M 2018

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

OTIMIZAÇÃO DO ACERTO DE COR NA PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS

TIAGO ANDRÉ DIAS ANDRADE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Otimização do Acerto de Cor na Produção De Revestimentos

Dissertação de Mestrado

de

Tiago André Dias Andrade

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A.



Orientador na FEUP: **Prof. Dr. Fernão Magalhães**

Orientadora na Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A.: **Engenheira Sandra Gomes**



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2018

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao professor Fernão Magalhães, meu orientador académico, por todo o apoio que demostrou ao longo deste trabalho, tendo sido incansável na sua disponibilidade para qualquer dúvida ou sugestão ao longo destes meses.

À minha orientadora empresarial, Eng. Sandra Gomes, por todo o conhecimento que me transmitiu ao longo destes meses, sendo fulcral na concretização deste trabalho dada a sua experiência na área e a sua disponibilidade para a transmitir.

Não poderia deixar de agradecer ao Dr. Pedro Mena pela oportunidade que me deu de estar inserido numa empresa como a Monteiro, Ribas – Revestimentos, assim como pelo interesse demostrado no trabalho realizado ao longo destes meses.

A todos os colaboradores da Monteiro, Ribas – Revestimentos, pela forma como me fizeram sentir no local certo e se disponibilizaram a apoiar no necessário.

Um projeto como este não se resume apenas a uns meses, retratando sim 5 anos de conhecimentos, batalhas, sorrisos e lágrimas, mas essencialmente de memórias.

Obrigado a todos os que, de uma forma ou de outra, independentemente da nacionalidade, ficarão marcados para sempre em mim e nestes 5 anos.

Aos que fazem parte dos melhores 41 de sempre, e a todos a eles ligados, uma especial palavra de apreço por todas as memórias e momentos que levo comigo para a vida. Foi essencialmente convosco que aprendi a ser o que sou hoje, foi com vocês que aprendi a saber qual o caminho a seguir e, independentemente dos obstáculos, a saber como chegar lá.

A ti Lala, por tudo o que és, a melhor pessoa que alguma vez conheci. Foste essencial em toda esta etapa, como és em todas, pelo pilar que representas na minha vida e a forma como me apoias em qualquer fraqueza que posso sentir. A ti, muito obrigado por tudo.

Aos meus avós por todo o apoio que me deram e sempre darão. O vosso olhar e as vossas lágrimas de orgulho são do que mais força me dá neste Mundo.

Finalmente, àqueles três que me carregaram até aqui. Ao meu irmão por, sem eu conseguir perceber bem quando, se ter tornado um exemplo para mim. Desta vez não dei goleadas no FIFA, mas essas não são esquecidas! E claro, aos meus pais, por tudo o que fizeram para que eu pudesse estar agora aqui, por todos os sacrifícios que fizeram e todos os ensinamentos que me passaram. Mais uma vez, obrigado por terem estado lá quando não sabia falar e obrigado por continuarem presentes quando ainda não digo coisa com coisa.

A todos vós, e a esta "*Antiga, Mui Nobre, Sempre Leal e Invicta*" cidade que me acolheu de uma forma fantástica, muito, muito obrigado por tudo.

Agradecimentos institucionais

Este trabalho foi financiado pela Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A. e pelo projeto POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, UID/EQU/00511/2013) financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.



Resumo

Na produção de revestimentos a implementar em estofos, calçado, indústria automóvel e marroquinaria, quer sejam estes vinílicos ou à base de poliuretano, a reprodutibilidade dos seus artigos é uma condição crucial no sucesso de uma empresa ligada a esta indústria.

A cor é um fator preponderante neste tipo de artigos, tendo, no entanto, a desvantagem de ser propícia a alterações durante a sua produção. Assim, a constante necessidade de efetuar acertos da cor ao longo do processo produtivo, é um dos principais obstáculos de quem trabalha nesta área, até porque conduz à existência de desperdícios e tempos mortos durante os quais não há produção.

Desta forma, foi realizado um estudo, sendo acompanhado o processo de produção de revestimentos à base de poliuretano de forma a determinar a alteração de cor no processo global e nas diferentes etapas do processo, avaliando a remoção de ar da pasta, o seu envelhecimento e a filtração desta. Com este acompanhamento, foi possível determinar quais as etapas mais suscetíveis à alteração de cor, indicando de que forma é que o afastamento entre a cor produzida e a cor pretendida pode ser reduzido.

