidade (cSt) | Densidade (g.cm ⁻³) | Sólidos (%) | ID | Viscosidade (cSt) | Densidade (g.cm ⁻³) | Sólidos (%) |
|-------|-------------------|---------------------------------|-------------|-------|-------------------|---------------------------------|-------------|
| amp1 | 240,9 | 0,96410 | 33,392 | amp21 | 258,6 | 0,97301 | 33,677 |
| amp2 | 317,7 | 0,96902 | 33,385 | amp22 | 205,1 | 0,96817 | 33,002 |
| amp3 | 101,5 | 0,94987 | 29,482 | amp23 | 253,0 | 0,96820 | 33,429 |
| amp4 | 217,4 | 0,97038 | 33,154 | amp24 | 133,6 | 0,95452 | 30,929 |
| amp5 | 89,6 | 0,94792 | 29,074 | amp25 | 134,8 | 0,95798 | 30,760 |
| amp6 | 79,0 | 0,94285 | 27,820 | amp26 | 95,3 | 0,95023 | 28,982 |
| amp7 | 71,3 | 0,93854 | 27,073 | amp27 | 86,2 | 0,94713 | 28,688 |
| amp8 | 65,1 | 0,93340 | 25,892 | amp28 | 88,6 | 0,94494 | 28,205 |
| amp9 | 118,4 | 0,95297 | 30,355 | amp29 | 69,1 | 0,93561 | 26,544 |
| amp10 | 122,9 | 0,95539 | 30,893 | amp30 | 206,4 | 0,97202 | 33,885 |
| amp11 | 170,8 | 0,96542 | 32,555 | amp31 | 211,4 | 0,97063 | 33,813 |
| amp12 | 176,9 | 0,96145 | 31,992 | amp32 | 155,6 | 0,96378 | 32,228 |
| amp13 | 113,6 | 0,95054 | 29,316 | amp33 | 198,3 | 0,97211 | 33,792 |
| amp14 | 128,1 | 0,95519 | 29,807 | amp34 | 128,4 | 0,95659 | 30,734 |
| amp15 | 124,0 | 0,95260 | 30,035 | amp35 | 141,8 | 0,96186 | 31,197 |
| amp16 | 141,1 | 0,95798 | 31,059 | amp36 | 108,6 | 0,95168 | 29,333 |
| amp17 | 260,1 | 0,97220 | 33,785 | amp37 | 139,6 | 0,95397 | 30,839 |
| amp18 | 305,3 | 0,97628 | 33,995 | amp38 | 199,7 | 0,96530 | 32,513 |
| amp19 | 335,4 | 0,97791 | 34,644 | amp39 | 264,0 | 0,97397 | 33,341 |
| amp20 | 288,8 | 0,97572 | 34,617 | amp40 | 287,2 | 0,97568 | 34,541 |

TABELA 5.1.2 - Resultados das análises de referência das amostras de tinta branca.

| ID | Viscosidade (cSt) | Densidade (g.cm ⁻³) | Sólidos (%) | ID | Viscosidade (cSt) | Densidade (g.cm ⁻³) | Sólidos (%) |
|-------|-------------------|---------------------------------|-------------|-------|-------------------|---------------------------------|-------------|
| amb1 | 103,2 | 1,1978 | 48,718 | amb21 | 326,7 | 1,2323 | 57,141 |
| amb2 | 112,8 | 1,2006 | 49,867 | amb22 | 298,0 | 1,1817 | 49,326 |
| amb3 | 145,6 | 1,2183 | 51,878 | amb23 | 266,7 | 1,2216 | 51,815 |
| amb4 | 112,3 | 1,0168 | 37,183 | amb24 | 295,1 | 1,2149 | 52,575 |
| amb5 | 134,0 | 1,0206 | 38,247 | amb25 | 313,9 | 1,1842 | 51,068 |
| amb6 | 163,3 | 1,2232 | 52,516 | amb26 | 301,1 | 1,2180 | 52,980 |
| amb7 | 165,8 | 1,0280 | 39,648 | amb27 | 292,0 | 1,1978 | 56,866 |
| amb8 | 191,9 | 1,2359 | 53,582 | amb28 | 277,8 | 1,2087 | 55,563 |
| amb9 | 163,7 | 1,0298 | 40,749 | amb29 | 307,8 | 1,1926 | 52,837 |
| amb10 | 201,7 | 1,2386 | 54,864 | amb30 | 243,3 | 1,2024 | 53,053 |
| amb11 | 177,8 | 1,0867 | 45,550 | amb31 | 242,0 | 1,1862 | 53,285 |
| amb12 | 199,7 | 1,0913 | 46,606 | amb32 | 180,9 | 1,1864 | 51,746 |
| amb13 | 191,5 | 1,2366 | 55,285 | amb33 | 237,9 | 1,1741 | 50,626 |
| amb14 | 216,9 | 1,1088 | 47,793 | amb34 | 171,5 | 1,1647 | 49,482 |
| amb15 | 204,7 | 1,2164 | 53,858 | amb35 | 154,2 | 1,1762 | 49,825 |
| amb16 | 204,9 | 1,1385 | 48,444 | amb36 | 176,6 | 1,1598 | 49,443 |
| amb17 | 189,5 | 1,2007 | 51,984 | amb37 | 121,5 | 1,1536 | 47,637 |
| amb18 | 207,9 | 1,1408 | 49,104 | amb38 | 81,5 | 1,1175 | 43,442 |
| amb19 | 190,1 | 1,2033 | 52,329 | amb39 | 82,4 | 1,1117 | 43,383 |
| amb20 | 335,0 | 1,1861 | 53,673 | amb40 | 66,0 | 1,1041 | 41,754 |

A tinta branca possui valores de densidade e sólidos maior do que a tinta preta, devido ao pigmento utilizado. Na tinta branca é utilizado o dióxido de titânio, já na preta se utiliza o pigmento preto negro de fumo. A densidade do dióxido de titânio é aproximadamente duas vezes maior que a densidade do negro de fumo.

5.2 - Espectros FT-MID-IR ATR e pré-tratamentos

Alguns espectros de tinta preta e suas respectivas primeira e segunda derivadas estão apresentadas na FIGURA 5.2.1. Esses espectros e seus tratamentos foram utilizados para o desenvolvimento dos modelos de previsão de viscosidade. Os tratamentos aplicados em ambos os casos mostram a boa correção de linha de base realizada. Além disso também houve o alisamento Savitzky-Golay com janela de 15 pontos e polinômio de 2ª ordem para a 1ª derivada e polinômio de 3ª ordem para a 2ª derivada. Esse alisamento foi utilizado com objetivo de diminuir o ruído.

Este mesmo processo foi utilizado para tinta branca, com resultados muito semelhantes, conforme apresentada na FIGURA 5.2.2.

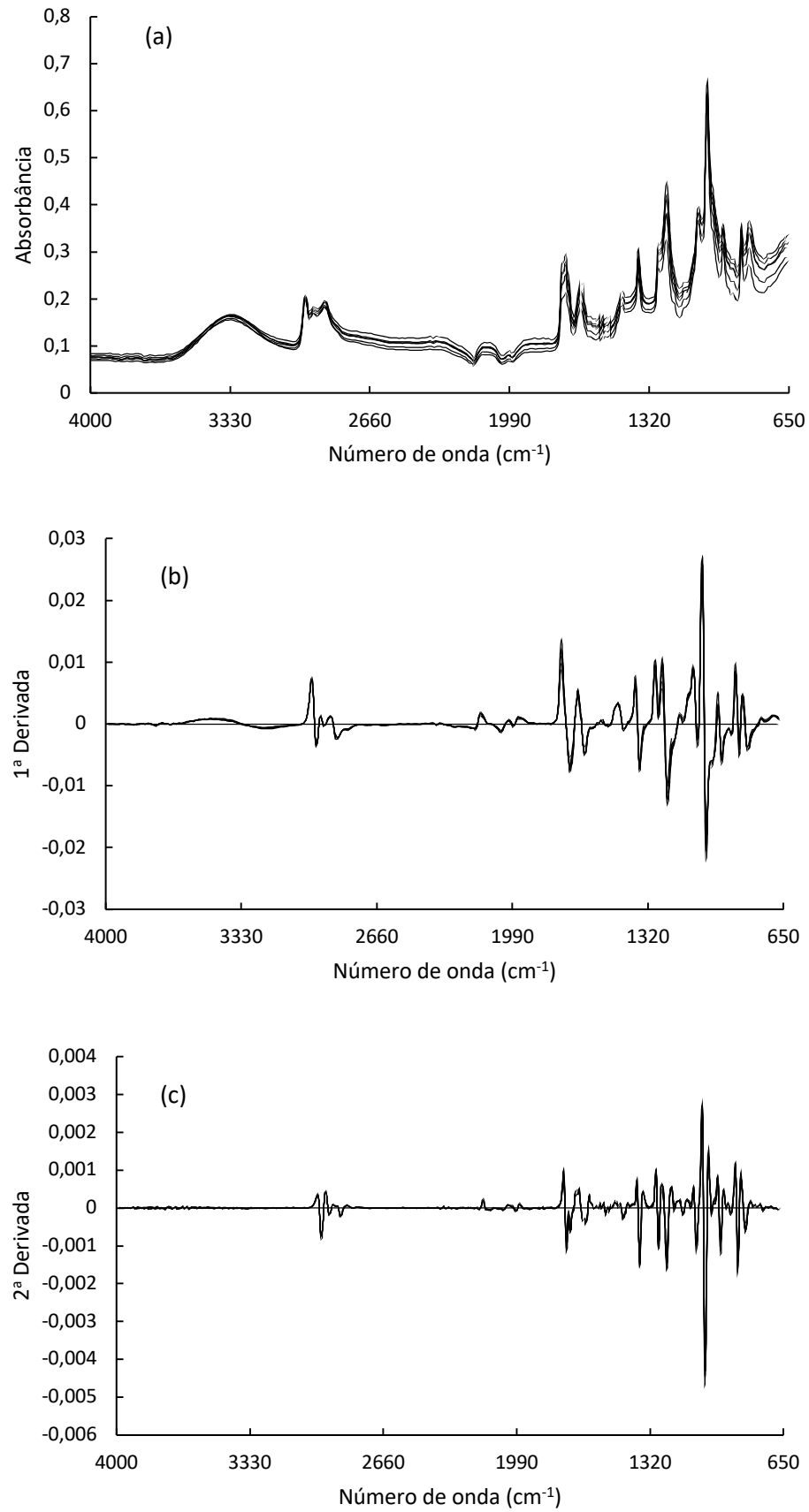


FIGURA 5.2.1 - Amostras de tinta preta: (a) Espectros sem tratamento, (b) 1ª derivada e (c) 2ª derivada.

