



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA



Tânia Pinheiro de Matos

# TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS POR CATAFORESE

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química – Controlo de Qualidade e Ambiente,  
orientada pelo Professor Doutor Jorge L.G.F.S. Costa Pereira  
e apresentada ao Departamento de Química  
da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Fevereiro de 2019



Projeto Científico ou Projeto Industrial

## Tratamento de Superfícies Metálicas por Cataforese

Tânia Pinheiro de Matos

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química – Controlo de Qualidade e Ambiente orientada pelo Professor Doutor Jorge L.G.F.S. Costa Pereira e apresentada ao Departamento de Química, no âmbito da unidade curricular Projeto Científico ou Projeto Industrial.

Fevereiro de 2019



UNIVERSIDADE DE  
**COIMBRA**

---

A stylized, thick black letter 'U' logo, which is a common symbol for the University of Coimbra.



*“A persistência é o menor caminho do êxito”.*

(Charles Chaplin)

## **Agradecimentos**

Aproveitando este espaço, de uma forma breve, gostaria de agradecer a todos aqueles que de alguma forma estiveram envolvidos ao longo deste ano letivo e lidaram comigo no decorrer deste estágio científico-industrial.

Em primeiro lugar, um agradecimento especial aos meus pais que me proporcionaram todas as condições e meios, para que eu pudesse alcançar os meus objetivos profissionais. À minha irmã, família e amigos mais próximos que sempre acreditaram nas minhas capacidades.

Agradeço ao Professor Doutor Jorge Costa Pereira, que me acompanha em estágios desde a licenciatura, pelo incentivo desde cedo de procurar desenvolver este projeto num local que me permitisse entrar em contato com o mundo da indústria, por toda a disponibilidade e paciência quando existiram complicações e ainda pelo conhecimento que me transmitiu.

À Europa Coatings S.A. agradeço a disponibilidade em receber o estágio para o presente projeto e um obrigado a todos os colaboradores que desde o início se mostraram disponíveis e acessíveis em ajudar no que podiam e sabiam.

Por fim, agradeço ao Engenheiro Paulo Barbosa da PPG, por toda a disponibilidade que teve em me ajudar e esclarecer as minhas dúvidas ao longo destes meses e ainda agradeço também o facto de me ter disponibilizado toda a informação teórica que podia.

## **Objetivos**

Este projeto insere-se na unidade curricular Projeto Científico-Industrial do Mestrado em Química – Controlo de Qualidade e Ambiente e teve como objetivo a implementação de rotinas de diagnóstico e verificação das condições dos banhos de tratamento de superfícies e assim minimizando as anomalias no acabamento de superfícies e revestimento, conseguindo uma melhoria significativa na qualidade no produto final.

## Resumo

O tratamento de superfícies é hoje em dia um estado de arte na indústria automóvel, permitindo desenvolver acabamentos com elevada durabilidade e excelente aspeto. O controlo da qualidade é uma das muitas etapas de processamento industrial que contribui, de um modo muito relevante, para a garantia da qualidade do produto final.

Esta tese apresenta algumas perspetivas do controlo da qualidade no tratamento de superfície por pintura cataforética - parte do trabalho incide sobre a obtenção de valores diários de controlo de banhos de acondicionamento e tratamento de superfície tendo estes sido tratados com base em cartas de controlo.

O processo de tratamento e acabamento de superfície é não só uma sequência complexa de fases sucessivas de processamento que têm implicações nas etapas seguintes como também a passagem de diferentes tipos de peças pelos mesmos banhos de tratamento que levanta enormes problemas de averiguação e explicação do conjunto de anomalias que são detetadas ao longo do processo.

Com base no controlo da qualidade das peças em processamento e finalizadas, tentou-se avaliar o impacto de diversas variáveis controladas no sentido de tentar compreender um pouco mais o tipo de anomalias que surgiram e, deste modo, poder corrigir eventuais falhas.

Dado que a modelação numérica permite correlacionar respostas (anomalias detetadas) em função das condições de processamento e que o número de variáveis controladas era grande, optou-se por seguir uma via multivariada não supervisionada através do ajuste com PLS (método de mínimos quadrados parciais). A estratégia numérica utilizada teve ainda de ser adaptada no sentido de lidar com algumas falhas de dados (efeitos de escala, omissões e valores anómalos). Os fatores latentes encontrados com o PLS evidenciaram pistas cruciais para a explicação do fenómeno de algumas anomalias detetadas.

## **Abstract**

Surface treatment is nowadays a state of art in the automotive industry, allowing to develop finishes with high durability and excellent appearance. Quality control is one of the many stages of industrial processing that contributes, in a very important way, to the quality assurance of the final product.

This thesis presents some perspectives of quality control in the surface treatment by cathophoretic painting - part of the work focuses on obtaining daily values of control of conditioning and surface treatment baths having been treated on the basis of control charts.

The surface finishing and treatment process is not only a complex sequence of successive processing steps which have implications in the following steps but also the passage of different types of parts through the same treatment baths raises enormous problems of investigation and explanation of the set of anomalies which are detected throughout the process.

Based on the control of the quality of the pieces being processed and finalized, it was tried to evaluate the impact of several controlled variables in the sense of trying to understand a little more the type of anomalies that appeared and, in this way, to be able to correct any faults.

Given that numerical modeling allows correlating responses (detected anomalies) as a function of the processing conditions and that the number of controlled variables was large, it was decided to follow an unsupervised multivariate path through PLS (partial least squares method) . The numerical strategy used still had to be adapted in order to deal with some data failures (scale effects, omissions and anomalous values). The latent factors found with PLS provided crucial clues to the explanation of the phenomenon of some anomalies detected.

## **Preâmbulo**

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, que se podem resumir da seguinte forma:

No capítulo 1, é apresentada uma breve história da indústria automóvel e a empresa na qual foi desenvolvido o trabalho, bem como a sua parceria com a PPG. A breve história sobre a indústria automóvel é relevante pelo facto de a pintura por eletrodeposição catódica se destinar a esse ramo da indústria.

O capítulo 2, dedica-se à fundamentação teórica envolvida no processo de pintura. Inicialmente é apresentada a definição de corrosão, seguindo-se os tipos, formas e meios da mesma. Esta teoria torna-se relevante pelo facto de a pintura cataforética prevenir estados de corrosão elevados, como será percebido posteriormente. De seguida temos a abordagem do que é a pintura cataforética, onde se encontra explicado em que consiste o processo ao qual as superfícies metálicas são sujeitas, quais as vantagens e desvantagens deste método de pintura e ainda quais os problemas mais comuns e parâmetros de qualidade que foram controlados.

No capítulo 3, é descrita a metodologia adotada para o controlo dos parâmetros de qualidade abordados no capítulo anterior e uma tabela resumo dos valores ideais para cada um desses parâmetros. É ainda descrito neste capítulo a metodologia envolvida no tratamento dos resultados, que consiste na estatística para elaborar cartas de controlo das médias e no método PLS (método dos mínimos quadrados parciais).

Segue-se o capítulo 4, que corresponde à apresentação dos resultados obtidos e à discussão dos mesmos. Para a apresentação dos resultados e respetivas conclusões foram feitos três tipos de tratamento de dados: cartas de controlo (que permitem avaliar as variações dos banhos da linha de pintura), uma análise segmentada e posteriormente uma análise do processo. Para ambas as análises recorreu-se ao método da modelação implícita (PLS).

Por fim, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões gerais do trabalho desenvolvido, bem como algumas sugestões de melhoria.

É importante referir que este trabalho se encontra escrito com o novo acordo ortográfico e que na apresentação dos resultados é usado o ponto como separador decimal para facilitar a transferência de informação entre o Excel e o programa Octave (compatível com o Matlab), utilizado para efetuar cálculos e alguns dos gráficos apresentados.

## **Lista de Abreviaturas**

Acelerador – medição do nitrito de sódio no banho de fosfatação

Ac.Livre – acidez livre do banho de fosfatação

Ac.Total – acidez total do banho de fosfatação

Alc.LivreD1 – alcalinidade livre do banho de pré-desengorduramento

Alc.LivreD2 – alcalinidade livre do banho de desengorduramento

Alc.TotalD1 – alcalinidade total do banho de pré-desengorduramento

Alc.TotalD2 – alcalinidade total do banho de desengorduramento

Cata – banho de pintura por efeito eletroforético (cataforese)

D1 – banho de pré-desengorduramento

D2 – banho de desengorduramento

ES – extrato seco

LC – linha central

LIA – limite inferior de ação

LSA – limite superior de ação

pHAfinador – pH do banho afinador

pHCata – pH do banho cataforético (pintura)

pHD1 – pH do banho de pré-desengorduramento

pHD2 – pH do banho de desengorduramento

pHLavag.II – pH do banho de lavagem II da linha de pintura

pHLavag.III – pH do banho de lavagem III da linha de pintura

PLS – modelação implícita (método dos mínimos quadrados parciais)

tempoimersãoAfinador – tempo de imersão das superfícies metálicas no banho de afinador

tempoimersãoCata – tempo de imersão das superfícies metálicas na pintura cataforética

tempoimersãoD1 – tempo de imersão das superfícies metálicas no banho de pré-desengorduramento

tempoimersãoD2 – tempo de imersão das superfícies metálicas no banho de desengorduramento

tempoimersãoFosfato – tempo de imersão das superfícies metálicas no banho de fosfatação

tempoimersãolavag.II – tempo de imersão das superfícies metálicas no banho de lavagem II

tempoimersãolavag.III – tempo de imersão das superfícies metálicas no banho de lavagem III

V – voltagem

°CD1 – temperatura do banho de pré-desengorduramento

°CD2 – temperatura do banho de desengorduramento

°CFosfato – temperatura do banho de fosfatação

°CForno – temperatura do forno de polimerização

# Índice

1.	Introdução.....	1
1.1	História da indústria automóvel.....	3
1.1.1	Produção atual em Portugal.....	5
1.1.1.1	Volkswagen Autoeuropa .....	6
1.1.1.2	Peugeot e Citroen.....	6
1.1.1.3	Toyota Caetano .....	7
1.1.1.4	Mitsubishi Fuso Truck Europe .....	7
1.1.1.5	V. N. Automóveis.....	7
1.2	A empresa .....	9
2.	Fundamentação.....	11
2.1	Corrosão .....	13
2.1.1	Definição e tipos de corrosão.....	13
2.1.2	Formas de corrosão.....	16
2.1.2.1	Uniforme .....	16
2.1.2.2	Corrosão – Fricção.....	17
2.1.2.3	Corrosão – Cavitação.....	17
2.1.2.4	Por picada.....	18
2.1.2.5	Intergranular .....	18
2.1.2.6	Filiforme .....	19
2.1.2.7	Por camadas .....	19
2.1.2.8	Intersticial .....	20
2.1.2.9	Seletiva .....	20
2.1.2.10	Fragilização pelo hidrogénio .....	21
2.1.2.11	Galvânica .....	21
2.1.2.12	Por correntes – parasitas .....	22
2.1.2.13	Corrosão – Erosão .....	22
2.1.2.14	Fissurante sob tensão.....	23
2.1.2.15	Sob fadiga.....	23
2.1.3	Principais meios de corrosão.....	24
2.3	Pintura anticorrosiva por eletrodeposição .....	26
2.3.1	Eletrodeposição anódica e catódica.....	26
2.3.2	Pré-tratamento.....	27
2.3.3	Pintura por eletrodeposição catódica .....	31

2.3.3.1	Filtração.....	35
2.3.3.2	Regulação da temperatura.....	36
2.3.3.3	Ultrafiltração .....	37
2.3.3.4	Circuitos de adição .....	39
a)	Ligante .....	39
b)	Pasta pigmentada.....	40
c)	Aditivos.....	41
2.3.3.5	Circuitos elétrico e do anólito .....	41
2.3.3.6	Retificador .....	42
2.3.3.7	Ânodos.....	43
2.3.3.9	Circuito do anólito.....	44
2.3.3.10	Vantagens e inconvenientes .....	44
2.3.3.11	Problemas mais comuns da pintura cataforética.....	45
2.3.4	Forno de polimerização.....	46
2.3.5	Parâmetros da qualidade .....	47
2.4	Cartas de Controlo .....	49
2.5	Modelação implícita.....	51
3.	Experimental .....	55
3.1	Materiais, Reagentes e Equipamentos.....	57
3.2	Alcalinidade livre .....	57
3.3	Alcalinidade total.....	58
3.4	Acidez livre .....	58
3.5	Acidez total.....	59
3.6	Acelerador .....	59
3.7	Extrato seco.....	60
3.8	pH.....	61
3.9	Relação pasta-ligante .....	62
3.10	Cartas de Controlo .....	63
3.11	Modelação implícita.....	64
4.	Resultados e discussão.....	65
4.1	Cartas de controlo .....	67
4.2	Análise segmentada por modelação implícita .....	81

4.3	Análise do processo por modelação implícita.....	86
4.3.1	Percentagem de anomalias.....	86
4.3.2	Brilho .....	90
4.3.3	Falta de tinta .....	94
4.3.4	Manchas .....	98
4.3.5	Rugosidade .....	102
4.3.6	Cor .....	106
4.3.7	Gotas .....	110
4.4	Controlo térmico na estufa .....	114
5.	Conclusões.....	115
	<b>Referências bibliográficas</b> .....	123
	<b>Anexos</b> .....	129



# ***1. Introdução***



Este capítulo dedica-se à descrição da História da Indústria Automóvel. Nesta descrição é abordada a produção em Portugal, em geral, e das principais marcas.

Ainda neste primeiro capítulo é apresentada a empresa na qual foi desenvolvido este projeto.

## **1.1 História da indústria automóvel**

Os primeiros passos para a criação daquilo a que hoje chamamos de carro, deu-se em 1885/1886 com o surgimento do motor de combustão interno.

É ele que torna possível o desenvolvimento e evolução do automóvel e à sua descoberta estão associados os nomes Gottlieb Daimler e Kerl Benz.

Por um lado, Karl Benz constrói, em 1885, o primeiro veículo automóvel, em Manheim (Alemanha), que possui um motor em cilindro com sistema de ignição elétrica, atingindo os 16 Km/h.

Por outro lado, Daimher aperfeiçoa e transforma um motor em cilindro que tinha sido inventado em 1872. Aquando do registo da patente, vende a sua invenção a vários construtores de automóveis e inicia, a partir de 1886, o seu próprio negócio de fabricar veículos.

É então que, em 1926, os nomes destes dois homens se unem e que dão assim origem à empresa Daimher-Benz que produz os famosos Mercedes-Benz. [1]

A indústria automóvel em Portugal conta já com algumas décadas de história. Apesar do primeiro veículo ter chegado a Portugal em 1895, tendo sido importado de Paris pelo IV conde de Avilez, a indústria automóvel portuguesa teve o início da sua verdadeira expressão nos anos 30 do século passado.

Em 1937, é lançado o EDDFORD. Este é uma viatura desportiva e inovadora, criada nas oficinas de Eduardo Ferreirinha e irmão, partindo de componentes Ford. [2]

Até aqui, os veículos que ainda não tinham chegado a Portugal, tinham a mecânica e acessórios de difícil utilização. Para que o motor estivesse em marcha, era preciso manobrar várias alavancas e abrir uma série de válvulas. A iluminação era feita através de lanternas ou faróis de carboneto e as rodas eram revestidas a borracha maciça, o que tornava as viagens desconfortáveis (1895-1904). A forma destes veículos implicava o uso de roupas especiais e adereços de proteção.

Devido ao descontentamento derivado dos problemas técnicos que surgem nas viagens e com as dificuldades da funcionalidade dos veículos, procuraram-se soluções. Assim se chega à invenção do motor de arranque e da iluminação elétrica (1905-1919).

Entre 1931 e 1945, a Citroen lança para o mercado a famosa série 7CV, de linhas baixas, o que lhe dá estabilidade e adesão à estrada, simbolizando a modernidade e o bem-estar. Em Portugal ficou conhecida como a “arrastadeira”. Com isto, é evidente que ao longo dos tempos há um claro desenvolvimento e crescimento do setor da indústria transformadora. Tal como deu para perceber até agora, inicialmente esta era pouco qualificada, pouco desenvolvida e dispersa. Numa fase mais recente, esta indústria já se modernizou tecnológica e competitivamente.

Passados alguns anos desde o fim da II Guerra Mundial (1945), Portugal vivia numa economia fechada e seguindo as ações realizadas nos países vizinhos, o governo português decide impor elevadas quotas de importação dos veículos ligeiros de passageiros - isto se a montagem não tivesse sido realizada em Portugal. Com estas imposições pretendia-se que o nosso país comesse a desenvolver linhas de montagem, o que requeria o arranque de fábricas como a Opel, General Motors, Ford, Citroen, Fiat, entre outras, que foram as que surgiram nesta altura em Portugal. Neste tempo, a produção dos veículos era em massa e direcionada à mecânica simples. O Volkswagen “carocha”, o 2CV, o Renault 4, o Fiat 600 e 500, o Morris Minor, entre outros são exemplos de modelos que tiveram mais procura pela população e sucesso nas fábricas.

Nos anos 70 é quando surgem as grandes e elevadas preocupações com a segurança dos passageiros e com a crescente poluição atmosférica que é provocada pelos gases do escape. Isto leva a que o automóvel se uniformize no aspeto exterior, no preço, na potência e na dimensão.

É em 1989 que se dá início ao projeto Volkswagen Autoeuropa que tem até hoje mostrado um enorme sucesso económico na indústria automóvel portuguesa. [1, 3]

Com isto, podemos resumir a história da indústria automóvel portuguesa em três fases:

- A primeira fase é caracterizada pelas restrições à importação de veículos (lei da montagem) com o objetivo de desenvolver a indústria em Portugal – Mercado Protegido;
- A segunda fase ocorre em finais dos anos 70 quando se dá uma contrariação do que até aqui se tinha feito. É nesta segunda fase que existe uma aproximação entre Portugal e os restantes países que já pertenciam à União Europeia, com o objetivo de a integrar. Com isto, o estado promovia as exportações restringindo as

importações dos veículos. Dá-se o Projeto Renault onde são fundadas unidades de motores e de caixas de velocidade e linhas de montagem (em Cacia e Setúbal), o que significou a progressão da indústria portuguesa. Por fim, nos anos 80 dá-se o aparecimento e desenvolvimento de tecnologias de processo no setor dos componentes (estampagem, revestimentos, soldaduras, ...);

- Finalmente, a terceira fase é uma fase de globalização com mercados abertos e com um predomínio do projeto Volkswagen Autoeuropa. Ou seja, no início dos anos 90 o mercado português “entregou-se” à Europa e daqui resulta o Projeto Autoeuropa que é de investimento estrangeiro no setor automóvel português. Consequentemente, a indústria de componentes nacionais registou uma grande evolução com o aumento do volume de faturação de 900 milhões de euros (em 1989) para 4100 milhões de euros (em 2001). Também as exportações sofreram um aumento de 600 milhões de euros para aproximadamente 2650 milhões de euros. [2, 4, 5]

### **1.1.1 Produção atual em Portugal**

Um automóvel é considerado um utensílio de trabalho, um objeto de culto, um símbolo de poder e de contrapoder, um bem económico e dispendioso, prático ou bonito, ... Esta “ferramenta” é de elevada importância para o mundo pois alterou a maneira das pessoas se movimentarem e também a forma de viver das mesmas uma vez que com o seu aparecimento surgiram também um conjunto de instituições e infraestruturas como estradas, mapas, regras de regulamentação, garagens, postos de abastecimento de combustível, etc. Em Portugal, a indústria que fabrica este utensílio revolucionador é detentora de uma grande percentagem do PIB e também de uma grande fatia das exportações nacionais. [6, 7]

Em Portugal, a indústria automóvel divide-se em dois ramos: a produção e montagem de veículos e a produção de componentes automóveis. [3, 5, 7]

Dentro do ramo da produção de componentes automóveis insere-se o tratamento de superfícies respetivos à indústria automóvel portuguesa. O tratamento de superfícies para a indústria automóvel é um tema de alta importância, visto que, é uma exigência que às superfícies metálicas seja aplicado um revestimento de proteção corrosiva, a pintura cataforética. Esta exigência leva à importância do desenvolvimento deste trabalho.

Na produção e montagem de veículos diferenciam-se fábricas como a Volkswagen Autoeuropa, a Citroen Peugeot, a Mitsubishi Fuso Truck Europe, a Toyota Caetano e a V. N. Automóveis. [3 - 5]

#### **1.1.1.1 Volkswagen Autoeuropa**

É uma empresa que se situa em Palmela, Setúbal. Iniciou a sua produção em série em maio de 1995 e é a empresa com maior volume de negócios, a maior e mais avançada fábrica do setor automóvel em Portugal. Esta empresa é um dos maiores investimentos estrangeiros feitos em Portugal.

Na sua produção tem capacidade de montagem para 180 000 veículos por ano.

Em 2008, produziu 94 100 veículos dos quais 82 907 foram exportados da marca Volkswagen e 9853 da marca Seat. Em 2012 a sua produção atingiu os 112 550 veículos (que representou 1940 milhões de euros) dos quais foram exportados 99,4% da marca Volkswagen.

Estas exportações no ano de 2012 representaram 4,2% de todas as exportações do país e 1,3% no PIB nacional.

A marca mantém cerca de 3000 empresas diretas e 6 200 indiretas e atualmente produz os modelos Sharam (VW), Alhanbra (Seat), Eos (VW) e Sirocco (VW). Da sua produção, 99% é dedicada à exportação e os principais destinos das exportações são a Alemanha, China e Reino Unido. [3 - 5]

#### **1.1.1.2 Peugeot e Citroen**

É uma empresa que se encontra em Mangualde desde 1964. Tendo-se dedicado à montagem e acabamento de veículos comerciais ligeiros (modelos Peugeot Partner e Citroen Berlingo) desde 1996. Atualmente produz aproximadamente 50% de veículos Peugeot e 50% de veículos Citroen.

O seu processo produtivo é inteiramente manual e isso permite-lhe manter quase a totalidade dos veículos do grupo.

Em 2008 produziu 61 360 unidades, sendo 31 717 exportados da marca Citroen e 29 693 exportados da marca Peugeot. Visa assim a produção para a exportação, ocupando o primeiro lugar na lista de maiores exportadores do país com cerca de 95% da sua produção total a ser exportada. É uma marca que só exporta para a Europa, tendo como principais países de exportação França, Alemanha e Espanha. [3 - 5, 8]

### **1.1.1.3 Toyota Caetano**

Fundada a 1971, em Ovar, iniciou a sua atividade em carroçarias. Atualmente atua em importações de automóveis ligeiros de passageiros e comerciais, importação e comercialização de peças e máquinas Toyota, montagem de miniautocarros e montagem de veículos ligeiros (modelo Hiace e Dyna).

Mais de metade da sua produção é destinada à exportação para vários países europeus (França e Reino Unido, principalmente). Em 2007, atingiu vendas de 500 mil unidades e passa a concentrar todas as atividades para as marcas Toyota e Lexus. Em 2008, produziu 5 947 unidades das quais 3559 foram exportadas. [3 – 5, 8]

### **1.1.1.4 Mitsubishi Fuso Truck Europe**

Marca fundada em 1964 com vista à produção de veículos para o exército português. Encontra-se localizada no Tramagal desde 1991.

É uma marca de veículos comerciais japonesa que pertence ao grupo Daimler AG e que possui uma linha de montagem de veículos comerciais de caixa aberta. Exporta para mais de 30 países da Europa. Em 2008, exportou 9 392 dos 10 886 veículos montados na sua linha (86%).

Por ano são produzidos, em média, 10 000 unidades, no entanto, nos anos 2009 e 2011 notou-se um decréscimo no número de vendas. [3 - 5, 8]

### **1.1.1.5 V. N. Automóveis**

Empresa localizada em Vendas Novas e fundada em 1910. É um dos maiores fabricantes de motores a diesel e integra a marca japonesa Isuzu, que se dedica à produção de carroçarias para camiões e carrinhas.

Mais de metade da sua produção destina-se para Inglaterra, Espanha, Portugal, Bélgica e Chipre.

Em 2008 produziu 2864 unidades e exportou 2671 e em 2012 produziu 1573 unidades. [3, 8]

Em 2014 foram produzidos 164 mil veículos (71% são carros ligeiros de passageiros, 27% são carros comerciais ligeiros e 2% são carros comerciais pesados) em Portugal sendo 96,3% da

produção destinada à venda no exterior. Os principais destinos são a Alemanha, China, França e Reino Unido – representa cerca de 1% da produção da Europa.

Relativamente à indústria de componentes, este é o setor mais significativo, segundo a Associação de Fabricantes para a Indústria Automóvel (AFIA), pois é o que agrega um elevado e crescente número de pequenas e médias empresas. Estas dedicam-se ao fabrico de artigos de plástico, têxteis, eletrónicos, entre outros. [4, 5, 7]

Em 2011 eram cerca de 180 empresas que se destinavam ao fabrico de componentes para automóveis e empregavam cerca de 40 000 pessoas, representando 5% do total de emprego da indústria transformadora em Portugal. Ainda em 2011, este setor faturou 6 000 milhões de euros, sendo 2 900 milhões relativos a veículos automóveis e o restante a componentes. [5]

Em 2012, as exportações dos componentes fabricados equivaleram a 80,5% do volume total produzido, sendo os principais destinos a Alemanha, Espanha, França e Reino Unido.

Em 2015, foram exportados 84% da produção, ou seja, 6 700 milhões de euros. O volume de negócios deste setor é mais elevado na atividade metalúrgica e metalomecânica (32%), seguido da atividade elétrica e eletrónica (29%), os plásticos e as borrachas (19%), têxteis e outros revestimentos (10%), montagem de sistemas (8%) e outras atividades (2%). [3, 6, 7, 9]

A esmagadora maioria das empresas deste setor situam-se em Aveiro, Porto e Setúbal e produzem componentes para veículos automóveis (48,5%) e o restante das empresas produzem artigos de matérias plásticas (14,5%) e artigos de borracha (6%). Atualmente a indústria automóvel portuguesa pesa: 20% das exportações, 27% dos empregos gerados da indústria transformadora e 10 250 milhões de euros do volume de negócios gerados, isto é, 5,6% do PIB nacional. [5, 7, 9 - 11]

## 1.2 A empresa

A Europa Coatings S.A. encontra-se na Rua do Concelho em Avelãs de Cima – Anadia. Foi fundada em Julho de 2017, sendo uma empresa muito recente.

Esta empresa tem uma linha de pintura por eletrodeposição catódica (cataforese) muito usada e procurada para pintar componentes do ramo automóvel. Atualmente encontra-se a pintar alguns componentes para automóveis, no entanto, o seu início foi com o intuito de dar resposta a uma necessidade de uma empresa francesa, pintando raios para bicicletas.

Um dos grandes objetivos da Europa Coatings S.A, para este ano, foi a aquisição de uma linha de decapagem. A linha de decapagem tem como finalidade melhorar o estado da “obra” antes de esta entrar na linha de pintura e dessa forma ajudar a minimizar os erros de pintura e consequentes prejuízos. Num futuro próximo, tem como objetivo adquirir uma ETAR para tratar os resíduos que são gerados pelos desgorduramentos e pela fosfatação, que constituem duas etapas no pré-tratamento da linha de pintura, como iremos perceber posteriormente. Estes efluentes atualmente são tratados pela ATRI, uma empresa dedicada a esses processos situada Águeda.

A Europa Coatings S.A. trabalha em parceria com a PPG. A PPG é uma empresa fundada em 1883, que tem a sua sede em Pittsburgh, EUA, mas encontra-se espalhada por todo o mundo tendo operacionais a trabalhar atualmente em 70 países.

A PPG é uma empresa de sucesso e líder em revestimentos, tintas e especialidades. Através da sua inovação, sustentabilidade e liderança ajuda os seus clientes/parceiros a melhorar os seus produtos oferecendo-lhes mais opções de produtos e serviços.

As principais áreas de atuação da PPG são quatro: ao nível dos revestimentos (tintas arquitetónicas, pintura automóvel, tintas protetoras, marítimas e *aerospace*); das tintas industriais (revestimentos de embalagens, vernizes, *primers*, etc); produtos especiais à base de sílicas e do vidro.

Desta forma, a PPG com a sua vasta experiência, ajuda e orienta a Europa Coatings S.A. na linha de pintura em questões técnicas e nas dúvidas relacionadas com o processo químico da linha. Com esta ajuda por parte da PPG, por vezes são resolvidos vários problemas que ajudam a minimizar os erros finais de pintura. Nesta orientação, um colaborador da PPG desloca-se à Europa Coatings S.A. semanalmente com o intuito de melhorar a qualidade de produção.



## ***2. Fundamentação***



Neste segundo capítulo é apresentada toda a fundamentação teórica relevante para o trabalho desenvolvido. Começa por abordar o que é a corrosão, bem como as diferentes formas de se manifestar e os principais meios. Na secção seguinte é abordado o tipo de tratamento anticorrosivo que é aplicado às superfícies metálicas e todo o processo envolvido.

Posteriormente, deparamo-nos com uma secção que aborda como é feito o controlo de qualidade de toda a linha de pintura e quais os parâmetros analisados com mais rigor.

Já na parte final do capítulo, é apresentada a teoria envolvida nos métodos escolhidos para o tratamento dos resultados obtidos

## 2.1 Corrosão

Neste capítulo o tema abordado será a corrosão dos metais. Em primeiro, será definido o que é a corrosão, de seguida, serão apresentados os tipos e formas de corrosão que existem e por fim, quais são os principais meios de corrosão.

Os conceitos apresentados neste capítulo são de extrema relevância visto que, no desenvolvimento deste trabalho será abordado o tratamento de superfícies metálicas por cataforese, que é um tipo de pintura dedicada ao ramo automóvel e que tem como finalidade prevenir ou retardar a sua corrosão. [12]

### 2.1.1 Definição e tipos de corrosão

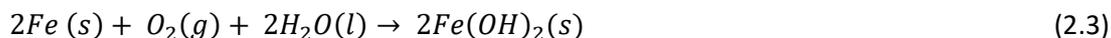
A corrosão dos metais é um processo que ocorre naturalmente e é conhecida como sendo um processo que envolve a transferência de eletrões.

A transferência de eletrões deve-se à interação físico-química que ocorre entre o metal e o meio em que este se encontra. Quando tal se verifica, diz-se tratar de uma reação de oxidação – redução/ reações redox. Assim, a corrosão é um processo degradativo (descamação, enfraquecimento, ...) dos metais. [12 - 14]

Como exemplo deste tipo de corrosão temos a oxidação do ferro, que no quotidiano é denominado como ferrugem. O ferro quando exposto ao oxigénio presente no ar ou à água dá-se o processo de corrosão, no qual estão envolvidas as seguintes reações:



Combinando as equações (2.1) e (2.2) de modo a compensar o número de eletrões libertados em (2.1) com os eletrões consumidos em (2.2), obtém-se a equação (2.3).



onde (2.1) corresponde à reação de oxidação, que ocorre no ânodo; (2.2) corresponde à reação de redução, que ocorre no cátodo; (2.3) corresponde à reação global do processo e (2.4) corresponde à reação global do processo, mas quando o hidróxido de ferro II é oxidado a hidróxido de ferro III. Nestas reações podemos então perceber que o ferro é o ânodo, ou seja, sofre a oxidação, logo há perda de eletrões. O oxigénio (presente na atmosfera) funciona como cátodo, e dessa forma, sofre redução e ganha eletrões. Embora a espontaneidade da reação de oxidação do ferro dependa do pH, tipo de espécies envolvidas (complexos e precipitados) e das respetivas atividades, a grande diferença de potencial entre os pares ferro ( $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = -0.44 V$ ) e oxigénio ( $E_{O_2/H_2O}^0 = +1.23 V$ ) favorecem a oxidação do ferro. [14-16, 18, 19]

Quando se fala em corrosão, não podemos evitar relacionar esse tema com os diagramas de Pourbaix (1904 – 1998) e com a equação de Nernst.

A equação de Nernst para a reação genérica



é dada por:

$$E_{(Ox/Red)} = E^{\circ}_{(Ox/Red)} - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{Red}}{a_{Ox} \cdot a_H^m}\right) \quad (2.6)$$

na qual E é o potencial de equilíbrio observado;  $E^0$  é o potencial de equilíbrio padrão; R é a constante dos gases perfeitos ( $8.314 JK^{-1}mol^{-1}$ ); T é a temperatura em Kelvin; n o número de eletrões envolvidos; F é a constante de Faraday (96 500 C);  $a_{ox}$  é a atividade da espécie oxidada e  $a_{red}$  é a atividade da espécie reduzida. [15 – 18]

Através desta equação (2.6) é possível construir os diagramas de Pourbaix, que resultam em representações gráficas da variação de potencial de um metal em função do pH do meio. É a partir destas representações gráficas que é estudada a possibilidade de um metal ter ou não tendência para o estado de corrosão. Para essa previsão, são distinguidas três zonas nos diagramas (figura 2.1): zona da imunidade (figura 2.1 – zona 1), na qual a reação não é termodinamicamente possível, logo a corrosão não ocorre e o metal mantém a sua forma metálica; zona de corrosão (figura 2.1 – zona 2), onde é possível que ocorram reações que levam

à destruição metálica, ou seja, é a zona na qual a forma metálica mais estável é iônica, e por fim, a zona de passivação (figura 2.1 – zona 3), que é onde ocorre reações que levam à formação de óxidos metálicos estáveis. É também uma zona onde não ocorre corrosão.

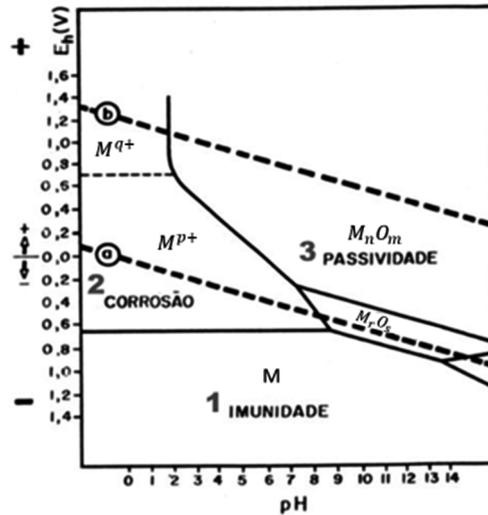


Figura 2.1 – Diagrama de Pourbaix generalizado a um dado metal, M, que diferencia as zonas de imunidade (1), zona de corrosão (2) e zona de passividade (3). Estas zonas são as que permitem estudar a tendência do metal à corrosão.