A conclusão principal a que se chega após este trabalho passa pelo facto da alteração de cor não se dever unicamente a uma etapa do processo, ou a um parâmetro desta, mas sim à combinação dos efeitos verificados ao longo de todo o processo. No entanto, em termos gerais notou-se que os artigos de poliuretano têm tendência para azular e escurecer, sendo este efeito de alteração de cor variável consoante o tipo de papel de acabamento utilizado para dar textura ou brilho ao artigo. Nos casos em que o ar é retirado à pasta, o efeito é bastante notado, tendo o artigo tendência para escurecer de forma bastante evidente.

Conhecidos estes comportamentos, e antecipando esta alteração de cor, foi possível reduzir o tempo despendido em acertos de cor e aumentar assim a produtividade da máquina em que são produzidos os artigos de poliuretano. Durante o tempo alocado para o presente projeto, a produtividade da máquina foi de 68%, 7% superior ao valor médio observado para o período entre 2015 e 2017.

Quanto a revestimentos vinílicos, além do estudo de pigmentos considerados mais críticos no processo, no que toca a resistência térmica, foi acompanhada a forma como a remoção do ar da pasta alterava a cor, confirmando-se que esta etapa conduz a um escurecimento da cor e perda de saturação.

Palavras Chave: Revestimentos de poliuretano; Revestimentos vinílicos; Alteração de cor; Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A.; Produtividade.

Abstract

In the production of coating to implement in padding, shoes, automotive industry and leather goods, either vinyl or polyurethane based, the reproducibility of the goods is a crucial condition in the success of a company linked to this industry.

Colour is a ruling factor in this kind of wares, even though it can be subjected to changes during its production, which is a disadvantage. Thus, the constant need for colour matching during the production process is one of the main obstacles for those who work in this area, since it leads to waste and lost production time.

Therefore, in order to determine the colour change in the complete process and in its different stages, a monitoring of the production process of polyurethane based coatings was conducted, evaluating the air removal from the paste and its aging and filtering. With this, the most susceptible stages to colour change were determined and an indication of how the difference between intended and produced colour can be diminished is presented.

The main conclusion of this work is the fact that colour change does not relate solely to one stage of the process, or to one of its parameters, but rather to the combination of the various observed effects during the whole process. However, generally speaking, a blue-shift and darkening tendency of polyurethane goods was observed. This colour changing effect varies depending on the type of finishing paper used for texturing or polishing of the item. This colour change is more manifested when air is removed from the paste, creating a more evident darkening of the item.

With the knowledge of these behaviours and anticipating this colour change, a reduction in time spent in colour matching and a consequent increase in productivity of the polyurethane goods manufacturing machine were achieved. During this project's time, the machine productivity was 68%, 7% higher than the average obtain between 2015 and 2017.

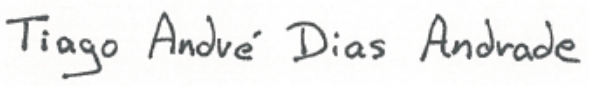
Regarding vinyl coatings, besides the study of pigments considered to be most critical in the process, concerning thermal resistance, the effect of air removal from the paste in colour change was studied. It was confirmed that this removal led to a darkening and saturation loss.

Keywords: Polyurethane coatings; Vinyl coatings; Colour change, Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A.; Productivity.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 26 de julho de 2018



(Tiago André Dias Andrade)