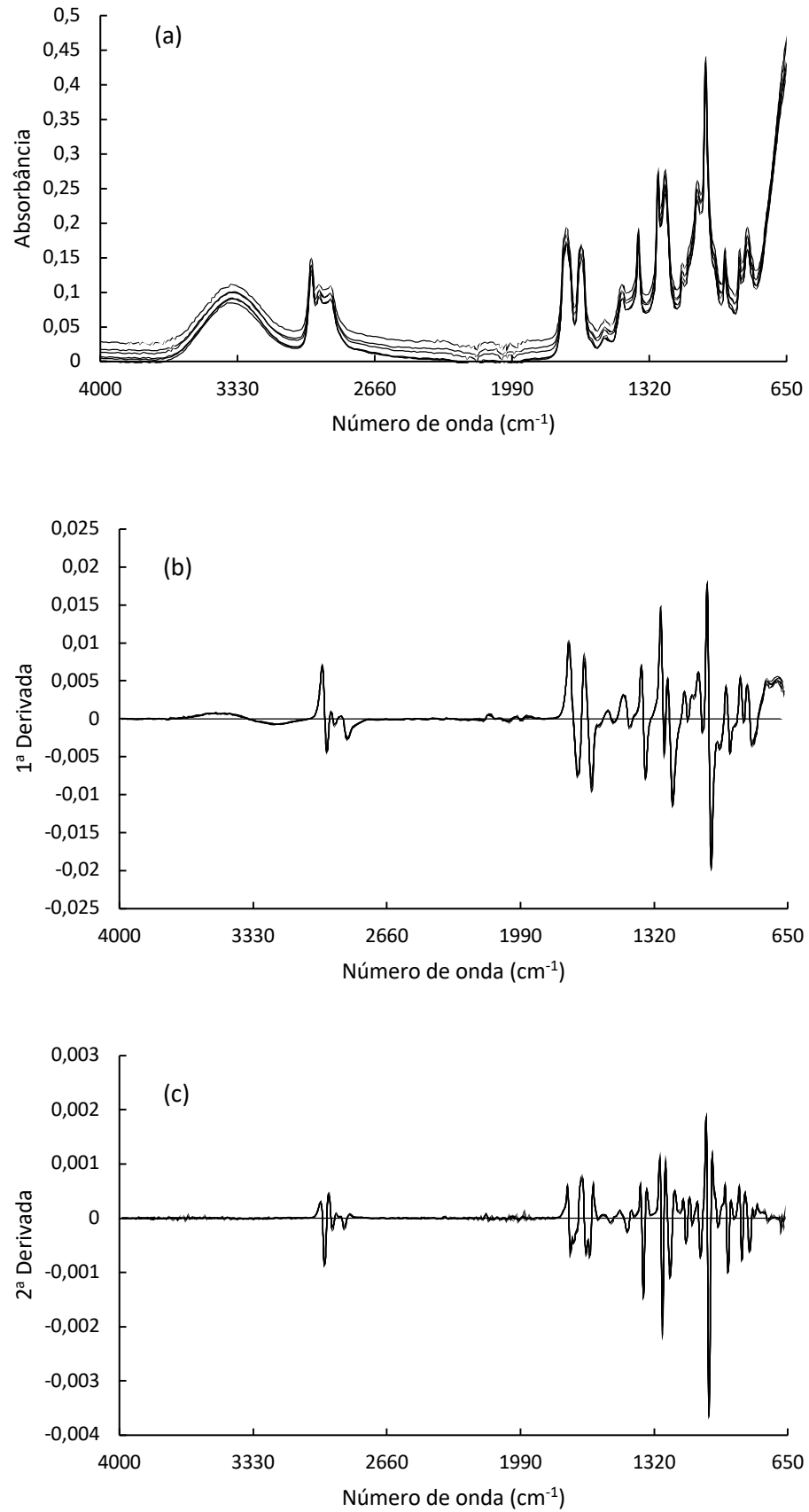


FIGURA 5.2.2 - Amostras de tinta branca: (a) Espectros sem tratamento, (b) 1ª derivada e (c) 2ª derivada.

O mesmo procedimento foi adotado para os modelos de previsão dos parâmetros densidade e sólidos, porém com o uso das tintas preta e branca no mesmo modelo de regressão. Na FIGURA 5.2.3 estão alguns espectros sem tratamento de tinta preta e branca juntos, a principal diferença que se pode observar é a linha de base elevada da tinta preta, que se deve ao fato do espalhamento da radiação do infravermelho que o pigmento preto ocasiona durante a leitura. Apesar de outras diferenças serem observadas entre os espectros da tinta preta e da tinta branca, existe uma grande semelhança na maior parte do espectro, pois ambas as tintas possuem a mesma base de resina e solvente em sua composição. Ainda é possível observar que os pré-tratamentos utilizados (1ª e 2ª derivadas), diminuíram as diferenças da linha de base observadas no espectro sem tratamento, além de acentuar as diferenças de outras bandas dos espectros.

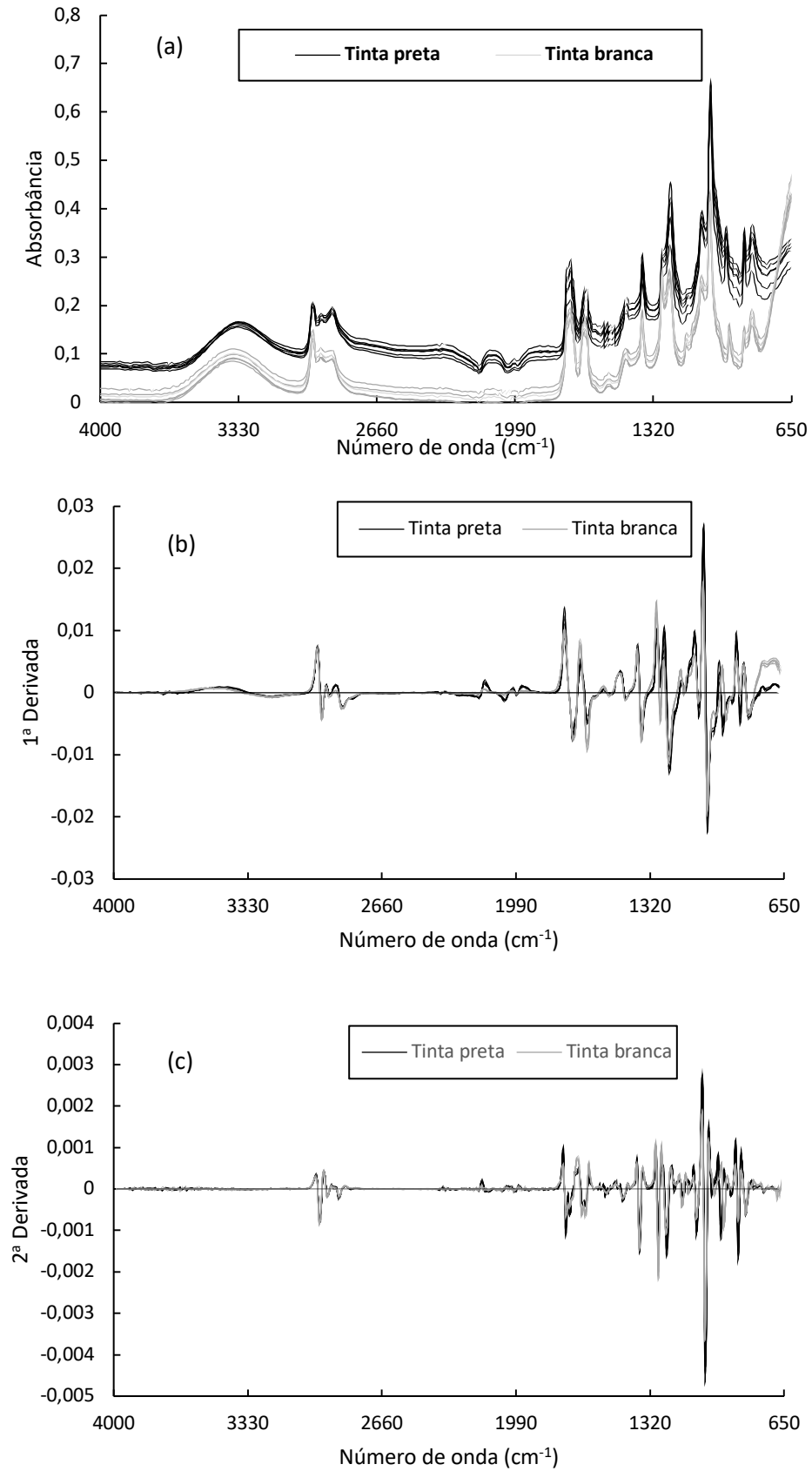


FIGURA 5.2.3 - Tintas preta e tinta branca: (a) Espectros sem tratamento, (b) 1ª derivada e (c) 2ª derivada.

Na FIGURA 5.2.4 estão os espectros da resina e do solvente que fazem parte da composição das tintas. Os espectros das tintas são uma combinação das bandas presentes nos espectros dos componentes isolados. Destaca-se a banda em 1534 cm^{-1} relativa à ligação N-O que está presente apenas na resina de nitrocelulose e a banda em 1639 cm^{-1} presente nas resinas, essas duas bandas não aparecem nos solventes, sendo importante para os modelos de regressão.

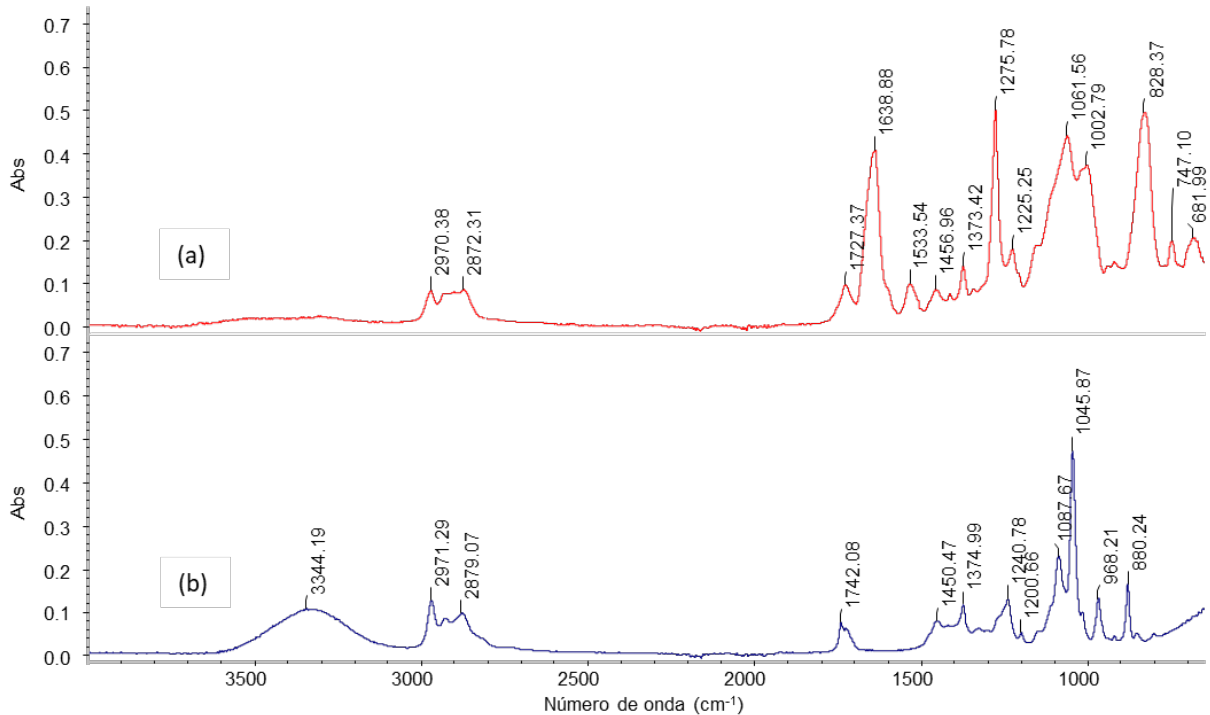


FIGURA 5.2.4 - (a) Espectro da mistura das resinas e (b) espectro da mistura de solventes utilizados na composição das tintas.