Para a situação da corrosão do ferro, apresentada nas equações (2.1) a (2.4), o diagrama de Pourbaix é o seguinte:

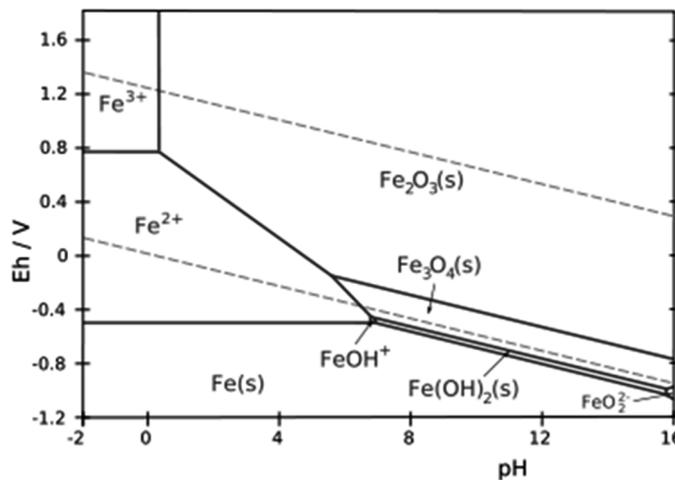


Figura 2.2 – Diagrama de Pourbaix do ferro sólido, (Fe(s)) em contato com o meio aquoso e na presença de oxigênio molecular, evidenciando as espécies mais estáveis formadas em meio homogêneo (aquoso) e em meio heterógeno (estado sólido).

Outro ponto importante é conhecer a velocidade com que se processa a corrosão, que é dada pela massa de material desgastada, numa dada área e durante um determinado tempo, ou seja, é dada pela taxa de corrosão.

Esta taxa de corrosão é dada por:

$$M = E \cdot I \cdot t \quad (2.7)$$

onde  $M$  é a massa desgastada, em gramas;  $E$  o equivalente eletroquímico do metal;  $I$  a corrente de corrosão, em amperes (A) e  $t$  o tempo de observação, em segundos (s).

Tendo acesso e a capacidade de reunir estas informações até aqui discriminadas é possível reunir informação termodinâmica do metal em estudo. Apesar de os diagramas de Pourbaix nos darem grande parte da informação sobre o estado de corrosão do metal, não é suficiente e é preciso complementar com a cinética envolvida no processo. [15 – 18]

## 2.1.2 Formas de corrosão

A corrosão dos metais ocorre devido ao contato deste com o meio envolvente que se encontra. Assim a deteriorização do metal pode dever-se a diferentes causas.

A classificação quanto às formas de corrosão que existem estão relacionadas com a aparência e com a forma de ataque ao metal.

Temos então as seguintes formas de corrosão que podem surgir:

### 2.1.2.1 Uniforme

É uma forma de corrosão eletroquímica que ocorre por toda a superfície metálica com velocidade de corrosão semelhante (figura 2.3). Existe perda uniforme da espessura do metal. Este tipo de corrosão é o mais comum e o mais fácil de detetar. [13, 21, 22]



Figura 2.3 – Exemplo ilustrativo de corrosão uniforme

### 2.1.2.2 Corrosão – Fricção

É uma forma de corrosão que ocorre devido ao movimento oscilatório de duas superfícies que se encontram em contacto (figura 2.4). [13, 21, 22]



Figura 2.4 – Exemplo ilustrativo de corrosão – fricção

### 2.1.2.3 Corrosão – Cavitação

É uma forma de corrosão que envolve a ação simultânea da corrosão e da cavitação. É causada pela formação e colapso de bolhas de vapor nas superfícies metálicas, que ao ocorrer várias vezes a superfície metálica fica com o aspeto muito próximo ao da corrosão por picada, com um aspeto rugoso (figura 2.5). [13, 21, 22]



Figura 2.5 – Exemplo ilustrativo de corrosão – cavitação

#### 2.1.2.4 Por picada

É a forma de corrosão localizada, destrutiva e de difícil identificação. Manifesta-se na superfície metálica através de perfurações de pequeno diâmetro (figura 2.6). [13, 21, 22]

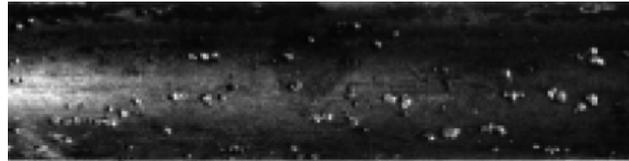


Figura 2.6 – Exemplo ilustrativo de corrosão por picada

#### 2.1.2.5 Intergranular

É uma forma de corrosão que ocorre entre a rede cristalina do metal, levando à existência de fraturas e consequentemente à perda das propriedades mecânicas do metal pelo facto de ocorrer de modo rápido e penetrante, o que pode levar a falhas catastróficas (figura 2.7). [13, 21, 22]



Figura 2.7 – Exemplo ilustrativo de corrosão intergranular

#### 2.1.2.6 Filiforme

Corrosão que se vê e identifica pela formação de finos filamentos não profundos e que se propagam em diferentes direções. Normalmente ocorre em superfícies metálicas revestidas e é um tipo de ataque que não deforma nem destrói os componentes metálicos, apenas afeta a aparência superficial da estrutura (figura 2.8). É mais notável quando a umidade é superior a 85%, quando os revestimentos são mais permeáveis à penetração de água e oxigênio, que apresentem falhas, riscos ou arestas. [13,21, 22]



Figura 2.8 – Exemplo ilustrativo de corrosão filiforme

#### 2.1.2.7 Por camadas

Tipo de corrosão que se dá por um ataque localizado na camada interior do metal e que ocorre de forma paralela à superfície metálica (figura 2.9). É muito frequente em chapas ou componentes extrudados, os quais tiveram os seus grãos alongados e achatados, e assim as inclusões ou segregações que possam estar presentes no metal se transformem, devido ao trabalho mecânico, em plaquetas alongadas. [13, 21, 22]



Figura 2.9 – Exemplo ilustrativo de corrosão por camadas

### 2.1.2.8 Intersticial

A corrosão intersticial ocorre devido à presença de uma fissura ou interstício. É um tipo de corrosão que ocorre em fendas devido à justa-posição de duas peças que sejam do mesmo metal, de metais diferentes ou entre um metal e um não metal. (figura 2.10). [21, 22]



Figura 2.10 – Exemplo ilustrativo de corrosão intersticial

### 2.1.2.9 Seletiva

A forma de corrosão seletiva é uma particularidade de algumas ligas metálicas e exterioriza-se quando um dos componentes dessa liga sofre corrosão com velocidade superior à do outro constituinte. Este tipo de corrosão ocorre em latões constituídos por cobre – zinco, no qual o zinco apresenta corrosão preferencial relativamente ao cobre (figura 2.11). [13, 21, 22]



Figura 2.11 – Exemplo ilustrativo de corrosão seletiva

### 2.1.2.10 Fragilização pelo hidrogénio

O hidrogénio na sua forma atómica tem grande capacidade para se difundir rapidamente no metal pelo facto de ter um pequeno volume atómico. Quando ocorre o resfriamento do metal há formação de  $H_2$  e leva à formação de bolhas (figura 2.12). [21, 22]



Figura 2.12 – Exemplo ilustrativo de corrosão por fragilização pelo hidrogénio

### 2.1.2.11 Galvânica

Forma de corrosão que ocorre quando dois metais diferentes entram em contacto e são expostos a uma solução condutora (figura 2.13). Entre esses dois metais há uma diferença de potencial, logo o metal que tiver potencial mais baixo (metal menos resistente) sofrerá oxidação (ânodo), sendo um processo muito acelerado e o que tiver potencial mais elevado (metal mais resistente) sofrerá redução (cátodo). [21, 22]

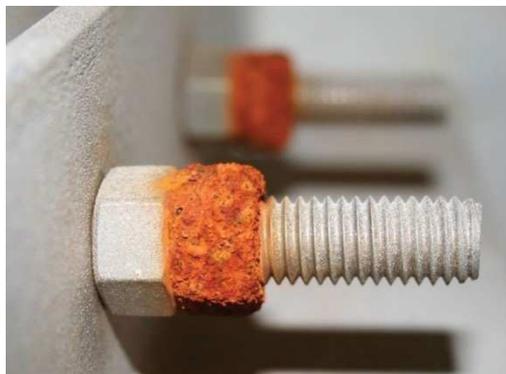


Figura 2.13 – Exemplo ilustrativo de corrosão galvânica

Para minimizar a corrosão galvânica é possível tomar medidas, como: combinar metais que estejam próximos na série galvânica, evitar áreas muito diferentes entre ânodo e cátodo, isolar metais diferentes, aplicar revestimentos e adicionar inibidores, que ajudem a atenuar a agressividade do meio corrosivo.

#### 2.1.2.12 Por correntes – parasitas

Corrosão que ocorre em sistemas colocados no sub-solo ou imersos na água e é causada por correntes elétricas que provêm de fontes de corrente contínua ou alternada (figura 2.14). [21]

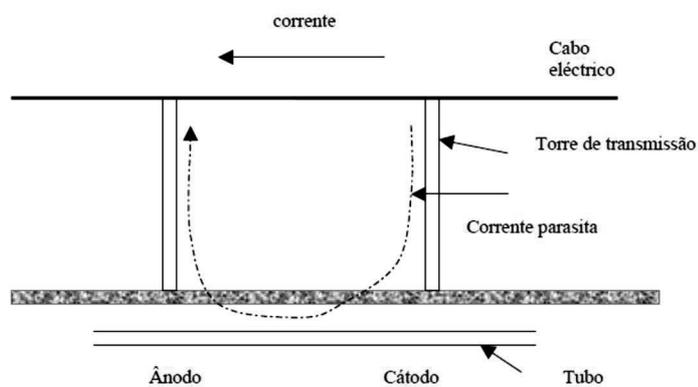


Figura 2.14 – Esquema ilustrativo de como se processa a corrosão por correntes – parasitas

#### 2.1.2.13 Corrosão – Erosão

Tipo de corrosão que resulta da ação simultânea de dois fenômenos: corrosão e erosão. Ocorre devido a um rápido fluxo do fluido ou devido à presença de partículas abrasivas em suspensão nos fluídos (figura 2.15). [21]



Figura 2.15 – Exemplo ilustrativo da corrosão – erosão

#### 2.1.2.14 Fissurante sob tensão

É um tipo de corrosão localizado e causada pela aplicação de tensões de tração aplicadas no metal, na presença de um meio corrosivo e da qual resultam fissuras na estrutura metálica. Ocorre geralmente em ligas, no entanto também pode ocorrer em metais puros quando as condições o favorecem (figura 2.16). [21]

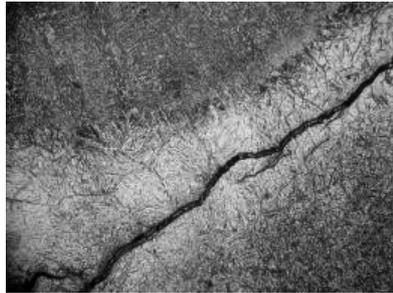


Figura 2.16 – Exemplo ilustrativo de corrosão fissurante sob tensão

#### 2.1.2.15 Sob fadiga

Tipo de corrosão que ocorre quando um metal é sujeito a tensões, sejam elas alternadas ou repetidamente, e acima de um certa tensão limite, o limite de fadiga, no qual o metal tende a fraturar (figura 2.17). [21]



Figura 2.17 – Exemplo ilustrativo de corrosão sob fadiga

### 2.1.3 Principais meios de corrosão

Uma vez que a corrosão dos metais é a perda/deteriorização do metal, é importante saber como se pode prevenir ou retardar esse processo, visto que pode afetar o cotidiano de modo significativo e levar a grandes catástrofes, como por exemplo, a cedência e fratura de estruturas de elevada dimensão que geralmente provocam enormes estragos e perdas.

Para perceber e identificar como se pode prevenir tal processo é necessário entender como é que o meio onde o metal se encontra o afeta e leva à corrosão (figura 2.18). [12 – 14, 24]



Figura 2.18 – Diagrama esquemático dos principais meios corrosivos [12, 13, 24]

Desta forma, os principais meios corrosivos são: a atmosfera, os meios aquosos e o solo devido à sua composição intrínseca e às suas condições físicas em que se encontra. Contudo, a agressividade da corrosão pode ser aumentada devido à presença de produtos químicos, alimentos e substâncias fundidas.

A corrosão atmosférica ocorre de acordo com os seus constituintes como poeiras, gases, humidade e temperatura. [13, 24]

As poeiras tornam a atmosfera mais corrosiva pois depositam-se no metal e alteram as suas características. A humidade prejudica o metal, acelerando a sua corrosão, pelo mesmo motivo da alteração das condições. Neste caso, se a humidade apresentar elevado teor de sais é ainda mais prejudicial, o que acontece em zonas/atmosferas marítimas.

A corrosão através de meios aquosos surge quando o metal entra em contacto com o meio e tende a sofrer naturalmente corrosão. A agressividade desta corrosão depende da contaminação que o meio aquoso possui (microrganismos, sais, matéria orgânica animal ou vegetal, bactérias e algas, pH, temperatura e velocidade de escoamento). A água do mar é um dos agentes corrosivos mais fortes, o que se deve à elevada concentração de sais. A água salgada funciona como um eletrólito forte e desencadeia um processo eletroquímico de corrosão rápida. [13, 24]

A velocidade da corrosão através do contato do metal com o solo é influenciada por fatores como a porosidade (aeração), condutividade elétrica, sais dissolvidos, humidade, correntes, pH, bactérias e microrganismos. [13, 24]

Produtos Químicos: quando são usados produtos químicos nos metais é necessário considerar a deterioração do material metálico e a contaminação do produto químico. Como fatores que influenciam o processo de corrosão neste caso temos a pureza do metal, o contato dos metais dissimilares, natureza da superfície metálica, pureza do produto químico, a concentração, a temperatura e a aeração. [14, 24]

Alimentos: podem também ser portadores de agentes que provoquem a corrosão dos metais, visto que, neles são aplicados ácidos orgânicos como agentes conservadores dos alimentos. Esses ácidos em contato com recipientes metálicos podem levar à sua corrosão. [23]

Substâncias fundidas: neste caso a corrosão só ocorre quando o material metálico é solúvel no composto ou no metal fundido. Se a substância fundida sofrer corrosão no metal fundido formar-se-ão ligas ou compostos intermetálicos. No caso de as substâncias fundidas sofrerem corrosão por serem solúveis nos compostos fundidos, o metal pode também ser atacado por oxidação. [24]

## **2.3 Pintura anticorrosiva por eletrodeposição**

Nas secções seguintes, como referido anteriormente, é abordado em que consiste o tratamento anticorrosivo que é aplicado às superfícies metálicas e como é feito o controlo de qualidade do mesmo.

### **2.3.1 Eletrodeposição anódica e catódica**

A pintura de peças metálicas por eletrodeposição (eletroforese) teve início nos anos 60, em Inglaterra. Em 1963 foi o ano em que se aplicou este tipo de pintura a componentes e carroçarias automóveis.

Nesta altura tratava-se de pintura por eletrodeposição anódica (anaforese), que se prolongou por alguns anos. No entanto, a pintura por anaforese começou a não conseguir dar respostas às exigências pedidas pela indústria automóvel. Entre essas exigências encontrava-se a resistência ao nevoeiro salino e a proteção eficaz do interior dos corpos ocios. Desta forma, os fabricantes viram-se obrigados a desenvolver novas tecnologias que ultrapassassem as limitações do método existente. Foi assim que nasceu a pintura por eletrodeposição catódica (cataforese). Este novo modelo de pintura foi aplicado na indústria automóvel em 1976, nos Estados Unidos e só em 1978-79 é que chegou à Europa e se mantém até ao presente.

Como referido anteriormente, este tipo de pintura para componentes ou carroçarias de automóveis é cada vez mais procurada, pelo facto de permitir que a sua corrosão seja minimizada ou retardada, sendo uma das suas principais vantagens. As restantes vantagens encontram-se na secção 2.2.3.1. [12]

Neste capítulo serão abordadas as três etapas principais da linha de pintura, nomeadamente o pré-tratamento, a pintura por eletrodeposição catódica e a secagem, como podemos ver esquematizado através da figura 2.16. A primeira etapa é destinada à preparação da superfície metálica para que na etapa seguinte a tinta se deposite facilmente sob a superfície metálica. Por fim, as peças entram na estufa, na qual se processa à sua secagem e polimerização, a cura.

Vejamos então o funcionamento desta linha de pintura por eletrodeposição catódica, figura 2.19.

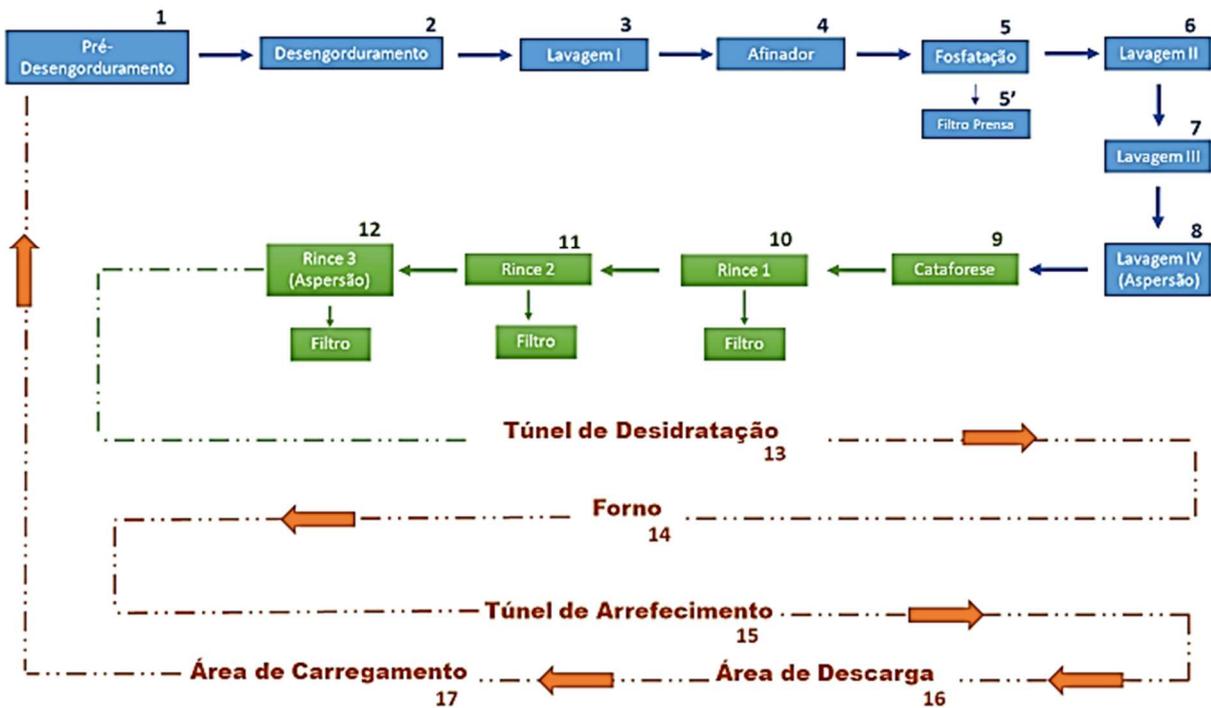


Figura 2.19 – Diagrama representativo do “layout” da linha de produção da Europa Coatings S.A

### 2.3.2 Pré-tratamento

Antes das peças metálicas serem submetidas à pintura, são submetidas ao pré-tratamento. Esta etapa, de modo simplificado, consiste na limpeza e preparação da superfície metálica.

O pré-tratamento, como podemos ver pela figura 2.19 acima, divide-se em oito fases (figura 2.19 – fases 1 a 8), sendo todas elas por imersão. Esta etapa é iniciada pelo pré-desengorduramento (figura 2.19 – fase 1) seguida de desengorduramento (figura 2.19 – fase 2). Estes dois banhos são constituídos por água industrial e produtos alcalinos e assim adquirem a função de eliminar as impurezas contidas na superfície metálica sob a ação de calor. Deste modo, estas duas fases do pré-tratamento, servem para garantir que a superfície metálica fique livre de óleos, poeiras e outras matérias.

As peças metálicas depois de entrar nos banhos de desengorduramento devem permanecer neles 3 a 5 minutos.

Após a fase do desengorduramento, a peça metálica segue para a Lavagem I (figura 2.19 – fase 3)). Esta lavagem também é composta por água industrial e tem como função remover alguns resíduos dos desengorduramentos que possam ter ficado na superfície metálica.

Segue-se o banho denominado de Afinador (figura 2.19 – fase 4). O objetivo do afinador é acelerar o processo de fosfatação e proporcionar um método de controle da morfologia e peso da camada da película de fosfato depositada na superfície metálica. Isto consegue-se pela formação de uma fina película aderente sobre a superfície metálica que é ativada para proporcionar uma área uniforme e densamente aglomerada de pontos de núcleos para a formação de cristais de fosfato.

O produto utilizado no banho do afinador é à base de sais de flúor de titânio misturados com fosfato que formam um coloide que produz uma atração eletrostática às áreas catódicas levando à formação de núcleos de cristais.

A fase seguinte é a mais importante do pré-tratamento, a fosfatação (figura 2.19 – fase 5). A fosfatação é um processo muito utilizado na proteção de superfícies metálicas e consiste no desenvolvimento de uma fina e insolúvel camada de fosfatos sobre a superfície metálica em causa. Esta camada é essencial e ajudará a retardar o processo de corrosão do metal.

O banho de fosfato é constituído por uma solução de fosfato de zinco primário, levemente ácida e aquecido. Contém ainda uma percentagem de ácido fosfórico, agentes oxidantes e aditivos de flúor. As características deste banho são um requisito do ramo automobilístico, como podemos ver no anexo A, e leva à formação da camada de fosfatos de cristais arredondados. A dimensão destes cristais da camada de fosfatos torna-se relevante, visto que, quanto mais fina for a sua dimensão e mais apertada a sua distribuição, melhor será a aderência da tinta e assim a relação pintura-camada de fosfatos é boa, levando a uma ótima qualidade de pintura.

A camada de fosfato depositada na superfície metálica normalmente apresenta três componentes na sua estrutura química, sendo este conjunto que conduz a uma melhor resistência química. Esses componentes são a fosfilita ( $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ), a fosfocolita ( $Zn_2Ni(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) e a fosfomangalite ( $Zn_2Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ).

Para que esta camada de fosfato se deposite sobre a superfície metálica, ocorre uma reação eletroquímica no banho de fosfato que leva à formação de áreas anódicas e áreas catódicas quando a peça metálica entra no banho de fosfatação. Assim, a primeira reação que

ocorre dá-se entre o ácido fosfórico livre e a superfície metálica, sendo a área atacada pelo ácido fosfórico denominada de ânodo, enquanto que a área onde o fosfato se deposita é o cátodo.

Quando a solução de fosfato entra em contato com a superfície metálica o pH da solução aumenta na interface, levando à formação de cristais de zinco sob a superfície metálica.

Embora possam ser utilizadas outras formas de fosfatação, os fosfatos de zinco têm a capacidade de permitir uma melhor adesão e resistência anticorrosiva às superfícies metálicas que serão sujeitas a condições rigorosas por longos períodos de tempo.

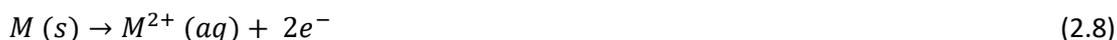
Neste banho de fosfatação é essencial a presença de um acelerador. Normalmente é utilizado um à base de nitrito de sódio, que desempenha uma dupla função: 1) atua como agente oxidante, oxidando assim o ferro que se encontra dissolvido na solução fosfatante e 2) reage com o ácido fosfórico livre. Esta reação leva à formação de fosfato ferroso o que pode conduzir a um banho de cor mais escura e conseqüentemente à precipitação do fosfato ferroso na sua forma cristalina combinado com o fosfato de zinco, ou seja, leva à formação de lamas no fundo do banho. Desta forma, a neutralização da acidez livre na zona do cátodo é acelerada.

Por outro lado, se este agente oxidante estiver ausente, a reação de fosfatação passa a ocorrer nas zonas catódicas, o que se deve ao aumento do pH.

Assim, e quimicamente falando, na solução de fosfato temos as seguintes reações:

#### A. Ataque ácido à superfície metálica

A.1 Oxidação, que através do contato da solução fosfática com a superfície metálica, o ácido fosfórico livre ( $H_3PO_4$ ) da solução reage com o metal dissolvendo-se e libertando elétrons



Esta reação leva à formação de uma microárea denominada de área anódica, na qual se reúne uma elevada concentração de metal na solução.

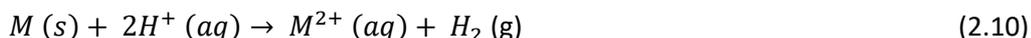
Ainda no ânodo, temos a oxidação de  $Fe^{2+}$  solúvel na sua forma insolúvel  $Fe^{3+}$ , o que conduz à dissolução do ferro.

#### A.2 Redução

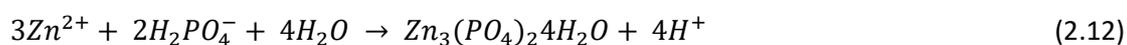
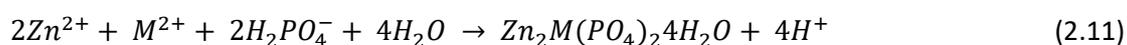


É uma reação que leva à formação de uma microárea denominada de área catódica, na qual existe uma diminuição da concentração de ácido devido ao consumo de hidrogénio, o que provoca um aumento de pH.

Desta forma, o processo global do ataque ácido à superfície metálica, quimicamente traduz-se em:



#### B. Deposição do revestimento



onde M = Fe, Ni, Mn e  $Zn_2M(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  corresponde à respetiva fosfofilite formada.

#### C. Aceleração de nitrito



Consequentemente, é possível trabalhar com baixas concentrações metálicas na solução e assim obtêm-se películas fosfáticas com grande resistência à corrosão, devido ao uso de produtos com baixas concentrações de zinco.

Por fim, o acelerador oxida o hidrogénio gasoso presente na água, libertando a superfície catódica (superfície metálica) para a deposição da camada de fosfato (reação 2.13).

As lamas resultantes destas reações podem ser do tipo cristalina de fácil sedimentação ou floculante de difícil sedimentação. No entanto, a sua formação não pode ser evitada e por isso, ligado a este banho encontra-se um filtro prensa (figura 2.19 – fase 5') que as vai filtrando continuamente e em circuito fechado. O controlo da temperatura é necessário pois a solubilidade do fosfato metálico é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, se por um lado a temperatura for elevada vai levar ao excesso de lamas e ao empobrecimento do banho, por outro, se a temperatura for baixa obter-se-á maus resultados na camada de fosfato.

Na fase final desta etapa de pré-tratamento da superfície metálica existem três lavagens sucessivas (Lavagem II, III, IV) com água desmineralizada (figura 2.19 – fases 6 a 8). As duas

primeiras lavagens (Lavagem II e III) são por imersão e a lavagem IV é por aspersão. No entanto, as três têm a mesma função: parar a reação de formação da camada fina e insolúvel de fosfato na superfície metálica. Além disso, ajudam ainda a remover impurezas que possam estar presentes devido ao arraste dos banhos anteriores. A remoção destas impurezas é essencial pelo fato de que podem modificar a condutividade do banho seguinte, a cataforese, e isso pode implicar a boa deposição da tinta. [26, 27]

### 2.3.3 Pintura por eletrodeposição catódica

Após toda a etapa do pré-tratamento, a superfície metálica fica apta para receber o tratamento requisitado, a pintura, também denominada por eletrodeposição catódica ou cataforese, como podemos visualizar pela figura 2.19 (composto pelas fases 9 a 12).

A eletrodeposição catódica é um processo de pintura por imersão totalmente automatizada e baseada na deslocação de partículas carregadas dentro de um campo elétrico, que se dirigem para o polo de sinal oposto (cataforese = deslocação em direção ao cátodo). Como podemos visualizar através da figura 2.20 que esquematiza o princípio da eletrodeposição catódica, o ânodo encontra-se ligado ao polo positivo e o cátodo, que é a superfície metálica a pintar, ligado ao polo negativo. Ao ligar o retificador, responsável pela corrente elétrica, este envia corrente através do ânodo e carrega positivamente a tinta, que se irá movimentar na direção da superfície metálica a pintar.

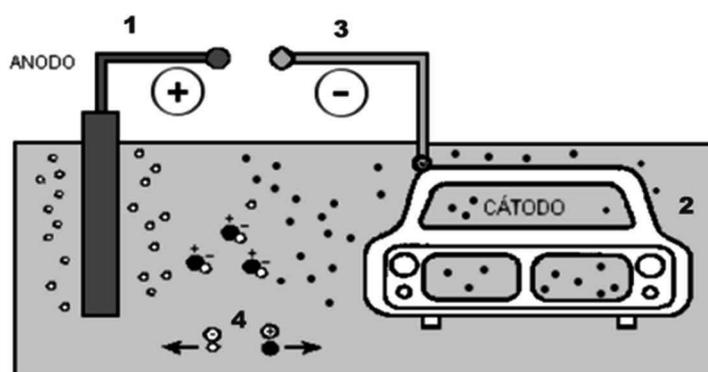


Figura 2.20 – Esquema do princípio da eletrodeposição catódica, adaptada [25]. (1) representa o ânodo que se encontra ligado ao polo positivo; (2) representa o cátodo que consiste no material a pintar e que se encontra ligado ao polo negativo (3); Quando o retificador (figura 2.27) envia corrente elétrica através do ânodo, a tinta encontra-se em agitação na direção do material a pintar e (4) as partículas carregadas dentro do campo elétrico, dirigem-se na direção do polo de sinal oposto.

Deste modo, este método de pintura aplica-se unicamente em peças metálicas devido à necessidade de condução da corrente elétrica, conseguindo-se assim uma película uniforme e garantindo uma pintura perfeita nos interiores e partes ocas. Este tipo de pintura oferece uma grande proteção anticorrosiva e resistência a deformações mecânicas (testes de gravilha, embutido, dobragem impacto, etc).

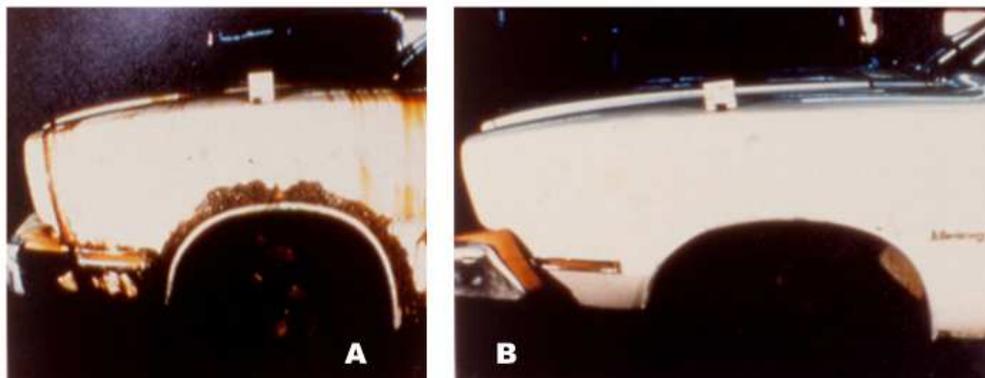


Figura 2.21 – Fotografia ilustrativa da diferença no estado de corrosão de uma superfície metálica automóvel não tratada por cataforese (A) e submetida ao tratamento por cataforese (B)

Neste processo de pintura por eletrodeposição catódica, a instalação onde se processa requer alguns requisitos (figura 2.22). Em primeiro, é necessário um transportador que carregue as superfícies metálicas a pintar através dos bastidores. Os bastidores ao serem imersos no banho cataforético, as superfícies metálicas são pintadas e lavadas através de um circuito fechado, denominado por ultrafiltrado, que é composto por água, resinas de baixo peso molecular e solventes. Este banho cataforético precisa de agitação constante o que fará com que a tinta se mantenha suspensa no banho e assim esta será constantemente filtrada, evitando-se a presença de materiais estranhos. Segue-se a ultrafiltração que tem como objetivo a lavagem das superfícies metálicas após a eletrodeposição catódica e assim, a tinta que não ficou depositada na superfície é recuperada por meio de uma membrana semipermeável e capaz de separar a parte sólida da líquida (água e solventes).

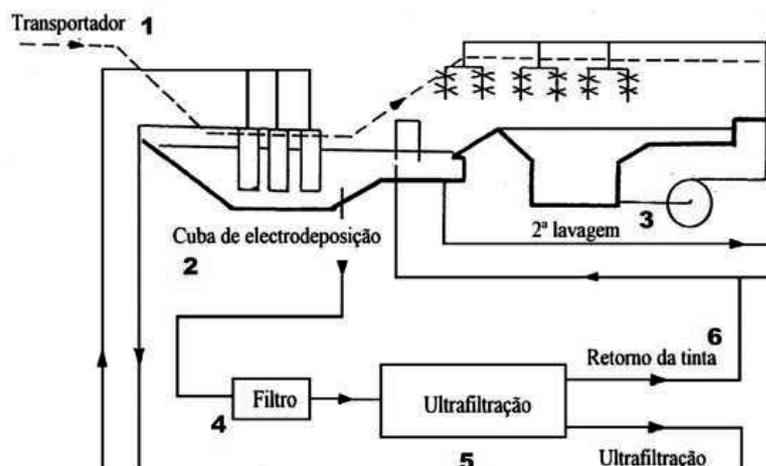


Figura 2.22 – Representação esquemática do sistema sequencial instalado para revestimento por cataforese com indicação do circuito de recolha de lamas e renovação dos banhos, adaptada [25]. Onde (1) representa o transportador que carrega os bastidores com o material a ser pintado; (2) representa a cuba de electrodeposição, na qual se procede à pintura; (3) após a pintura o material passa por lavagens de forma a retirar o excesso de tinta, que será recuperada em 6 retornando à cuba de electrodeposição (2). A cuba de electrodeposição (2) encontra-se ligada a um filtro (4), que por sua vez se encontra ligado à ultrafiltração (5). Este sistema permite a recuperação da tinta sem conter contaminantes.

O banho de cataforese é composto por resina catiónica, pasta pigmentada, água desmineralizada e outros solventes. Além destes componentes é ainda usado ácido para regular o pH do banho.

A resina catiónica (ou também denominada de ligante) é uma resina do tipo epóxi com grupos nitrogenados neutralizados em ácido, com a finalidade de a solubilizar em água (reação 2.14). Nesta reação, de formação da resina catiónica temos a resina insolúvel (epoxinitrogenada) (1) que ao reagir com o ácido orgânico (2) forma a resina solúvel em água (3).



Esta resina do tipo epóxi solúvel em água consiste numa macromolécula parcialmente neutralizada com carga positiva.

Na solução aquosa, que é o banho cataforético, a resina apresenta-se em suspensão catiónica coloidal e à sua volta está a pasta pigmentada, que é responsável pela coloração, enchimento e propriedades anticorrosivas. Esta pasta pigmentada resulta da moagem de

diferentes pigmentos com uma resina epóxi modificada que são selecionados de acordo com as propriedades anticorrosivas, cor e cobertura pretendidas.

A pasta pigmentada apresenta uma carga superficial, que vai assegurar a união entre resina-pigmento que se deslocará por ação eletroquímica e consiste na coagulação da tinta na superfície metálica.