Índice

1 Introdução 1

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto 1

1.2 Apresentação da Empresa 2

1.3 Contributos do Trabalho 3

1.4 Organização da Tese 4

2 Contexto e Estado da Arte 5

2.1 Policloreto de Vinilo 5

2.2 Plastisois 6

2.2.1 Processamento de Plastisois 6

2.2.2 Processos Intermédios 8

2.3 Poliuretano 9

2.4 Aditivos 11

2.4.1 Estabilizantes 11

2.4.2 Plastificantes 12

2.4.3 Pigmentos 12

2.4.4 Retardantes de Chama 13

2.4.5 Cargas 14

2.4.6 Biocidas 14

2.4.7 Agentes de Expansão 15

2.4.8 Espessantes e Redutores de Viscosidade 15

2.5 Cor 16

2.5.1 Organização e Caraterização 16

2.5.2 O trio Fundamental 17

2.5.3 Colorimetria 19

2.5.4 Metamerismo 21

2.6 Produtividade 23

3 Materiais e Métodos 24

3.1 Espetrofotómetro 24

3.2 *Mathis LabDryer* 25

3.3 Câmara de Luz 25

3.4 STA – Análise Térmica Simultânea 26

4 Resultados e Discussão 27

4.1 Processo de Produção de PU 27

4.1.1 Amostragem geral e seu comportamento 27

4.1.2 Extração do ar no PU 29

4.1.3 Envelhecimento da pasta 30

4.1.4 Filtração 32

4.1.5 Ensaios e recobrimento 33

4.1.6 Separação Por Papel 36

4.2 Produtividade da máquina de recobrimento 39

4.3 Processo de produção de PVC 41

4.3.1 Extração do ar no PVC 41

4.3.2 Análise a pigmentos críticos 42

5 Conclusões 46

6 Avaliação do trabalho realizado 48

6.1 Objetivos Realizados 48

6.2 Outros Trabalhos Realizados 48

6.3 Limitações e Trabalho Futuro 48

6.4 Apreciação Final 48

Anexo A Processo produtivo na MRR 51

Anexo B Envelhecimento da pasta 55

Anexo C Filtração 56

Anexo D Separação por papel 57

D.1 PAP1 57

D.2 PAP2 58

D.3 PAP3 59

D.4 PAP4 60
D.5 PAP5 61
D.6 PAP6 62
Anexo E Estudo por tonalidade 63
E.1 Azul 63
E.2 Bege 64
E.3 Branco 65
E.4 Castanho 66
E.5 Cinzento 67
E.6 Cor de Vinho 68
E.7 Preto 69
E.8 Verde 70
E.9 Vermelho 71
E.10 Rosa 72
Anexo F Dados de produtividade 73
Anexo G Trabalho realizado anteriormente [4] 75
Anexo H Pigmentos e não conformidades 76
Anexo I Termogravimetria 78

Notação e Glossário

Lista de Siglas

CI	Colour Index
CIE	Comission Internationale de l'Eclairage – Comissão Internacional de Iluminação
CTB	Componentes Técnicos em Borracha
DIOP	Ftalato de di-isooctilo
DMF	Dimetilformamida
HCl	Cloreto de Hidrogénio
IM	Índice de Metamerismo
ISCC	Inter-Society Color Council
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry – União Internacional de Química Pura e Aplicada
LEA	Laboratório de Ensaios e Auditoria
MRR	Monteiro, Ribas – Revestimentos
PVC	Policloreto de Vinilo
PU	Poliuretano
TGA	Thermogravimetric analysis – Análise Termogravimétrica
VCM	Monómero Cloreto de Vinilo

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

No Mundo em que vivemos somos desde logo confrontados com uma variedade imensa de cores. Facilmente se consegue fazer associações entre objetos e determinadas cores, relacioná-las com as condições meteorológicas ou mesmo criar relações, por vezes subjetivas e pessoais, entre cores que representam coisas boas e outras que representam coisas más.

De facto, o ser humano tem uma capacidade notável de identificar um vasto leque de cores, sendo bastante exigente relativamente a este aspeto. A cor pode ser uma das principais caraterísticas a conduzir à aquisição de um produto ou a apelar uma pessoa a entrar num certo espaço, sendo muitas vezes a primeira caraterística evocada quando se quer fazer referência a um dado objeto.

Sendo tão grande a influência que esta tem na vida das pessoas, é importante que quem leva a cor às pessoas tenha um cuidado rigoroso para a reproduzir. A exigência do consumidor faz com que este não aprecie artigos que apresentem marcas, como por exemplo manchas, ou artigos que percam a sua cor com o decorrer do tempo. Também o produtor tem motivos para procurar desde logo êxito na formulação da cor de um artigo encomendado pelo seu cliente, uma vez que uma prolongada tentativa de produção desta poderá conduzir não só a gastos em matérias primas, mas também em tempo que poderia ser usado para responder a mais encomendas e, assim, gerar mais lucro.