5.3 - Aplicação do algoritmo Kennard-Stone

As TABELAS 5.3.1, 5.3.2 e 5.3.3, mostram respectivamente os resultados da aplicação do algoritmo Kennard-Stone para os modelos de regressão na determinação de viscosidade da tinta preta, na determinação de viscosidade da tinta branca, e na determinação de densidade e sólidos das tintas preta e branca.

TABELA 5.3.1 - Amostras de calibração e amostras de validação da tinta preta para o modelo de regressão na determinação de viscosidade, após aplicação do algoritmo Kennard-Stone.

| Amostras de calibração | | Amostras de validação | |
|-------------------------------|-------|------------------------------|-------|
| amp4 | amp24 | amp1 | amp21 |
| amp5 | amp25 | amp2 | amp22 |
| amp6 | amp26 | amp3 | amp23 |
| amp12 | amp27 | amp7 | amp28 |
| amp13 | amp29 | amp8 | amp30 |
| amp15 | amp33 | amp9 | amp31 |
| amp16 | amp34 | amp10 | amp32 |
| amp17 | amp35 | amp11 | amp36 |
| amp19 | amp37 | amp14 | amp38 |
| amp20 | amp39 | amp18 | amp40 |

TABELA 5.3.2 - Amostras de calibração e amostras de validação da tinta branca para o modelo de regressão na determinação de viscosidade, após aplicação do algoritmo Kennard-Stone.

| Amostras de calibração | | Amostras de validação | |
|-------------------------------|-------|------------------------------|-------|
| amb1 | amb18 | amb2 | amb25 |
| amb3 | amb20 | amb5 | amb27 |
| amb4 | amb21 | amb6 | amb28 |
| amb8 | amb22 | amb7 | amb29 |
| amb9 | amb26 | amb11 | amb31 |
| amb10 | amb30 | amb13 | amb32 |
| amb12 | amb35 | amb17 | amb33 |
| amb14 | amb38 | amb19 | amb34 |
| amb15 | amb39 | amb23 | amb36 |
| amb16 | amb40 | amb24 | amb37 |

TABELA 5.3.3 - Amostras de calibração e amostras de validação das tintas preta e branca para o modelo de regressão na determinação de densidade e sólidos, após aplicação do algoritmo Kennard-Stone

| Amostras de calibração | | | | Amostras de validação | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|-------|
| amp1 | amp19 | amp36 | amb14 | amp5 | amp24 | amb7 | amb26 |
| amp2 | amp20 | amp38 | amb16 | amp6 | amp29 | amb10 | amb27 |
| amp3 | amp21 | amp39 | amb18 | amp7 | amp30 | amb11 | amb28 |
| amp4 | amp25 | amp40 | amb20 | amp8 | amp31 | amb15 | amb30 |
| amp10 | amp26 | amb2 | amb21 | amp9 | amp33 | amb17 | amb31 |
| amp13 | amp27 | amb4 | amb29 | amp11 | amp37 | amb19 | amb33 |
| amp15 | amp28 | amb8 | amb22 | amp12 | amb1 | amb22 | amb34 |
| amp16 | amp32 | amb9 | amb37 | amp14 | amb3 | amb23 | amb35 |
| amp17 | amp34 | amb12 | amb38 | amp22 | amb5 | amb24 | amb36 |
| amp18 | amp35 | amb13 | amb39 | amp23 | amb6 | amb25 | amb40 |

5.4 - Modelo de regressão para previsão de viscosidade em tinta preta

Após aplicação da PLSR para as amostras de calibração da tinta preta para o modelo de previsão de viscosidade, foram avaliados os erros padrões, RMSEC, RMSECV, RMSEV (utilizando o conjunto de amostras de validação), de cada modelo testado em relação as variáveis latentes, além do coeficiente de determinação (R^2) das amostras de validação, conforme é mostrado na FIGURA 5.4.1. O principal objetivo nesta etapa é escolher o melhor modelo (primeira derivada, segunda derivada ou sem tratamento).

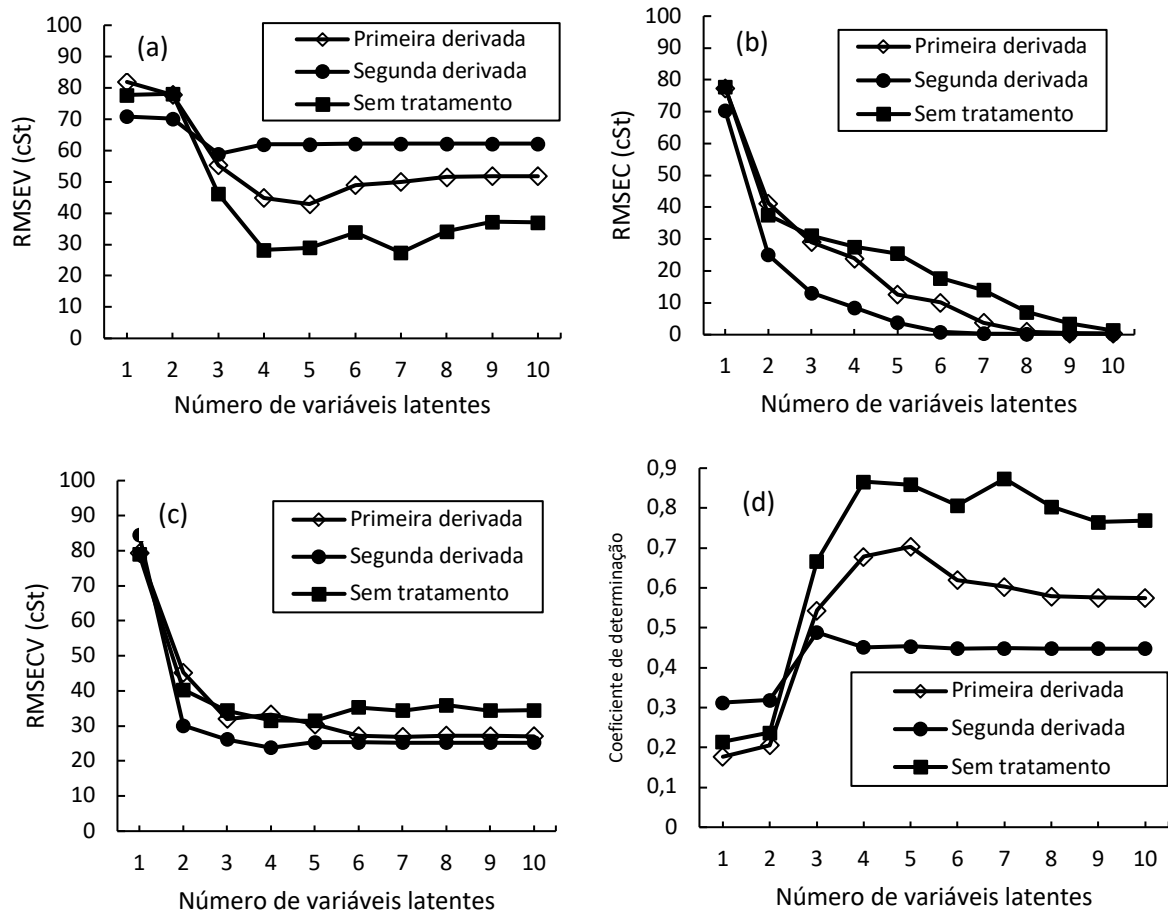


FIGURA 5.4.1 - (a) RMSEV, (b) RMSEC, (c) RMSECV e (d) R^2 das amostras de validação para os modelos de regressão de viscosidade em tinta preta.

O modelo de regressão do espectro sem tratamento foi o escolhido, pois é onde se observa os menores valores de RMSEV e maiores valores de R^2 após a 4ª variável latente. Os valores de RMSEC e RMSECV estão próximos entre os modelos, com uma pequena melhora no caso da segunda derivada.

Na FIGURA 5.4.2 é apresentado os valores de erros padrões e o R^2 do conjunto de validação em relação as variáveis latentes do modelo da segunda derivada, que apesar de exibir melhores valores de RMSEC, o melhor coeficiente de determinação (variável latente 3) foi de apenas 0,4882, indicando que não há correlação entre os resultados previstos e de referência das amostras de validação para este modelo de regressão. Já a FIGURA 5.4.3 apresenta os valores de erros padrões e o R^2 do conjunto de validação em relação as variáveis latentes do

modelo do espectro sem tratamento. A escolha da variável latente foi feita em função dessas informações.

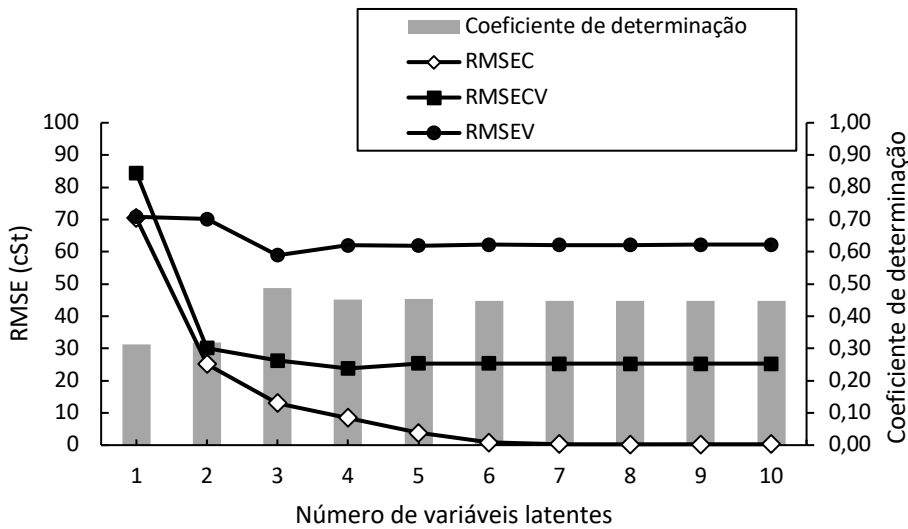


FIGURA 5.4.2 - Erros padrões e R^2 das amostras de validação do modelo de regressão da segunda derivada para previsão de viscosidade em tinta preta.