Durante a eletrodeposição catódica são observados os seguintes mecanismos: eletrólise da água, eletroforese, eletrocoagulação e eletrosmose. Vejamos:

- A. Eletrólise da Água: neste mecanismo é verificada a libertação de hidrogénio e há diminuição da acidez no cátodo (reação 2.15) e é também verificado o aumento da acidez e libertação de oxigénio no ânodo (reação 2.16).



- B. Eletroforese: consiste na transferência de iões através do banho, por ação do campo elétrico aplicado. Isto é, consiste na deslocação das partículas da tinta até ao cátodo (superfície metálica).
- C. Eletrocoagulação (reação 2.17): resulta da troca de eletrões dos iões junto do cátodo (superfície metálica).



Neste mecanismo, o pH diminui junto do cátodo (superfície metálica) devido ao consumo dos iões  $OH^-$ , perdendo a estabilidade e assim há a coagulação sobre a superfície a pintar.

- D. Eletrosmose

Depois da coagulação da tinta sobre a superfície metálica, as partículas em suspensão no banho cataforético, devido à sua polaridade, dissociam-se e adquirem movimento de acordo com a sua carga.

A figura 2.23 seguinte ilustra a relação entre o tempo (em minutos) e a intensidade de cada mecanismo envolvido nesta etapa do banho cataforético.

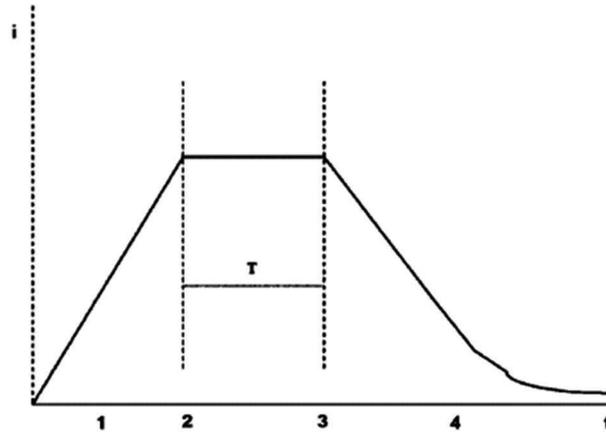


Figura 2.23 – Diagrama representativo do ciclo de aplicação de corrente no cátodo de pintura eletroforética, adaptada [22], onde  $i$  representa a intensidade de corrente e  $t$  o tempo, em minutos; 1 corresponde ao mecanismo de eletrólise da água; 2 e 3 correspondem aos mecanismos de eletroforese e eletrocoagulação, respectivamente; 4 corresponde ao mecanismo de eletroosmose e  $T$  é o intervalo de tempo associado à deposição catódica.

Após o banho cataforético, seguem-se três lavagens designada por Rince 1, 2 e 3 (lavagens), como podemos ver na figura 2.19, sendo as duas primeiras por imersão e a última por aspersão. Estas lavagens têm como finalidade retirar a tinta que não ficou depositada na superfície metálica. As lavagens são as três filtradas e assim é possível separar a componente sólida da componente líquida, ou seja, é conseguida a separação da tinta dos solventes, recuperando-a e reaproveitando-a. Com esta recuperação da tinta o gasto de tinta é economizado e não existem desperdícios. [25 – 32]

### 2.3.3.1 Filtração

O objetivo da filtração é retirar todas as partículas que sejam nocivas ao banho cataforética, como sujidades, contaminantes, entre outros. Para o fazer eficazmente, o volume da tinta filtrada de modo contínuo deve ser três vezes a capacidade da cuba por hora.

São necessários dois circuitos independentes (A e B da figura 2.24), um desde a cascata e outro desde a entrada da cuba, onde se deve fazer a aspiração, no ponto mais baixo e em toda a sua largura, de modo a assegurar a recuperação de todos os sedimentos (figura 2.24).

Cada um destes circuitos move 1,5 volumes por hora e intercala grupos de filtração com filtros de bolsa, com um caudal nominal máximo de  $20\text{m}^3/\text{h}$  por bolsa. Normalmente com um filtro de  $25\mu$  de espessura para a tinta.

Em caso de contaminação do banho cataforético, será necessário filtrar, seguindo as recomendações de utilização do fabricante, de modo a assegurar a descontaminação do banho no menor tempo possível.

Todos os filtros devem estar equipados com um manómetro à entrada e outro à saída, de modo a controlar a pressão de entrada e saída. A diferença de pressão entre a entrada e saída não pode ser superior a 0,7bar, caso isso aconteça os filtros terão de ser substituídos. [25]

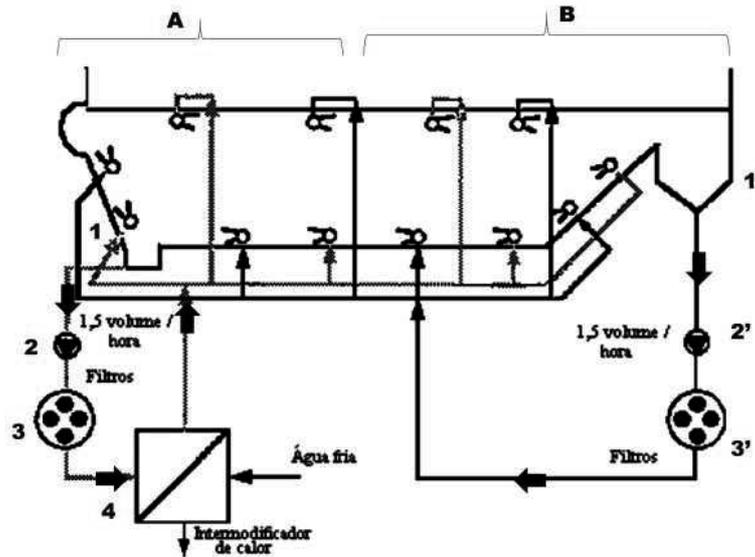


Figura 2.24 – Diagrama representativo da filtração no banho cataforético, adaptado [25]. O sistema de filtração é composto por dois circuitos, A e B. O circuito A o banho sai pelo ponto mais baixo da cuba cataforética (1), sendo puxado por uma bomba elétrica (2), passando por um filtro (3) e ainda tendo um sistema de regulação de temperatura a si ligado, voltando à cuba de trabalho (1). No circuito B o banho segue para a filtração pela cascata da cuba de trabalho (1') sendo puxado por uma bomba elétrica (2'), passa em seguida por um filtro (3') e volta à cuba de eletrodeposição cataforética (1').

### 2.3.3.2 Regulação da temperatura

A temperatura normal de trabalho da pintura por cataforese situa-se entre os 28 e os 35°C. Para isso, num dos circuitos de agitação, posteriormente aos filtros deve ser colocado um permutador de calor de placas que nos permite manter a tinta à temperatura desejada.

Normalmente, é preciso refrigerar o banho cataforético de modo a manter a temperatura próxima das condições operacionais ótimas para o processo de revestimento. Se a esta situação ainda se verificar uma temperatura ambiente baixa, o banho cataforético terá de ser aquecido. Este aquecimento extra, poderá ser feito recorrendo a água quente (máximo a 80°C) e é feito através do mesmo permutador de calor com uma ligação rápida. Uma vez aquecido o banho até à temperatura desejada, poderá ligar-se o sistema de refrigeração normalmente. Esta situação não costuma ser muito habitual.

Na cascata deve ainda existir um termómetro que informe de modo permanente qual a temperatura do banho, que não deve ultrapassar os 40°C, a qual já é sinal de alarme, mas também não deve ser inferior a 20°C, quando a linha de pintura não se encontra a trabalhar.

Relativamente aos materiais de construção da tina do banho cataforético, deve ter-se em consideração os seguintes pontos: as tubagens podem ser em aço vulgar, mas o interior da cuba deve ser revestido em polietileno ou outro material suficientemente sólido, não sendo aconselhado PVC; os injetores devem ser em inox ou polipropileno; as bombas podem ser em aço negro inoxidável 316 e os assentos e juntas devem ser em materiais inertes (exceto o teflon); as rótulas das válvulas devem ser em aço inoxidável 316; os filtros podem ser em aço revestido ou inoxidável; o permutador de calor pode ser em aço vulgar, mas as placas devem ser em aço inoxidável. A utilização de cobre, latão, alumínio e zinco é proibida. [25]

### 2.3.3.3 Ultrafiltração

A ultrafiltração é um processo que tem como finalidade a separação dos constituintes líquidos, como água desmineralizada, solventes e produtos de baixo peso molecular. Esta separação dá-se pela passagem da tinta por uma membrana porosa (figura 2.25) que se encontra sujeita a uma pressão de aproximadamente 4bar e velocidade entre 5 -6 cm/segundo. Estas membranas que constituem os filtros são compostas por poros de diâmetro 100Å.

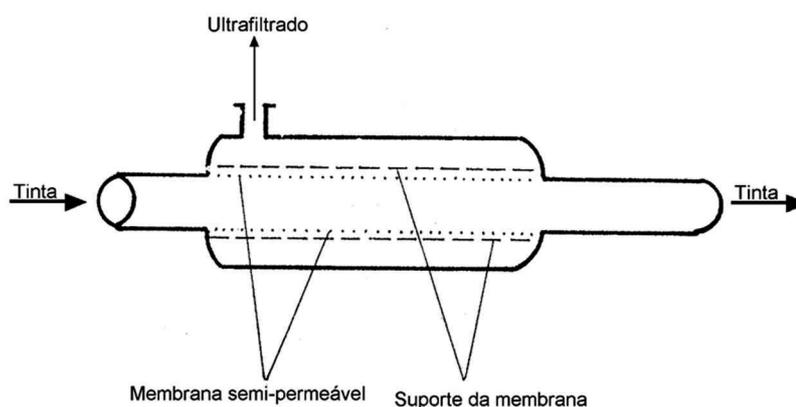


Figura 2.25 – Diagrama representativo do sistema de filtração da tinta com membrana porosa, adaptada [25]

O ultrafiltrado tem uma tripla função: 1) purificar o banho de trabalho das impurezas solúveis, 2) lavar as superfícies metálicas em cascata inversa, recuperando assim o máximo de tinta, não eletrodepositada e 3) regenerar os banhos da lavagem fora das horas de trabalho.

A produção necessária de ultrafiltrado é de 1,5L/m<sup>2</sup>. Caso essa produção chegue ao mínimo de 1,2L/m<sup>2</sup> é necessário regenerar os módulos de ultrafiltração.

Estes módulos são alimentados por um circuito específico que recolhe a tinta da cascata que em seguida é devolvida ao fundo da tina do banho cataforético (figura 2.26). Devem produzir ultrafiltrado durante 24 horas por dia, o que implica que as bombas utilizadas sejam duplas (de reserva, no caso de existirem avarias). É ainda aconselhado um sistema automático de lavagem dos módulos de ultrafiltração em caso de paragem.

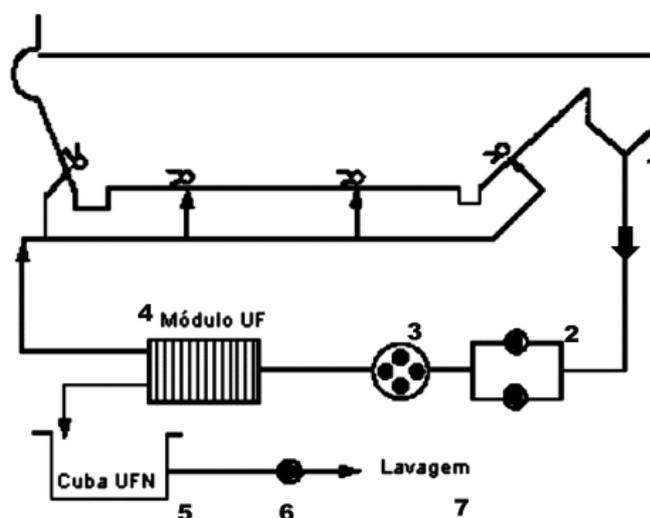


Figura 2.26 – Diagrama representativo do processo da ultrafiltração, adaptada [25]. Neste processo de ultrafiltração o banho cataforético sai pela cascata da cuba (1), passando por duas bombas elétricas (2), seguidas de um filtro (3) e por um módulo de ultrafiltração (4). É neste módulo de ultrafiltração que se encontra uma membrana porosa (figura 2.24) e que permite a separação da parte líquida (água desmineralizada e solventes) da parte sólida (pasta). Após esta separação a pasta retorna à cuba de eletrodeposição catódica (1) e os solventes ficam armazenados na cuba UFN (5). A parte líquida armazenada em (5), através de uma válvula (6) é enviada para o rince 3 (última lavagem após a pintura, figura 2.16). Isto acontece em circuito fechado e assim permite a reutilização de pasta e solventes.

Cada um destes módulos de ultrafiltração deve estar equipado à entrada e saída, com um manómetro, um termómetro com alarme, um caudalímetro (que controla o ultrafiltrado produzido) e com um by-pass que permitirá a sua regeneração durante a produção, sem que a bomba pare.

A regeneração dos módulos é necessária quando estes não produzem mais de 50% da sua capacidade nominal. Para esta regeneração está previsto um circuito específico que compreende uma tina para o produto regenerante, equipado com um sistema de aquecimento, uma bomba de recirculação em espiral e um sistema de tubagens e válvulas ligadas entre o by-pass e o módulo de ultrafiltração. Este circuito encontra-se ligado à rede de efluentes.

Quanto às características a ter em consideração na montagem do sistema de ultrafiltração temos: as tubagens de alimentação da tinta aos módulos de ultrafiltração podem ser em aço normal, as bombas de alimentação da tinta são similares às da filtração, o circuito de regeneração deve ser em aço inoxidável, as tubagens do ultrafiltrado devem ser em aço inoxidável e a tina do ultrafiltrado deve ser em aço revestido ou inoxidável. [25]

#### **2.3.3.4 Circuitos de adição**

De modo a assegurar a qualidade constante da tinta depositada, minimizar defeitos e manter o nível do banho cataforético, devem ser adicionados regularmente ligante, pasta pigmentada e os aditivos.

##### **a) Ligante**

A adição de ligante é feita com o objetivo de manter os sólidos do banho cataforético nos parâmetros especificados. É uma adição feita através de um circuito específico, sendo adicionado diretamente na cascata do banho cataforético com a ajuda de uma bomba com a capacidade de enviar ligante para a cuba do banho cataforético com uma pressão de 1,2bar (figura 2.27). Assim, reúne as condições para que o banho cataforético fique homogeneizado.

O armazenamento do ligante é importante, visto que, o depósito onde este se encontra deve ser de fácil visualização, garantindo assim que a quantidade exata que se encontra disponível em stock é de fácil conhecimento. [25]

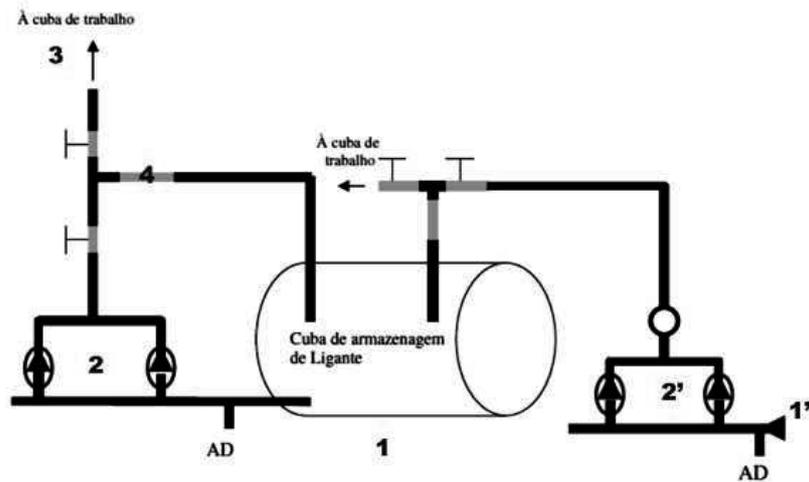


Figura 2.27 – Diagrama representativo do sistema de adição do ligante ao banho cataforético, adaptada [25]. Neste diagrama (1) representa a cuba onde o ligante é armazenado. Se lermos a figura para o lado esquerdo, esta cuba de armazenamento do ligante encontra-se ligado a duas bombas elétricas (2) que tem a capacidade de enviar o ligante para a cuba de trabalho, o banho cataforético (3). Ainda nesta parte do diagrama (4) representa uma “torneira” que permite fechar a passagem de ligante quando se torna necessário a limpeza do circuito com água desmineralizada. O lado direito do diagrama corresponde ao processo que é utilizado quando é abastecido ligante à cuba, sendo que (1’) representa o local onde a cisterna é ligada, (2’) representam duas bombas elétricas capazes de puxar a ligante da cisterna até à sua cuba de armazenamento (1).

### b) Pasta pigmentada

Para proceder à adição de pasta pigmentada ao banho cataforético é necessário dispor de uma bomba com capacidade de o fazer a uma pressão de 1,5bar (figura 2.28). A adição de pasta pigmentada deve ser feita muito lentamente e diretamente à cuba do banho cataforético.

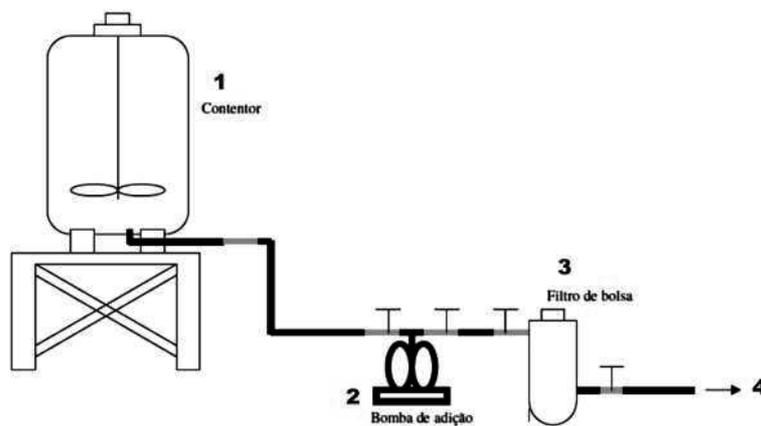


Figura 2.28 – Diagrama representativo da adição da pasta pigmentada ao banho cataforético, adaptada [25]. Neste diagrama (1) representa o contentor onde a pasta fica armazenada e antes de qualquer adição deve ser homogeneizada nesse mesmo recipiente. Ligado a este contentor encontram-se duas bombas (2) com a capacidade de enviar a pasta diretamente à cuba de eletrodeposição (4), passando por um filtro antes (3), impedindo a passagem de contaminantes.

Antes e durante a adição, a pasta pigmentada deve ser agitada, de forma a homogeneizar os pigmentos. Esta adição será feita através de um circuito específico, na qual a pasta pigmentada entra no circuito de filtração na zona de impulsão da bomba e antes dos filtros, através de um misturador estático e por meio de uma bomba volumétrica com caudal máximo de 40 litros/ minuto. [25]

### **c) Aditivos**

A adição de ácido acético é feita quando é necessário proceder ao ajuste do pH do banho cataforético. Outros solventes, eventualmente, precisam de ser adicionados quando os valores dos parâmetros de controlo de qualidade dos banhos, como iremos perceber no capítulo seguinte, não se encontram dentro dos valores indicados. Para adição destes solventes é preciso uma bomba doseadora e um circuito específico em aço inoxidável, que tenha entrada direta na tina do ultrafiltrado. É de salientar que não devem ser feitas adições com caudal superior a 4 litros/ minuto.

Estes aditivos devem ser adicionados fora das horas de trabalho de forma a garantir a homogeneidade do banho e assim não existirem aglomerados no material pintado e não prejudicar a pintura. [25]

### **2.3.3.5 Circuitos elétrico e do anólito**

Este circuito consiste num sistema que fornece a energia elétrica necessária à eletrodeposição catódica e também permite a remoção do ácido que é libertado durante a dissociação da tinta, através do circuito do anólito.

O retificador (figura 2.29), além de fornecer a corrente elétrica de trabalho liga o seu polo negativo (cátodo) à superfície metálica e o seu polo positivo aos ânodos que se encontram situados nas paredes laterais da cuba e dentro das células equipadas com membranas semipermeáveis. O contato entre o polo negativo e a superfície metálica não pode ser permanente num sistema de produção contínuo, logo, é realizado por meio de contatos móveis isolados, que recebem a corrente através de um carril permanentemente ligado ao retificador. A zona de contato deve ser limpa com regularidade, de modo a evitar toda a resistência elétrica.

As membranas e os ânodos são construídos por metais consumíveis, o que faz com que a sua duração dependa das condições de trabalho. Normalmente a sua duração é de

aproximadamente 4 anos. Desta forma, parâmetros como o caudal do anólito e a intensidade de corrente devem ser controlados, pelo facto de serem duas causas que influenciam a durabilidade. [25]

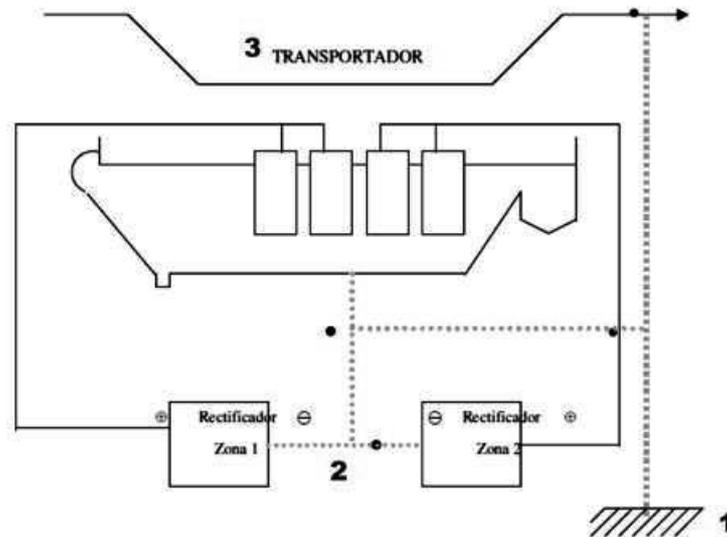


Figura 2.29 – Diagrama representativo do esquema elétrico, adaptada [25]. No esquema elétrico temos em (1) a representação de uma tomada de terra, para evitar catástrofes, à qual toda a instalação se encontra ligada. Em (2) temos representado o retificador que é o responsável pela carga constante dos ânodos, e assim o banho cataforético fica carregado positivamente e as suas partículas deslocam-se na direção do material a pintar. Normalmente a instalação só apresenta um retificador, embora existam casos que possam existir dois, como na imagem. E em (3) temos o transportador do material a pintar que se encontra ligado ao polo positivo do retificador.

### 2.3.3.6 Retificador

A finalidade do retificador é converter a corrente alternada, que não pode ser utilizada num processo de eletrodeposição, numa corrente contínua, gerando assim entre o ânodo e o cátodo uma diferença de potência regulável. Esta corrente contínua deve ser uniforme, ou seja, não deve existir corrente alterna residual.

Os retificadores devem ser reguláveis entre os 0 e os 500 volts e a corrente alterna residual deve ser inferior a 1%.

A intensidade média necessária é calculada por, em Amperes:

$$I_m = i \times S \times d \times R/t \quad (2.18)$$

onde  $i$  é a espessura depositada, em micras;  $S$  é a superfície total mergulhada na cuba, em  $m^2$ ;  $d$  é a densidade da película seca, em  $g/cm^3$ ;  $R$  o rendimento colúmbico e  $t$  o tempo em frente aos ânodos, em segundos. [25]

### 2.3.3.7 Ânodos

Consistem nos elétrodos ligados ao polo positivo do retificador e devem ser planos, sem vincas, soldaduras, com espessura de 3mm e em aço inoxidável.

Quando é calculada a quantidade de ânodos necessária para uma tina cataforética é necessário ter em conta a relação ânodo/cátodo de 1/5, com um tempo de imersão de dois minutos.

Conhecendo a longitude da tina a revestir com células, dada por, *longitude da tina = 2 minutos de imersão × velocidade*, é fácil calcular a superfície necessária de ânodos e assim eleger o tipo de células adequadas, que devem ser escolhidas de forma a deixar o máximo de superfície ativa.

Os ânodos laterais da tina cataforética, devem ter incluídos um amperímetro que permita controlar a passagem de corrente através dos ânodos e que também informe sobre o seu desgaste. [25]

### 2.3.3.9 Circuito do anólito

Este circuito (figura 2.30) é o responsável pela eliminação do ácido neutralizante da tinta que fica livre durante a sua coagulação e assim regula o pH, mantendo-o dentro dos limites especificados para o processo de eletrodeposição catódica.

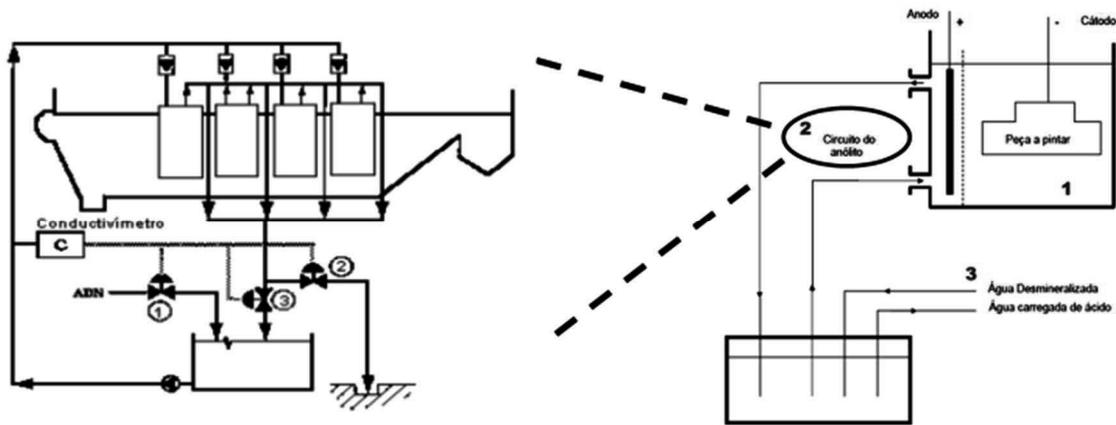


Figura 2.30 – Diagrama representativo da regulação do pH pelo circuito do anólito, adaptada [25]. O circuito do anólito (2) encontra-se ligado à tina de eletrodeposição catódica (1). Para que esta regulação do pH seja possível, está incorporado na tina (1) um condutivímetro que indica o valor da condutividade do banho cataforético. Assim, se esta se encontrar com valores altos significa que o pH do banho se encontra baixo e nesse caso entrará água desmineralizada (3) de forma a baixar o valor da condutividade e consequentemente o valor de pH aumentar. É um circuito fechado o que evita a geração de desperdícios e resíduos.

É um circuito composto por um sistema de recirculação com depósito, bomba e células de diálise. Para a sua construção é recomendado que a tina e as tubagens sejam em PVC, para que possam ser resistentes a um pH entre 2 e 5. Caso se opte por materiais em aço inoxidável é necessário isolamento elétrico de modo a que não haja variação na corrente. A bomba deve ser em aço inoxidável. [25]

### 2.3.3.10 Vantagens e inconvenientes

Como qualquer outro processo de pintura de superfícies metálicas, a eletrodeposição catódica, apresenta vantagens e inconvenientes.

Quanto às suas vantagens temos o facto de economizar o produto, a espessura torna-se uniforme, a resistência a agentes químicos e agentes atmosféricos é elevada, a pintura é ecológica, a tinta alcança áreas difíceis, é um processo que necessita de pouca mão-de-obra e a presença de escorridos, pingos ou falhas de tinta é mínima ou mesmo ausente.

Por outro lado, como inconvenientes temos o fato de a espessura máxima alcançada ser de 50 $\mu$ , de ser um processo que só pode ser aplicado a superfícies condutoras, de existir dificuldade em possuir diversas cores e as instalações apresentam um investimento inicial elevado. [25]

### **2.3.3.11 Problemas mais comuns da pintura cataforética**

Além de todas as vantagens apresentadas anteriormente, é importante referir que este tipo de pintura também apresenta alguns problemas que são muito comuns às linhas de pintura do tipo cataforético.

Alguns dos defeitos visíveis na peça metálica após a pintura podem ter origem na qualidade da superfície metálica. No entanto, existem outros fatores como: variações na espessura, aparecimento de pontos ou bolhas, escorridos ou gotas, variações de brilho, variações na cor, entre outros.

As variações na espessura podem dever-se à voltagem aplicada não ser a adequada, à contaminação dos banhos, à pouca agitação no banho, às variações na condutividade e conseqüentemente no pH, à relação pasta-ligante não se encontrar com os valores corretos, à temperatura e ao tempo de imersão.

O aparecimento de pontos ou bolhas pode advir de contaminações nos banhos, da má qualidade do metal, o pré-tratamento estar com os valores das concentrações baixos, relação pasta-ligante incorreta ou a percentagem de solventes encontrar-se baixa.

Os escorridos ou gotas podem surgir pelo carregamento inadequado das peças, pela existência de tinta acumulada nos transportadores de material, pelas interrupções na linha de pintura e pela má relação pasta-ligante.

As variações no brilho surgem quando a temperatura aplicada no forno não se encontra adequada, pela espessura do metal, pela percentagem de solventes incorreta e pela relação pasta-ligante irregular.

Por fim, as variações na cor aparecem quando existem contaminações nos banhos, a temperatura do forno está incorreta, o metal é de má qualidade ou o pré-tratamento é inadequado ou com parâmetros incorretos.

Existem várias ações de correção que podem ser aplicadas para corrigir estes defeitos, assim que detetados. De uma forma generalizada é importante, ao longo do dia de produção, ir controlando as temperaturas, a agitação dos banhos, introduzir as voltagens adequadas à superfície metálica a pintar, corrigir os parâmetros de qualidade dos banhos com as adições necessárias, efetuar limpezas (retirar óleos dos banhos de desengorduramento, renovar banhos sempre que necessário para manter a qualidade) e manutenções regulares, como reparações de avarias. [25]

### 2.3.4 Forno de polimerização

Depois das etapas do pré-tratamento e da pintura segue-se a secagem da mesma, como podemos comprovar pelo layout de produção esquematizado na figura 2.19 (a cor-de-laranja). Assim, as superfícies metálicas passam por uma estufa com o objetivo de polimerizar a tinta e assim as propriedades de proteção química e resistência mecânica são alcançadas.

O tipo de estufa ideal é aquela que consegue distribuir a temperatura a todas as partes da peça metálica, incluindo as partes ocas. O aquecimento deve ser do tipo indireto (figura 2.31), o que significa que as emissões não podem atravessar o queimador, visto que no momento do contato entre as emissões de fumo e a chama há formação de compostos orgânicos estáveis que se podem condensar e isso leva ao seu depósito nas paredes da estufa e peças metálicas.

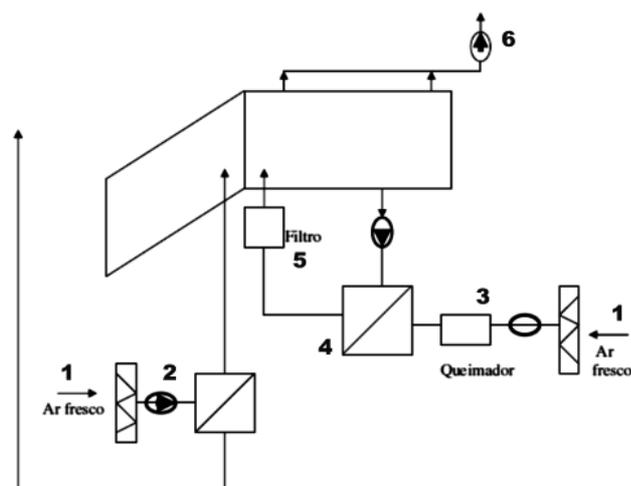


Figura 2.31 – Diagrama representativo do forno de polimerização alimentado por gás indireto, adaptada [25]. Neste tipo de forno de polimerização (estufa) existem duas entradas de ar fresco (1) que são filtradas (2) e que passam por um queimador (3) com o objetivo de controlar a temperatura no interior da estufa. A seguir ao queimador (3) existe uma passagem de calor para a estufa (4) seguida de um filtro (5) que é capaz de remover quaisquer partículas da estufa que possam causar contaminações e, desse modo, evitar condensações dentro do forno. Após toda esta circulação do ar que entrou em (1), antes de voltar a ser expulso para o exterior existe um filtro (6) com o objetivo de filtrar o ar e assim reduzir as emissões de contaminantes para o exterior.

O aquecimento da estufa de polimerização por gás indireto exige um permutador de calor do tipo cilíndrico e são estufas de convecção por ar quente, as quais utilizam gás como combustível.

A estufa não deve ultrapassar os 185°C, visto que acima dessa temperatura pode haver perdas de matéria orgânica que compõem a tinta e essas perdas levam ao aparecimento de sujidade dentro da estufa e perda de espessura na peça metálica pintada. As paredes da estufa devem ser lisas e o teto não deve conter alçapões que possam provocar a queda de poeiras ou algum tipo de sujidade sobre as superfícies metálicas e ainda é importante que dentro da estufa não exista nenhum ponto frio, evitando assim a condensação de matérias orgânicas.

A circulação de ar quente deve ser efetuada lentamente para evitar zonas de sobre estufagem, o que implica que o aquecimento da estufa nos primeiros dez minutos seja lento.

Para que a estufa tenha um bom funcionamento, é recomendado que seja construído em aço inoxidável. [25]

O controlo da estufa deve ser efetuado, no mínimo, quatro vezes por ano para garantir que esta se encontra a funcionar como esperado. Existem já empresas que adquiriram equipamento específico para essa funcionalidade e conseguem fazer este tipo de manutenção todas as semanas. No capítulo 4, estará apresentado um gráfico, que mostra uma das vezes que foi efetuada esta análise à estufa da Europa Coatings S.A.

### **2.3.5 Parâmetros da qualidade**

Para ser conseguido um revestimento de qualidade, uniforme e sem defeitos, é necessário controlar com regularidade os parâmetros da pintura e assim poder efetuar correções antes que a variação de algum parâmetro possa afetar negativamente o resultado ou possa modificar em função das variações do processo, sempre procurando a otimização da qualidade.

São definidos como parâmetros da qualidade todas as variáveis que são possíveis de serem medidas e controladas diariamente. Destes parâmetros há uns que são aplicados à etapa de pré-tratamento, outros que são aplicados à pintura cataforética e ainda existem alguns comuns a ambas as etapas.

No pré-tratamento são analisados diariamente a alcalinidade livre, alcalinidade total, acidez livre, acidez total e o acelerador. As alcalinidades são análises referentes ao pré-

desengorduramento e desengorduramento. As restantes correspondem a análises da fosfatação.

Na etapa da pintura cataforética em termos de análises feitas temos o extrato seco, que deverá ser realizado três vezes por semana e a relação pasta-ligante.