Desta forma é essencial haver uma otimização de todo o processo de produção, de modo a diminuir ao máximo as alterações de cor ao longo das diversas etapas deste, desde a formulação inicial da cor até o artigo chegar efetivamente ao consumidor final, que poderá ou não ser o cliente direto. Atendendo a esta melhoria, é de esperar que haja uma diminuição dos retrabalhos efetuados entre etapas, o que se traduzirá num aumento quer da produtividade, quer do lucro expectável, uma vez que se reduz a quantidade de desperdício e de material de segunda qualidade, material este que não poderia ser vendido a um preço tão favorável para o produtor como o do material de primeira qualidade.

A alteração de cor ao longo do processo produtivo é uma realidade e, atualmente na Monteiro Ribas – Revestimentos, é necessário por vezes fazer uma correção da cor a meio do processo ou ensaios de cor nas próprias máquinas em que se produz o artigo propriamente dito, sendo a sua validação necessária para passar à sua produção. Estas ações traduzem-se principalmente em tempo morto para a empresa e redução da produtividade. Os ensaios de cor que se realizam antes da produção de artigos de poliuretano, por exemplo, representam inclusive mais de 50%

do tempo morto sentido na máquina em que estes se produzem e a sua redução ou mesmo remoção significaria um aumento notável da produtividade desta.

Neste sentido, o estudo realizado prende-se não unicamente sobre a produção de revestimentos vinílicos à base de Policloreto de Vinílo (PVC) como também revestimentos produzidos à base de Poliuretano (PU), fazendo uma avaliação da situação atual e estudando os fatores que mais poderão estar a contribuir para a perda de cor ao longo do processo produtivo. Tem-se então como principal objetivo aumentar a produtividade da máquina em que se produz artigos de poliuretano, conhecendo os fatores que podem estar a contribuir para a alteração da cor e otimizando o processo. No entanto, fazer uma abordagem ao processo de produção de artigos de PVC passa também pelos objetivos, fazendo essencialmente uma validação de conclusões retiradas de trabalhos anteriores.

1.2 Apresentação da Empresa

As origens do Grupo Monteiro Ribas remontam a 1937, quando Manuel Alves Monteiro e António de Bessa Ribas constituíram uma sociedade por quotas a que deram o nome de Fábrica Portuguesa de Cortumes de Monteiro, Bessa Ribas & Cª, Lda, situando-a nas instalações da Companhia Portuguêza de cortumes, na estrada exterior da Circunvalação do Porto e onde ainda hoje se mantém [1].

Apesar de ter iniciado a sua atividade na produção de curtumes, abrange atualmente diversos setores da indústria – embalagens, couro sintético, borracha e energia – possibilitando a entrada em diversas áreas de negócio, servindo clientes das áreas alimentar, calçado, marroquinaria, vestuário, estofos, automóvel, ferroviária, eletrodomésticos e construção civil [2].

Aquando da sua fundação, e de modo a adquirir uma posição de liderança no mercado nacional apesar das cerca de 50 fábricas de curtumes que se encontravam na região, tornou-se crucial uma visão comercial estratégica de venda direta aos seus clientes, na altura a indústria de calçado. No cessar dos anos 40 toma então o nome de Fábrica Portuense de Curtumes [1].

Com o aproximar do final da década de 50, a indústria dos curtumes sentiu a influência do aparecimento de uma diversidade de novas matérias primas provenientes dos derivados de petróleo. Esta influência foi vista como uma oportunidade para alargar o seu lote de produtos disponíveis, bem como expandir a sua ação em novos mercados [1].

Desta forma surge em 1961 a entrada na Indústria da Borracha, e em 1962 arranca a fábrica de plásticos. Esta unidade ligada à indústria da borracha, é atualmente a única produtora nacional de placas de borracha para solados, e desta resultou a CTB (Componentes Técnicos em Borracha) de modo a melhor acompanhar as exigências da indústria automóvel. Já a unidade de embalagens flexíveis dedica-se à impressão e laminagem de filmes, bem como à confeção

de sacos e formatos para a indústria alimentar e química. Cinco anos mais tarde, em 1967, surge a Monteiro, Ribas – revestimentos [2].