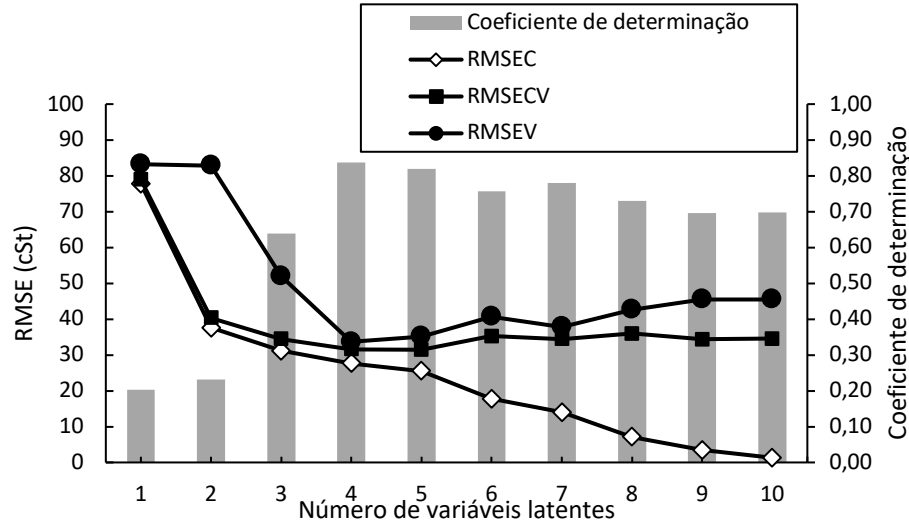


FIGURA 5.4.3 - Erros padrões e R^2 das amostras de validação do modelo de regressão do espectro sem tratamento para previsão de viscosidade em tinta preta.

A 4ª variável latente foi escolhida do modelo de regressão do espectro sem tratamento, devido aos baixos valores dos erros padrões (RMSEC = 27,62 cSt,

RMSECV = 31,57 cSt e RMSEV = 28,23 cSt) e alto valor de coeficiente de determinação das amostras de validação ($R^2 = 0,8656$).

A FIGURA 5.4.4 apresenta a comparação dos valores de viscosidade de referência e previsto do conjunto de validação do modelo proposto para tinta preta. O teste-t pareado foi realizado, sendo o valor-p = 0,724 e dessa forma indicando que não há diferença significativa entre os resultados.

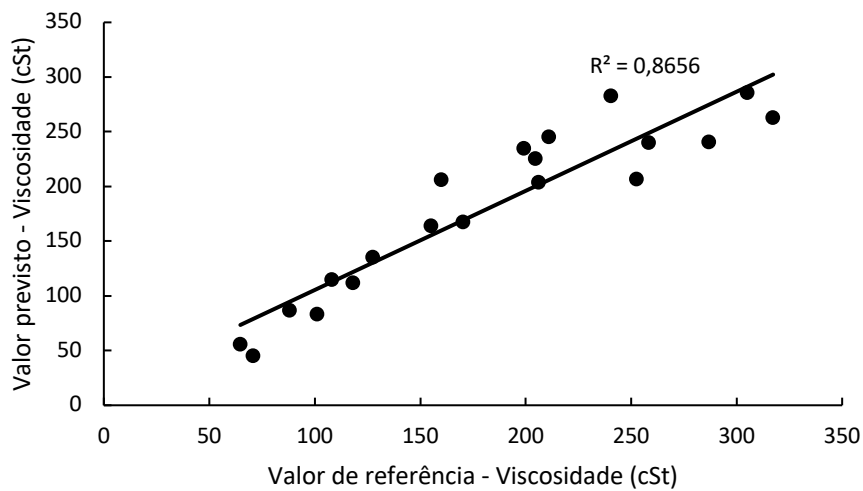


FIGURA 5.4.4 - Gráfico de regressão dos valores de viscosidade de referência e previsto do conjunto de validação de amostras de tinta preta.

A FIGURA 5.4.5 exhibe quais partes do espectro que mais influenciam nos coeficientes da regressão. Pode-se constatar que os maiores valores dos coeficientes são relativos as bandas do espectro, tanto de forma positiva como negativa.

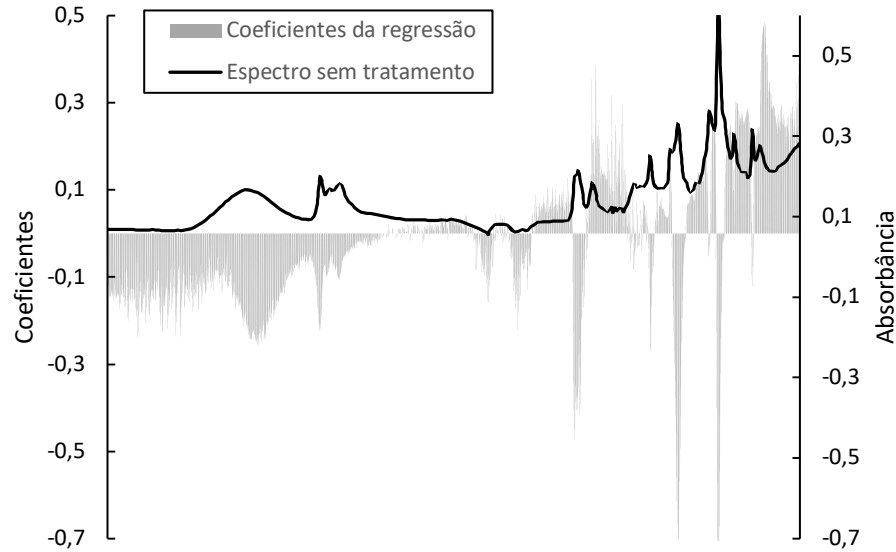


FIGURA 5.4.5 - Coeficientes de regressão do modelo proposto de 4 variáveis latentes e o espectro sem tratamento para previsão de viscosidade em tinta preta.

5.5 - Modelo de regressão para previsão de viscosidade em tinta branca

As mesmas estratégias foram aplicadas para este modelo. Ao avaliar os erros padrões, RMSEC, RMSECV, RMSEV e o R^2 das amostras de validação, conforme é mostrado na FIGURA 5.5.1, a segunda derivada foi definida para ser utilizada para o modelo de regressão para a previsão de viscosidade em tinta branca. É possível verificar que o RMSEV e o RMSECV com a segunda derivada são mais baixos até atingir o patamar comparado com os outros modelos, já no RMSEC a diferença é bem acentuada em todas as variáveis latentes avaliadas. E por fim o R^2 com a segunda derivada apresenta os maiores valores até a 4^a variável latente.

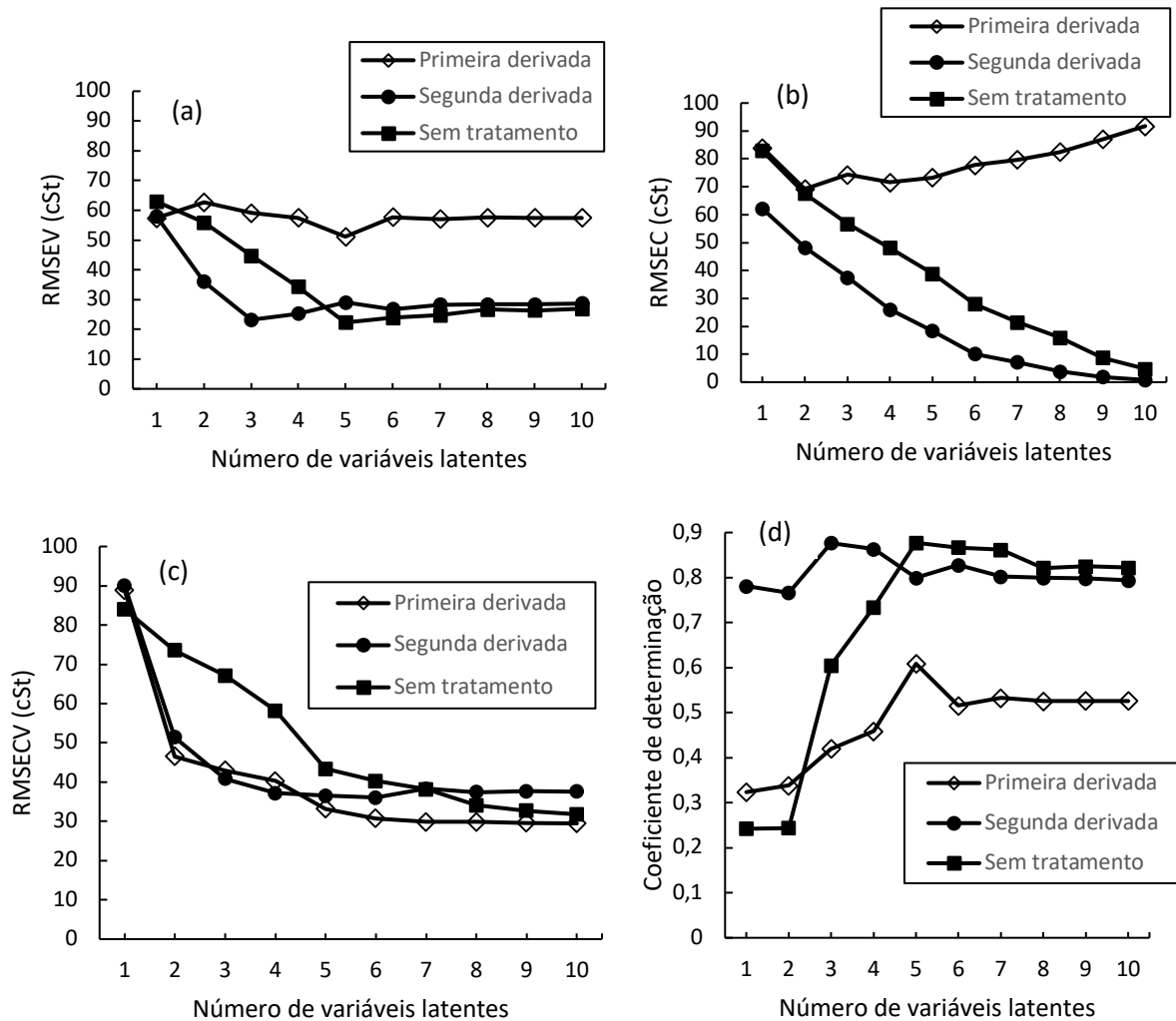


FIGURA 5.5.1 - (a) RMSEV, (b) RMSEC, (c) RMSECV e (d) R^2 das amostras de validação para os modelos de regressão de viscosidade em tinta branca.