Quanto aos parâmetros comuns a ambas as etapas da linha de pintura temos o controlo de temperatura, que deve ser feito no pré-desengorduramento, desengorduramento, fosfatação, pintura cataforética e na estufa. A agitação dos banhos, que é controlada visualmente, e é importante no pré-desengorduramento, desengorduramento, afinador, fosfatação, lavagem II e III, pintura cataforética e rince (lavagens) 1 e 2. Por último, o pH que é importante no pré-desengorduramento, desengorduramento, afinador, lavagens II e III e na pintura cataforética.

Vejamos então em que consiste cada um destes parâmetros de controlo de qualidade e o que cada um mede ou indica e no capítulo seguinte encontram-se descritos os procedimentos adotados para cada uma dessas análises, bem como uma tabela resumo dos valores ideais para cada parâmetro.

A alcalinidade livre é a concentração que mede o teor de espécies básicas fortes, relacionadas com a produção de iões hidroxilo ( $OH^-$ ) em solução, provenientes da hidrólise das matérias primas. O valor a reportar deve ser indicado nas unidades mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0.1N.

A alcalinidade total é a concentração que mede a totalidade de detergentes que se encontram presentes no banho. O valor a reportar deve ser indicado nas unidades mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0.1N.

A acidez livre indica o ácido que se encontra livre no banho, ou seja, indica o ácido necessário para manter o fosfato na forma solúvel. Este parâmetro deve ser indicado em termos de mL de hidróxido de sódio (NaOH) 0.1N.

A acidez total, indica a concentração total de fosfato no banho, ou seja, indica a acidez livre mais a acidez do fosfato. Este parâmetro deve ser indicado em termos de mL de hidróxido de sódio (NaOH) 0.1N.

O acelerador mede o nitrito de sódio presente no banho de fosfatação, como já foi referido anteriormente. É um parâmetro que exige um controlo mais rigoroso devido à formação das tais lamas já faladas.

O extrato seco consiste na quantidade de matéria sólida obtida depois de serem eliminados todos os solventes. O seu valor dá uma ideia de como será afetada a espessura da peça metálica pintada. Ou seja, se o valor do extrato seco for baixo significa que o banho cataforético está pobre em sólidos e assim a capacidade de penetração da tinta decresce, bem como a condutividade do banho, o que levará a uma baixa espessura. No entanto, se o valor for alto, temos a situação oposta, na qual a percentagem de matéria-prima é muito elevada e a agitação do banho fica prejudicada levando a espessuras demasiado elevadas. O valor a reportar indica-se em termos de percentagem (%).

A relação pasta-ligante é preciso ser adaptada ao tipo de tinta que é utilizada e ao tipo de processo, tendo em conta que afeta muito o aspeto e o consumo e que com ela se pode regular a sensibilidade da tinta a certos contaminantes.

A temperatura é uma grandeza escalar que indica o grau de agitação entre as moléculas e relaciona-se com a energia cinética do átomo ou molécula.

O valor de pH de uma mistura aquosa corresponde a uma escala de concentrações logaritmizada própria para avaliar níveis de concentração de iões hidrogénio livres em solução, e, deste modo, permitir avaliar o grau de acidez ( $\text{pH} < 7$ ) ou basicidade ( $\text{pH} > 7$ ) do meio. Esse valor é dado por:

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] \quad (2.19)$$

O controlo da acidez da tinta é importante, pelo fato de este ter uma grande influência na sua estabilidade. Se o seu valor se encontrar alto, pode levar à gelificação irreversível, mas se o seu valor for baixo a tinta que fica depositada na superfície metálica pode redissolver-se e a espessura será afetada. [25, 33, 34]

## 2.4 Cartas de Controlo

As cartas de controlo (figura 2.32) são gráficos, nos quais são representadas as evoluções do processo em estudo ao longo do tempo. Usualmente, nestes gráficos, encontram-se representados três limites: o limite superior de ação (LSA), o limite inferior de ação (LIA) e ainda uma linha central (LC).

O LSA representa o valor máximo a que o processo pode chegar, bem como o LIA representa o valor mínimo ao qual o processo que está a ser avaliado pode trabalhar. Qualquer

que seja o valor que se encontre fora destes limites, diz-se que o processo se encontra fora de controlo, geralmente. [33]

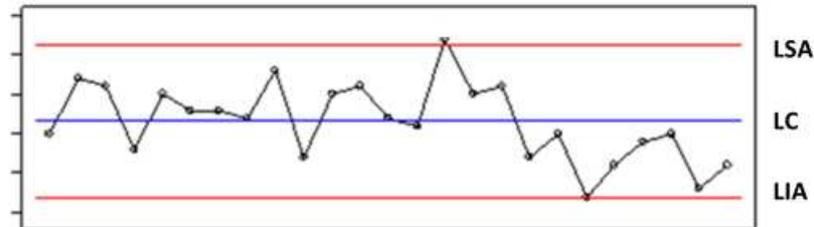


Figura 2.32 – Figura representativa de uma carta de controlo com os respetivos limites de controlo, onde LSA é o limite superior de ação; LC é o limite central e o LIA é o limite inferior de ação.

Os pontos que por vezes se encontram fora dos limites, LSA e LIA, podem dever-se a vários fatores. Por um lado, pode dever-se a causas independentes ao processo. Por outro lado, podem relacionar-se com causas identificáveis como máquinas em mau estado, falta de atenção dos operadores, defeitos na matéria-prima, entre outros. [33]

Assim, dentro das utilidades das cartas de controlo temos o controlo de equipamentos automáticos, validação de calibrações, controlo de precisão e exatidão da técnica adotada no processo e controlo de operações. Como tal, associado a cada carta de controlo deveria estar um registo que indicasse o operador, o método de operação, equipamento e material utilizado e por fim a data da sua elaboração. [34]

Existem dois tipos principais de cartas de controlo, gráficos de controlo das amplitudes (gráficos de R) e gráficos de controlo das médias (gráficos de  $\bar{X}$ ).

Nos gráficos R são apresentadas as amplitudes de variação diária que permitem controlar a variabilidade das características de qualidade no processo. Por outro lado, nos gráficos de controlo das médias são representadas as médias das amostras e neste caso será controlado o nível médio da característica de qualidade no processo. Será este último tipo de carta de controlo que utilizaremos na análise e discussão de resultados (capítulo 4). [33 – 35]

Para elaborar uma carta de controlo das médias é necessária a passagem por três fases: a recolha de dados, controlo e análise e melhoria da capacidade.

A fase da recolha de dados é onde no decorrer do processo se reúne resultados ficando tudo devidamente registado. Esta recolha de dados pode ser relativa a uma medida, aos tempos

de passagem por uma máquina, ao número de erros detetados, ao valor de uma análise laboratorial, etc.

No controlo e análise, são definidos os limites de controlo e compara-se os dados recolhidos com esses limites de forma a perceber a evolução do processo e possíveis causas para variações mais bruscas. Este estudo e comparação de dados permitirá a avaliação de aplicação de ações corretivas e eventualmente ações preventivas.

Por fim, a melhoria da capacidade corresponde à fase em que o processo se encontra em controlo estatístico efetivo permitindo assim avaliar o processo de modo a tentar maximizar respostas como, por exemplo, o aumento da produção.

O estudo destas três fases deve ser feito regularmente, de modo a garantir o máximo de qualidade e conseqüentemente a satisfação do cliente. No entanto, para tais estudos é necessário que a direção da empresa proporcione quer meios económicos quer condições de trabalho para tal. A direção em conjunto com o responsável da qualidade deve esclarecer os restantes operadores relativamente ao processo e a sua importância. Após este esclarecimento devem ser definidos quais as características a serem analisadas estatisticamente, ou seja, quais serão as características mais importantes no decorrer do processo e como será feita a sua análise. [33]

Em suma, o controlo estatístico de qualidade não é apenas uma atividade inspetora e a verificação de que o processo se encontra conforme os requisitos e/ou especificações. Surge então a questão, “produzir com qualidade ou controlar a qualidade de produção?” Para evitar uma inspeção de controlo de qualidade é necessário trabalhar com qualidade, controlando sempre o processo evitando assim gastos desnecessários. O processo tem de ser controlado desde a receção da matéria-prima até à obtenção do produto final, por todos os envolvidos. [33, 35]

## **2.5 Modelação implícita**

Numa linha de produção há uma sucessão de etapas, que são desencadeadas com uma determinada finalidade e objetivo. No caso em estudo, a linha de pintura por eletrodeposição catódica, o processo encontra-se adaptado e pronto a receber superfícies metálicas de diferentes matérias-primas. No entanto, é importante controlar os parâmetros dos banhos dessa linha de pintura, como já concluído nos resultados apresentados anteriormente, o que leva a ações corretivas durante a produção. Após a pintura é também importante que se

controle a estética da superfície metálica pintada, bem como se existe algum tipo de anomalia. Este controle final permite efetuar correções antes de seguir para o cliente e assim evitar reclamações, devoluções e aumento de custos.

Através deste método pretende-se analisar todo o tipo de dados, de forma a concluir quais os fatores que têm maior influência na qualidade do produto final.

Como existe uma grande variedade de dados, o que complica a utilização de outros métodos, a escolha deste método foi a que pareceu ser mais adequada. Assim, a este conjunto de dados vamos chamar de matriz e a esta matriz associamos um subespaço predito  $X$ , que é o que contém a informação da matéria-prima e condições de produção e associamos também um subespaço das respostas  $Y$ , que centraliza a informação relativa à qualidade do produto obtido.

Deste modo, no sentido de tirar ilações sobre a relação entre preditores e respostas efetuou-se uma análise multivariada do tipo causa-efeito, obtendo respostas do tipo linear.

Para conseguir retirar conclusões, a modelação explícita pode mostrar-se mais vantajosa aquando em conjunto com modelos lineares, visto que estes têm suporte estatístico.

$$Y = X.B + E \quad (2.20)$$

onde  $Y$  representa a matriz de respostas que é estimada com base na matriz de previsão  $X$ ;  $B$  é a matriz que contém os parâmetros estimados para o modelo polinomial que melhor se ajusta à resposta, minimizando os erros do modelo e  $E$  é a matriz residual.

Esta análise pode apresentar dificuldades devido ao excesso de parâmetros ou dificuldades no cálculo matricial. Se a dificuldade se dever ao cálculo matricial, esta pode ser ultrapassada eliminando algumas variáveis. Já se a dificuldade for devida ao excesso de parâmetros só é ultrapassada por tentativa, ou seja, efetuando vários processos na tentativa de procura do melhor modelo. Ambos os métodos de ultrapassar as dificuldades podem estar sujeitos a erros da parte do utilizador, visto que não existe uma metodologia exata a seguir.

Para que o método PLS funcione, uma vez que não existe um modelo imposto é necessário efetuar um pré-processamento às variáveis e de seguida estimar a variabilidade do processo.

Quanto ao pré-processamento que o método implica é um passo simples e funciona como centragem das variáveis:

$${}_0x_{ij} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad (2.21)$$

onde  ${}_0x_{ij}$  é a variável centrada em zero,  $\bar{x}_j$  corresponde à estimativa média de cada variável  $x_{ij}$ .

A variável  ${}_0x_{ij}$  possui as mesmas dimensões da variável original e dá origem a matrizes de covariância.

Se normalizarmos a variável  ${}_0x_{ij}$ , através de:

$${}_n x_{ij} = \frac{(x_{ij} - \bar{x}_j)}{s_j} = \frac{{}_0x_{ij}}{s_j} \quad (2.22)$$

Com esta normalização, a variável torna-se adimensional, está centrada em zero e possui variância unitária. Assim, a variável normalizada será usada para obter matrizes de correlação.

Depois de termos a matriz de dados pré-processada, esta tem de ser convertida na matriz covariância (quando só se trabalha com centragem de variáveis) ou matriz de correlação (se trabalharmos com matriz normalizada).

Assim, para obter a matriz covariância a partir das matrizes centradas ( ${}_0X$ ), calcula-se o seguinte produto matricial:

$$C_X = {}_0X^T \cdot {}_0X / (n - 1) \quad (2.23)$$

Caso se utilize a matriz normalizada a operação é idêntica e conduz à seguinte matriz correlação:

$$R_x = {}_n X^T \cdot {}_n X / (n - 1) \quad (2.24)$$

Caso se pretenda obter informação cruzada entre as variáveis X e Y calcula-se uma matriz de covariância conjunta e X e Y:

$$C_{XY} = {}_0X^T \cdot {}_0Y \cdot {}_0Y^T \cdot {}_0X / (n - 1) \quad (2.25)$$

E de covariância conjunta de Y com X:

$$C_{YX} = {}_0Y^T \cdot {}_0X \cdot {}_0X^T \cdot {}_0Y / (n - 1) \quad (2.26)$$

Caso se trabalhe com as variáveis normalizadas as correlações conjuntas de X com Y, obtêm-se:

$$R_{XY} = {}_n X^T \cdot {}_n Y \cdot {}_n Y^T \cdot {}_n X / (n - 1) \quad (2.27)$$

e de correlação conjunta de Y com X:

$$R_{YX} = \frac{{}_n Y^T \cdot {}_n X \cdot {}_n X \cdot {}_n Y}{(n - 1)} \quad (2.28)$$

Todas estas matrizes de variáveis cruzadas já contêm informação maximizada em termos de interdependência entre subespaços preditor e resposta.

Em suma, este método de PLS como é um método que não segue uma metodologia, as variáveis mais relevantes são aquelas que apresentam um peso superior o valor médio estimado.

É um método que apresenta vantagens como ser hábil para a modelação de regressões com múltiplas variáveis resposta, não é afetado por multicolineariedade e produz fatores com alto poder de predição. Por outro lado, tem como desvantagens a dificuldade na interpretação, as distribuições que não são conhecidas e há falta de estatísticas de teste para o modelo. [36 – 38]

### ***3. Experimental***



Neste capítulo será descrita a metodologia adotada pela Europa Coatings para controlar diariamente os parâmetros de qualidade abordados teoricamente no capítulo anterior.

As concentrações das soluções usadas ao longo de toda a metodologia são apresentadas em normalidade (N) e molaridade (M). Embora a normalidade se encontre em desuso, em alguns laboratórios ainda aparecem, sobretudo no ramo industrial que é a situação deste projeto.

### 3.1 Materiais, Reagentes e Equipamentos

Os materiais necessários para todas as análises discriminadas a seguir são: pipetas volumétricas de 3,00; 5,00e 10,00mL; erlenmeyer de 250mL; bureta 25mL; sacarímetro; exsicador com silicagel e cadinhos de alumínio (descartáveis). [41]

Os reagentes necessários para todas as análises discriminadas a seguir são: ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0.1N (0.05M), fornecida por Carlo ERBA Reagents; Hidróxido de Sódio (NaOH) 0.1N (0.05M), fornecido por Carlo ERBA Reagents; indicador de fenolftaleína e azul de bromofenol, fornecido por AppliChem Panreac; Permanganato de Potássio ( $KMnO_4$ ) 0.02M, fornecido pela PPG; ácido sulfâmico em pó ( $H_3NSO_3$ ), fornecido pela PPG e água desmineralizada. [41]

Os equipamentos necessários para todas as análises discriminadas a seguir são: balança analítica ABS 120-4N KERN, estufa de secagem com ventilação MMM Venticell e medidor de pH laboratorial HANNA HI 2002-02 com elétrico HI11310 incorporado. [41]

### 3.2 Alcalinidade livre

Material necessário: pipeta volumétrica de 10mL, conta-gotas, erlenmeyer de 250mL e bureta de 25mL.

Soluções: ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) com concentração 0,1N (0,05 M) e indicador de fenolftaleína.

Procedimento:

Recolher uma amostra de 50 mL da solução homogênea dos banhos de pré-desengorduramento e de desengorduramento; com uma pipeta volumétrica retirar 10mL da amostra para um erlenmeyer de 250mL; adicionar 4-5 gotas do indicador de fenolftaleína; titular

com a solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) de 0,1N até verificar uma mudança de cor rósea para amarela.

O volume (mL) de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) consumidos na titulação correspondem ao número de índice da Alcalinidade Livre do banho em questão. [41]

### 3.3 Alcalinidade total

Material necessário: pipeta volumétrica de 10mL, conta-gotas, erlenmeyer de 250mL e bureta de 25mL.

Soluções: ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0,1N (0,05 M) e indicador azul de bromofenol.

Procedimento:

Recolher uma amostra de 50 mL da solução homogênea dos banhos de pré-desengorduramento e do desengorduramento; com uma pipeta volumétrica retirar 10mL da amostra para um erlenmeyer de 250mL; adicionar 4-5 gotas de indicador de azul de bromofenol; titular com solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) de 0,1N até se verificar mudança de cor de azul para amarelo.

O volume (mL) de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) consumido na titulação corresponde ao número de índice da Alcalinidade Total no banho em questão. [41]

### 3.4 Acidez livre

Material necessário: pipeta volumétrica de 10mL, conta-gotas, erlenmeyer de 250mL e bureta de 25mL.

Soluções: hidróxido de sódio (NaOH) 0,1N (0,05 M) e indicador azul de bromofenol.

Procedimento:

Recolher uma amostra de 50 mL da solução homogênea do banho de fosfato; com uma pipeta volumétrica retirar 10mL da amostra para um erlenmeyer de 250mL; adicionar 4-5 gotas do indicador de azul de bromofenol; titular com a solução de hidróxido de sódio (NaOH) de 0,1N até se verificar mudança de cor incolor ou verde claro a azul.

O volume (mL) de Hidróxido de Sódio (NaOH) consumidos correspondem ao número de índice da Acidez Livre no banho de fosfato. [41]

### 3.5 Acidez total

Material necessário: pipeta volumétrica de 10mL, conta-gotas, erlenmeyer de 250mL e bureta de 25mL.

Soluções: hidróxido de sódio (NaOH) 0,1N (0,05 M) e indicador de fenolftaleína.

Procedimento:

Recolher uma amostra de 50 mL da solução homogénea do banho de fosfato; com uma pipeta retirar 10mL da amostra para um erlenmeyer de 250mL; adicionar 4-5 gotas de indicador de fenolftaleína; titular com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) até se verificar a mudança de cor de azul para cor de rosa forte.

O volume (mL) de Hidróxido de Sódio (NaOH) consumidos na titulação correspondem ao número de índice da Acidez Total no banho de fosfato. [41]

### 3.6 Acelerador

Nesta metodologia de controlo existem dois métodos pelos quais se pode analisar o parâmetro em questão.

Para o primeiro método:

Material necessário: pipeta volumétrica de 5mL, pipeta graduada de 10mL, erlenmeyer de 250mL e bureta de 25mL.

Soluções: permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) de concentração 0,02M e ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a 50%.

Procedimento:

Recolher uma amostra de 200 mL da solução homogénea do banho de fosfato; retirar 50mL dessa amostra para um erlenmeyer de 250mL; adicionar 5mL de  $H_2SO_4$  a 50% com uma pipeta volumétrica; titular com a solução de permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) até se verificar a mudança de cor de incolor a cor-de-rosa forte, e esta se manter.

O volume (mL) de permanganato de potássio consumidos nessa titulação correspondem ao índice do acelerador no banho de fosfato. [41]

Para o segundo método:

Material necessário: sacarímetro e ácido sulfâmico ( $H_3NSO_3$ ) em pó;

Procedimento:

Recolher uma amostra de 50 mL da solução homogênea do banho de fosfato; encher o sacarímetro com a amostra recolhida, de modo a que não fique com bolhas de ar; adicionar um pouco de ácido sulfâmico; tapar o sacarímetro e agitar 2-3 vezes; aguardar aproximadamente 5 minutos.

O volume (mL) obtido no sacarímetro corresponde ao índice do acelerador no banho de fosfato. [41]

### **3.7 Extrato seco**

Material necessário: balança analítica, estufa com ventilação forçadas a 110°C, exsicador com silicagel, cadinho de alumínio, conta-gotas de plástico de 3mL descartáveis e água desmineralizada.

Procedimento (realizado sempre em duplicado):

Recolher uma amostra de 50 mL da solução homogênea do banho de cataforese (tinta); pesar as formas de alumínio descartáveis (W1); acrescentar a essa forma de alumínio, aproximadamente, 1 grama de tinta (W2); adicionar 2mL de água desmineralizada; secar a forma de alumínio na estufa com ventilação forçada a 110°C durante 1 hora; deixar arrefecer as formas de alumínio durante 3 minutos no exsicador; pesar novamente as formas de alumínio, depois da estufa (W3); realizar os cálculos para chegar ao valor médio do extrato seco. [41]

Para efetuar os cálculos foi elaborado o documento da figura 3.1 de modo a que cada análise de extrato seco realizada ficasse devidamente registada.

**PROCESSO DE CATAFORESE**  
**REGISTO ENSAIOS E ADIÇÕES AOS BANHOS**

Data: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

Turno: \_\_\_\_\_

EXTRACTO SECO		
TEMPERATURA DA ESTUFA: 110°C		HORA de ENTRADA: _____
		HORA de SAÍDA: _____
[DURAÇÃO: 1 HORA]		
	AMOSTRA A	AMOSTRA B
A	Peso da forma (g)	
B	Peso da forma com tinta (g)	
C	Peso da forma depois da estufa (g)	
D	B-A (g)	
E	C-A (g)	
F	E/D (g)	
G	F*100 (%)	
H	Valor Médio do Extracto Seco	
OBS:		

ADIÇÃO	
LIGANTE (Kg)	
PASTA (Kg)	
SO 228 (Kg)	
ADI 0043 (L)	
HEXIL (L)	

REGENERAÇÃO de ÁGUA: SIM  NÃO

PURGA ULTRA-FILTRADO: \_\_\_\_\_

ASSINATURA: \_\_\_\_\_

Figura 3.1 – Exemplo de impresso para registo do Extrato Seco

### 3.8 pH

Material necessário: soluções tampão de pH 4.01, 7.01 e 10.01, medidor de pH laboratorial HANNA e eléctrodo de vidro.

Procedimento:

Calibrar o medidor de pH laboratorial HANNA com as soluções tampão 4.01, 7.01 e 10.01; recolher uma amostra de 50 mL da solução homogénea dos banhos D1, D2, Afinador, Lavagem II e III, e cataforese; proceder à leitura do pH. [41]

### **3.9 Relação pasta-ligante**

A determinação da relação pasta – ligante é aplicada ao banho cataforético, pintura.

É uma determinação que é realizada nos laboratórios da PPG, uma vez por mês. Assim, para que esta determinação seja possível, é recolhida uma amostra em frasco apropriado. Este frasco é identificado e selado, para que no transporte até aos laboratórios da PPG não ocorram perdas.

Assim que a PPG obtenha os resultados relativos a esta amostra enviada, comunica à Europa Coatings S.A. através de um relatório.

Neste relatório, além de relação pasta – ligante também se encontram os valores obtidos para o extrato seco e assim a Europa Coatings S.A. pode comparar com os seus resultados, bem como os valores da condutividade do banho cataforético. Com estes valores a PPG no mesmo relatório insere as recomendações do que deve ser adicionado ao banho cataforético de modo a que possa ser melhorado. Podemos visualizar um destes relatórios em anexos. [41]

Na tabela 3.1 encontram-se os valores ideais para cada parâmetro que é analisado como descrito anteriormente. É com estes valores que se faz a comparação com os resultados obtidos em cada análise e se processa às devidas correções para uma melhor qualidade da pintura.

Tabela 3.1 – Tabela resumo dos valores ideais dos parâmetros de controlo de qualidade, adaptada [42]

Parâmetro de Controlo	Número de Vezes Analisado	Intervalo de Valores	Limites		
			Mínimo	Ótimo	Máximo
<b>Pré- Desengorduramento</b>					
Temperatura (°C)	1 vez por dia	55 - 65	52	60	68
pH	1 vez por dia	>11,5	-	>11,5	-
Alcalinidade Livre	2 vezes por dia	4 - 13	3	8	14
Alcalinidade Total	2 vezes por dia	10 - 28	10	-	34
<b>Desengorduramento</b>					
Temperatura (°C)	1 vez por dia	50 - 60	52	60	68
pH	1 vez por dia	>11,5	11,7	12	-
Alcalinidade Livre	2 vezes por dia	4 - 7	2,5	5	8,5
Alcalinidade Total	2 vezes por dia	10 - 28	10	-	34
<b>Fosfatação</b>					
Temperatura (°C)	1 vez por dia	48 - 55	46	52	55
Acidez Livre	2 vezes por dia	0,7 - 1,1	0,5	0,8	1,4
Acidez Total	2 vezes por dia	15 - 28	14	19	30
Acelerador	2 em 2 horas	1,5 - 2,5	1,3	2,0	2,8
<b>Banho Cataforético</b>					
Temperatura (°C)	1 vez por dia	31 - 34		32	
pH	1 vez por dia	4,80 - 5,80	5,0	-	5,60
Extrato Seco	3 vezes por semana	12 - 18	14	-	16
<b>Afinador</b>					
pH	1 vez por dia	-		>8,00	
<b>Lavagens II e III</b>					
pH	1 vez por dia	-		>5,00	

### 3.10 Cartas de Controlo

A metodologia seguida na elaboração de cartas de controlo, como já mencionado no capítulo 2 (subsecção 2.3) refere-se a cartas de controlo das médias.

Para tal recorreu-se a folhas de cálculo do Excel, nas quais foram reunidas várias informações tabeladas como o dia, valor da medição, a média dos valores e os limites superiores e inferiores de ação que se encontram na tabela 3.1. (Anexo D)

De modo geral o número de réplicas diárias era omissivo ou escasso. Por este facto, o processamento, segundo a norma ISO 7870-2:2013 [43], procurou-se sempre que possível, representar o valor médio e o respetivo intervalo de confiança (a 95%), baseado na estimativa de dispersão diária.

Dado que se possuía valores de referência (limites de ação e valor central), estes também foram representados nos respetivos gráficos de posição (X-chart).

### **3.11 Modelação implícita**

Como descrito no capítulo 2 (subsecção 2.3), o segundo método escolhido para o tratamento de dados é o método PLS. Anteriormente foi descrita toda a matemática envolvente. Neste capítulo será descrita, de forma breve, a metodologia seguida.

Deste modo, para a análise dos resultados por PLS recorreremos novamente a folhas de cálculo do Excel, onde foram reunidos vários dados em formato de tabela (Anexo E). Nesta tabela constam dados como mês, cliente, tipo de peça, tipo de material, anomalias que a peça poderia apresentar na sua receção, que tipo de limpeza seria aplicado antes do tratamento, todos os valores dos parâmetros dos banhos que eram analisados da linha de pintura bem como os tempos que cada banho atuava, voltagem aplicada a cada tipo de peça, como é feito o controlo estético da pintura, que tipo de anomalias se observava e percentagem correspondente, o número de peças que seguia no bastidor e por fim qual o tipo de recuperação aplicado, quando necessário.

No estudo realizado efetuou-se a normalização das variáveis de modo a evitar efeitos de escala.

## ***4. Resultados e discussão***



Neste capítulo os resultados obtidos pela metodologia descrita no capítulo 3, para os parâmetros de qualidade abordados, serão apresentados em três fases. Primeiro iremos encontrar cartas de controlo que mostram a variação dos valores dos parâmetros de qualidade dos banhos da linha de pintura ao longo destes meses de estágio. Em seguida, teremos o tratamento dos dados recorrendo ao método PLS. Esta fase do tratamento de dados foi dividida em duas partes, sendo que a primeira consiste numa análise segmentada, na qual o parâmetro em destaque a ser estudado foi a fiabilidade dos fornecedores e as condições do material por eles fornecido. Depois desta avaliação e recorrendo ao mesmo métodos efetuou-se uma análise do processo. Esta análise do processo consistiu na reunião de vários parâmetros que não exigem tanto controlo dentro da empresa mas para o desenvolvimento deste trabalho tornou-se interessante. Com isto, foi possível concluir quais os fatores que mais influência têm no aparecimento de anomalias durante a produção.

Depois da análise de todos os dados, será apresentado um gráfico de controlo à estufa de um modo muito simplificado, só para perceber como é feito esse controlo.

## **4.1 Cartas de controlo**

Os primeiros resultados a serem apresentados são os gráficos de controlo das médias, como referido no capítulo anterior. A partir da análise destas representações gráficas iremos perceber e concluir se o processo se encontra sob controlo ou não.

Os limites LSA, LIA e LC serão representados sempre que seja possível e relevante na avaliação do processo.

Começamos por apresentar os valores para o pré-desengorduramento (D1) na tabela 4.1, e estes resultados referem-se a valores obtidos entre 3 de abril e 29 de junho de 2018.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos na análise do nível de alcalinidade livre e total referentes ao banho D1, obtidos no período de 3 de abril a 29 de junho de 2018

Dias	Alcalinidade Livre		Dias	Alcalinidade Livre	Dias	Alcalinidade Total		Dias	Alcalinidade Total
0	3.8	3.8	49	5.0	0	7.6	10.0	49	13.4
1	4.8	4.7	50	4.3	1	10.4	10.3	50	12.0
2	5.4	5.3	51	3.8	2	11.4	11.9	51	12.5
3	4.9	-	52	4.7	3	10.9	-	52	13.5
6	3.9	-	55	6.1	6	10.7	-	55	13.0
7	4.5	4.6	56	3.7	7	11.8	12.0	56	11.3
8	4.4	-	57	5.5	8	11.5	-	57	13.0
9	3.9	-	62	4.7	9	12.5	-	62	9.0
10	4.2	5.1	63	4.8	10	10.3	10.5	63	10.0
13	4.6	5.5	64	5.8	13	11.5	12.5	64	10.0
14	5.4	5.1	65	4.5	14	12.5	12.0	65	10.0
15	4.5	5.3	66	5.1	15	12.0	14.7	66	10.0
16	4.8	-	69	4.5	16	13.5	-	69	10.2
17	5.3	-	70	4.2	17	12.0	-	70	10.0
20	4.8	-	71	5.1	20	13.2	-	71	10.4
21	4.2	4.6	72	4.4	21	11.8	12.8	72	10.8
23	3.3	-	73	5.3	23	6.3	-	73	11.0
24	5.5	4.4	76	4.5	24	7.8	8.2	76	10.3
27	4.4	5.6	77	5.5	27	10.0	10.4	77	12.0
29	5.4	-	78	5.0	29	10.9	-	78	11.1
30	4.7	-	79	4.7	30	10.6	-	79	11.5
31	4.0	-	80	5.5	31	11.2	-	80	12.6
41	2.5	3.5	83	5.8	41	10.2	10.7	83	13.0
42	5.0	4.9	84	5.1	42	11.4	11.7	84	12.2
43	4.5	-	85	4.4	43	13.3	-	85	11.2
44	5.7	-	86	5.0	44	12.7	-	86	13.0
45	3.8	-	87	4.7	45	11.0	-	87	11.7
48	5.2	-	-	-	48	13.0	-	-	-

Unidades: Alcalinidade Livre – mL/ NaOH 0.1M e Alcalinidade Total – mL/ NaOH 0.1M.

Segundo as especificações do processo, os valores da alcalinidade livre devem estar situados entre 3 e 14 enquanto que a alcalinidade total deve variar entre 10 e 34.

Na figura 4.1 apresenta-se as respectivas cartas de controlo em termos de médias e respetiva incerteza esperada expressa sob a forma de intervalo de confiança a 95%. No entanto nos dias em que não existem réplicas os valores estão apresentados apenas sob a forma pontual.

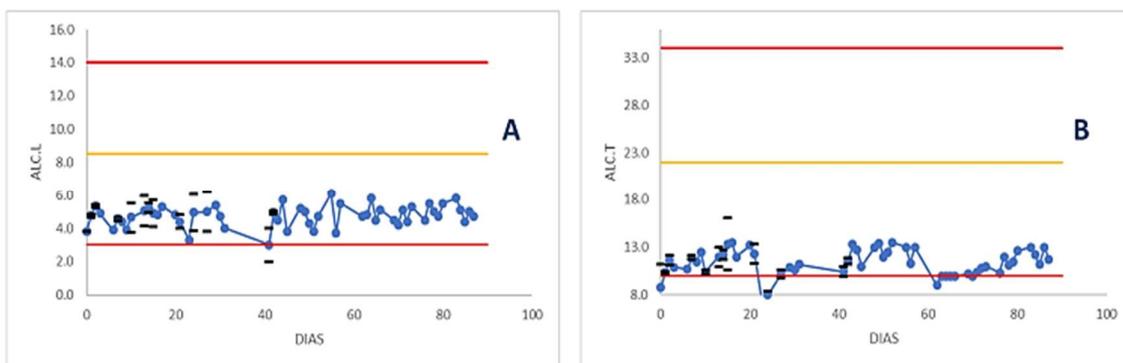


Figura 4.1 – Representação dos valores obtidos para a alcalinidade livre (A) e alcalinidade total (B) no diagnóstico do banho de pré-desengorduramento ao longo do período 3 de abril a 29 de junho de 2018, com indicação do respetivo intervalo de confiança nas situações onde foi possível estimar a variabilidade diária.

Da figura 4.1 é fácil concluir que em relação à alcalinidade livre (Fig. 4.1A) a maioria das situações estão em conformidade com os respetivos valores limite (3 a 14).

No que diz respeito ao índice de alcalinidade total (Fig. 4.1B), verifica-se que se encontra mais vezes em situação de inconformidade por ter excedido o limite inferior recomendado ao normal funcionamento.

Para o mesmo período de tempo e para o mesmo banho D1, segue-se agora os valores na tabela 4.2 referentes ao pH.

Tabela 4.2 – Resultados obtidos na análise do pH referentes ao banho D1, referentes ao período de 3 de abril a 29 junho de 2018

Dias	pH	Dias	pH	Dias	pH	Dias	pH
0	12.3	17	12.1	48	12.2	70	12.4
1	11.9	20	11.9	49	12.1	71	12.5
1	12.1	21	11.9	50	12.1	72	12.2
2	12.2	23	11.9	51	11.7	73	12.1
3	12.1	24	12.3	52	12.1	76	12.2
6	12.4	27	12.4	55	12.2	77	12.1
7	12.1	29	12.6	56	11.2	78	12.0
8	12.1	30	12.4	57	11.8	79	12.1
9	11.9	31	12.4	62	12.6	80	12.1
10	12.1	41	11.9	63	12.7	83	12.2
13	12.4	42	11.9	64	12.4	84	12.1
14	12.2	43	12.1	65	12.7	85	11.7
15	12.0	44	12.0	66	12.2	86	11.7
16	11.9	45	12.1	69	12.2	-	-

Segundo as especificações do processo, o valor do pH deve estar acima dos 11.5.

Na figura 4.2 é apresentada a carta de controlo em termos de médias e respetiva incerteza esperada expressa sob a forma de intervalo de confiança a 95%.