A criação em 1992 de uma unidade de cogeração, permitiu que fosse gerada energia elétrica suficiente para suprir as necessidades da fábrica [1].

Além de todas as unidades de negócio referidas atrás e que foram criadas por parte do grupo Monteiro, Ribas, é de notar ainda a aquisição em 1973 da Flexocol, especialista no fabrico de peças técnicas em borracha com metal e, posteriormente, da Wood Milne Internacional, unidade dedicada à comercialização de placas de borracha para a indústria do calçado [2].

Atualmente o Grupo Monteiro, Ribas é então composto por diversas unidades que apresentam uma gestão própria e independente, verificando-se um desenvolvimento autónomo de cada negócio [1].

A estas unidades estão ligados alguns departamentos que lhes são transversais, como por exemplo os recursos humanos, o departamento de higiene e segurança do trabalho, o departamento ambiental e o de planeamento e controlo de gestão, assim como a cantina e o departamento médico [1, 2].

A Monteiro, Ribas – Revestimentos (MRR) dedica-se à produção de artigos de couro sintético, podendo estes ser à base de Policloreto de Vinilo (PVC), Poliuretano (PU) ou ainda uma combinação de ambos os materiais. Estes artigos são depois comercializados em mercados referentes às indústrias de estofos, calçado, marroquinaria e setor automóvel [2].

Atualmente a MRR encontra-se dividida em diversos setores: a área administrativa, onde se encontram os gabinetes e salas de reuniões de apoio a esta unidade; o laboratório de estudos colorísticos (LEA), onde são realizados vários ensaios como por exemplo estudos de cor, ensaios a novas matérias primas, reformulações de cores e ensaios físicos a amostras; a área de produção onde é levado a cabo todo o processo de produção bem como os acabamentos dos artigos; os serviços de apoio e manutenção, que garantem o bom estado e funcionamento dos equipamentos usados e, por fim, a área de corte e controlo final, onde a qualidade do artigo é controlada e este é dimensionado segundo as indicações do cliente, sendo depois acondicionado e enviado para a zona de expedição ou armazenamento.

Tendo exportado no ano de 2017 cerca de 70% da sua produção para um mercado essencialmente pertencente à União Europeia, a MRR emprega 81 trabalhadores [3].

1.3 Contributos do Trabalho

O objetivo deste trabalho passa por, como o seu título indica, otimizar o acerto da cor na produção de revestimentos, com especial ênfase nos revestimentos de PU mas também em revestimentos vinílicos, de PVC. Como tal, a divisão do processo global em várias fases tornou-

se fundamental para identificar os principais fatores a contribuir para a alteração de cor e perceber de que forma estes podem ser contrariados.

Assim, fiz um acompanhamento de todo o processo e da produtividade da máquina em que os artigos de PU eram produzidos, percebendo a forma como a cor se comportava ao longo do processo. As tendências de alteração foram interiorizadas e contrariadas mais tarde, de modo a fazer com que a ocorrência destas tendências conduzisse à aproximação da cor produzida quando comparada com a cor pretendida. Assim, reduziu-se a necessidade de efetuar acertos durante a produção, reduzindo também os desperdícios gerados.

Relativamente à produtividade, e tendo em conta os valores internos da MRR no início deste projeto, defini como objetivo pessoal fazer com que, de forma inédita, a MRR conseguisse manter constante uma produtividade da máquina próxima do seu objetivo interno, 70%.

Anteriormente havia sido realizado um trabalho por Tiago Meireles [4] no qual foram identificadas algumas das principais causas da alteração de cor na produção de revestimentos vinílicos, sendo que este trabalho tem também por objetivo validar as principais conclusões obtidas no trabalho anterior. Como tal, foquei-me no fator que se manifestava como mais crítico, validando-o com os dados por mim obtidos e confirmando a sua veracidade.

1.4 Organização da Tese

Esta dissertação encontra-se organizada e dividida em seis capítulos diferentes. No primeiro capítulo, a introdução, efetua-se um enquadramento do projeto realizado, sendo feita uma apresentação da empresa onde se realizou a dissertação e a forma como esta atua na área em estudo, bem como uma divulgação dos objetivos propostos.

No Contexto e Estado da Arte, todos os conceitos teóricos abordados neste trabalho são introduzidos e explicados, de modo a facilitar uma posterior compreensão dos resultados obtidos.