Através das informações apresentadas na FIGURA 5.5.2, a 4ª variável latente foi escolhida, devido aos baixos valores dos erros padrões (RMSEC = 26,01 cSt, RMSECV = 37,13 cSt e RMSEV = 25,31 cSt) e alto valor de coeficiente de determinação das amostras de validação ($R^2 = 0,8635$). Apesar dos bons resultados apresentados na 3ª variável latente, a diminuição do RMSEC na 4ª variável latente se mostrou mais vantajoso.

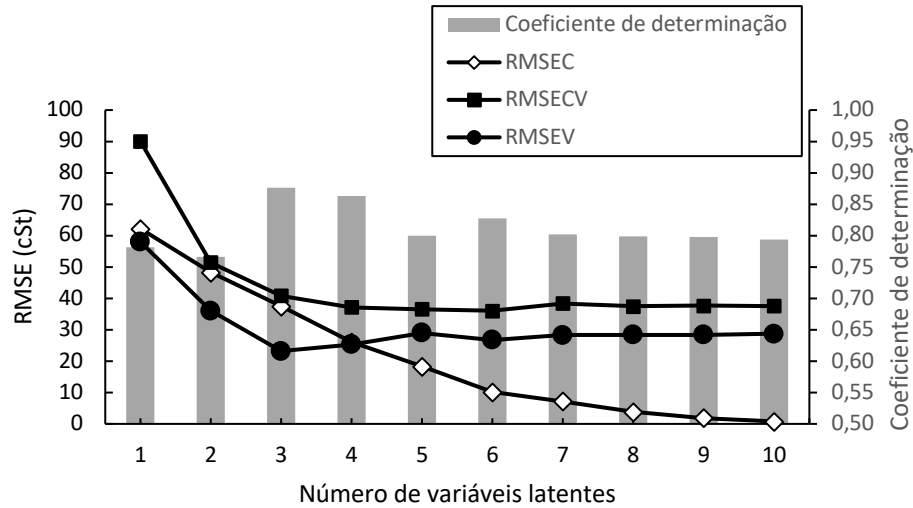


FIGURA 5.5.2 - Erros padrões e R^2 das amostras de validação do modelo de regressão com segunda derivada para previsão de viscosidade em tinta branca.

Observa-se na FIGURA 5.5.3, a comparação dos valores de viscosidade de referência e previsto do conjunto de validação do modelo proposto para tinta branca. O teste-t pareado foi realizado, sendo o valor-p = 0,519 e dessa forma indicando que não há diferença significativa entre os resultados.

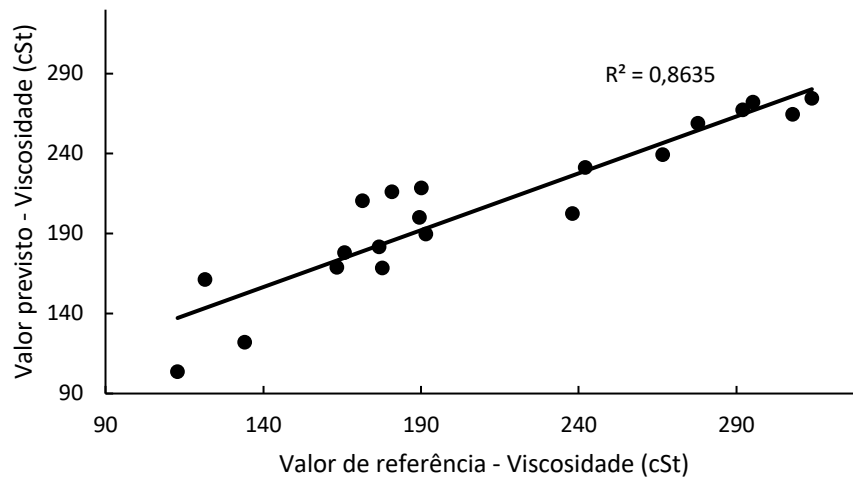


FIGURA 5.5.3 - Gráfico de regressão dos valores de viscosidade de referência e previsto do conjunto de validação de amostras de tinta branca.

A FIGURA 5.5.4 exibe quais partes do espectro tratado com segunda derivada que mais influenciam nos coeficientes da regressão. Pode-se constatar que todo o espectro é importante para o modelo, com os maiores valores absolutos de coeficientes nas maiores variações observadas na segunda derivada.

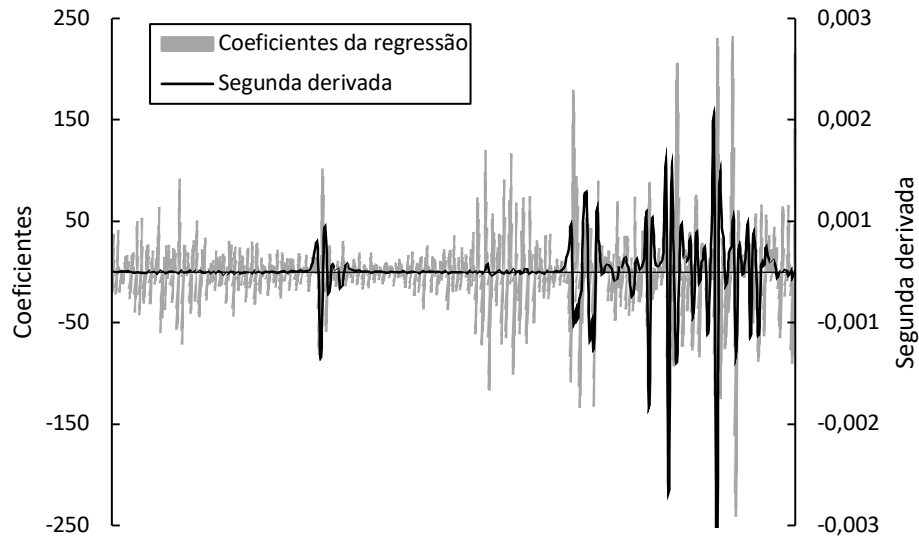


FIGURA 5.5.4 - Coeficientes de regressão do modelo proposto de 4 variáveis latentes e a segunda derivada do espectro para previsão de viscosidade em tinta branca.

5.6 - Modelo de regressão para previsão de densidade em tintas preta e branca

Ao avaliar os erros padrões, RMSEC, RMSECV, RMSEV e o R^2 das amostras de validação, conforme é mostrado na FIGURA 5.6.1, os menores valores dos erros padrões e os maiores valores de R^2 são observados com a primeira derivada e por isso esta foi definida para ser utilizada para o modelo de regressão para a previsão de densidade nas tintas preta e branca.

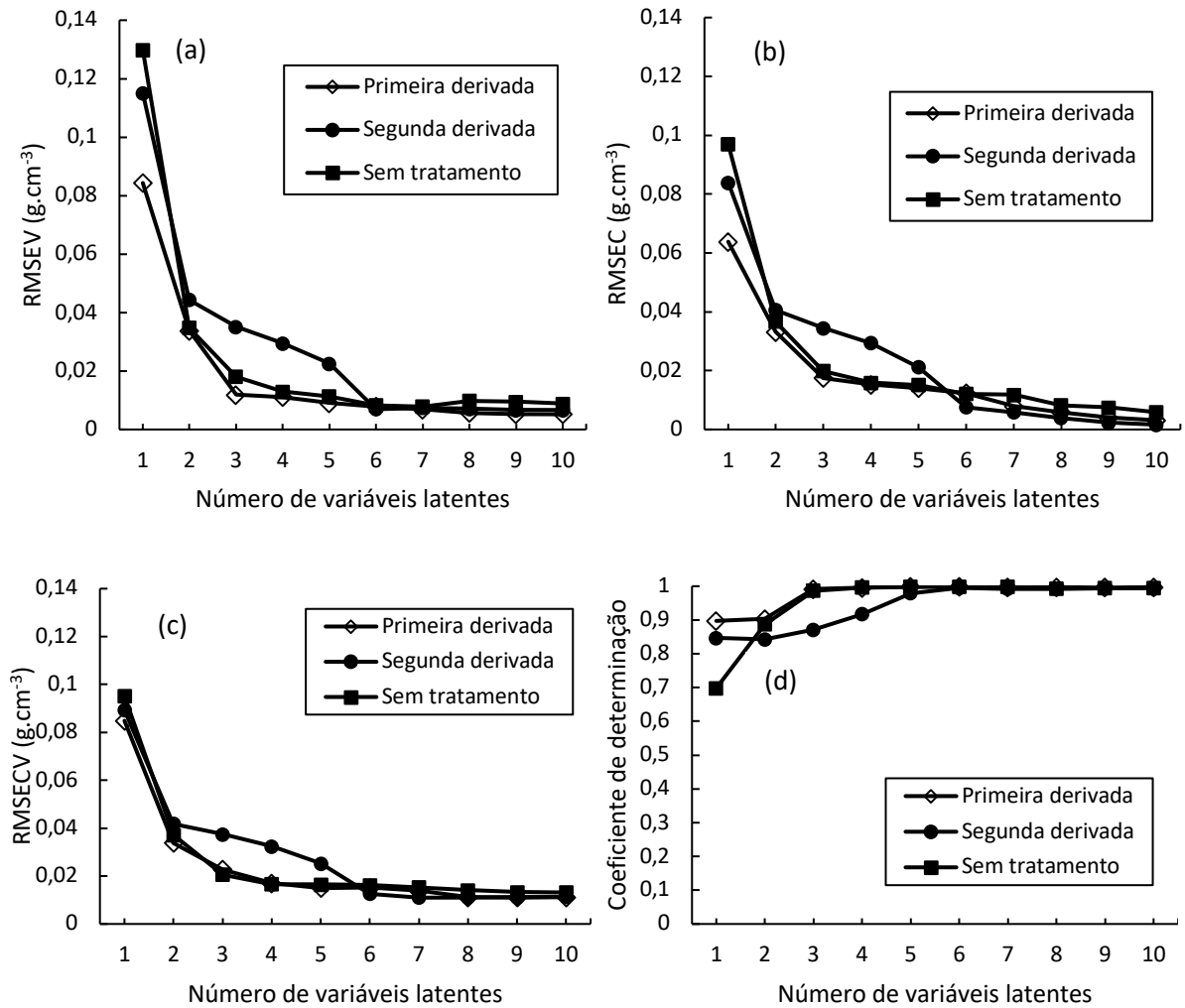


FIGURA 5.6.1 - (a) RMSEV, (b) RMSEC, (c) RMSECV e (d) R² das amostras de validação para os modelos de regressão de densidade em tintas preta e branca.

Conforme as informações apresentadas na FIGURA 5.6.2, a 3^a variável latente foi escolhida, devido aos baixos valores dos erros padrões (RMSEC = 0,0175 g.cm⁻³, RMSECV = 0,0227 g.cm⁻³ e RMSEV = 0,0119 g.cm⁻³) e alto valor de coeficiente de determinação das amostras de validação (R² = 0,9896). O valor do coeficiente de determinação para este modelo foi maior que os valores encontrados nos modelos de regressão de viscosidade, pois a densidade é um parâmetro que está diretamente relacionada com a proporção das concentrações dos componentes da tinta o que modifica as bandas de absorção do espectro.