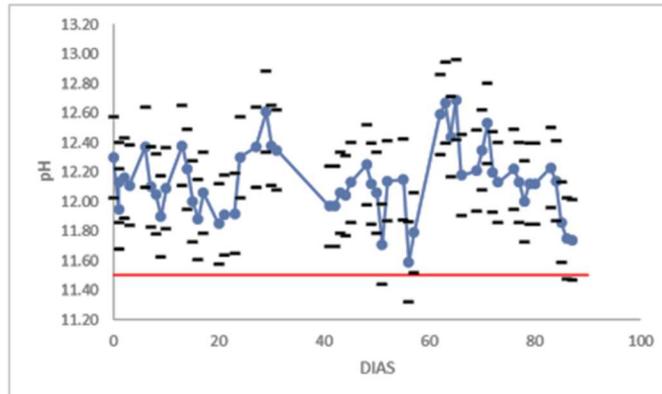


Figura 4.2 – Representação dos valores obtidos para o pH no diagnóstico do banho de pré-desengorduramento ao longo do período de 3 de abril a 29 de junho de 2018, com indicação do respetivo intervalo de confiança nas situações onde foi possível estimar a variabilidade diária.

Da figura 4.2 é fácil concluir que em relação ao pH do banho de pré-desengorduramento este encontra-se, no geral, em conformidade com o respetivo valor limite (> 11.5).

Segue-se a apresentação dos resultados para o desengorduramento (D2) na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultados obtidos na análise do nível de alcalinidade livre e total referentes ao banho D2, referentes ao período 3 de abril a 29 de junho de 2018

Dias	Alcalinidade Livre		Dias	Alcalinidade Livre	Dias	Alcalinidade Total			Dias	Alcalinidade Total
0	3.5	5.4	49	6.3	0	7.6	10.0	-	49	13.4
1	4.9	5.1	50	6.5	1	10.4	10.3	-	50	12.0
2	5.2	5.7	51	6.8	2	11.4	11.9	-	51	12.5
3	4.6	-	52	6.5	3	10.9	-	-	52	13.5
6	4.6	-	55	6.5	6	10.7	-	-	55	13
7	5.3	5.4	56	7.5	7	11.8	12.0	-	56	11.0
8	5.1	-	57	8.0	8	11.5	-	-	57	13.0
9	4.9	-	62	4.3	9	12.5	-	-	62	9.0
10	5.3	5.4	63	4.2	10	10.3	10.5	-	63	10.0
13	5.6	5.3	64	6.0	13	11.5	12.5	-	64	10.0
14	5.5	5.5	65	6.0	14	12.5	12.0	-	65	10.0
15	5.7	5.8	66	5.9	15	12.0	14.7	-	66	10.0
16	5.4	-	69	6.3	16	13.5	-	-	69	10.2
17	5.9	-	70	6.1	17	12.0	-	-	70	10.0
20	5	-	71	5.7	20	13.2	-	-	71	10.4
21	5.7	5.7	72	6.0	21	11.8	12.8	-	72	10.8
23	5.7	-	73	5.9	23	6.3	-	-	73	11.0
24	5.7	5.1	76	5.5	24	7.8	8.2	-	76	10.3
27	4.9	5.8	77	6.0	27	10.0	10.4	-	77	12.0
29	5.6	-	78	6.1	29	10.9	-	-	78	11.1
30	5.9	-	79	6.6	30	10.6	-	-	79	11.5
31	5.2	-	80	6.5	31	11.2	-	-	80	12.6
41	4.5	5.4	83	6.5	41	10.2	10.7	12.2	83	13.0
42	5.1	5.4	84	6.4	42	11.4	11.7	-	84	12.2
43	5	-	85	6.3	43	13.3	-	-	85	11.2
44	5.9	-	86	5.9	44	12.7	-	-	86	13.0
45	5.7	-	87	6.6	45	11.0	-	-	87	11.7
48	6.0	-	-	-	48	13.0	-	-	-	-

Unidades: Alcalinidade Livre – mL/ NaOH 0.1M e Alcalinidade Total – mL/ NaOH 0.1M

Segundo as especificações do processo, o valor da alcalinidade livre deve estar situado entre 2.5 e 8.5 enquanto que a alcalinidade total deve variar entre 10 e 34.

Na figura 4.3 apresenta-se as cartas de controlo em termos de médias e respetiva incerteza esperada expressa sob a forma de intervalo de confiança a 95%. No caso dos dias em que não existem réplicas os valores estão representados apenas sob a forma pontual.

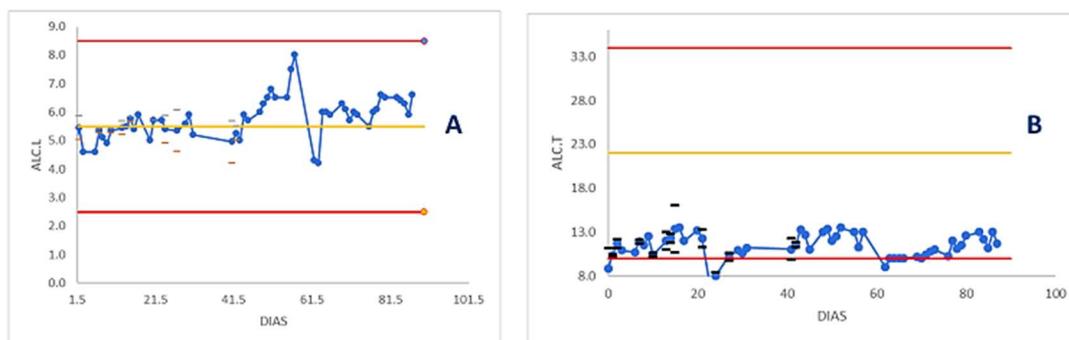


Figura 4.3 – Representação dos valores obtidos para a alcalinidade livre (A) e alcalinidade total (B) no diagnóstico do banho de desengorduramento ao longo do período de 3 de abril a 29 de junho de 2018, com indicação do respetivo intervalo de confiança nas situações onde foi possível estimar a variabilidade diária.

Da figura 4.3 concluiu-se que em relação à alcalinidade livre (Fig. 4.3A) do banho de desengorduramento todas os valores obtidos se encontravam em conformidade com os respetivos valores limite (2,5 a 8,5)

No que diz respeito ao índice de alcalinidade total (Fig. 4.3B), este encontrou-se algumas vezes em situação de inconformidade por ter excedido o limite inferior recomendado ao normal funcionamento do desengorduramento. Mas também se verificam algumas situações nas quais os valores se encontram no limite inferior ao normal funcionamento e atuação deste banho.

Para o mesmo período de tempo e para o mesmo banho D2, segue-se agora os valores na tabela 4.4 referentes ao pH.

Tabela 4.4 – Resultados obtidos na análise do pH referentes ao banho D2, referentes ao período de 3 de abril a 29 de junho de 2018

Dias	pH	Dias	pH	Dias	pH	Dias	pH
0	12.4	20	11.9	49	12.2	71	12.6
1	12.1	21	12.0	50	12.3	72	12.3
2	12.2	23	12.0	51	12.2	73	12.3
3	12.2	24	12.0	52	12.3	76	12.3
6	12.7	27	12.0	55	12.3	77	12.0
7	12.2	29	12.3	56	12.1	78	12.3
8	12.3	30	12.3	57	12.1	79	12.3
9	12.0	31	12.1	62	12.5	80	12.2
10	12.3	41	12.1	63	12.4	83	12.2
13	12.6	42	11.9	64	12.8	84	12.2
14	12.3	43	11.9	65	12.8	85	12.0
15	12.1	44	11.9	66	12.2	86	11.8
16	11.9	45	12.2	69	12.3	87	12.1
17	12.1	48	12.3	70	12.5	-	-

Segundo as especificações do processo, o valor do pH deve estar acima dos 11.5.

Na figura 4.4 é apresentada a carta de controlo em termos de médias e respetiva incerteza esperada expressa sob a forma de intervalo de confiança a 95%.

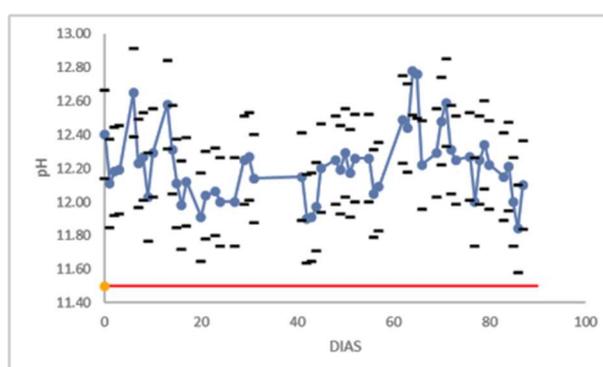


Figura 4.4 – Representação dos valores obtidos para o pH no diagnóstico do banho de desengorduramento ao longo do período de 3 de abril a 29 de junho de 2018, com indicação do respetivo intervalo de confiança nas situações onde foi possível estimar a variabilidade diária.

Continuando com a apresentação dos resultados, na forma de gráficos de controlo das médias, seguem-se os relativos ao banho de fosfatação. Os resultados apresentados na tabela 4.5 referem-se aos obtidos para a acidez livre e acidez total do banho de fosfatação e são referentes ao período de 3 de abril a 29 de junho de 2018.

Tabela 4.5 - Resultados obtidos na análise do nível de acidez, acidez livre e acidez total referentes ao controle do banho de fosfatação, referentes ao período 3 de abril a 29 de junho de 2018.

Dias	Acidez livre			Acidez Total			Dias	Acidez livre			Acidez Total		
0	0.5	0.6	1.2	15.0	7.0	8.5	49	0.7	-	-	12.7	-	-
1	0.7	1.2	-	7.5	10.1	-	50	0.8	-	-	14.0	-	-
2	1.0	1.2	-	10.0	11.9	-	51	1.0	-	-	14.0	-	-
3	0.9	1.1	-	10.5	11.2	-	52	0.8	-	-	13.0	-	-
6	0.6	1.2	-	10.6	12.8	-	55	0.8	-	-	12.6	-	-
7	0.7	0.1	-	11.1	14.5	-	56	0.9	-	-	10.8	-	-
8	1.0	0.9	-	12.0	12.2	-	57	0.6	-	-	11.2	-	-
9	1.0	1.0	-	11.9	12.6	-	62	0.8	-	-	11.3	-	-
10	0.8	0.6	-	9.2	13.1	-	63	0.5	-	-	11.5	-	-
13	1.0	1.2	-	14.0	14.4	-	64	0.7	0.8	-	10.6	13.5	-
14	0.8	0.9	1.1	13.2	13.9	15.7	65	0.7	-	-	12.5	-	-
15	0.9	1.3	-	13.6	16.4	-	66	0.7	-	-	14.0	-	-
16	1.0	1.0	-	13.5	13.9	-	69	0.7	-	-	14.1	-	-
17	0.8		-	13.5	-	-	70	0.7	-	-	14.8	-	-
20	0.5	1.2	-	12.8	15.7	-	71	0.8	-	-	14.8	-	-
21	0.9	1.0	-	13.5	14.2	-	72	0.8	-	-	15.0	-	-
23	1.0	0.9	-	13.2	13.5	-	73	0.7	-	-	14.2	-	-
24	1.3	0.9	-	13.2	13.2	-	76	0.7	-	-	15.5	-	-
27	1.0	1.2	-	12.0	14.4	-	77	0.1	-	-	16.0	-	-
29	0.9	1.1	-	12.8	13.4	-	78	0.6	-	-	14.6	-	-
30	0.8	1.0	-	12.0	13.5	-	79	0.5	-	-	16.2	-	-
31	1.0	0.6	-	10.7	11.7	-	80	0.9	-	-	16.5	-	-
41	0.8	1.0	-	11.3	13.6	-	83	1.0	-	-	17.8	-	-
42	0.9	0.6	-	11.0	11.0	-	84	0.5	-	-	15.0	-	-
43	0.9	0.8	-	12.3	12.6	-	85	0.6	-	-	15.5	-	-
44	0.6	-	-	12.8	-	-	86	0.7	-	-	18.5	-	-
45	2.0	-	-	13.1	-	-	87	0.5	-	-	12.0	-	-
48	0.8	-	-	12.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Unidades: Acidez Livre – mL/ NaOH 0.1M e Acidez Total – mL/ NaOH 0.1M

Segundo as especificações do processo, os valores da acidez livre devem estar situados entre 0.5 e 1.4 enquanto que os valores da acidez total devem variar entre 14.0 e 30.0.

Na figura 4.5 apresenta-se as respectivas cartas de controlo em termos de médias e respetiva incerteza esperada expressa sob a forma de intervalo de confiança a 95%. No caso dos dias em que não existem réplicas os valores estão representados apenas sob a forma pontual.

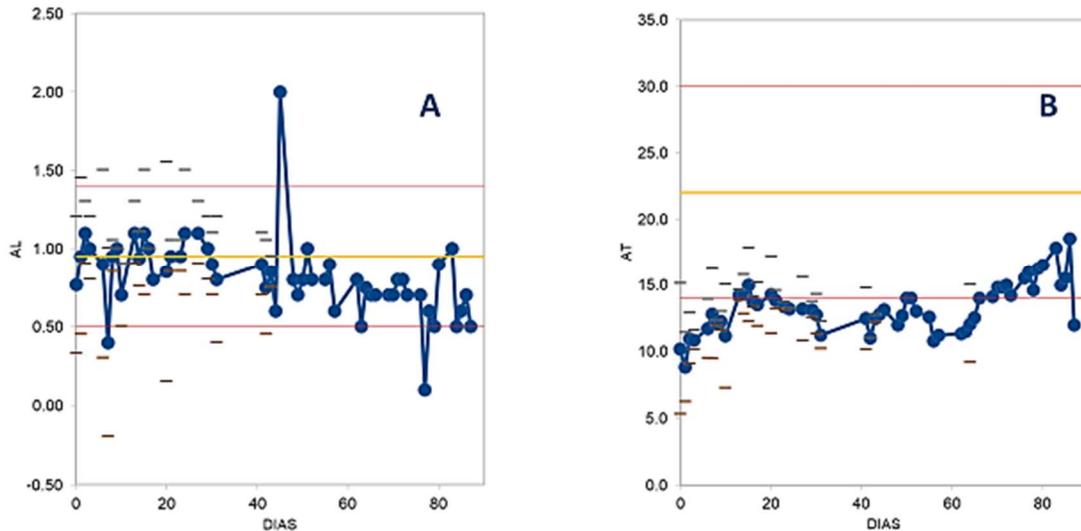


Figura 4.5 – Representação dos valores obtidos para a acidez livre (A) e acidez total (B) no diagnóstico do banho de fosfatação ao longo do período de 3 de abril a 29 de junho de 2018, com indicação do respetivo intervalo de confiança nas situações onde foi possível estimar a variabilidade diária.

Ainda referente às análises efetuadas ao banho de fosfato temos o acelerador. Na tabela 4.6 apresentam-se os valores referentes a esse parâmetro de análise durante o mesmo período de 3 de abril a 29 de junho de 2018.

Tabela 4.6 – Resultados obtidos na análise do acelerador referente ao banho de fosfatação, no período de 3 de abril a 29 de junho de 2018

Dias	Acelerador				Dias	Acelerador				Dias	Acelerador	
0	2.8	0.7	0.7	1.2	29	2.2	1.8	1.4	1.3	65	2.2	-
1	1.0	1.3	1.5	-	30	1.5	1.4	1.6	-	66	1.7	2.7
2	0.9	1.4	1.2	-	31	2.5	2.4	1.0	-	69	2.1	1.3
3	1.3	0.9	1.5	-	41	2.4	2.0	0.2	0.9	70	2.4	-
6	1.0	1.2	1.2	1.1	42	1.9	1.5	1.3	-	71	1.2	1.9
7	0.9	1.3	1.2	1.2	43	2.4	2.0	1.2	-	72	1.3	2.0
8	1.0	1.8	1.5	1.4	44	1.5	1.8	-	-	73	1.5	2.0
9	0.8	2.0	1.7	-	45	1.2	1.8	-	-	76	1.8	1.3
10	1.8	1.3	2.3	-	48	2.0	1.6	-	-	77	0.2	1.5
13	0.9	2.0	1.5	-	49	1.1	-	-	-	78	1.5	-
14	1.4	0.9	2.1	-	50	2.5	-	-	-	79	2.5	-
15	1.5	1.5	1.5	1.1	51	2.5	1.2	-	-	80	1.4	-
16	1.6	1.1		-	52	0.4	2.6	-	-	83	2.5	-
17	1.8	1.5	1.4	-	55	2.5	2.5	-	-	84	2.2	-
20	1.9	1.8	1.5	1.4	56	1.4	2.7	-	-	85	1.2	-
21	1.4	1.3	1.8	1.6	57	1.6	-	-	-	86	2.0	-
23	1.5	1.5	1.2	-	62	2.5	1.9	-	-	87	0.7	-
24	1.8	1.6	2.2	-	63	2.0	-	-	-	-	-	-
27	2.0	1.9	1.5	-	64	0.7	2.7	-	-	-	-	-

Segundo as especificações do processo, os valores do acelerador devem variar entre 1.3 e 2.8.

Na figura 4.6 apresenta-se a carta de controlo em termos de médias e a respetiva incerteza esperada expressa sob a forma de intervalo de confiança a 95%. No caso dos dias em que não existem réplicas os valores estão representados apenas sob a forma pontual.

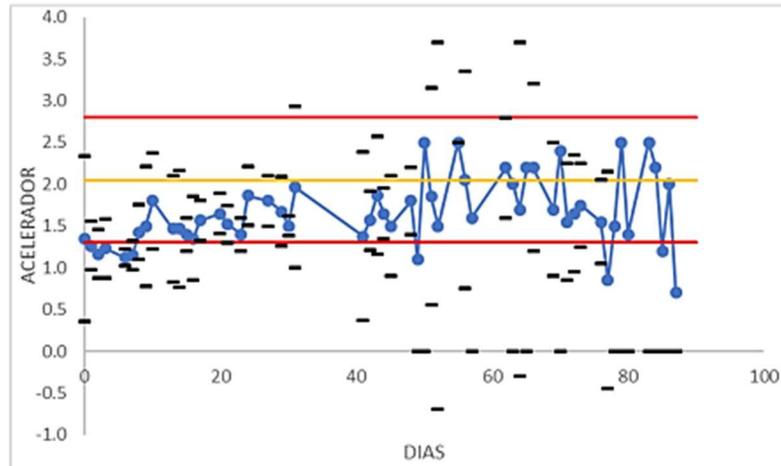


Figura 4.6 – Representação dos valores obtidos para o acelerador no diagnóstico do banho de fosfatação ao longo do período de 3 de abril a 29 de junho de 2018, com indicação do respectivo intervalo de confiança nas situações onde foi possível estimar a variabilidade diária.

Da figura 4.6 é fácil concluir que em relação ao acelerador (Fig. 4.6) a maioria das situações estão em conformidade com os respectivos valores limite (1.3 a 2.8). No entanto verificaram-se sete inconformidades de grande importância durante este período de análise.

A parte final desta análise de resultados recorrendo a gráficos de controlo de médias, recaí sobre o banho de pintura por eletrodeposição catódica, a pintura. Neste banho as análises incidentes são o extrato seco e o pH.

Começando pelas análises ao extrato seco, os dados aqui reportados na tabela 4.7 são referentes ao período de 29 de janeiro a 19 de julho de 2018.

Tabela 4.7 – Resultados obtidos na análise do nível do extrato seco referentes ao banho de eletrodeposição catódica, referentes ao período de 29 de janeiro a 19 de julho de 2018

Dias	Extrato Seco	Dias	Extrato Seco	Dias	Extrato Seco
0	14.8	71	14.4	135	13.9
2	13.4	73	14.4	136	13.8
4	13.1	77	14.4	137	13.8
7	14.3	78	13.9	140	14.0
9	15.4	80	14.3	141	13.5
11	15.0	84	13.5	143	14.7
14	13.1	85	14.1	147	14.3
16	14.1	88	13.2	149	13.9
17	14.3	91	13.3	151	14.1
21	13.7	93	13.2	154	14.3
24	14.4	95	13.6	156	13.8
30	14.1	105	11.4	161	14.1
32	13.3	107	12.2	163	13.9
39	13.5	108	13.7	165	13.6
42	15.3	112	14.7	168	13.7
45	14.9	115	15.3	171	14.0
49	14.4	116	14.8	-	-
50	14.5	119	14.6	-	-
52	15.2	121	14.2	-	-
64	13.7	126	14.8	-	-
65	15.1	128	14.4	-	-
67	14.9	130	13.9	-	-
70	14.8	133	14.7	-	-

Os valores do extrato seco são apresentados em %.

Segundo as especificações do processo, os valores do extrato seco devem variar entre 14.0 e 16.0.

Na figura 4.7 apresenta-se a respetiva carta de controlo em termos de médias e respetiva incerteza esperada expressa sob a forma de intervalo de confiança a 95%. No caso dos dias em que não existem réplicas os valores estão representados apenas sob a forma pontual.

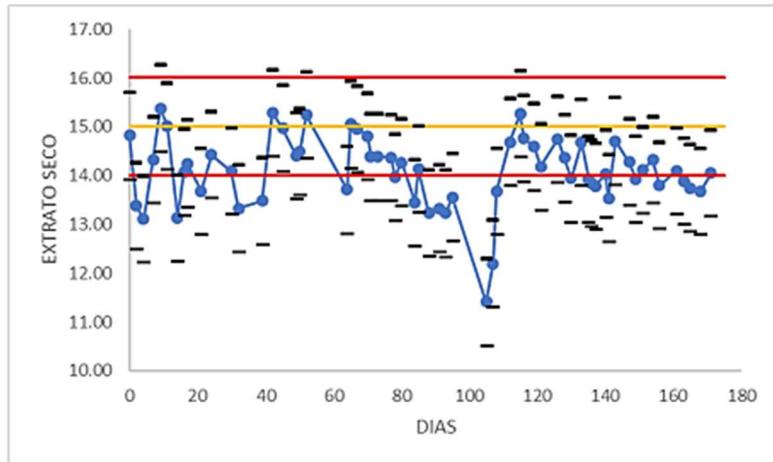


Figura 4.7 – Representação dos valores obtidos para o extrato seco no diagnóstico do banho de eletrodeposição catódica ao longo do período de 29 de janeiro a 19 de julho de 2018, com indicação do respetivo intervalo de confiança nas situações onde foi possível estimar a variabilidade diária.

Da figura 4.7 é fácil concluir que em relação ao extrato seco (Fig. 4.7) a maioria das situações estão em conformidade com os respetivos valores limite (14.0 a 16.0). Porém existem várias situações de não conformidade por ter excedido o limite inferior recomendado para o bom funcionamento da pintura.

Por último, temos apresentado na tabela 4.8 os valores referentes ao pH do mesmo banho, a pintura. Estes últimos resultados são referentes ao período de 3 de abril a 29 de junho de 2018.

Tabela 4.8 – Resultados obtidos na análise do pH referentes ao banho de eletrodeposição catódica, referentes ao período de 3 de abril a 29 de junho de 2018

Dias	pH	Dias	pH	Dias	pH
0	5.5	30	5.5	65	5.3
1	5.5	31	5.6	66	5.3
2	5.4	41	5.4	69	5.8
3	5.4	42	5.5	70	5.4
6	5.5	43	5.4	71	5.4
7	5.5	44	5.4	72	5.4
8	5.5	45	5.4	73	5.4
9	5.4	48	5.6	76	5.3
10	-	49	5.6	77	5.2
13	5.5	50	5.5	78	5.4
14	5.5	51	5.5	79	5.5
15	5.8	51	5.6	80	5.4
16	5.5	52	5.3	83	5.6
17	-	55	5.4	84	5.1
20	5.5	56	5.3	85	5.3
21	5.4	57	5.6	86	5.2
24	5.7	62	5.4	87	5.4
27	5.5	63	5.4	-	-
29	5.5	64	5.3	-	-

Segundo as especificações do processo, o valor de pH deve variar entre 5.0 e 5.60.

Na figura 4.8 é apresentada a respetiva carta de controlo em termos de médias e respetiva incerteza esperada sob a forma de intervalo de confiança a 95%. No caso dos dias em que não existem réplicas os valores estão representados apenas sob a forma pontual.

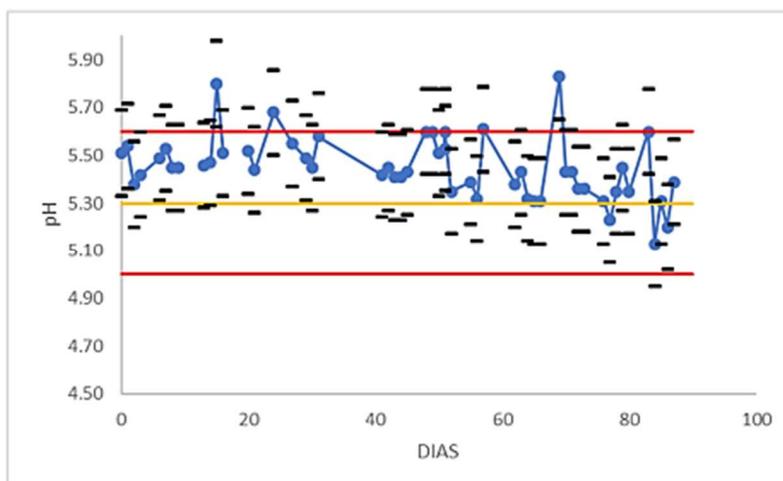


Figura 4.8 – Representação dos valores obtidos para o pH no diagnóstico do banho de eletrodeposição catódica ao longo do período de 3 de abril a 29 de junho de 2018, com indicação do respectivo intervalo de confiança nas situações onde foi possível estimar a variabilidade diária.

Da figura 4.8 é fácil concluir que em relação o pH (Fig. 4.8) na maioria das situações estão em conformidade com os respectivos valores limite (5.0 a 5.60) tendo sido detetadas apenas 3 inconformidades graves, nas quais os valores excederam o limite superior recomendado ao bom funcionamento da pintura. Verifica-se ainda que existem 6 situações onde os valores se encontram no limite máximo superior, o que já começava a indicar que poderia levar a inconformidade.

## 4.2 Análise segmentada por modelação implícita

No sentido de avaliar eventuais causas para as anomalias observadas no processo, foi efetuado um inventário diário entre os meses de janeiro a setembro, envolvendo variáveis relacionadas com o fornecedor, com as condições em que se encontrava a matéria prima (tipo de superfície do material a processar [a01], tipo de anomalia observada na receção desse material [a02]), o tipo de intervenção efetuada para corrigir as anomalias (lavagem com água [b01] e limpeza com papel absorvente [b02]). No diagnóstico do processo foram consideradas as variáveis relacionadas com a caracterização do banho de cataforese (pH D1 [c01], pH D2 [c02], pH Afinador [c03], pH lavag.II [c04], pH lavag.III [c05], pH Cata [c06], °CD1 [c07], °CD2 [c08], °CFosfato [c09], °CCata [c10], °CForno [c11], tempoimersãoD1 (segundos) [c12], tempoimersãoD2 (segundos) [c13], tempoimersãolavag.I (segundos) [c14],

tempoimersãoAfinador (segundos) [c15], tempoimersãoFosfato (segundos) [c16], tempoimersãoCata (segundos) [c17], Voltagem (V) [c18], variação de Voltagem (V) [c19], Alc.Livre D1 [c20], Alc.Total D1 [c21], Alc.Livre D2 [c22], Alc.Total D2 [c23], Ac.Livre [c24], Ac.Total [c25], Acelerador [c26]) e a avaliação final do tipo de anomalia observada (% anomalia por bastidor [d01], Nº Peças por Bastidor [d02]).

Em termos de informação compilada, este estudo envolve 9 semanas de produção, correspondendo a 110 lotes de produção com informação de processo e avaliação de anomalias através de 35 variáveis.

Na tabela 4.9 encontra-se um breve resumo acerca da qualidade inicial dos lotes de peças metálicas a serem tratadas e a respetiva informação acerca do tipo de fornecedor.

Tabela 4.9 – Caracterização dos fornecedores de matéria-prima e respetivos desempenhos em termos de fiabilidade na respetiva matéria prima fornecida

Fornecedor	Material	#Lotes	Anomalia 1	Anomalia 2	Anomalia 3	%Fiabilidade
A	Aço laminado a frio	20	--	--	--	100
	Electrozincado	9	9	--	--	0
	Alumínio	9	9	--	--	0
B	Aço laminado a frio	45	9	9	18	20
C	Inox-alumínio	9	--	--	--	100
D	Aço laminado a frio	9	--	--	--	100
E	Galvanizado	9	--	--	--	100

#Lotes – Número de lotes avaliados; Anomalia 1 – Excesso de óleo; Anomalia 2 – Oxidação; Anomalia 3 – Excesso de óleo e oxidação; %Fiabilidade – taxa de cumprimento com matérias primas em conformidade.

Desta tabela verifica-se que a maior parte do material processado pela empresa no período de observação é sem dúvida o “Aço laminado a frio”. Em termos de tipo de material processado existe informação relativa a 74 lotes de “Aço laminado a frio”, 20 provenientes do fornecedor “A”, 45 do fornecedor “B” e 9 do fornecedor “D”. Sobre os restantes tipos de materiais (Alumínio, Eletrozincado, Galvanizado e Inox-alumínio) apenas foram avaliados 9 lotes de cada.

Em termos de anomalias registadas na receção do material, os 74 lotes de “Aço laminado a frio” apresentaram 9 anomalias devidas a “excesso de óleo”, 9 anomalias devidas a “oxidação” e 18 anomalias devidas a “óleos e oxidação”, todas relacionadas com o fornecedor “B”. Salienta-se ainda que os lotes processados de “Eletrozincado” e de “Alumínio”, fornecidos pelo fornecedor “A” apresentavam todos excesso de óleos.

Ainda com base nestes resultados, os fornecedores “A” e “D” são fiáveis no fornecimento de “Aço laminado a frio”, o fornecedor “C” é fiável no fornecimento de “Inox-alumínio” e o fornecedor “E” no “Galvanizado”.

Em termos de acompanhamento das variáveis do processo (c01 a c26), durante o período de acompanhamento do processo as variáveis c07, c08, c12, c13, c14, c15, c16 e c17 mantiveram-se constantes. Por este motivo estas não são consideradas estocásticas nem serão tidas em consideração na avaliação de efeito de fatores sobre as anomalias. Na tabela 4.2 encontram-se as estimativas das variáveis estocásticas avaliadas no acompanhamento do processo de fabrico.

Tabela 4.10 – Diagnóstico das variáveis estocásticas utilizadas no acompanhamento do processo de fabrico

Variável	c01	c02	c03	c04	c05	c06	c09	c10	c11
$\bar{X}$	12.28	12.34	8.49	5.04	5.21	5.49	53.41	33.44	163.67
$s_X$	0.57	0.42	0.65	0.82	0.59	0.23	2.34	0.50	7.28
$\alpha_3$	1.08	0.74	-0.83	0.10	-0.21	1.58	-0.79	0.26	0.71
$\alpha_4$	3.86	2.82	3.24	2.15	2.98	6.39	1.60	1.03	1.53
$\sigma^2(\alpha_3)$	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052
$\sigma^2(\alpha_4)$	0.191	0.191	0.191	0.191	0.191	0.191	0.191	0.191	0.191
TV(SC)	26.32	10.63	13.74	3.95	0.88	108.49	22.40	21.65	21.21
p-value	<b>0.000</b>	<b>0.005</b>	<b>0.001</b>	<b>0.139</b>	<b>0.644</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>
Variável	c18	c19	c20	c21	c22	c23	c24	c25	c26
$\bar{X}$	176.64	1.64	5.62	12.78	6.02	12.73	0.84	14.34	1.29
$s_X$	25.24	3.72	1.44	2.16	1.06	2.13	0.25	2.56	0.57
$\alpha_3$	0.24	1.84	0.37	0.47	0.30	0.15	0.99	0.11	0.51
$\alpha_4$	3.13	4.42	2.14	3.99	2.63	3.00	6.88	2.84	3.11
$\sigma^2(\alpha_3)$	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052
$\sigma^2(\alpha_4)$	0.191	0.191	0.191	0.191	0.191	0.191	0.191	0.191	0.191
TV	1.19	76.45	6.50	9.45	2.47	0.46	98.04	0.38	5.03
p-value	<b>0.552</b>	<b>0.000</b>	0.039	<b>0.009</b>	<b>0.291</b>	<b>0.795</b>	<b>0.000</b>	<b>0.828</b>	<b>0.081</b>

Da tabela 4.10 verifica-se que as variáveis c04 (pHLavag.II), c05 (pHLavag.III), c18 (Voltagem), c22 (Alc.LivreD2), c23 (Alc.TotalD2), c25 (Ac.Total), c26 (Acelerador) e tendencialmente ainda a variável c20 (Alc.LivreD1), apresentam-se sob a forma de distribuições normais e por isso as respetivas estimativas paramétricas de posição e de dispersão podem ser utilizadas para definir intervalos de confiança. As restantes variáveis falham devido a anomalias de simetria (c01, c02 e c03), de curtose (c10) ou anomalias simultâneas de simetria e curtose (c06, c09, c11, c19, c21 e c24). A título de exemplo ilustrativo apresentamos na figura 4.9 a representação de quatro exemplos mais drásticos destas distribuições.

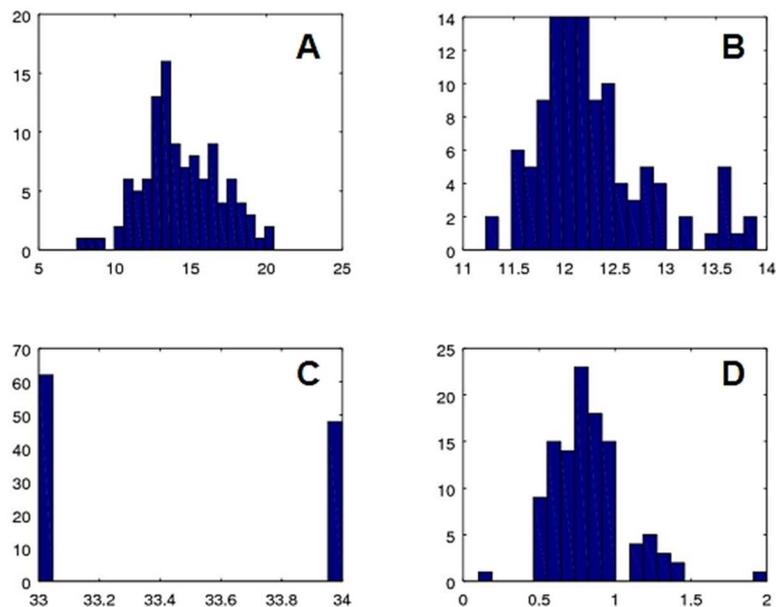


Figura 4.9 – Representação de quatro exemplos de distribuições: (A) exemplo de uma distribuição normal (c25, p-value = 0.828), (B) distribuição assimétrica com cauda acima da média (c01, p-value = 0.000), (C) distribuição platicúrtica (c10, p-value) e (D) distribuição com cauda à direita e tendencialmente leptocúrtica (c24, e)

Durante o período de acompanhamento do processo convém referir que a taxa de anomalias observadas no produto processado nunca foi nula e variou entre 1 e 15% em relação ao total de peças processadas.