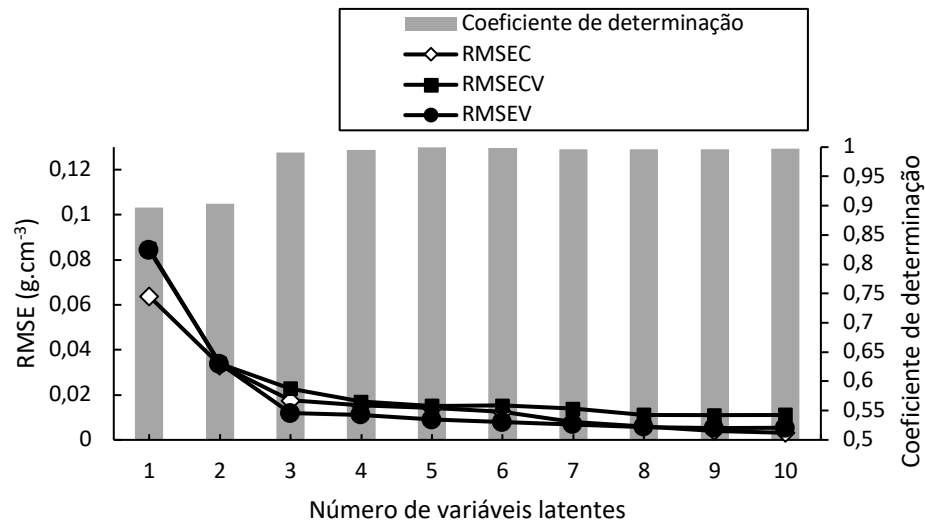


FIGURA 5.6.2 - Erros padrões e R^2 das amostras de validação do modelo de regressão com primeira derivada para previsão de densidade.

A FIGURA 5.6.3 apresenta a comparação dos valores de densidade referência e previsto do conjunto de validação do modelo proposto. De acordo com o teste-t pareado realizado, o valor-p = 0,903 e dessa forma indicando que não há diferença significativa entre os resultados.

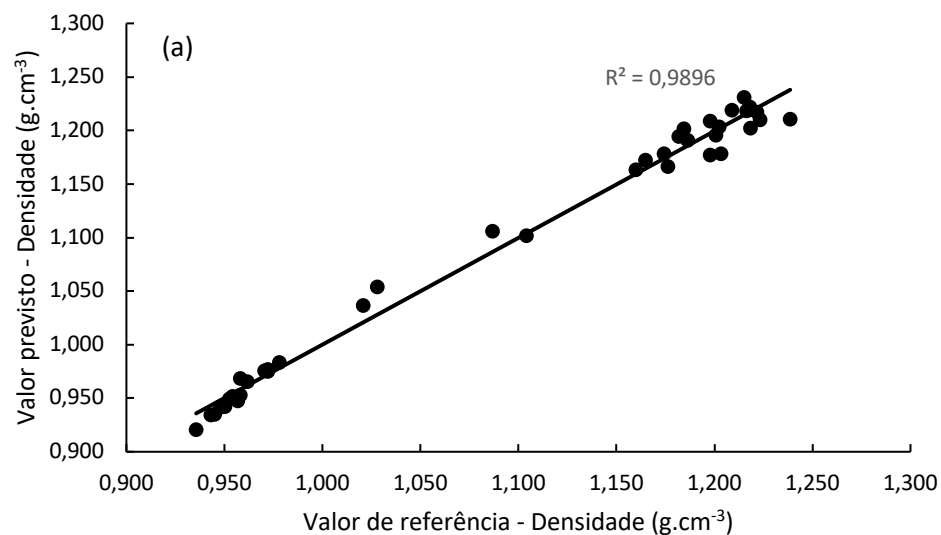


FIGURA 5.6.3 - Gráfico de regressão dos valores de densidade de referência e previsto do conjunto de validação.

A FIGURA 5.6.4 exibe as regiões dos espectros tratados com primeira derivada que mais influenciam nos coeficientes da regressão. É possível verificar que os maiores valores dos coeficientes são relativos as variações observadas na 1ª derivada.



FIGURA 5.6.4 - Coeficientes de regressão do modelo proposto de 3 variáveis latentes e a primeira derivada dos espectros da tinta preta e da tinta branca para previsão de densidade.

5.7 - Modelo de regressão para previsão de sólidos em tintas preta e branca

Os resultados obtidos neste modelo são parecidos aos obtidos no modelo de regressão para previsão da densidade. Avaliando os erros padrões, RMSEC, RMSECV, RMSEV e o R^2 das amostras de validação, conforme é mostrado na FIGURA 5.7.1, os menores valores dos erros padrões e os maiores valores de R^2 também são observados com a primeira derivada e por isso esta foi definida para ser utilizada para o modelo de regressão para a previsão de sólidos nas tintas preta e branca.

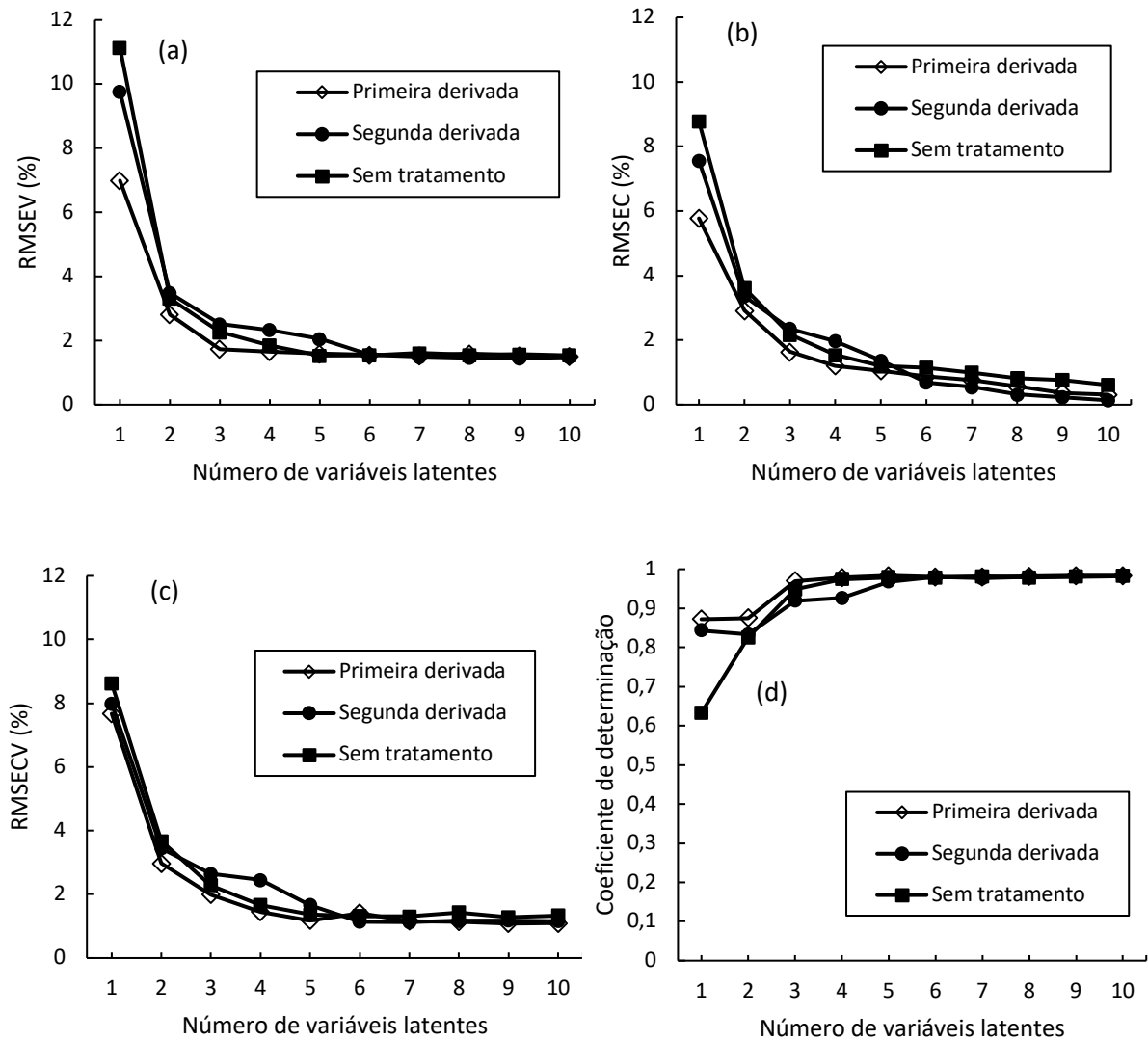


FIGURA 5.7.1 - (a) RMSEV, (b) RMSEC, (c) RMSECV e (d) R^2 das amostras de validação para os modelos de regressão de sólidos em tintas preta e branca.

Pelas informações apresentadas na FIGURA 5.7.2, a 3^a variável latente foi escolhida, devido aos baixos valores dos erros padrões (RMSEC = 1,638%, RMSECV = 1,993% e RMSEV = 1,646%) e alto valor de coeficiente de determinação das amostras de validação ($R^2 = 0,9757$). Assim como observado no modelo de regressão de densidade, este valor de coeficiente de determinação é maior comparado aos valores dos modelos de regressão de viscosidade, pois o teor de sólidos indica diretamente a quantidade de solvente nas amostras, o que afeta as bandas de absorção dos espectros.

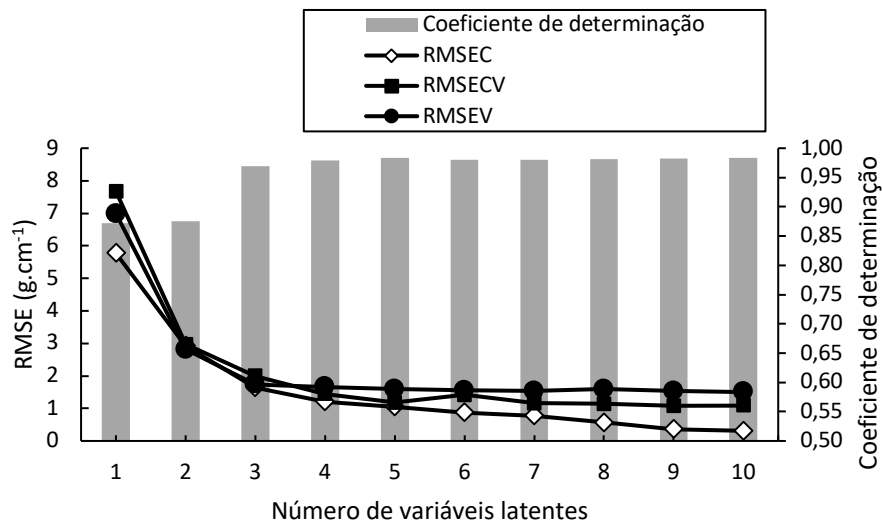


FIGURA 5.7.2 - Erros padrões e R^2 das amostras de validação do modelo de regressão com 1ª derivada para previsão de sólidos.

É possível verificar na FIGURA 5.7.3 a comparação dos valores de densidade de referência e previsto do conjunto de validação do modelo proposto. O teste-t pareado foi realizado, sendo o valor-p = 0,224 e dessa forma indicando que não há diferença significativa entre os resultados.

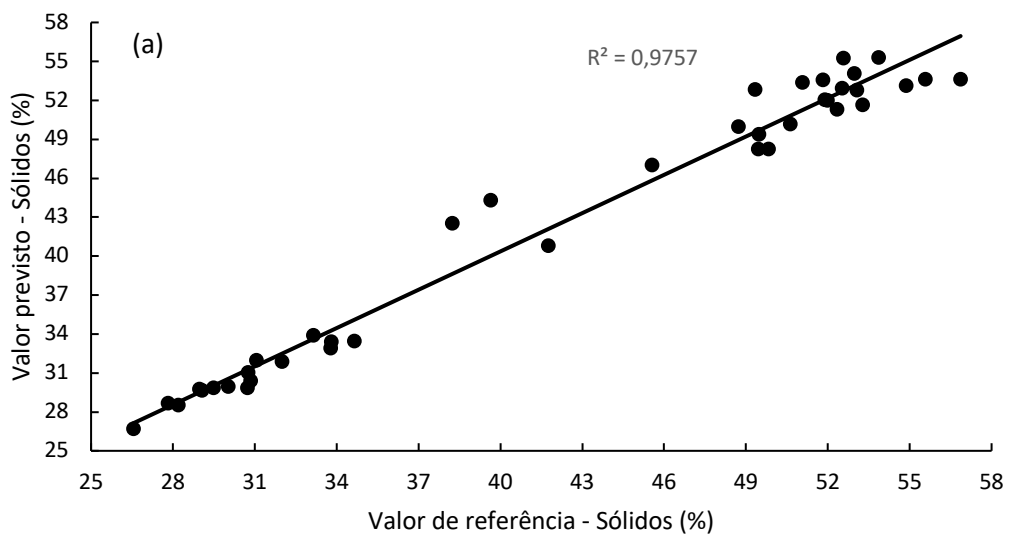


FIGURA 5.7.3 - Gráfico de regressão dos valores de sólidos de referência e previsto do conjunto de validação.

A FIGURA 5.7.4 apresenta quais partes dos espectros tratados com primeira derivada que mais influenciam nos coeficientes da regressão. Pode-se constatar que os maiores valores dos coeficientes são relativos as variações observadas na 1ª derivada, assim como ocorreu no modelo para a previsão de densidade.

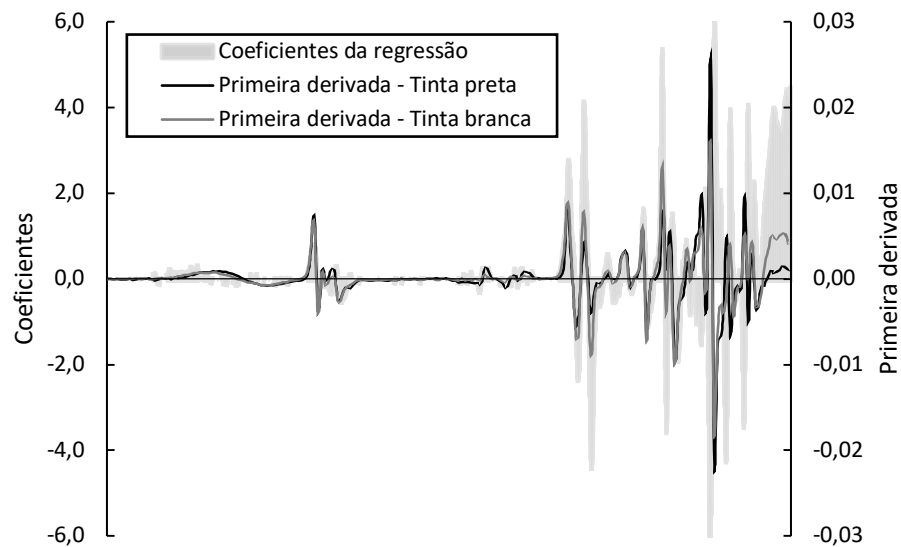


FIGURA 5.7.4 - Coeficientes de regressão do modelo proposto de 3 variáveis latentes e a primeira derivada dos espectros da tinta preta e da tinta branca para previsão de sólidos.

6 - CONCLUSÃO

Através da calibração multivariada, foram desenvolvidos modelos de regressão para a previsão dos parâmetros de qualidade em tintas utilizadas na cadeia produtiva da indústria gráfica pela técnica analítica de espectroscopia de absorção molecular no infravermelho. Utilizando o dispositivo ATR, os modelos foram desenvolvidos para uma análise rápida, não destrutiva e gerando uma quantidade muito baixa de resíduos.

O melhor modelo de regressão para viscosidade em tinta preta foi observado no espectro sem tratamento, já para tinta branca foi na 2ª derivada com alisamento Savitzky-Golay. Para densidade e sólidos, um único modelo de cada parâmetro foi desenvolvido para tintas preta e branca e os melhores resultados foram observados na 1ª derivada com alisamento Savitzky-Golay em ambos os casos. Os valores de *root mean square error* e os coeficientes de determinação se mostraram muito úteis na escolha dos modelos, assim como na escolha das variáveis latentes. Foram necessárias 4 variáveis latentes para os modelos de viscosidade e para os de densidade e sólidos foram escolhidas apenas 3 variáveis latentes.

Para todos os modelos de regressão escolhidos, realizou-se o teste-t pareado dos resultados previstos comparados com os de referência dos conjuntos de validação. Todos os testes apresentaram o valor-p, acima de 0,05, indicando que não há diferença significativa, com nível de confiança de 95%.

Nenhuma publicação utilizando a técnica de espectrometria de infravermelho para prever resultados de propriedades de tintas foi encontrada na literatura.

Com os ótimos resultados obtidos nesta dissertação, observa-se uma oportunidade de aplicação em outros tipos de tintas / outras cores além da possibilidade de aplicação em processo para sistema de auto-ajuste durante a fabricação.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRAFATI. O setor de tintas no Brasil. Disponível em: <https://www.abrafati.com.br/o-setor-de-tintas-no-brasil/> Acesso em: 15 de junho de 2019
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15156:2015 Pintura industrial – Terminologia. Rio de Janeiro, 2015.
3. FAZANO, Carlos Alberto TV. Tintas: Métodos de controle de pinturas e superfícies. hemus, 2002.
4. BANN, David. Novo manual de produção gráfica. Porto Alegre, 2010.
5. ELDRED, Nelson Richards. What the printer should know about ink. Graphic Arts Technical Foundation, 2001.
6. PEREIRA, Fabíola Manhas Verbi; BUENO, Maria Izabel Maretti Silveira. Calibration of paint and varnish properties: Potentialities using X-ray Spectroscopy and Partial Least Squares. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 92, n. 2, p. 131-137, 2008
7. AGUIAR, Joana G. de; BORIN, Alessandra; POPPI, Ronei J. Determination of viscosity and solids in pressure-sensitive adhesives by FTIR-ATR and multivariate calibration. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 21, n. 3, p. 436-440, 2010
8. ITO, Kazuhiro; KATO, Tadayu; ONA, Toshihiro. Rapid viscosity determination of waterborne automotive paint emulsion system by FT-Raman spectroscopy. Vibrational spectroscopy, v. 35, n. 1-2, p. 159-163, 2004.
9. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Density of Liquid Coatings, Inks, and Related Products. ASTM D1475 – 13 Conshohocken, PA, USA. 2013.
10. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Methods for Nonvolatile Content of Resin Solutions. ASTM D1259 – 06 (2018) Conshohocken, PA, USA. 2018.
11. LEACH, Robert. The printing ink manual. Springer Science & Business Media, 2012.
12. SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. Principles of instrumental analysis. Cengage learning, 2017.
13. MCKELVY, Marianne L. et al. Infrared spectroscopy. Analytical chemistry, v. 70, n. 12, p. 119-178, 1998.

14. NICOLET, Thermo; ALL, C. Introduction to fourier transform infrared spectrometry. A Thermo Electron Bussines, p. 1-8, 2001.
15. HARRICK, N. J. Surface chemistry from spectral analysis of totally internally reflected radiation. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 64, n. 9, p. 1110-1114, 1960.
16. FAHRENFORT, J. Attenuated total reflection: A new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds. *Spectrochimica Acta*, v. 17, n. 7, p. 698-709, 1961.
17. HIND, Andrew R.; BHARGAVA, Suresh K.; MCKINNON, Anthony. At the solid/liquid interface: FTIR/ATR—the tool of choice. *Advances in colloid and interface science*, v. 93, n. 1-3, p. 91-114, 2001.
18. BRERETON, Richard G. et al. Chemometrics in analytical chemistry—part II: modeling, validation, and applications. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 410, n. 26, p. 6691-6704, 2018.
19. FERREIRA, Márcia MC et al. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova*, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
20. BRERETON, Richard G. *Applied chemometrics for scientists*. John Wiley & Sons, 2007.
21. FERREIRA, Márcia Miguel Castro. *Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações*. 1ª ed., Campinas, Unicamp, 2015.
22. WOLD, Svante; SJÖSTRÖM, Michael; ERIKSSON, Lennart. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, v. 58, n. 2, p. 109-130, 2001.
23. KRAMER, Richard. *Chemometric techniques for quantitative analysis*. CRC Press, 1998.
24. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. *Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup West*. ASTM D1200 – 10 (2018) Conshohocken, PA, USA. 2018

Anexos

Anexo 1 - Função no Matlab para o pré-tratamento Savitzky-Golay e 1ª ou 2ª derivada.

```
function [var_out,Xout]=sgolay_diss(var_in,X,wid,ordr,nder)
% Program to calculate a smooth spectrum, first and second derivate.
% var_in = variables identification
% X = original spectra data set
% wid = window wide (needs to be an odd number and > 3)
% ordr = polinomium order. This parameter must be => nder.
% nder = calculation desired: 0 = smooth, 1 = first derivative and
% 2 = second derivative.
% Remarks: The matrix X is pre stablished using zeros.

[m,n]=size(X);
A=zeros(wid,ordr+1);
w=(wid-1)/2;
A(:,1) = ones(wid,1);
A(:,2) = [-w:w];
for i=2:ordr
    A(:,i+1) = A(:,2).^i;
end
B = (inv(A'*A))*A';
fcoeff=B(nder+1,:);
istrt=w+1;
istop=n-w;
Xout=zeros(m,n-2*w);
for i = 1:m
    for j=istrt:istop
        Xout(i,j-w)=fcoeff*X(i,j-w:j+w)';
    end
end
var_out=var_in(w+1:n-w);
figure
plot(var_out,Xout);
figure
plot(var_in,X);
```