Em termos de anomalias detetadas convém referir que estas são de diversos tipos – falta de brilho, falta de pintura, manchas (“mapping”), etc. As anomalias relacionadas com falta de tinta foram detetadas em 83 lotes processados (75.5% dos casos) enquanto que as relativas a falta de brilho foram apenas 56 lotes processados (50.9% dos casos). Na tabela 4.11 compilam-se as anomalias observadas em termos globais considerando os fenómenos isolados, sem atender sequer ao tipo de material que está a ser processado.

Tabela 4.11 – Quantificação de anomalias observadas em relação a cada lote processado

Anomalias	Falta de brilho	Falta de tinta	Manchas	Gotas	Alteração de cor	Rugosidade
<b>Total</b>	56	83	72	9	28	56
<b>%Taxa</b>	50.9	75.5	65.5	8.2	25.5	50.9

Atendendo aos resultados da tabela 4.11, as anomalias mais frequentes nos lotes de produção, em termos globais, estão relacionadas com heterogeneidade no aspeto da pintura superficial devida a faltas de tinta (75.5% de casos) e ao aparecimento de manchas (65.5% de lotes) sendo menos frequentes alterações de cor (25.5%) e a formação de gotas (apenas 8.2% de lotes). Cerca de metade (50.9) dos lotes produzidos apresentaram anomalias relacionadas com falta de brilho e rugosidade.

Atendendo à ocorrência simultânea de dois tipos de anomalias, faltas de tinta e manchas (40.9%), faltas de tinta e falta de brilho (26.4%), falta de tinta e rugosidade (26.4%).

Há ainda um fenómeno curioso – as alterações de cor estão sempre associadas a anomalias no brilho e falta de tinta. A interpretação pode estar relacionada com um caso particular de falta de tinta.

### **4.3 Análise do processo por modelação implícita**

Como referido anteriormente, serão apresentados agora os resultados obtidos para a análise do processo recorrendo ao PLS.

#### **4.3.1 Percentagem de anomalias**

A fim de avaliar, no global, a taxa de anomalias observadas (d2), foram consideradas duas abordagens – uma em que se avalia o impacto sobre todos os lotes diagnosticados e outra em que se observam apenas os lotes relacionados com “Aço laminado a frio”, que representa a maior quantidade de lotes produzidos no período em análise. O motivo desta escolha está relacionado com o fato de, no primeiro caso tem-se uma perspetiva global do processo já no segundo caso efetua-se uma restrição ao tipo de material que irá ser processado.

Na tabela 4.12 encontram-se sistematizados os resultados que permitem avaliar o desempenho do PLS na modelação implícita da taxa de anomalias observada nestes dois casos considerados.

Tabela 4.12 – Desempenho da modelação implícita com PLS

#	%VX Todos os lotes (N = 110)	%JustVX	Σ %JustVX	%VY	%JustVY	Σ %JustVY	Param.
0	100.0	--	0.0	100.0	--	0.0	--
1	78.0	22.0	22.0	84.6	<b>15.4</b>	15.4	<b>4.10</b>
2	65.8	12.3	34.2	79.4	<b>5.2</b>	20.6	<b>2.37</b>
3	58.3	7.4	<b>41.7</b>	77.8	<b>1.6</b>	22.2	<b>1.32</b>
4	53.7	4.6	46.3	77.2	0.6	22.8	0.79
5	48.1	5.6	51.9	77.1	0.2	22.9	0.43
6	43.1	5.0	56.9	77.0	0.0	23.0	0.23
7	40.1	3.0	59.9	77.0	0.0	23.0	0.16
8	35.4	4.7	64.6	77.0	0.0	23.0	0.09
9	30.7	4.7	69.3	77.0	0.0	23.0	0.05
10	27.4	3.3	72.6	77.0	0.0	23.0	0.03
#	"Aço laminado a frio" (N = 74)						
0	100.0	--	0.0	100.0	--	0.0	--
1	75.4	24.6	24.6	71.1	<b>28.9</b>	28.9	<b>4.59</b>
2	67.9	7.5	32.1	57.8	<b>13.3</b>	42.2	<b>3.11</b>
3	58.7	9.1	<b>41.3</b>	55.6	<b>2.2</b>	44.4	<b>1.28</b>
4	54.7	4.1	45.3	54.8	0.8	45.2	0.78
5	50.7	4.0	49.3	54.5	0.2	45.5	0.42
6	44.5	6.2	55.5	54.5	0.0	45.5	0.18
7	39.6	4.9	60.4	54.5	0.0	45.5	0.14
8	34.6	5.0	65.4	54.4	0.0	45.6	0.12
9	30.3	4.3	69.7	54.4	0.0	45.6	0.09
10	26.7	3.5	73.3	54.4	0.0	45.6	0.04

%VX e %VY – Taxa de informação contida nos sub-espacos preditor e resposta, respetivamente; %JustVX – taxa de informação do sub-espaco preditor utilizada para descrever a quantidade de informação %JustVY contida no sub-espaco resposta; Σ %JustVX e Σ %JustVY – total de informação descrita nos sub-espacos preditor e resposta; # - número de fatores latentes considerados

Com base nos resultados da tabela 4.12, em ambos casos o número de fatores latentes relevantes a considerar deve ser apenas três – indicado pelo número de parâmetros superiores à unidade, já que em ambos os casos os subespacos de preditores e da resposta (d2) foram normalizados, conforme anteriormente descrito nos procedimentos.

Na figura 4.10 encontram-se representadas a quantidade de variabilidade utilizada no subespaço preditor (JustVX) para justificar a informação contida no subespaço resposta (JustVY) e o valor do parâmetro em função do número de fatores latentes considerados.

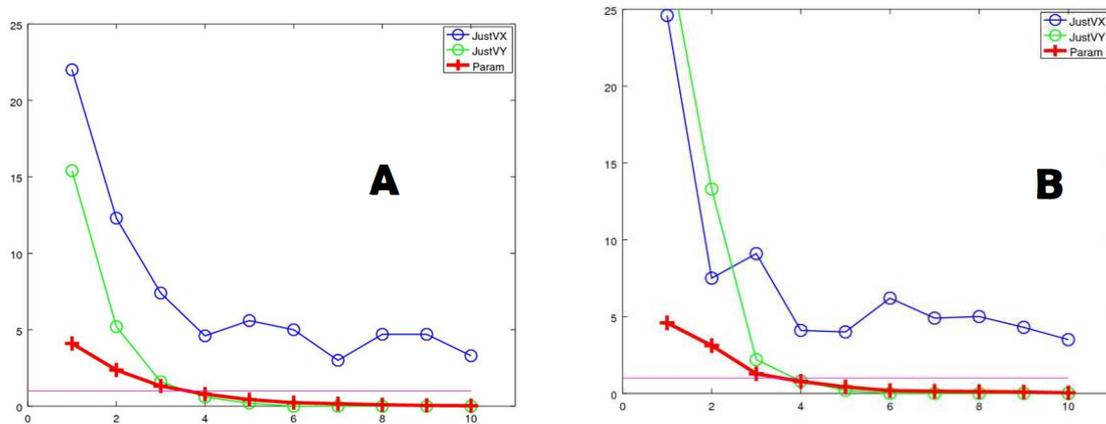


Figura 4.10 - Desempenho da modelação PLS da taxa de anomalias (d2) considerando (A) todos os lotes produzidos (N = 110) ou (B) apenas os lotes referentes a “Aço laminado a frio” (N = 76): representação da quantidade de informação usada (JustVX) no subespaço preditor para descrever a resposta (JustVY) e o valor do parâmetro do modelo (Param) em função do número de fatores latentes considerados.

Da figura 4.10 verifica-se facilmente que o número de fatores latentes relevantes é  $f = 3$ . Ainda da tabela 4.12, no caso da modelação da taxa de anomalias (d2) em todos os lotes (N = 110), considerando 3 fatores latentes consegue-se descrever apenas 22.2% dessas anomalias enquanto que no caso do “Aço laminado a frio” (N = 74) a quantidade de informação descrita é da ordem de 44.4%. Salienta-se ainda o facto de que, considerando  $f = 3$ , em ambos os casos considerados, a quantidade de informação utilizada no subespaço preditor é sensivelmente similar (41.7 e 41.3%) - isto leva-nos a pensar que o tipo de informação utilizada no subespaço preditor na descrição da resposta pode também ser algo similar ou seja, evidenciar o mesmo tipo de contribuições relevantes.

No sentido de verificar quais as contribuições mais relevantes para a descrição das anomalias em cada caso, tem que se considerar a respetiva contribuição das variáveis em cada um dos fatores latentes, sob a forma de pesos (loads), ver tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Avaliação do impacto dos preditores avaliados sobre a resposta d2 (taxa de anomalias detetadas nas peças) considerando todos os lotes inspecionados (N = 110) e apenas os lotes de “Aço laminado a frio” (N = 76).

Sistema	Todos os lotes (N = 110)			“Aço laminado a frio” (N = 76)		
%JustVY	15.4	5.2	1.6	28.9	13.3	2.2
Variáveis	FL1	FL2	FL3	FL1	FL2	FL3
c01	0.353		-0.241	0.276		
c02	0.236					
c03	-0.257	0.413				
c04		0.349			0.407	
c05						-0.303
c06		0.337	0.303	0.344		
c09	0.430			0.279		0.276
c10	0.425			0.410		0.256
c11	0.434			0.397		
c18				0.259	-0.586	
c19		-0.295			0.272	
c20		0.257	-0.283	0.271		-0.349
c21		0.344				
c22		0.298			0.477	
c23			-0.446			-0.515
c24			0.263			
c25			-0.380			-0.437
c26		-0.261	-0.276	-0.277		

Da tabela 4.13 pode-se avaliar que os preditores com maior impacto sobre a taxa de anomalias encontradas na avaliação de todos os lotes estão relacionados com as contribuições mais relevantes, acima do valor médio esperado (0.236).

Para o caso da avaliação de todos os lotes, o primeiro fator latente (FL1) consegue descrever cerca de 15.4% da informação contida na resposta d2 (taxa de anomalias observadas). As maiores contribuições para esta descrição estão relacionadas com os preditores c09 (°CFosfato), c10 (°CCata) e c11 (°Cforno) com impactos da ordem de 0.43; segue-se ainda c01 (pH D1) [0.35], c02 (pH D2) [0.24] e c03 (pH Afinador) [-0.26]. Atendendo ao sentido de cada contribuição sobre a resposta d2, todos preditores evidenciados, exceto c03, têm um efeito positivo em relação à taxa de anomalias verificada (maiores valores estão tendencialmente relacionados com maiores taxas de anomalias observadas). No caso de c03, menores valores neste preditor têm tendência a aumentar a taxa de anomalias observadas.

Atendendo a que o segundo fator latente apenas consegue descrever cerca de um terço da informação descrita com o primeiro fator latente e que este é da ordem de 5%, não parece que valha a pena incidir muita atenção na análise de contribuições mais relevantes.

Quanto às percentagens de anomalias observadas e os preditores que mais influenciam, nesta análise generalizada a todos os lotes, verificou-se que os preditores que correspondem a temperaturas dos banhos e estufa e respetivos pH's são os que mais influência têm, ou seja, se estes parâmetros se encontrarem fora do intervalo desejado, as suas funções não serão executadas com sucesso.

Olhando agora para o caso em que apenas se considera a taxa de anomalias observadas nos lotes de material "Aço laminado a frio", a tabela 4.5 mostra que o primeiro fator latente FL1 é responsável pela descrição de 28.9% da resposta o que evidencia que estes resultados podem ser mais conclusivos quando comparados com o caso anterior.

As contribuições com mais relevância aqui representadas são: c01 (pHD1), c06 (pHCata), c09 (°CFosfato), c10 (°CCata), c11 (°CForno), c18 (Voltagem), c20 (Alc.LivreD1) e c26 (Acelerador). Em relação ao caso anteriormente considerado, salienta-se a repetição da relevância dos preditores c01, c09, c10 e c11 o que pode significar o seu impacto real sobre a taxa de anomalias observadas. Neste segundo caso surgem ainda como relevantes as contribuições c06, c18, c20 e c26.

Quanto ao segundo fator latente (FL2), este descreve cerca de 13,3% da informação contida na resposta d2 (taxa de anomalias observadas). As maiores contribuições para esta descrição estão relacionadas com os preditores c05 (pHLavag,III), c18 (Voltagem), c19 (variação de voltagem) e c22 (Alc.LivreD2). Sendo que apenas o preditor c18 tem uma influência negativa, o que significa que valores mais baixos levam a maiores taxas de anomalias. Os restantes preditores têm influência positiva (maiores valores maiores taxas de anomalias observadas).

#### **4.3.2 Brilho**

As anomalias relacionadas com variações no brilho das peças é um fenómeno relativamente abundante. Em 110 lotes observados, 56 (50.9%) apresentaram anomalias de brilho e destes casos, 29 estão associados ao processamento de "Aço laminado a frio". Na tabela 4.14 apresentam-se as características de desempenho na modelação PLS sobre este tipo de anomalia.

Tabela 4.14 - Desempenho da modelação implícita com PLS da taxa de anomalias obtidas referentes à falta de brilho das peças nos lotes avaliados (N = 110) e nos lotes referentes ao “Aço laminado a frio” (N = 29).

#	%VX Todos os lotes (N=110)	%JustVX	Σ %JustVX	%VY	%JustVY	Σ %JustVY	Param.
0	100.0	--	0.0	100.0	--	0.0	--
1	83.9	16.1	16.1	78.0	<b>22.0</b>	22.0	<b>3.48</b>
2	64.9	19.0	35.1	72.9	<b>5.0</b>	27.1	<b>1.66</b>
3	53.8	11.1	<b>46.2</b>	70.6	<b>2.3</b>	<b>29.4</b>	<b>1.13</b>
4	46.8	7.0	53.2	69.9	0.8	30.1	0.64
5	42.7	4.1	57.3	69.0	0.8	31.0	0.68
6	39.3	3.4	60.7	68.5	0.5	31.5	0.55
7	36.3	3.0	63.7	68.3	0.2	31.7	0.32
8	32.5	3.8	67.5	68.3	0.0	31.7	0.14
9	28.9	3.7	71.1	68.2	0.0	31.8	0.08
10	24.1	4.8	75.9	68.2	0.0	31.8	0.03
#	“Aço laminado a frio” (N = 29)						
0	100.0	--	0.0	100.0	--	0.0	--
1	75.5	24.5	24.5	47.8	<b>52.2</b>	52.2	<b>3.82</b>
2	62.4	13.2	37.6	20.6	<b>27.2</b>	79.4	<b>2.76</b>
3	52.2	10.2	<b>47.8</b>	15.5	<b>5.1</b>	<b>84.5</b>	<b>1.20</b>
4	43.3	8.9	56.7	13.5	2.0	86.5	0.75
5	38.2	5.2	61.8	12.2	1.3	87.8	0.60
6	31.9	6.3	68.1	11.6	0.7	88.4	0.43
7	24.5	7.4	75.5	11.3	0.3	88.7	0.27
8	21.0	3.5	79.0	10.9	0.4	89.1	0.34
9	17.8	3.2	82.2	10.5	0.4	89.5	0.34
10	15.1	2.7	84.9	10.0	0.4	90.0	0.35

%VX e %VY – Taxa de informação contida nos sub-espacos preditor e resposta, respetivamente; %JustVX – taxa de informação do sub-espaco preditor utilizada para descrever a quantidade de informação %JustVY contida no sub-espaco resposta; Σ %JustVX e Σ %JustVY – total de informação descrita nos sub-espacos preditor e resposta; # - número de fatores latentes considerados

Com base nos resultados da tabela 4.14, em ambos os casos de análise o número de fatores latentes relevantes a considerar devem ser apenas três, que é indicado pelo número de parâmetros superiores à unidade, uma vez que em ambos os casos os subespaços de preditores e de resposta (d4) foram normalizados, consoante a teoria descrita anteriormente.

Na figura 4.11 apresenta-se a evolução das estimativas de desempenho do PLS em relação à descrição das anomalias relacionadas com alterações no brilho em geral e para o caso particular das peças de aço laminado a frio.

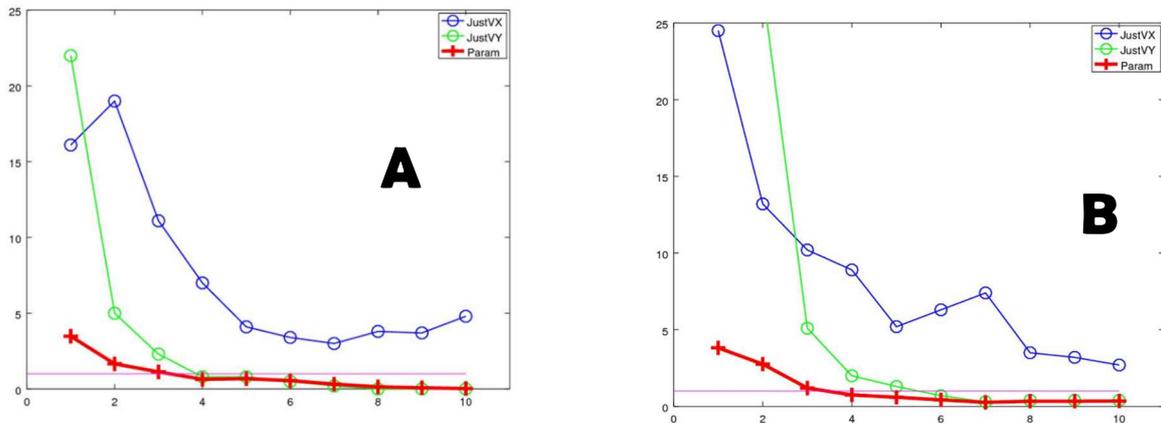


Figura 4.11 – Desempenho da modelação PLS da taxa de anomalias no brilho considerando (A) todos os lotes produzidos (N = 56) ou (B) apenas os lotes referentes a “Aço laminado a frio” (N = 29): representação da quantidade de informação usada (JustVX) no subespaço preditor para descrever a resposta (JustVY) e o valor do parâmetro do modelo (Param) em função do número de fatores latentes considerados.

Como em ambos os casos foram considerados  $f = 3$ , a quantidade de informação utilizada no subespaço preditor diferencia-se (46.2% e 47.8%), o que nos leva a concluir que a informação utilizada no subespaço preditor na descrição da resposta também se irá diferenciar (29.4% e 84.5%), ou seja, as contribuições relevantes também serão diferentes.

No primeiro caso, análise de todos os lotes, apesar de o número de fatores latentes relevantes serem três ( $f=3$ ), apenas o primeiro,  $f=1$ , é o mais relevante deles todos. Já na análise dos lotes apenas de aço laminado a frio,  $f=1$  e  $f=2$  são relevantes para a análise pois descrevem mais de 25% da resposta.

Na tabela 4.15 encontra-se sistematizada a informação relativa ao impacto dos fatores mais relevantes evidenciados através dos *loads* do PLS em relação à taxa de anomalias detetadas na alteração de brilho das peças e no caso em concreto onde o material é aço laminado a frio.

Tabela 4.15 – Avaliação do impacto dos preditores avaliados sobre a taxa de anomalias detetadas relacionadas com alterações de brilho nas peças considerando todos os lotes inspecionados (N = 56) e apenas os lotes de “Aço laminado a frio” (N = 29).

Sistema	Todos os lotes (N = 56)			“Aço laminado a frio” (N = 29)		
%JustVY	22.0	5.0	2.3	52.2	27.2	5.1
Variáveis	FL1	FL2	FL3	FL1	FL2	FL3
c01	0.329				0.302	0.257
c02		0.359			0.363	
c03	-0.277					
c04					0.247	
c05			-0.475	-0.263		
c06		0.387				0.440
c09	0.445				0.273	
c10	0.260	0.339		-0.258		0.438
c11	0.284					
c18	-0.588	0.469		-0.575	-0.508	
c19						
c20		0.285		-0.258	0.248	
c21			-0.367			
c22			-0.373	-0.299		
c23			-0.326			-0.505
c24						
c25			-0.380	-0.272		
c26		-0.289		0.333		

Para a análise de todos os lotes, o primeiro fator latente (FL1) consegue descrever cerca de 22.0% da informação contida na resposta d4 (taxa de falta de brilho observada). As maiores contribuições para esta descrição estão relacionadas com os preditores c01 (pHD1), c03 (pH Afinador), c09 (°CFosfato), c10 (°CCata), c11 (°CForno) e c18 (Voltagem). Atendendo à contribuição de cada preditor sobre a resposta d4, os preditores c01, c09, c10 e c11 têm efeito positivo em relação ao brilho, sendo que valores mais altos relacionam-se com um brilho maior na superfície metálica. Já os preditores c03 e c18 apresentam um efeito contrário, ou seja, se os seus valores foram mais baixos do esperado influenciam num brilho da superfície metálica menor.

O segundo fator latente (FL2) apenas descreve 5% da informação contida na resposta d4, o que não vale a pena analisar em grande pormenor.

Abordando agora o caso os lotes que apenas contêm matéria-prima de aço laminado a frio, a tabela 4.15 mostra que o primeiro fator latente (FL1) é responsável pela descrição de

52.2% na resposta d4, o que evidencia que estes resultados são mais conclusivos do que o caso anterior. Nesta situação, os preditores com maior relevância são c05 (pHLavagemI), c10 (°CCata), c18 (Voltagem), c20 (Alc.LivreD1), c22 (Alc.LivreD2), c25 (Ac.Total) e c26 (Acelerador). Neste caso, todos os preditores, exceto o c26 têm uma contribuição negativa, o que significa que quando mais discrepantes forem os valores destes parâmetros, mais anomalias a nível de brilho serão detetadas.

Relativamente ao segundo fator latente (FL2), este descreve cerca de 27,2% da informação contida na resposta d4 (taxa de falta de brilho observada). As maiores contribuições para esta descrição estão relacionadas com os preditores c01 (pHD1), c02 (pH D2), c04 (pHLavg.II), c09 (°CFosfato), c18 (Voltagem) e c20 (Alc.LivreD1). Apenas o preditor c18 tem influência negativa (menores valores levam a maiores taxas de falta de brilho). Todos os restantes preditores têm influência positiva, que significa que valores maiores levam a maiores taxas de falta de brilho.

### **4.3.3 Falta de tinta**

As anomalias relacionadas com falta de tinta nas peças é também fenómeno abundante. Em 110 lotes observados, 83 (75.5%) apresentaram falhas na pintura e destes casos, 57 estão associados ao processamento de “Aço laminado a frio”. Na tabela 4.16 apresenta-se as características de desempenho na modelação PLS sobre este tipo de anomalia.

Tabela 4.16 – Desempenho da modelação implícita com PLS da taxa de anomalias obtidas referentes à falta de tinta das peças nos lotes avaliados (N = 83) e nos lotes referentes ao “Aço laminado a frio” (N = 57).

#	%VX Todos os lotes (N= 83)	%JustVX	Σ %JustVX	%VY	%JustVY	Σ %JustVY	Param.
0	100.0	--	0.0	100.0	--	0.0	--
1	79.7	20.3	20.3	82.9	<b>17.1</b>	17.1	<b>3.74</b>
2	66.3	13.4	33.7	75.9	<b>7.0</b>	24.1	<b>2.40</b>
3	58.3	8.0	<b>41.7</b>	73.8	<b>2.1</b>	<b>26.2</b>	<b>1.30</b>
4	52.9	5.4	47.1	72.8	<b>1.1</b>	27.2	0.93
5	47.2	5.7	52.8	72.4	0.4	27.6	0.56
6	42.5	4.7	57.5	72.2	0.1	27.8	0.34
7	38.6	3.9	61.4	72.2	0.1	27.8	0.23
8	33.5	5.1	66.5	72.1	0.0	27.9	0.13
9	29.4	4.2	70.6	72.1	0.0	27.9	0.07
10	25.2	4.1	74.8	72.1	0.0	27.9	0.05
#	“Aço laminado a frio” (N = 57)						
0	100.0	--	0.0	100.0	--	0.0	--
1	76.0	24.0	24.0	67.4	<b>32.6</b>	32.6	<b>4.27</b>
2	68.7	7.3	31.3	52.5	<b>15.0</b>	47.5	<b>2.90</b>
3	59.5	9.1	<b>40.5</b>	49.5	<b>3.0</b>	<b>50.5</b>	<b>1.29</b>
4	55.0	4.5	45.0	47.8	<b>1.7</b>	52.2	0.98
5	49.1	5.9	50.9	47.6	0.2	52.4	0.35
6	43.4	5.8	56.6	47.5	0.1	52.5	0.18
7	38.7	4.7	61.3	47.5	0.0	52.5	0.11
8	33.5	5.2	66.5	47.5	0.0	52.5	0.07
9	27.5	5.9	72.5	47.5	0.0	52.5	0.03
10	25.3	2.2	74.7	47.5	0.0	52.5	0.03

%VX e %VY – Taxa de informação contida nos sub-espacos preditor e resposta, respetivamente; %JustVX – taxa de informação do sub-espaco preditor utilizada para descrever a quantidade de informação %JustVY contida no sub-espaco resposta; Σ %JustVX e Σ %JustVY – total de informação descrita nos sub-espacos preditor e resposta; # - número de fatores latentes considerados

Com base nos resultados da tabela 4.16, em ambos os casos de análise, o número de fatores latentes relevantes a considerar devem ser apenas três, que é indicado pelo número de parâmetros superiores à unidade, uma vez que em ambos os casos os subespaços de preditores e de resposta (d5) foram normalizados, consoante a teoria descrita anteriormente.

Na figura 4.12 apresenta-se a evolução das estimativas de desempenho do PLS em relação à descrição das anomalias relacionadas com falta de tinta em geral e para o caso particular das peças de Aço laminado a frio.

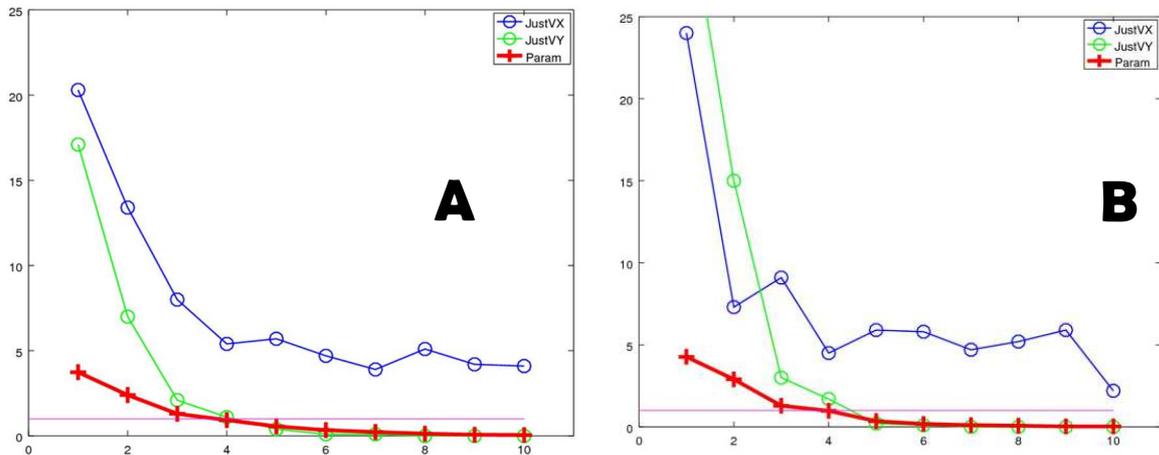


Figura 4.12 – Desempenho da modelação PLS da taxa de anomalias relacionadas com falta de tinta considerando (A) todos os lotes produzidos (N = 83) ou (B) apenas os lotes referentes a “Aço laminado a frio” (N = 57): representação da quantidade de informação usada (JustVX) no sub-espaco preditor para descrever a resposta (JustVY) e o valor do parâmetro do modelo (Param) em função do número de fatores latentes considerados.

Como em ambos os casos foram considerados  $f = 3$ , a quantidade de informação utilizada no subespaco preditor diferencia-se (41.7% e 40.5%), o que nos leva a concluir que a informação utilizada no subespaco preditor na descrição da resposta também se irá diferenciar (26.2% e 50.5%), ou seja, as contribuições relevantes também serão diferentes.

No primeiro caso, análise de todos os lotes, apesar de o número de fatores latentes relevantes serem três,  $f=3$ , apenas o primeiro,  $f=1$ , é o mais relevante deles todos, no entanto descreve pouco as respostas. Já na análise dos lotes apenas de aço laminado a frio,  $f=1$  e  $f=2$  são relevantes para a análise pois descrevem mais de 10% das respostas e  $f=3$  apenas é relevante para ajudar a descrever essas respostas.

Na tabela 4.17 encontra-se sistematizada a informação relativa ao impacto dos fatores mais relevantes evidenciados através dos *loads* do PLS em relação à taxa de anomalias detetadas por falta de tinta nas peças em geral e no caso em concreto onde o material é aço laminado a frio.

Tabela 4.17 – Avaliação do impacto dos preditores avaliados sobre a taxa de anomalias detetadas relacionadas com faltas de tinta nas peças considerando todos os lotes inspecionados (N = 83) e apenas os lotes de “Aço laminado a frio” (N = 57).

Sistema	Todos os lotes (N = 83)			“Aço laminado a frio” (N = 57)		
%JustVY	17.1	7.0	2.1	32.6	15.0	3.0
Variáveis	FL1	FL2	FL3	FL1	FL2	FL3
c01	0.328			-0.292		
c02		0.241	0.354			
c03	-0.348	0.416			0.256	
c04			-0.346		0.392	
c05		0.272			0.383	
c06		0.309		-0.362		
c09	0.419			-0.249		0.277
c10	0.367			-0.402		0.281
c11	0.378			-0.382		
c18				-0.250	-0.586	
c19	0.360	-0.325				
c20		0.330		-0.282		
c21		0.305	-0.247		0.255	
c22			-0.292		0.348	
c23			-0.467			-0.572
c24						
c25			-0.387			-0.513
c26		-0.287		0.320		

Para a análise de todos os lotes, o primeiro fator latente (FL1) consegue descrever cerca de 17.1% da informação contida na resposta d5 (taxa de falta de tinta observada). As maiores contribuições para esta descrição estão relacionadas com os preditores c01 (pHD1), c03 (pH Afinador), c09 (°CFosfato), c10 (°CCata), c11 (°CForno) e c19 (variação da Voltagem). Atendendo à contribuição de cada preditor sobre a resposta d4, os preditores c01, c09, c10, c11 e c19 têm efeito positivo em relação à falta de tinta na superfície metálica, ou seja, maiores valores levam a maiores taxas de falta de tinta. Já o preditor c03 apresenta um efeito contrário, ou seja, se o seu valor for mais baixo do que o esperado influencia a qualidade da pintura da superfície metálica.

O segundo fator latente (FL2) apenas descreve 7.0% da informação contida na resposta d5.

Abordando agora o caso dos lotes que apenas contêm matéria-prima de aço laminado a frio, a tabela 4.17 mostra que o primeiro fator latente (FL1) é responsável pela descrição de 32.6% das respostas, o que evidencia que estes resultados são mais conclusivos do que o caso anterior. Nesta situação, os preditores com maior relevância são c01 (pHD1), c06 (pHCata), c09 (°CFosfato), c10 (°CCata), c11 (tempoimersãoD1), c18 (Voltagem), c20 (Alca.LivreD1).

Analisando a tabela 4.9 percebe-se que todos os preditores relevantes para o tratamento dos lotes de aço laminado a frio têm uma contribuição negativa, o que significa que menores valores têm tendência a aumentar a taxa de falta de tinta nas superfícies metálicas.

O segundo fator latente (FL2) descreve cerca de 15,0% da informação contida na resposta d5. As maiores contribuições para esta descrição estão relacionadas com os preditores c03 (pHAfinador), c04 (pHLavag.II), c05 (pHLavag.III), c18 (Voltagem), c21 (Alc.TotalD1) e c22 (Alc.LivreD2). Apenas o preditor c18 tem influência negativa, ou seja, menores valores maiores taxas de falta de tinta. Os restantes preditores apresentam influência positiva, e assim maiores valores levam a taxas de falta de tinta maiores.

#### **4.3.4 Manchas**

As anomalias relacionadas com manchas na pintura das peças é também fenómeno abundante. Em 110 lotes observados, 72 (65.5%) apresentaram este tipo de anomalia e destes casos, 61 estão associados ao processamento de “Aço laminado a frio”. Na tabela 4.18 apresenta-se as características de desempenho na modelação PLS sobre este tipo de anomalia.

Tabela 4.118 – Desempenho da modelação implícita com PLS da taxa de anomalias obtidas referentes à presença de manchas na pintura das peças nos lotes avaliados (N = 72) e nos lotes referentes ao “Aço laminado a frio” (N = 61).

#	%VX Todos os lotes (N=72)	%JustVX	Σ %JustVX	%VY	%JustVY	Σ %JustVY	Param.
0	100.0	--	0.0	100.0	--	0.0	--
1	77.1	22.9	22.9	62.8	<b>37.2</b>	37.2	<b>5.14</b>
2	66.6	10.5	33.4	50.6	<b>12.2</b>	49.4	<b>2.95</b>
3	59.7	6.8	<b>40.3</b>	45.6	<b>5.0</b>	<b>54.4</b>	<b>1.89</b>
4	55.5	4.2	44.5	44.8	0.8	55.2	0.75
5	50.0	5.5	50.0	44.6	0.2	55.4	0.34
6	44.5	5.5	55.5	44.6	0.0	55.4	0.16
7	39.4	5.1	60.6	44.6	0.0	55.4	0.05
8	35.4	4.0	64.6	44.6	0.0	55.4	0.03
9	33.2	2.2	66.8	44.6	0.0	55.4	0.03
10	30.5	2.7	69.5	44.6	0.0	55.4	0.01
#	“Aço laminado a frio” (N = 61)						
0	100.0	--	0.0	100.0	--	0.0	--
1	75.1	24.9	24.9	66.0	<b>34.0</b>	34.0	<b>4.52</b>
2	66.3	8.8	33.7	52.4	<b>13.7</b>	47.6	<b>2.86</b>
3	58.3	8.0	<b>41.7</b>	49.2	<b>3.2</b>	<b>50.8</b>	<b>1.38</b>
4	53.6	4.7	46.4	48.4	0.8	51.6	0.67
5	48.9	4.8	51.1	48.1	0.3	51.9	0.43
6	42.2	6.7	57.8	48.0	0.1	52.0	0.20
7	36.2	6.0	63.8	48.0	0.0	52.0	0.15
8	31.9	4.2	68.1	48.0	0.0	52.0	0.17
9	28.0	3.9	72.0	47.9	0.0	52.1	0.11
10	24.1	3.9	75.9	47.9	0.0	52.1	0.04

%VX e %VY – Taxa de informação contida nos sub-espacos preditor e resposta, respetivamente; %JustVX – taxa de informação do sub-espaco preditor utilizada para descrever a quantidade de informação %JustVY contida no sub-espaco resposta; Σ %JustVX e Σ %JustVY – total de informação descrita nos sub-espacos preditor e resposta; # - número de fatores latentes considerados

Com base nos resultados da tabela 4.18, em ambos os casos de análise o número de fatores latentes relevantes a considerar devem ser apenas três, que é indicado pelo número de parâmetros superiores à unidade, uma vez que em ambos os casos os subespaços de preditores e de resposta (d6) foram normalizados, consoante a teoria descrita anteriormente.