Anexo 2 - Função no Matlab para aplicar o algoritmo Kennard-Stone.

```

% -----
% Function:
% [model,test]=kenstone(X,k)
% -----
% Aim:
% Uniform subset selection with Kennard and Stone algorithm
% -----
% Input:
% X, matrix (n,p), predictor variables in columns
% k, number of objects to be selected to the model set
% -----
% Output:
% model, vector (k,1), list of objects selected to model set
% test, vector (n-k,1), list of objects selected to test set (optionally)
% -----
% Example:
% X=randn(300,2);
% [model,test]=kenstone(X,20)
% [model]=kenstone(X,20)
% plot(X(test,1),X(test,2),'k. ');hold on;
% plot(X(model,1),X(model,2),'rs','markerfacecolor','r');
% figure(gcf)
% -----
% References:
% [1] R.W. Kennard, L.A. Stone, Computer aided design of experiments,
% Technometrics 11 (1969) 137-148
% [2] M. Daszykowski, B. Walczak, D.L. Massart, Representative subset selection,
% Analytica Chimica Acta 468 (2002) 91-103
% -----
% Written by Michal Daszykowski
% Department of Chemometrics, Institute of Chemistry,
% The University of Silesia
% December 2004
% http://www.chemometria.us.edu.pl
function [model,test]=kenstone(X,k)
[m,n]=size(X);
if k>=m | k<=0
h=error('Wrongly specified number of objects to be selected to model set.','Error');
model=[];
if nargin==2
test=[];
end
waitfor(h)
return
end
x=[[1:size(X,1)]' X];
n=size(x,2);
[i1,ind1]=min(fastdist(mean(x(:,2:n)),x(:,2:n)));
model(1)=x(ind1,1);

```

```

x(ind1,:)=[];
[i2,ind2]=max(fastdist(X(model(1),:),x(:,2:n)));
model(2)=x(ind2,1);
x(ind2,:)=[];
146
for d=3:k
[ii,ww]=max(min(fastdist(x(:,2:n),X(model,:))));
model(d)=x(ww,1);
x(ww,:)=[];
end
if nargout==2
test=1:size(X,1);
test(model)=[];
end
% --->
function D=fastdist(x,y)
% Calculates squared Euclidean distances between two sets of objects
D=((sum(y'.^2))*ones(1,size(x,1)))+(ones(size(y,1),1)*(sum(x'.^2)))-2*(y*x');

```

Anexo 3 - Função no Matlab para a aplicação da PLSR e cálculos de erros padrões.

```

function [T,P,U,Q,W,D,Flag]=npls(X,Y,ncom)
% -----
% Input:
%   X: X matrix
%   Y: Y matrix
%   ncom: Number of components to be extracted
% Output:
%   T: The scores for X matrix decomposition
%   P: The loadings for X martix
%   U: The scores for Y matrix decomposition
%   Q: The loadings for Y martix
%   W: Weights matrix which will be used to calcualte T given X
%   D: It is used for regression in model  $Y=T*D'+Error$ . T is obtained
%       by  $T=X*W*inv(P'*W)$ . Substituting T by this relationship, we get
%        $Y=X*W*inv(P'*W)*D'+Error$  or  $Y=X*(W*inv(P'*W)*D')+Error$ .
%       Let  $B=W*inv(P'*W)*D'$ , we get  $Y=XB+Error$ 
%   Flag: Indicate if convergence is achieved.
% Note:
% (1) X and Y are neither mean centered nor scaled.
% (2) The loadings of X matrix generally are not orthogonal, but unit length.
%     The scores of X matrix are orthogonal.
% Last modification on Sep 17, 2010.
% -----
% The following PLS NIPAL algorithm follows the description of Paper:
% (1) Agnar Hoskuldsson, PLS Regression Methods, Journal of Chemometrics,
%     1988, 2, 211-228.
%
% The relationships between T, X, and Y can be found in Papers:
% (1) Roman Rosipal and Nicole Kramer, Overview of Recent Advance in
%     Partial Least Sqaures (Can search online)
%     (Note in this paper,  $C=Y'*T$  is not correct)
% (2) Inge S. Helland, On the structure of partial least squares,
%     Commu. Statist. Simula., 1988, 17, 581-607. (Pages 597-598, 3.3)
% -----
%
T=[]; % The scores for X matrix decomposition
P=[]; % The loadings for X martix
U=[]; % The scores for Y matrix decomposition
Q=[]; % The loadings for Y martix
W=[]; % Weights matrix, which will used to calcualte T given X
D=[]; % It is used for regression in model  $Y=T*D'+Error$ . T is obtained by
%  $T=X*W*inv(P'*W)$ . Substituting T by this relationship, we get
%  $Y=X*W*inv(P'*W)*D'+Error$  or  $Y=X*(W*inv(P'*W)*D')+Error$ .
% Let  $B=W*inv(P'*W)*D'$ , we get  $Y=XB+Error$ 
for k=1:ncom
    stop=0; % Used to indicate stop criteria
    u=Y(:,1); % Step 1 (This is the initial guess of u)
    uold=u;

```



```

count=0;      % Use to count the number of iteration
while stop==0
    count=count+1;
    w=X'*u/(u'*u); % Step 2
    w=w/norm(w); % Step 3, scale w to unit length
    t=X*w;      % Step 4
    c=Y'*t/(t'*t); % Step 5
    c=c/norm(c); % Step 6, scale c to unit length
    u=Y*c;      % Step 7
    if subspace(uold,u)*180/pi<0.001 % Step 8, test convergence
        stop=1;
        Flag='Converged';
    elseif count>2000
        stop=1;
        Flag='Iteration number reaches the maximum, not converged';
    end
    uold=u;
end
T=[T,t];      % Save scores for X matrix
p=X'*t/(t'*t); P=[P,p]; % Save loading for X matrix
W=[W,w];      % Save weights
U=[U,u];      % Save scores for Y matrix;
q=Y'*u/(u'*u); Q=[Q,q]; % Save loading for Y matrix
d=Y'*t/(t'*t); D=[D,d]; % D is used for regression model Y=T*D'+Error
X=(X'-X'*t*t'/(t'*t))'; % Deflation of X matrix, Step 12-1
Y=(Y'-Y'*t*t'/(t'*t))'; % Deflation of Y matrix, Step 12-2
end
normP=sqrt(sum(P.^2)); % Following tradition, we make the loading
P=P./((ones(size(P,1),1)*(normP))); % vectors of P to be unit length
T=T.*(ones(size(T,1),1)*(normP));
D=D./((ones(size(D,1),1)*(normP)));

function [rmsec,relrmsec,rmsecv,coef,Ypred]=pls_ed(Xin,Yin,varID,LV)
% Program to calculate PCR models parameters using leave-one-out cross-validation.
% Xin = data set
% Yin = parameter to be modeled (Yin has only one parameter/column)
% varID = variables identification
% LV = maximum number of principal components
% rmsec = root mean square error of calibration
% relrmsec = relative rmsec (rmsec/(ymax-ymin))*100
% rmsecv = rmsec for cross-validation
% coef = regression coefficients
% Ypred = predicted Y
% Regression coefficients and realxpredicted are plotted for the first 4 LV
% LV must be <= number of variables
% This program also shows the coefficients and Ypredicted plots for the
% first four LVs.In this case, if you don't have four variables an error
% message will be evident.

% The rmsecv matrix is pre established.

[m,n]=size(Xin);

```

```

rmsecv=zeros(m,LV);

% Loop to perform leave-one-out cross-validation
for i = 1:m
    Ycal = Yin;
    Xcal = Xin;
    Ycal(i)=[];
    Xcal(i,:)=[];
    Ycv = Yin(i);
    Xcv = Xin(i,:);

    for j = 1:LV
        [T,P,U,Q,W,D]=npls(Xcal,Ycal,j);
        coef=W*inv(P'*W)*D';
        Ypr_cv=Xcv*coef;
        rmsecv(i,j)=sqrt(sum((Ycv-Ypr_cv).^2)/length(Ycv));
    end
end

% Loop to calculate coefficients, Ypred, rmsec and relrmsec using all samples

for j = 1:LV
    [T,P,U,Q,W,D]=npls(Xin,Yin,j);
    coef(:,j)=W*inv(P'*W)*D';
    Ypred(:,j) = Xin*coef(:,j);
    rmsec(:,j)=sqrt(sum((Yin-Ypred(:,j)).^2/(length(Yin)-LV)));
    relrmsec(:,j)=(rmsec(:,j)*100)/(max(Yin)-min(Yin));
end

% This program also shows the mean of rmsecv.

rmsecv = sqrt(mean(rmsecv.^2,1));

clf
figure(1)
subplot(2,2,1);
plot(varID,coef(:,1),'o-');
xlabel('Variables');
ylabel('Coefficients');
title ('Coefficients for LV 1');

subplot(2,2,2);
plot(varID,coef(:,2),'o-');
xlabel('Variables');
ylabel('Coefficients');
title ('Coefficients for LV 2');

subplot(2,2,3);
plot(varID,coef(:,3),'o-');
xlabel('Variables');
ylabel('Coefficients');
title ('Coefficients for LV 3');

```

```

subplot(2,2,4);
plot(varID,coef(:,4),'o-');
xlabel('Variables');
ylabel('Coefficients');
title ('Coefficients for LV 4');

```

```

figure(2)
plot(rmse, '-+r');
hold on;
plot(relrmse, '-xb');
plot(rmsecv, '-ok');
legend('rmse', 'relrmse', 'rmsecv');
xlabel ('Number of Latent Variables');
ylabel ('rmse;relrmse;rmsecv');

```

```

figure(3)
subplot(2,2,1)
plot(Yin, Ypred(:,1), 'o');
xlabel('Real values');
ylabel('Predicted values');
title ('Real x Predicted - 1 Coef');
linex=[min(Ypred) max(Ypred)];
liney=linex;
line(linex, liney, 'LineWidth', 2);

```

```

subplot(2,2,2);
plot(Yin, Ypred(:,2), 'v');
xlabel('Real values');
ylabel('Predicted values');
title ('Real x Predicted - 2 Coef');
linex=[min(Ypred) max(Ypred)];
liney=linex;
line(linex, liney, 'LineWidth', 2);

```

```

subplot(2,2,3);
plot(Yin, Ypred(:,3), '^');
xlabel('Real values');
ylabel('Predicted values');
title ('Real x Predicted - 3 Coef');
linex=[min(Ypred) max(Ypred)];
liney=linex;
line(linex, liney, 'LineWidth', 2);

```

```

subplot(2,2,4);
plot(Yin, Ypred(:,4), 's');
xlabel('Real values');
ylabel('Predicted values');
title ('Real x Predicted - 4 Coef');
linex=[min(Ypred) max(Ypred)];
liney=linex;
line(linex, liney, 'LineWidth', 2);

```