Na figura 4.13 apresenta-se a evolução das estimativas de desempenho do PLS em relação à descrição das anomalias relacionadas com manchas na pintura das peças tratadas em geral e para o caso particular das peças de aço laminado a frio.

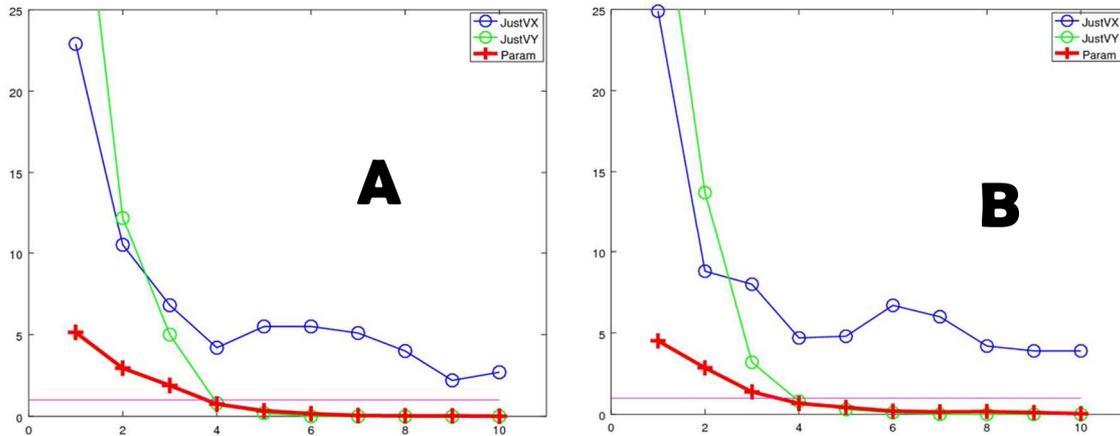


Figura 4.13 – Desempenho da modelação PLS da taxa de anomalias relacionadas com presença de manchas na pintura considerando (A) todos os lotes produzidos (N = 72) ou (B) apenas os lotes referentes a “Aço laminado a frio” (N = 61): representação da quantidade de informação usada (JustVX) no subespaço preditor para descrever a resposta (JustVY) e o valor do parâmetro do modelo (Param) em função do número de fatores latentes considerados.

Como em ambos os casos foram considerados  $f = 3$ , a quantidade de informação utilizada no subespaço preditor apresenta uma diferença pequena (40.3% e 41.7%), o que nos leva a concluir que a informação utilizada no subespaço preditor na descrição da resposta também não irá apresentar uma diferença grande (54.4% e 50.8%), ou seja, as contribuições relevantes também serão próximas.

No primeiro caso, análise de todos os lotes, apesar de o número de fatores latentes relevantes serem três,  $f=3$ , apenas o primeiro,  $f=1$ , é o mais relevante deles todos, no entanto descreve pouco as respostas. Já na análise dos lotes apenas de aço laminado a frio,  $f=1$  e  $f=2$  são relevantes para a análise.

Na tabela 4.19 encontra-se sistematizada a informação relativa ao impacto dos fatores mais relevantes evidenciados através dos *loads* do PLS em relação à taxa de anomalias detetadas relativas a manchas na pintura das peças em geral e no caso em concreto onde o material é aço laminado a frio.

Tabela 4.19 – Avaliação do impacto dos preditores sobre a taxa de anomalias detetadas relacionadas com a presença de manchas nas peças considerando todos os lotes inspecionados (N = 72) e apenas os lotes de “Aço laminado a frio” (N = 61).

Sistema	Todos os lotes (N = 72)			“Aço laminado a frio” (N = 61)		
%JustVY	37.2	12.2	5.0	34.0	13.7	3.2
Variáveis	FL1	FL2	FL3	FL1	FL2	FL3
c01	0.254			0.245		
c02						
c03						
c04		0.460			0.428	
c05						0.303
c06	0.308			0.327		
c09	0.339		-0.243	0.311		-0.250
c10	0.416			0.418		
c11	0.432			0.421		
c18		-0.316	0.323		-0.458	
c19						
c20	0.264		0.486	0.261		0.395
c21		0.285			0.250	
c22		0.540			0.530	
c23			0.492			0.544
c24	0.298			0.339		
c25			0.307			0.389
c26	-0.246		0.288			0.281

Para a análise de todos os lotes, o primeiro fator latente (FL1) consegue descrever cerca de 37.2% da informação contida na resposta d6 (taxa de manchas observada). As maiores contribuições para esta descrição estão relacionadas com os preditores c01 (pHD1), c04 (pHLavagemII), c06 (pHCata), c09 (°CFosfato), c10 (°CCata) e c11 (°CForno), c20 (ALC.LivreD1), c24 (Ac.Livre) e c26 (Acelerador). Atendendo à contribuição de cada preditor sobre a resposta d6, todos os preditores, exceto c26, têm efeito positivo em relação ao aparecimento de manchas nas superfícies metálicas, o que significa que valores maiores levam a maiores taxas de aparecimento de manchas. O preditor c26 apresenta um efeito contrário, ou seja, se o seu valor for mais baixo do que o esperado influencia a qualidade da pintura da superfície metálica.

O segundo fator latente (FL2) consegue descrever 12.2% da informação contida na resposta d6 (taxa de manchas observadas). As maiores contribuições para esta descrição estão relacionadas com os preditores c04 (pHLavagemII), c18 (Voltagem), c21 (Alc.TotalD1) e c22 (Alc.LivreD2). Todos estes preditores, exceto o c18, tem influência positiva, logo maiores valores

levam a taxas maiores de manchas observadas nas superfícies metálicas. O preditor c18 tem uma influência negativa, ou seja, se a voltagem aplicada à pintura da superfície metálica não for a mais adequada a qualidade da pintura e a sua estética visual serão afetados negativamente, levando ao aparecimento de manchas.

Abordando agora o caso dos lotes que apenas contêm matéria-prima de aço laminado a frio, a tabela 4.19 mostra que o primeiro fator latente (FL1) é responsável pela descrição de 34.0% das respostas, o que evidencia que nesta situação a análise separada destes lotes não apresenta uma diferença tão significativa como as anteriores. Nesta situação, os preditores com maior relevância são c01 (pHD1), c06 (pHCata), c09 (°CFosfato), c10 (°CCata), c11 (tempoimersãoD1), c20 (Alc.LivreD1), c24 (Ac.Livre). Todos estes preditores tem uma influência positiva, o que induz a que maiores valores conduzam a maiores taxas de aparecimento de manchas nas superfícies metálicas.

Quanto ao segundo fator latente (FL2), este é responsável pela descrição de 13.7% contida na resposta d6. Os preditores com mais relevância neste caso são c04 (pHLavagemII), c18 (Voltagem), c21 (Alc.TotalD1) e c22 (Alc.LivreD2). Como podemos verificar através da tabela, todos os preditores, exceto o c18, tem uma contribuição positiva, logo maiores valores levam a taxas mais altas de aparecimento de manchas. O preditor c18 tem uma influência negativa, menores valores levam ao aumento da taxa de mancha que aparecem nas superfícies metálicas. Como os preditores para este fator latente são os mesmo que os anteriores, concluímos que a voltagem se torna um parâmetro de extrema relevância para prevenir o aparecimento de manchas nas superfícies metálicas pintadas.

#### **4.3.5 Rugosidade**

As anomalias relacionadas com manchas na pintura das peças são também um fenómeno abundante. Em 110 lotes observados, 45 (50.9%) apresentaram este tipo de anomalia e destes casos, 35 estão associados ao processamento de “Aço laminado a frio”. Na tabela 4.20 apresenta-se as características de desempenho na modelação PLS sobre este tipo de anomalia.

Tabela 4.20 – Desempenho da modelação implícita com PLS da taxa de anomalias obtidas referentes à deteção de rugosidade excessiva na pintura das peças nos lotes avaliados (N = 45) e nos lotes referentes ao “Aço laminado a frio (N = 35).

#	%VX	%JustVX	Σ %JustVX	%VY	%JustVY	Σ %JustVY	Param.
	Todos os lotes (N=45)			“Aço laminado a frio” (N = 35)			
0	100.0	--	0.0	100.0	--	0.0	--
1	75.6	24.4	24.4	66.0	<b>34.0</b>	34.0	<b>3.87</b>
2	65.0	10.7	35.0	50.7	<b>15.3</b>	49.3	<b>2.59</b>
3	56.7	8.3	<b>43.3</b>	44.3	<b>6.4</b>	<b>55.7</b>	<b>1.68</b>
4	52.4	4.3	47.6	42.1	<b>2.2</b>	57.9	0.98
5	47.5	4.9	52.5	41.4	0.8	58.6	0.58
6	40.8	6.7	59.2	41.0	0.3	59.0	0.39
7	35.8	5.0	64.2	40.7	0.3	59.3	0.34
8	32.1	3.7	67.9	40.5	0.3	59.5	0.34
9	27.7	4.4	72.3	40.4	0.1	59.6	0.21
10	23.7	4.0	76.3	40.3	0.1	59.7	0.15
#	“Aço laminado a frio” (N = 35)						
0	100.0	--	0.0	100.0	--	0.0	--
1	72.2	27.8	27.8	67.7	<b>32.3</b>	32.3	<b>3.31</b>
2	64.6	7.6	35.4	45.8	<b>21.9</b>	54.2	<b>2.73</b>
3	56.7	7.9	<b>43.3</b>	42.9	<b>2.9</b>	<b>57.1</b>	<b>1.00</b>
4	48.2	8.5	51.8	40.9	2.0	59.1	0.83
5	43.8	4.4	56.2	38.8	2.1	61.2	0.84
6	39.1	4.7	60.9	37.5	1.3	62.5	0.66
7	32.0	7.1	68.0	37.0	0.5	63.0	0.43
8	28.3	3.7	71.7	36.6	0.4	63.4	0.36
9	23.6	4.7	76.4	36.5	0.1	63.5	0.21
10	19.4	4.2	80.6	36.4	0.1	63.6	0.15

%VX e %VY – Taxa de informação contida nos sub-espacos preditor e resposta, respetivamente; %JustVX – taxa de informação do sub-espaco preditor utilizada para descrever a quantidade de informação %JustVY contida no sub-espaco resposta; Σ %JustVX e Σ %JustVY – total de informação descrita nos sub-espacos preditor e resposta; # - número de fatores latentes considerados

Com base nos resultados da tabela 4.20, em ambos os casos de análise o número de fatores latentes relevantes a considerar devem ser apenas três, que é indicado pelo número de parâmetros superiores à unidade, uma vez que em ambos os casos os subespacos de preditores e de resposta (d7) foram normalizados, consoante a teoria descrita anteriormente.

Na figura 4.14 apresenta-se a evolução das estimativas de desempenho do PLS em relação à descrição das anomalias relacionadas com manchas na pintura das peças tratadas em geral e para o caso particular das peças de aço laminado a frio.

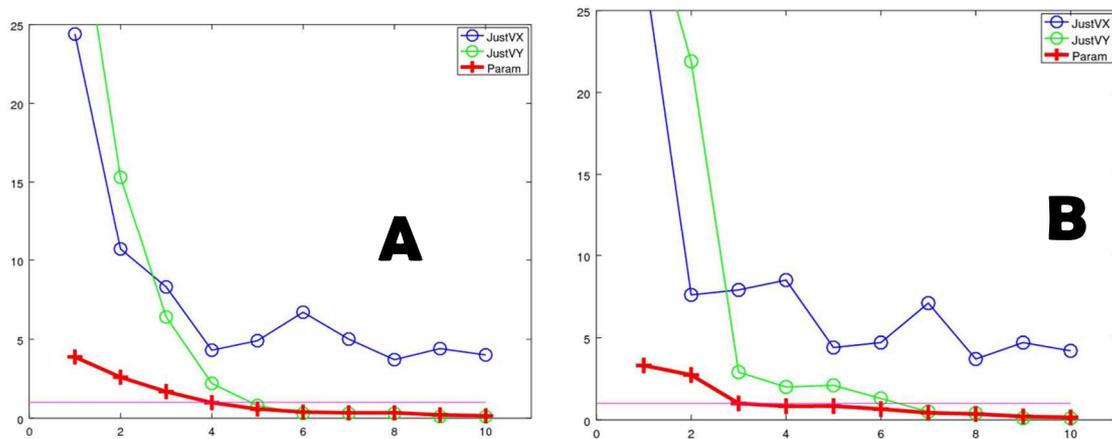


Figura 4.14 – Desempenho da modelação PLS da taxa de anomalias relacionadas com rugosidade excessiva na pintura considerando (A) todos os lotes produzidos (N = 45) ou (B) apenas os lotes referentes a “Aço laminado a frio” (N = 35): representação da quantidade de informação usada (JustVX) no sub-espaco preditor para descrever a resposta (JustVY) e o valor do parâmetro do modelo (Param) em função do número de fatores latentes considerados.

Como em ambos os casos foram considerados  $f = 3$ , a quantidade de informação utilizada no subespaço preditor apresenta resultados iguais (43.3% e 43.3%), o que nos leva a concluir que a informação utilizada no subespaço preditor na descrição da resposta também levará a resultados pouco discrepantes (55.7% e 57.1%), ou seja, as contribuições relevantes serão muito próximas.

No primeiro caso, análise de todos os lotes, apesar de o número de fatores latentes relevantes serem três,  $f=3$ , apenas o primeiro,  $f=1$ , é o mais relevante deles todos, no entanto descreve pouco as respostas. O mesmo se verifica para a análise dos lotes de aço laminado a frio.

Na tabela 4.21 encontra-se sistematizada a informação relativa ao impacto dos fatores mais relevantes evidenciados através dos *loads* do PLS em relação à taxa de anomalias detetadas relativas rugosidade excessiva na pintura das peças em geral e no caso em concreto onde o material é aço laminado a frio.

Tabela 4.21 – Avaliação do impacto dos preditores utilizados sobre a taxa de anomalias detetadas relacionadas com excesso de rugosidade na pintura das peças considerando todos os lotes inspecionados (N = 45) e apenas os lotes de “Aço laminado a frio” (N = 35).

Sistema	Todos os lotes (N = 45)			“Aço laminado a frio” (N = 35)		
%JustVY	24.4	10.7	8.3	32.3	21.9	2.9
Variáveis	FL1	FL2	FL3	FL1	FL2	FL3
c01	0.315				-0.375	
c02					-0.281	
c03			-0.242		0.307	
c04		0.422			-0.438	-0.373
c05						
c06	0.292			0.258		
c09	0.365			0.307		
c10	0.392			0.455		
c11	0.404			0.444		
c18			-0.296		0.240	
c19	-0.307	0.360		-0.287	-0.366	
c20	0.308		-0.529	0.292		
c21		0.354			-0.317	
c22		0.536		0.255		
c23			-0.288			
c24	0.271			0.244		
c25			-0.400			-0.710
c26		-0.299	-0.371		0.298	-0.311

Para a análise de todos os lotes, o primeiro fator latente (FL1) consegue descrever cerca de 24.4% da informação contida na resposta d9 (taxa de rugosidade observada). As maiores contribuições para esta descrição estão relacionadas com os preditores c01 (pHD1), c06 (pHCata), c09 (°CFosfato), c10 (°CCata) e c11 (°CForno), c19 (variação de voltagem), c20 (Alc.LivreD1) e c24 (Ac.Livre). Atendendo à contribuição de cada preditor sobre a resposta d6, todos os preditores, exceto c19, têm efeito positivo em relação ao aparecimento de rugosidade na superfície metálica (maiores valores maiores taxas de rugosidade). O preditor c19 apresenta um efeito contrário, ou seja, se a voltagem aplicada não a adequada a superfície metálica apresenta mais probabilidade de rugosidade depois de pintada.

O segundo fator latente (FL2) consegue descrever 10.7% da informação contida na resposta d9 (taxa de rugosidade observada). As maiores contribuições para esta descrição estão relacionadas com os preditores c04 (pHLavagemII), c19 (variação de voltagem), c21 (Alc.TotalD1), c22 (Alc.LivreD2) e c26 (Acelerador). Todos estes preditores, exceto o c26, têm influência positiva (maiores valores levam a maiores taxas de rugosidade). O preditor c26 tem uma influência negativa, ou seja, se o valor do parâmetro acelerador estiver demasiado baixo

do que aquilo que é indicado a superfície metálica não fica bem fosfatada e assim após a pintura tem mais probabilidade de apresentar rugosidade.

Abordando agora o caso dos lotes que apenas contêm matéria-prima de aço laminado a frio, a tabela 4.13 mostra que o primeiro fator latente (FL1) é responsável pela descrição de 32.3% da informação contida na resposta d9, o que evidencia que nesta situação a análise separada destes lotes não apresenta uma diferença tão significativa como as anteriores. Nesta situação, os preditores com maior relevância são c06 (pHCata), c09 (°CFosfato), c10 (°CCata), c11 (tempoimersãoD1), c19 (variação de voltagem), c20 (Alc.LivreD1), c22 (Alc.LivreD2) e c24 (Ac.Livre). Todos estes preditores têm uma influência positiva (maiores valores conduzem a maiores taxas de rugosidade), exceto o preditor c19, que tem influência negativa (menores valores levam a maiores taxas de rugosidade).

Quanto ao segundo fator latente (FL2) este é responsável pela descrição de 21.9% da informação contida na resposta d9. Os preditores com mais relevância neste caso são c01 (pHD1), c02 (pHD2), c03 (pHAfinador), c18 (voltagem), c19 (variação de voltagem), c21 (Alc.TotalD1), c26 (Acelerador). Como podemos verificar através da tabela, temos os preditores c01, c02, c04, c19 e c21 têm influência positiva (maiores valores levam a maiores taxas de rugosidade). Os preditores c03, c18 e c26 têm uma influência negativa (menores valores levam a maiores taxas de rugosidade).

#### **4.3.6 Cor**

A anomalia relacionada com alterações da cor na pintura das peças foi detetada em 28 casos dos 110 lotes examinados (25.5%); destes casos detetados 11 estão associados ao processamento de “Aço laminado a frio”. Na tabela 4.22 apresenta-se as características de desempenho na modelação PLS sobre este tipo de anomalia.

Tabela 4.22 – Desempenho da modelação implícita com PLS da taxa de anomalias obtidas referentes à alteração de cor na pintura das peças nos lotes avaliados (N = 28) e nos lotes referentes ao “Aço laminado a frio (N = 11).

#	%VX	%JustVX	Σ %JustVX	%VY	%JustVY	Σ %JustVY	Param.
	Todos os lotes (N=28)						
0	100.0	--	0.0	100.0	--	0.0	--
1	82.0	18.0	18.0	68.0	<b>32.0</b>	32.0	<b>2.94</b>
2	59.8	22.2	40.2	61.6	<b>6.4</b>	38.4	<b>1.31</b>
3	48.3	11.5	51.7	56.0	<b>5.6</b>	44.0	<b>1.23</b>
4	42.1	6.3	57.9	51.9	<b>4.1</b>	48.1	<b>1.05</b>
5	38.5	3.6	<b>61.5</b>	47.5	<b>4.5</b>	<b>52.5</b>	<b>1.10</b>
6	33.1	5.4	66.9	44.3	<b>3.1</b>	55.7	0.92
7	28.6	4.5	71.4	40.1	<b>4.2</b>	59.9	1.07
8	24.6	4.0	75.4	36.9	<b>3.2</b>	63.1	0.93
9	21.7	3.0	78.3	35.0	<b>1.9</b>	65.0	0.72
10	16.6	5.0	83.4	34.2	0.8	65.8	0.47
	“Aço laminado a frio” (N = 11)						
0	100.0	--	0.0	100.0	--	0.0	--
1	70.5	29.5	29.5	32.5	<b>67.5</b>	67.5	<b>2.60</b>
2	51.6	18.9	<b>48.4</b>	13.1	<b>19.3</b>	<b>86.9</b>	<b>1.39</b>
3	36.2	15.4	63.8	7.7	<b>5.4</b>	92.3	0.74
4	27.9	8.3	72.1	3.6	<b>4.1</b>	96.4	0.64
5	22.8	5.1	77.2	1.4	<b>2.2</b>	98.6	0.47
6	12.2	10.6	87.8	0.7	0.7	99.3	0.26
7	7.7	4.5	92.3	0.4	0.3	99.6	0.17
8	6.7	1.0	93.3	0.0	0.4	100.0	0.19
9	3.3	3.5	96.7	0.0	0.0	100.0	0.04
10	0.0	3.3	100.0	0.0	0.0	100.0	0.03

%VX e %VY – Taxa de informação contida nos sub-espacos predictor e resposta, respetivamente; %JustVX – taxa de informação do sub-espaco predictor utilizada para descrever a quantidade de informação %JustVY contida no sub-espaco resposta; Σ %JustVX e Σ %JustVY – total de informação descrita nos sub-espacos predictor e resposta; # - número de fatores latentes considerados

Com base nos resultados da tabela 4.22, em ambos os casos de análise o número de fatores latentes relevantes a considerar devem ser apenas três, que é indicado pelo número de parâmetros superiores à unidade, uma vez que, em ambos os casos, os subespaços de preditores e de resposta (d8) foram normalizados, consoante a teoria descrita anteriormente.

Na figura 4.15 apresenta-se a evolução das estimativas de desempenho do PLS em relação à descrição das anomalias relacionadas com alterações de cor na pintura das peças tratadas em geral e para o caso particular das peças de aço laminado a frio.

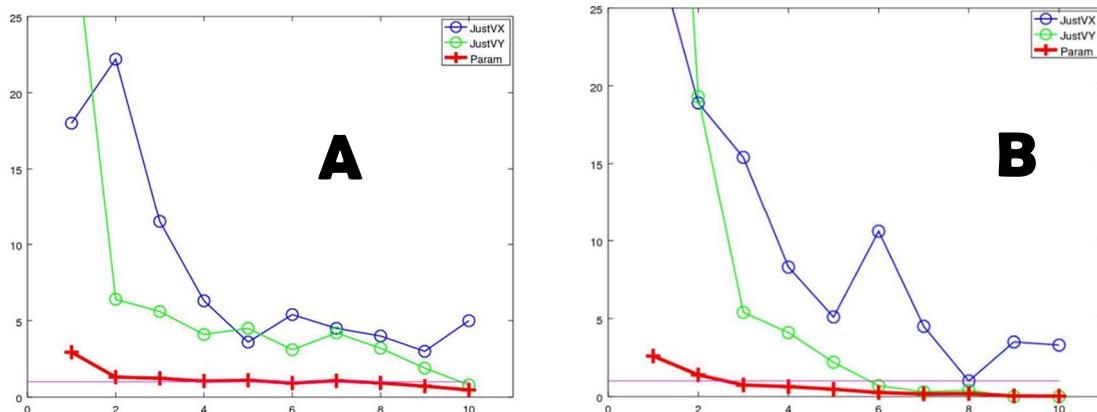


Figura 4.15 – Desempenho da modelação PLS da taxa de anomalias relacionadas com alterações de cor na pintura considerando (A) todos os lotes produzidos (N = 28) ou (B) apenas os lotes referentes a “Aço laminado a frio” (N = 11): representação da quantidade de informação usada (JustVX) no sub-espço predictor para descrever a resposta (JustVY) e o valor do parâmetro do modelo (Param) em função do número de fatores latentes considerados.

Como em ambos os casos foram considerados  $f = 3$ , a quantidade de informação utilizada no subespaço predictor apresenta resultados distintos (61.5% e 48.4%), o que nos leva a concluir que a informação utilizada no subespaço predictor na descrição da resposta também levará a resultados discrepantes (52.5% e 86.9%), ou seja, as contribuições relevantes serão distintas.

No primeiro caso, análise de todos os lotes, apesar de o número de fatores latentes relevantes serem três,  $f=3$ , apenas o primeiro,  $f=1$ , é o mais relevante deles todos, no entanto descreve pouco as respostas. O mesmo se verifica para a análise dos lotes de aço laminado a frio.

Na tabela 4.23 encontra-se sistematizada a informação relativa ao impacto dos fatores mais relevantes evidenciados através dos *loads* do PLS em relação à taxa de anomalias detetadas relativas a alterações na cor da pintura das peças em geral e no caso em concreto onde o material é aço laminado a frio.

Tabela 4.23 – Avaliação do impacto dos preditores utilizados sobre a taxa de anomalias detetadas relacionadas com alterações de cor na pintura das peças considerando todos os lotes inspecionados (N = 28) e apenas os lotes de “Aço laminado a frio” (N = 11).

Sistema	Todos os lotes (N = 28)			“Aço laminado a frio” (N = 11)		
%JustVY	32.0	6.4	5.6	67.5	19.3	5.4
Variáveis	FL1	FL2	FL3	FL1	FL2	FL3
c01	0.343				0.351	
c02		0.403			0.293	0.351
c03	-0.255				0.413	
c04			-0.352			
c05				-0.279		
c06		0.306				0.309
c09	0.465				0.299	
c10	0.248	0.380				0.583
c11	0.279	0.257				0.284
c18	-0.467	0.261		-0.478	-0.370	
c19						
c20		0.476			0.371	
c21	-0.264		-0.262		0.278	-0.299
c22			-0.605	-0.420		
c23			-0.314	-0.313		
c24						0.351
c25			-0.422	-0.246		
c26		-0.242		0.343		

Para a análise de todos os lotes, o primeiro fator latente (FL1) consegue descrever cerca de 32.0% da informação contida na resposta d8 (taxa de falta de cor observada). As maiores contribuições para esta descrição estão relacionadas com os preditores c01 (pHD1), c03 (pHAfinador), c09 (°CFosfato), c10 (°CCata) e c11 (°CForno), c18 (voltagem), c21 (Alc.TotalD1). Atendendo à contribuição de cada preditor sobre a resposta d6, os preditores c01, c09, c10 e c11 têm efeito positivo em relação à cor na superfície metálica (maiores valores levam a maiores taxas de falta de cor). O preditor c03, c18 e c21 apresentam uma influência negativa (menores valores levam a maiores taxas de falta de cor).

O segundo fator latente (FL2) consegue descrever 6.4% da informação contida na resposta d8 (taxa de falta de cor observada). As maiores contribuições para esta descrição estão relacionadas com os preditores c02 (pHLD2), c06 (pHCata), c10 (°CCata), c11 (°CForno), c18 (Voltagem), c20 (Alc.LivreD1) e c26 (Acelerador). Os preditores c01, c09, c10 e c11 têm influência

positiva (maiores valores induzem a maiores taxas de falta de cor). Já os preditores c03, c18 e c26 têm influência negativa (menores valores levam a maiores taxas de falta de cor).

Abordando agora o caso os lotes que apenas contêm matéria-prima de aço laminado a frio, a tabela 4.15 mostra que o primeiro fator latente (FL1) é responsável pela descrição de 67.5% da informação contida na resposta d8, o que evidencia que nesta situação a análise separada destes lotes apresenta uma diferença significativa. Nesta situação, os preditores com maior relevância são c05 (pHLavag.III), c18 (voltagem), c22 (Alc.LivreD2), c23 (Alc.TotalD2), c25 (Ac.Total) e c26 (Acelerador). Todos estes preditores, exceto o c26, apresentam influência negativa (menores valores conduzem a taxas mais altas de falta de cor). O preditor c26 apresenta influência positiva (maiores valores conduzem a maior taxa de falta de cor).

Quanto ao segundo fator latente (FL2) este é responsável pela descrição de 19.3% da informação contida na resposta d8. Os preditores com mais relevância neste caso são c01 (pHD1), c02 (pHD2), c03 (pHAfinador), c09 (°CFosfato), c18 (voltagem), c20 (Alc.LivreD1) e c21 (Alc.TotalD1). Todos os preditores, exceto o c18, têm influência positiva (maiores valores conduzem a maiores taxas de falta de cor). O preditor c18 tem influência negativa (menores valores conduz a maior taxa de falta de cor).

#### **4.3.7 Gotas**

A anomalia relacionada com formação de gotas na pintura das peças foi detetada em apenas 9 casos dos 110 lotes examinados (8.2%) ocorrendo estes apenas no caso de “Aço laminado a frio”.

Na tabela 4.24 apresenta-se as características de desempenho na modelação PLS sobre este tipo de anomalia.

Tabela 4.24 – Desempenho da modelação implícita com PLS da taxa de anomalias obtidas referentes à formação de gotas na pintura das peças nos lotes avaliados (N = 9), onde apenas foi processado “Aço laminado a frio”.

#	%VX Todos os lotes (N=9)	%JustVX	Σ %JustVX	%VY	%JustVY	Σ %JustVY	Param.
0	100.0	--	0.0	100.0	--	0.0	--
1	68.3	31.7	31.7	40.8	59.2	59.2	<b>3.17</b>
2	58.2	10.1	41.8	22.1	18.7	77.9	<b>1.78</b>
3	46.8	11.4	<b>53.2</b>	15.9	6.2	<b>84.1</b>	<b>1.02</b>
4	39.6	7.2	60.4	13.6	2.3	86.4	0.63
5	33.8	5.8	66.2	11.2	2.4	88.8	0.63
6	26.5	7.3	73.5	9.4	1.8	90.6	0.55
7	21.0	5.6	79.0	7.7	1.8	92.3	0.55
8	18.9	2.0	81.1	4.9	2.8	95.1	0.69
9	13.6	5.4	86.4	4.3	0.6	95.7	0.31
10	11.3	2.3	88.7	3.7	0.7	96.3	0.34

%VX e %VY – Taxa de informação contida nos sub-espacos preditor e resposta, respetivamente; %JustVX – taxa de informação do sub-espaco preditor utilizada para descrever a quantidade de informação %JustVY contida no sub-espaco resposta; Σ %JustVX e Σ %JustVY – total de informação descrita nos sub-espacos preditor e resposta; # - número de fatores latentes considerados

Com base nos resultados da tabela 4.24, em ambos os casos de análise o número de fatores latentes relevantes a considerar devem ser apenas três, que é indicado pelo número de parâmetros superiores à unidade, uma vez que em ambos os casos os subespaços de preditores e de resposta (d7) foram normalizados, consoante a teoria descrita anteriormente.

Na figura 4.16 apresenta-se a evolução das estimativas de desempenho do PLS em relação à descrição das anomalias relacionadas com formação de gotas na pintura das peças aço laminado a frio.

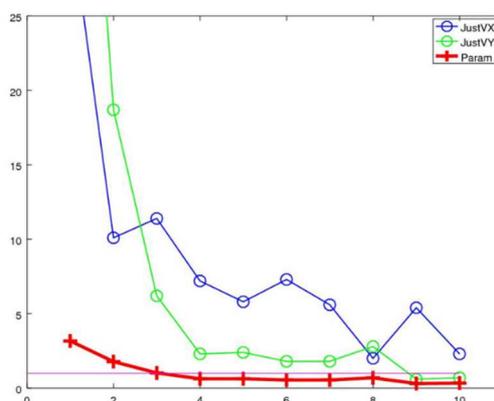


Figura 4.16 – Desempenho da modelação PLS da taxa de anomalias relacionadas com formação de gotas de pintura considerando de peças em “Aço laminado a frio” (N = 9): representação da quantidade de informação usada (JustVX) no sub-espaco preditor para descrever a resposta (JustVY) e o valor do parâmetro do modelo (Param) em função do número de fatores latentes considerados.

Para análise deste tipo de anomalia foram considerados todos os lotes e não se fez análise separada dos lotes de aço laminado a frio. Assim, para estes resultados foram considerados de igual forma 3 fatores latentes, no entanto, apenas o primeiro é o mais significativo, embora descreva poucas respostas. A quantidade de informação utilizada no subespaço preditor apresenta resultados de 53.2% e a informação utilizada no subespaço preditor na descrição da resposta tem resultados de 84.1%.

Na tabela 4.25 encontra-se sistematizada a informação relativa ao impacto dos fatores mais relevantes evidenciados através dos *loads* do PLS em relação à taxa de anomalias detetadas relativas a formação de gotas de pintura em peças de aço laminado a frio.

Tabela 4.25 – Avaliação do impacto dos preditores utilizados sobre a taxa de anomalias detetadas relacionadas com alterações formação de gotas de pintura em peças de “Aço laminado a frio” (N = 9).

Sistema	“Aço laminado a frio” (N = 9)		
%JustVY	59.2	18.7	6.2
Variáveis	FL1	FL2	FL3
c01	-0.316		
c02			
c03		0.357	
c04		0.567	
c05		-0.242	0.323
c06	-0.410		
c09	-0.246		-0.269
c10	-0.375		
c11	-0.390		
c18			0.423
c19			
c20		0.311	
c21		0.386	
c22			0.401
c23	-0.365		-0.299
c24		-0.333	0.326
c25	0.276		
c26		-0.242	

Para a análise dos lotes de aço laminado a frio, o primeiro fator latente (FL1) consegue descrever cerca de 59.2% da informação contida na resposta d7 (taxa de aparecimento de gotas observadas). As maiores contribuições para esta descrição estão relacionadas com os preditores c01 (pHD1), c06 (pHCata), c09 (°CFosfato), c10 (°CCata) e c11 (°CForno), c23

(Alc.TotalD2) e c25 (Ac.Total). Atendendo à contribuição de cada preditor sobre a resposta d6, todos preditores têm efeito negativo (menores valores induzem a maiores taxas de aparecimento de gotas), exceto o preditor c25 que tem influência positiva (maior valor induz a maior taxa de aparecimento de gotas).

O segundo fator latente (FL2) consegue descrever 18.7% da informação contida na resposta d7. As maiores contribuições para esta descrição estão relacionadas com os preditores c03 (pHAfinador), c04 (pHLavag.II), c05 (pHLavag.III), c20 (Alc.LivreD1), c21 (Alc.TotalD1), c24 (Ac.Livre) e c26 (Acelerador). Os preditores c03, c04, c20 e c21 têm influência positiva (maiores valores levam a taxas maiores de aparecimento de gotas), enquanto que os preditores c05, c24 e c26 têm influência negativa (menores valores levam a maiores taxas de aparecimento de gotas).

Com estes resultados concluiu-se que de facto os valores apresentados na tabela 3.1 devem ser estabelecidos e controlados rigorosamente nos respetivos banhos, visto que, as suas variações levam ao aparecimento de diferentes tipos de anomalias nas superfícies metálicas e conseqüentemente essas anomalias podem levar a perdas económicas.

## 4.4 Controlo térmico na estufa

A figura 4.17 representa o gráfico que foi obtido numa análise de controlo à estufa, que teve uma duração de 60 minutos a 171 °C.

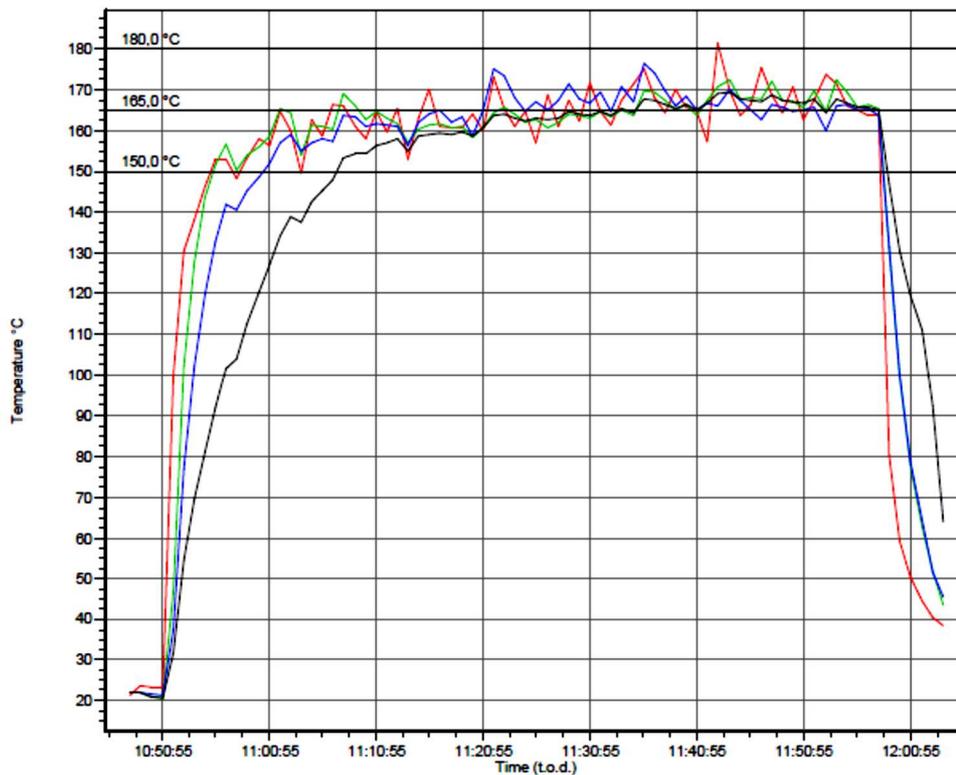


Figura 4.17 – Gráfico de Controlo de temperatura da estufa de polimerização da Europa Coatings S.A.

No final desta análise concluiu-se que a estufa se encontrava com as suas funcionalidades de polimerização corretas. No entanto, como podemos ver pelo anexo D, este relatório está datado a 19/07/2017, e durante estes meses de estágio não tive conhecimento de mais nenhum controlo da estufa. Seria importante rever o método de controlo da estufa dentro da Europa Coatings S.A. e tomar as devidas medidas corretivas.

## ***5. Conclusões***



Ao longo deste projeto duas vertentes de preocupações foram mantidas - por um lado a preocupação em manter as condições de processamento (banhos de acondicionamento e de tratamento) e por outro lado, a preocupação em tentar avaliar eventuais causas para o conjunto de anomalias detetadas no controlo da qualidade com vista a, atempadamente, de poder corrigir e minimizar perdas de tempo e de material.

O controlo da qualidade dos banhos efetuado através das cartas de controlo, secção 4.1, revelou que, em muitos casos, estava-se a trabalhar em condições limite, muito próxima dos limites recomendados para o regular funcionamento de banhos de cataforese. Embora tendo procurar corrigir essas situações limite, verificou-se que em alguns casos a intervenção teve de ser mais drástica. No sentido de antecipar as correções e, deste modo evitar intervenções drásticas, é recomendável que alguns dos parâmetros de controlo sejam inspecionados com maior frequência e regularidade. Alguns destes exemplos são a avaliação do acelerador no banho de fosfatação - este parâmetro deve ser medido de duas em duas horas; o pH do banho de cataforese deve ser avaliado de preferência três vezes por dia; o extrato seco no banho de cataforese deve ser avaliado, pelo menos, três vezes por semana. Os restantes parâmetros, alcalinidade livre e total, acidez livre e total e pH nos restantes banhos devem continuar a ser avaliados duas vezes ao dia (no início, antes do início de produção (ex: às 8h) e a segunda vez por volta das 12 horas, de forma a que após a hora de almoço os banhos já se encontrassem corretos para retomar a produção).

Quanto à avaliação da evolução e comportamento do processo, recorreu-se a cartas de controlo que facilmente permitiram uma boa perceção da sua evolução e controlo dos parâmetros em estudo. Relativamente ao banho de pré-desengorduramento (D1), verificou-se que, de um modo geral, tanto a alcalinidade livre como a total se encontravam dentro dos limites de controlo. No entanto existiram situações de laboração em que essa conformidade não foi verificada, principalmente no que diz respeito à alcalinidade total. Tais irregularidades foram geralmente observadas nas primeiras análises da manhã, registando-se valores ligeiramente abaixo do limite inferior, o que significa que a quantidade de detergente no banho D1 se encontrava baixa e teria de ser corrigida para que o banho pudesse ser eficiente na limpeza das superfícies metálicas. Reparou-se ainda que estes valores anómalos registados no início do processo de laboração estavam relacionados com a quantidade de material processado no dia anterior. Ainda relativamente a D1, a carta de controlo do pH permitiu evidenciar que este se manteve sempre acima do limite mínimo requerido, demonstrando que esta situação foi mantida em conformidade. No banho de desengorduramento (D2) verificou-se que a alcalinidade livre se encontrava dentro dos limites de controlo. No entanto para a alcalinidade

total do mesmo banho, existem algumas situações que se encontram fora do limite inferior requerido, mas na maioria dos dias o funcionamento do banho encontrava-se normalizado. O pH de D2, verificou-se através da carta de controlo que esteve acima do limite mínimo requerido, logo era um parâmetro que se encontrava controlado.

Passando à análise do banho de fosfatação, as cartas de controlo revelaram que tanto na acidez livre como na acidez total existem regularmente situações em inconformidade, situações estas também verificadas em relação ao acelerador - estas irregularidades significam que as condições ótimas do banho de fosfatação foram adulteradas durante a produção do dia anterior e ao longo do próprio dia, resultado do processamento, exigindo constantes correções deste banho. O parâmetro que se manteve mais estável e controlado foi o acelerador (controlado de duas em duas horas), visto que é ele que nos indica se o banho estaria a fosfatar corretamente a superfície metálica.

Quanto ao banho de cataforese, tanto a carta de controlo relativa ao extrato seco como a carta de controlo relativa ao pH demonstra que este banho esteve várias vezes fora da situação de controlo. Estas alterações vêm comprovar que estes parâmetros se encontram em constante variação, em estreita relação com o consumo dos seus constituintes (pasta pigmentada e ligante) necessários à boa manutenção da qualidade de pintura no produto final.

Em termos de avaliação de causas para o conjunto de anomalias registadas, a modelação multivariada não supervisionada com o PLS permitiu obter algumas sugestões para controlo mais apertado. Dado que as variáveis observadas se apresentavam em dimensões diferentes houve necessidade de corrigir os efeitos de escala através da normalização destas.

No que diz respeito às anomalias na variação no brilho na superfície metálica pintada verificou-se que este tipo de anomalia aparenta estar muito correlacionada com o tipo de material da matéria-prima, nomeadamente nas superfícies metálicas de aço laminado a frio. Deste modo, sempre que as superfícies metálicas submetidas à pintura forem deste material é crucial que todos os banhos da linha de pintura, em geral, estejam dentro dos limites requeridos, bem como a voltagem aplicada seja a adequada à espessura do revestimento desejado pelo cliente. Com esta análise concluiu-se que quanto mais discrepantes os banhos da linha estiverem da situação recomendada mais anomalias ao nível do brilho da peça serão detetadas.

Relativamente às anomalias por falta de tinta, verificou-se de igual forma que estas anomalias aparentam estar muito correlacionadas com o tipo de material que se pretende revestir, nomeadamente nas superfícies metálicas de aço laminado a frio. Quando superfícies

metálicas deste tipo são submetidas a este tipo de tratamento é relevante que os pH's de todos os banhos da linha estejam dentro dos limites requeridos e os parâmetros de análises de D1 e D2 também se encontrem regularizados. Outras características que influenciam o aparecimento deste tipo de anomalia é a voltagem aplicada e as temperaturas dos banhos de fosfatação e pintura cataforética. A partir deste estudo, concluiu-se que a anomalia de falta de tinta é influenciada por quanto mais discrepantes negativamente se encontrarem os valores dos parâmetros referidos maior será a probabilidade de verificação da anomalia nas superfícies metálicas.

As anomalias do tipo manchas na superfície metálica pintada, ocorrem maioritariamente em superfícies metálicas de aço laminado a frio, de forma similar às anteriores. No estudo desta anomalia foi possível ter a percepção de que os parâmetros que mais contribuem para o aparecimento deste tipo de anomalia são os pH's do banho D1 e do banho cataforético (pois se o pH se encontrar demasiado elevado levará à formação de hidróxidos metálicos - corrosão superficial - e facilmente é promovida a descamação da pintura) as temperaturas dos banhos de fosfatação e banho cataforético e as alcalinidades dos banhos D1 e D2 (indicam o teor de espécies fortes e a concentração total de detergentes presentes no banho, respetivamente) .Além disso as superfícies metálicas não devem ficar mergulhadas nos banhos mais do que o tempo recomendado (de forma a que esteja demasiado tempo exposta às bases fortes, detergentes, sujidade, ... e assim não prejudique a qualidade da pintura). Se estes parâmetros aqui referidos não se encontrarem normalizados a probabilidade do aparecimento de manchas após a pintura aumentará significativamente.

A rugosidade na superfície metálica pintada é um defeito relativamente frequente em superfícies metálicas de aço laminado a frio. De forma a evitar o aparecimento desta rugosidade deve-se ter atenção a parâmetros como pH do banho de cataforese (pela razão explicada já anteriormente, se o pH se encontrar demasiado elevado leva à corrosão superficial e promove o aparecimento dessa rugosidade), temperatura do banho de fosfatação e banho de cataforese (a agitação das partículas do banho deve ser a adequada para uma boa aderência da tinta à superfície metálica), acidez livre do banho de fosfatação e alcalinidade dos banhos D1 e D2. Caso os seus valores se encontrem acima daquilo que é recomendado a taxa de aparecimento de rugosidade é mais elevada. Por outro lado, se a voltagem aplicada não for adequada e for inferior ao suposto, a espessura final da superfície metálica estará incorreta e a taxa de rugosidade também será influenciada levando a uma maior probabilidade do seu aparecimento.

Relativamente à cor das superfícies metálicas pintadas, existem situações em que se deteta que esta não se encontra em conformidade, variando ligeiramente o tom de preto. As superfícies metálicas de aço laminado a frio são as que apresentam maior probabilidade de tal ser verificado. Os fatores que maior influência têm neste defeito são o pH das lavagens existentes ao longo de toda a linha de pintura, a voltagem (que influencia a espessura da superfície metálica), alcalinidade livre e total do banho D2 e a acidez total do banho de fosfatação. Valores abaixo do recomendado destes parâmetros aumentam a probabilidade da anomalia de falta de cor. O acelerador, que mede o nitrito de sódio presente no banho é responsável pela oxidação do fosfato ferroso solúvel a fosfato férrico insolúvel e consequentemente da sua deposição na forma de lama. Esta lama é constituída por uma mistura de fosfato de zinco e fosfato férrico, sendo que o primeiro componente se encontra em maior quantidade, visto ser o responsável pela formação da película sob a superfície metálica (fosfatação da superfície metálica). Desta forma, se o acelerador se encontrar com valores discrepantes aos limites que deve obedecer a fosfatação não será a adequada e a pintura não será a melhor, e isso aumentará a taxa de falta de cor.

Finalmente, a última anomalia detetada ao longo deste estudo, a presença de gotas nas superfícies metálicas após todo o processo de pintura. Tal como todas as anomalias até aqui descritas, esta também se verificou com maior percentagem nas superfícies metálicas de aço laminado a frio. De forma a evitar esta inconformidade é necessário a verificação do pH de D1 e banho de cataforese, de forma a não existir corrosão superficial, a alcalinidade total de D2, a temperatura do banho de fosfatação e do banho de cataforese e a mais importante, a temperatura da estufa de polimerização bem como a sua limpeza, pois pode existir casos em que essas gotas se possam dever a processos de condensação. Concluiu-se que quanto maiores forem os valores destes parâmetros, maioríssimo será a taxa do aparecimento de gotas. A acidez total no banho de fosfatação se se encontrar com valores mais baixos do que é recomendado leva também ao aumento da probabilidade do aparecimento dessas gotas após a pintura.

Com isto, podemos concluir que dentro de todos os tipos de matéria-prima (aço laminado a frio, eletrozincado, alumínio, inox e galvanizado a quente), as superfícies de aço laminado a frio são as que requerem uma maior atenção em todos os parâmetros de qualidade no processamento de forma a minimizar as anomalias.

Em resumo, a utilização da modelação multivariada não supervisionada permitiu-nos diagnosticar, de uma forma simples e útil, de entre as variáveis de processo controladas aquelas

que parecem ser mais influentes e capazes de condicionar a qualidade das peças em processamento.



## ***Referências bibliográficas***



- [1] Educação Rodoviária 8 Maio 2018, “A História e Evolução do Automóvel em Portugal”, consultado em: <http://www.educacao-rodoviaria.pt/lazer/85-a-historia-e-evolucao-do-automovel-em-portugal> no dia 2 Maio 2018;
- [2] Simões, R.N.C, (2016), “Estudo das práticas de logística inversa na indústria em Portugal”, Dissertação para grau de mestre em Engenharia e Gestão Industrial, Técnico de Lisboa;
- [3] Gomes J.F., Barros M.I., Almeida M.I., Antão M.L., Calafate T.J., (2013), “Indústria Automóvel em Portugal”, Relatório de Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto;
- [4] Gomes J.F., Barros M.I., Almeida M.I., Antão M.L., Calafate T.J., (2003), “A Indústria Automóvel em Portugal”, Relatório de Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia do Universidade do Porto;
- [5] Vale A., Costa D., Monteiro G., Ferreira J.P., Santos M., Ribeiro P., (2013), A Indústria Automóvel em Portugal, Relatório de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto;
- [6] Santos D.P.P., (2016), Controlo da Qualidade e Ambiente na Indústria Automóvel – Reaproveitamento de Água e Valorização Energética de Resíduos, Tese de Mestrado em Química, Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra;
- [7] Paula Ascensão,(2017, 14 Março), “Automóvel: Um sector estratégico para a competitividade nacional”, consultado em: [http://www.afia.pt/index.php?option=com\\_content&task=view&id=4830&Itemid=1&lang=pt\\_PT](http://www.afia.pt/index.php?option=com_content&task=view&id=4830&Itemid=1&lang=pt_PT) no dia 2 Maio 2018;
- [8] Carvalho A.C.S., (2009), “Estudo da Sustentabilidade da Indústria automóvel em Portugal”, Dissertação de grau de Mestre em Gestão, Universidade de Aveiro;
- [9] Ascensão P.L., (2017, 14 Março), “Automóvel: um sector estratégico para a competitividade”, consultado em: <https://pt.linkedin.com/pulse/autom%C3%B3vel-um-sector-estrat%C3%A9gico-para-competitividade-paula> no dia 2 Maio 2018;
- [10] (2017, 14 Setembro), “Produção de veículos automóveis em Portugal aumentou 211% em Agosto”, Diário de Notícias, consultado no dia 2 Maio 2018;
- [11] Lopes R., (2018, 15 Janeiro), “Quanto vale a Indústria automóvel em Portugal”, consultado em: <http://fleetmagazine.pt/2018/01/15/industria-automovel-portugal/> no dia 2 Maio 2018;
- [12] Frauches-Santos C., Alburquerque M.A., Oliveira M.C.C., Echevarria A., (2014), “A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos”, consultado a 25 Julho 2018;

- [13] Amaral, C.T., Correia M.P., Pereira P.T., “Corrosão em Estruturas Metálicas: Uma Breve Discussão Acerca da Prevenção em Torres de Telecomunicações”, consultado a 25 Julho 2018;
- [14] Felipe M.B.M.C., Maciel M.A.M., Medeiros S.R.B., Silva D.R., (2013), “Aspectos Gerais Sobre Corrosão e Inibidores Vegetais”, consultado a 25 Julho 2018;
- [15] Brett A.M.O., Brett C.M.A. (1992), “Eletroquímica – Principios, Métodos e Aplicações”, Almedina
- [16] Skoog, West, Holler, Crouch, 8ª edição norte-americana, “Fundamentos de Química Analítica”;
- [17] Pelinzon A., (2011, 14 de Março), consultado em Centro Paula Souza – “Competência em Educação Pública Profissional” – Curso Técnico em Química, no dia 14 de Novembro de 2018;
- [18] Portero M., José M., “Características y usos de los diagramas de Pourbaix”, Artigo da Universidade Politécnica de Valência – Departamento de Engenharia Química e Nuclear, consultado a 14 de Novembro de 2018;
- [19] Vagas R.J., “Corrosão dos Metais”, consultado em: <http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/corrosao-dos-metais.htm> no dia 27 Abril 2018;
- [20] Dias D., “Corrosão e Proteção de Metais”, consultado em: <https://manualdaquimica.uol.com.br/fisico-quimica/corrosao-protecao-metais.htm> no dia 27 Abril 2018;
- [21] Valente A. J. M. e Lobo V. M. M., (2000, Novembro), “Corrosão: Fundamentos, Prevenção e Efluentes”, Edição: ECEMEI;
- [22] “As formas de Corrosão”, (2017, 26 de Abril), consultado em: <http://engenheirodemateriais.com.br/2017/04/26/as-formas-de-corrosao/>, no dia 18 Maio 2018;
- [23] Coelho P., (2015), “Diferentes Tipos e Formas de Corrosão”, consultado em: <http://www.engquimicasantosp.com.br/2015/06/diferentes-tipos-e-formas-de-corrosao.html>, no dia 18 Maio 2018;
- [24] Gentil V., “Formas de Corrosão e Meios Corrosivos”, consultado em: <http://www.enessul.com.br/2017/05/10/formas-de-corrosao-e-meios-corrosivos/>, no dia 16 Maio 2018;
- [25] PPG Ibérica S.A., (2003), “Aplicação de Tinta por Electrodeposição Catódica”;
- [26] Cardoso C.R., (1999), “Pintura por Electroforese Catódica”, Relatório de Projecto da Licenciatura em Engenharia de Processos e Energia, Universidade de Évora;

- [27] Reis C.S.J., (2008), “Optimização de Processos de Pintura Anticorrosiva por Electrodeposição Cataforética na Indústria Automóvel”, Dissertação para grau de mestre em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico de Lisboa;
- [28] Lopes.M.P., (2011), “Optimização dos parâmetros da linha de desengorduramento/desoxidação de membranas de alumínio para sensores de estacionamento”, Dissertação de Mestrado em Química Tecnológica, Departamento de Química e Bioquímica – Universidade de Lisboa;
- [29] Theodoro G.L., (2014), “Tecnologia de Eletrodeposição Catiónica (KTL) e a Acção do Intemperismo Acelerado”, Bacharel em Química, Universidade Federal do ABC;
- [30] Travassos R.I., (2011), “Avaliação de Penetração de Banhos de Pintura em Áreas Fechadas com Pequenas Distâncias entre Chapas”, Dissertação de Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade de Tecnologia Senai Cimatec;
- [31] Villas M.R., Mainier F.B., (2005), “Processo de Deposição de Tintas Catódicas por Eletroforese e Suas Correlações com a Qualidade e o Meio ambiente”, Universidade Federal Fluminense;
- [32] Júnior H.A.A., (2008), “Marcegaglia do Brasil”, Relatório de estágio curricular II de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina;
- [33] AEP – Associação Empresarial de Portugal, (2006, Novembro), “Qualidade – Controlo Estatístico do Processo”, consultado em [www.aeportugal.pt](http://www.aeportugal.pt) a 20 Novembro de 2018;
- [34] Franco N.S., Ferraz A.S., Castro A.F.R., Cortez L. Bernardes M.C., Prazeres M.G., Baião M., (1998, Julho), “Alguns Exemplos de Cartas de Controlo em Laboratórios de Análise Química”, consultado a 20 de Novembro de 2018;
- [35] Esteves E., (2009), “Controlo Estatístico de Qualidade”, Universidade do Algarve – Instituto Superior de Engenharia, Departamento de Engenharia Alimentar, consultado a 20 Novembro 2018;
- [36] Oliveira C.C.; Granato D.; Caruso M.S.F.; Sakuma A.M., (2013), “Manual para elaboração de cartas de controle para monitoramento de processos de medição quantitativos em laboratórios de ensaio”, 1ª edição, São Paulo – SES/SP;
- [37] Cardoso R.B. (2016), “Determinação de parâmetros de controlo *CUSUM* e *CUSUM-In* ( $S^2$ ) com recurso a ferramentas computacionais”, Dissertação para obtenção do grau de mestre em engenharia e gestão industrial, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa;
- [38] Williams H.A.L.J., “Partial Least Squares Methods Partial Least Squares Correlation and Partial Least Square Regression”;
- [39] Abdi H., “Partial Least Squares (PLS) Regression”, University of Texas at Dallas;

- [40] Abdi H., (2010), "Partial Least Squares Regression and Projection on Latent Structure Regression (PLS Regression)";
- [41] PPG Ibérica S.A., (2017), "Métodos de Control";
- [42] Sabrina Clabau, (2017), "Pré-Tratamento - Manual Técnico";
- [43] International Standard, ISO 7870-2:2013, (2013), "Control Charts Part 2 – Shewhart Control Charts".

***Anexos***



Nota: Devido ao novo regulamento geral de proteção de dados, nos anexos não serão referidos nomes de marcas automóveis nem qualquer outro dado sobre as empresas às quais recorri, fora da Europa Coatings S.A., para demonstrar as exigências do ramo automóvel.

Anexo A – Exemplo de uma ficha técnica que ilustra as exigências da pintura para componentes automóveis

Requirements for Surface Protection		ZbU
<b>Konzernnorm</b>		
Descriptors: surface protection, corrosion protection, paint, metal surface		
<p><b>Changes</b>            The following changes have been made as compared to Technical Supply Specification TL 260, 1995-09:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Standard restructured</li> <li>- Referenced standards updated</li> <li>- Ban on chromium (VI) and lead</li> <li>- Changed requirements for weak points</li> </ul>		
<p><b>Previous Issues</b>            1975-08; 1980-06; 1985-05; 1986-12; 1994-02; 1995-09</p>		
<p><b>1 Scope</b></p> <p>This standard defines requirements for corrosion protection of black paint coatings on metal surfaces (code letter x in Volkswagen standard VW 137 50), e.g., for body parts. It does not apply to paint coatings on zinc-coated metal surfaces (see TL 227), to decorative protective varnishes (see TL 218) or to paint coatings on chassis parts that may form cavities (see TL 262).</p>		
<p><b>2 Designation</b></p> <p>See VW 137 50, Section 2.</p>		
<p><b>3 Requirements</b></p>		
<p><b>3.1 Protection types</b></p> <p>The protection types listed in Table 1 apply.</p>		
<b>Table 1</b>		
Protection type	Characteristic	
Off-x010	Commercial paintwork, permissible only after agreement with the Central Laboratory at Volkswagen AG (K-QS-32) and/or the Test Laboratory at Audi AG (I/GQ-32) and the responsible Design Engineering Department; no corrosion protection requirements.	
Off-x100, Off-x300, Off-x600	Pretreatment not specified (not possible for manufacturing reasons), single-layer liquid paint according to any method, alternatively cathodic dip paint.	
Off-x130, Off-x330	Zinc phosphated, Fe or Mn phosphated, single-layer liquid paint according to any method, alternatively cathodic dip paint.	
Off-x630	Zinc phosphated, cathodic dip paint.	
		Page 1 of 4

Anexo B – Exemplo de um relatório de controlo dos parâmetros da linha de pintura feito fora da Europa Coatings S.A, que tem como objetivo a comparação dos valores obtidos

B1 – exemplo do relatório para o banho de fosfato

LABORATÓRIO MARLY - PRE-TRATAMENTO					
Relatório das análises de laboratório					
Cliente: Europa Coatings			Tecnologia : Chemfos 700 AL Data da amostra: Data da análise:		
Produto- Fosfato					
Especificações				Resultado	Resultado
Tipo de análise	Mínimo	Ótimo	Máximo	02/03/2018	04/04/2018
Acidez Livre	0.7pontos	1.0pontos	1.3 pontos	0.41	1.1
Acidez Total	15 pontos	22 pontos	28 pontos	12.7	10
Ph	Valor Informativo			3.4	2.9
Zinco	0.8 gr/ L	1.0 gr/ L	1.2 gr / L	0.31	0.8
Níquel	0.7 gr/ L	0.85 gr/L	1.2 gr/ L	0.8	0.4
Magnésio	0.4 gr/L	0.9gr/L	1.5 gr / L	0.95	0.49
Flúor Livre	100ppm	200ppm	200ppm	78	38
Flúor Total	400 ppm	900 ppm	1500 ppm	578	299
Especificações				Resultado	Resultado
Peso de camada	Mínimo	Ótimo	Máximo		
Aço normal	1,2 gr/m2	2,0 gr/m2	3,8 gr/m2		
Chapa electrozincada	1,2 gr/m2	2,2 gr/m2	4,0 gr/m2		
Chapa Galvanizada	1,2 gr/m2	3,0 gr/m2	6,4 gr/m2		
			Resultado	Resultado	
Teor de óleo	Especificação				
Desengorduramento 1	< 2gr / litro				
Desengorduramento 2	< 2gr / litro				
<b>OBSERVAÇÕES.</b>					
Adicionar os seguintes produtos para corrigir parâmetros:					
Acidez total e livre - Adicionar 10 litros de Chemfos 700R/OP.					
Teor de Zinco - Adicionar 2,8 litros de Chemfos AZN (irá subir para 1gr)					
Flúor Livre- Adicionar 2,5 litros de Chemfos 700F/F. (irá subir para 150ppm)					
Flúor Total- Adicionar 4 litros de Chemfos 700F (irá subir para 400ppm)					
Níquel - Para subir o valor de Níquel no banho devem adicionar 4,8 litros de Chemfos 700N					
Devem efetuar adições muito lentamente.					

B2 – Exemplo de relatório para o banho de eletrodeposição catódica

Customer Lab Report

Cliente : Europa Coatings  
 Para :

Ajunto los resultados de la muestra numero

Muestra del dia:

Fecha de llegada al laboratorio de marly - 59 -

Ligante : CR693		Pasta : CP458A					
		Dec 13, 2017	Jan 10, 2018	Feb 01, 2018	Min	Max	Resultados
<b>S200HE</b>							
% Estrado seco	977 152 EU020	14.18	15.13	12.49*	14	16	13.19*
Relation Pigmento/Ligante	TM-HEC-052/053	0.137*	0.153	0.142	0.14	0.16	0.175*
pH 25°C	445 790 EU002	5.54	5.56	5.54	5	5.6	5.54
Conduct. 25°C - µS/cm	460 600 EU003	610*	692*	538*	800	1500	574*
% Butilglicol	TM-HEC-045-BG	1.33*	1.15*	0.6	0.5	0.9	0.96*
% Hexilglicol	TM-HEC-045-HG	0.3*	0.3*	0.29*	0.4	0.8	0.32*

**Recomendaciones**

CR693	285.15 KG	289.01 L
CP458A	0 KG	
CA102E	0 L	BIG-HG
CA706A	4.6 L	Add. Lactic
NA101E	0 L	Butyl Glycol
	0 L	
	0 L	
UF para drenaje	0 L	

Comentarios externos :

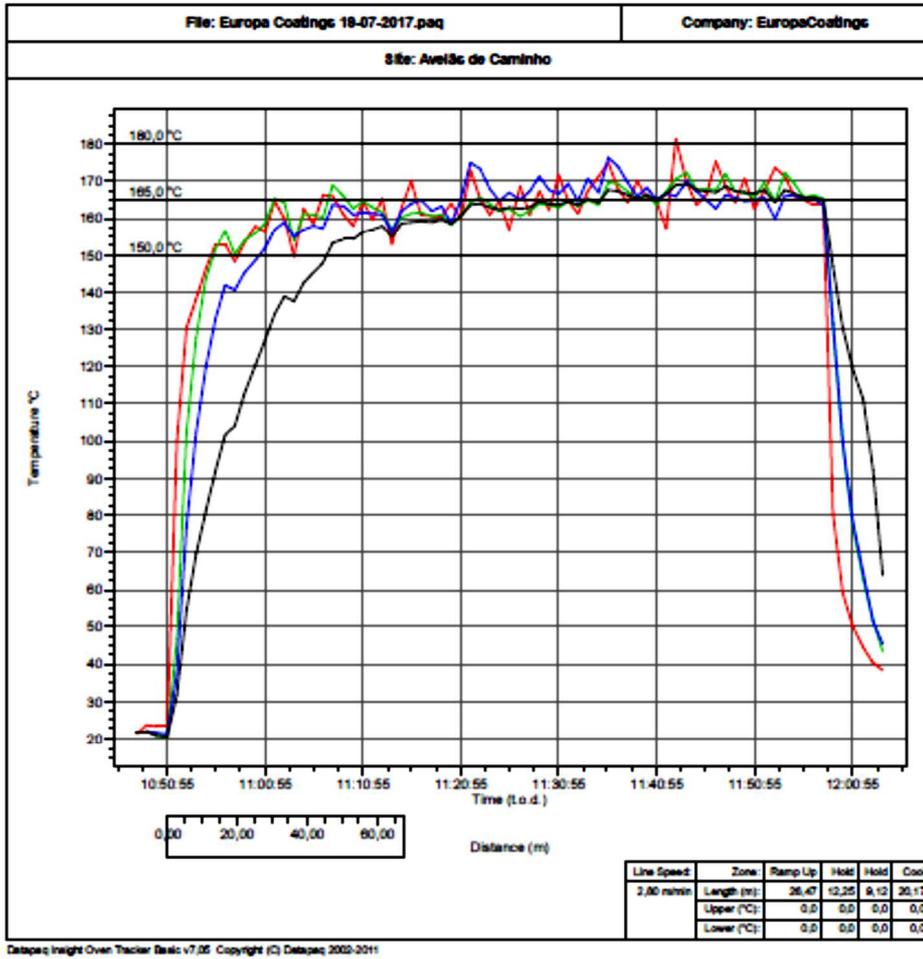
Comentarios

\* Indica un resultado fuera de especificación.

Señales cordiales

Larmon, Florine (MAR) [C]

Anexo C – Exemplo de relatório de controlo da temperatura à estufa de polimerização



File: Europa Coatings 18-07-2017.paq		Company: EuropaCoatings											
Site: Avelãs de Caminho													
Probe	Datapaq Value   Cure Schedule 1			Maximum / Minimum				Time at Temperature					
	180,0°C 18:06:00 (mm:ss,SS)	165,0°C 10:20:00 (mm:ss,SS)	160,0°C 07:06:00 (mm:ss,SS)	Datapaq Value	Maximum (°C)	Max. Reached (h:m:s)	Mean (°C)	Minimum (°C)	Min. Reached (h:m:s)	Time Above 160,0°C (mm:ss,SS)	Time To Reach 160,0°C (mm:ss,SS)	Time Above 165,0°C (mm:ss,SS)	Time To Reach 165,0°C (mm:ss,SS)
#1 (°C) Sonda Ar Oima	01:00:00	28:00:00	01:00:00	803	161,4	11:42:25	146,0	21,4	10:47:25	01:00:00	52:00:00	28:00:00	16:00:00
#2 (°C) Sonda chapa meio direita	03:00:00	28:00:00	00:00:00	610	172,5	11:53:25	146,6	20,8	10:50:25	00:00:00	---	28:00:00	11:00:00
#3 (°C) Sonda chapa cima Esquerda	58:00:00	31:00:00	00:00:00	577	176,5	11:26:25	144,9	21,5	10:50:25	00:00:00	---	31:00:00	30:00:00
#4 (°C) Peça de maior massa	51:00:00	23:00:00	00:00:00	480	166,5	11:43:25	140,6	20,7	10:50:25	00:00:00	---	23:00:00	43:00:00
Probe	Time at Temperature		Peak Difference		Area Under Curve								
	Time Above 160,0°C (mm:ss,SS)	Time To Reach 160,0°C (mm:ss,SS)	Peak Difference (°C)	Time Reached (mm:ss,SS)	Area (°C)min								
#1 (°C) Sonda Ar Oima	01:00:00	05:00:00	130,6		9642,50								
#2 (°C) Sonda chapa meio direita	03:00:00	05:00:00	76,1	02:00:00	9679,35								
#3 (°C) Sonda chapa cima Esquerda	58:00:00	10:00:00			9548,45								
#4 (°C) Peça de maior massa	51:00:00	17:00:00	54,5		9228,10								

Anexo D – Exemplo da folha de cálculo para a obtenção das cartas de controlo

1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
2																
3																
4		LSA	LIA													
5																
6																
7																
8	1	Dia	Medição	Xm	Low	High	IC	N								
9		A	B	C	D	E	F	G								
10																
11																
12																
13																
14																
15																
16																
17																
18																
19																
20																
21																
22																
23																

Neste exemplo de folhas de cálculo para a obtenção das cartas de controlo, podemos ver que foram reunidas informações como, em 1) encontramos o dia, o valor obtido na devida medição, para as réplicas; a média dos valores das réplicas; os valores das incertezas e o numero das réplicas; em 2) temos definidos os limites superiores e inferiores de ação e em 3) é onde se encontram definidos a escala para a elaboração da carta de controlo juntamente com os limites superiores e inferiores de ação.

Em B), a medição refere-se aos valores obtidos para as análises de Acidez Livre, Acidez Total, Acelerador, Extrato Seco, pH<sub>Cata</sub>, Alc, Livre D1, Alc. Total D1, pH<sub>D1</sub>, Alc, Livre D2, Alc. Total D2 e pH<sub>D2</sub>.

Anexo E – Exemplo da folha de cálculo para a obtenção dos resultados através do método PLS

Mês	Cliente	Peça	Tipo de Material	Anomalias na Receção do Material	Limpeza	Processo de Pintura	Anomalias após a pintura (tipo e %)	Nº de peças por bastidor	Tipo de recuperação

Neste exemplo de folha de cálculo para a obtenção dos resultados pelo método PLS, verificamos que para a análise através do PLS tínhamos uma grande quantidade de dados. A reunião de todos esses dados levou à construção de uma tabela final com 37 colunas e 111 linhas.

Nesta tabela foram discriminados todos os dados obtidos, desde aqueles que exigiam um maior controlo aos que pareciam invulgares e que pareciam não interferir na qualidade do produto final.

Neste exemplo de tabela conseguido nas folhas de calculo do excel, é preciso salientar que onde está referido “Processo de Pintura”, essa coluna encontrava-se dividida em 12 colunas, nas quais estavam discriminados todos os parâmetros relevantes em todo o processo envolvente, desde o pré-tratamento até à obtenção da pintura final.