No terceiro capítulo, os materiais e os métodos utilizados para obter resultados neste trabalho são apresentados.

Os resultados obtidos durante a dissertação são apresentados e discutidos no quarto capítulo, sendo posteriormente, no capítulo cinco, retiradas e resumidas as conclusões obtidas a partir destes.

Por fim, no sexto capítulo, é feita uma apreciação global do trabalho realizado, analisando os objetivos alcançados e quais as sugestões para trabalhos futuros e que não puderam ser abordadas, possivelmente, por limitações no trabalho.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Policloreto de Vinilo

O Policloreto de Vinilo (PVC) possui caraterísticas como a sua resistência ao fogo, baixa permeabilidade, isolamento térmico, elétrico e acústico, reciclabilidade e facilidade de transformação que possibilitam a sua utilização em diversas aplicações, representando o setor industrial de construção cerca de 60% do seu consumo mundial [5]. Sendo um dos polímeros mais versáteis de que há conhecimento, na sua formulação pode ser utilizada uma grande variedade de aditivos, permitindo que o material seja rígido ou flexível, opaco ou transparente, tornando-o também fácil de colorir.

O PVC é formado através de um processo de polimerização que resulta da repetição sequencial do seu monómero representado na Figura 1, o Cloreto de Vinilo (VCM), sendo o seu nome cloroeteno segundo a IUPAC [6].

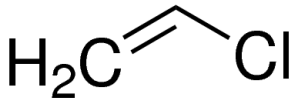


Figura 1- Cloreto de Vinilo (VCM) [7]

As condições operatórias selecionadas para a reação de polimerização do VCM têm influência nas caraterísticas do produto final. Usualmente esta polimerização dá-se sob o efeito de uma pressão de aproximadamente 1 MPa e a temperaturas entre os 40 ºC e os 60 ºC, sendo que ao reator é ainda adicionado um iniciador, por exemplo peróxidos, de modo a gerar a presença de radicais livres que, ligando-se aos monómeros, desencadearão uma polimerização em cadeia [8].

Apesar de ser sempre o mesmo polímero, uma vez que parte da repetição do VCM, o PVC pode ter morfologias diferentes dependendo das suas condições de polimerização, com especial destaque para o tamanho da cadeia.

Os produtos de PVC podem ser flexíveis ou rígidos, dependendo esta caraterística do valor K que o polímero possui, ou seja, do seu peso molecular médio, sendo que quanto maior este for, mais rígido será o material. A utilização de plastificantes de modo a contrariar a rigidez oferecida pelo material é bastante usual, sendo este aditivo responsável pela diminuição das interações intermoleculares que existem entre as cadeias do polímero, bem como o afastamento destas, favorecendo o amolecimento do material. A quantidade de plastificante afeta assim a viscosidade, as caraterísticas de processamento e diversas propriedades do produto final, como por exemplo a sua flexibilidade [5].

2.2 Plastisois

Os revestimentos à base de PVC produzidos pela MRR são feitos sob a forma de plastisois, ou seja, por dispersões de partículas muito pequenas de PVC em plastificante, sendo que cada cadeia deste polímero contém cerca de 700 a 1 500 monómeros [5].

Um plastisol consiste numa dispersão de resina num plastificante líquido de modo a produzir uma mistura que apresenta uma viscosidade que dependerá da quantidade e tipo de plastificante utilizada, podendo variar numa gama bastante alargada. A adição de outros aditivos, como estabilizantes e pigmentos, é também ela facilmente exequível. Isto faz com que se forme uma mistura (pasta) que, além de ser facilmente transformada num filme contínuo com a aplicação de calor, apresentará caraterísticas diferentes consoante o tipo e quantidade de aditivos utilizados [5, 9, 10].

Os diversos comportamentos que um plastisol pode apresentar tornam o estudo das suas propriedades reológicas bastante interessante. Estas propriedades dependem bastante da distribuição dos tamanhos das partículas, caraterística que influenciará a dispersão da resina no plastificante. A quantidade e tipo deste plastificante, caraterística que faz variar a sua viscosidade, também deverá entrar em equação aquando do estudo reológico do plastisol, bem como a geometria das partículas da resina. Uma vez que uma partícula irregular apresenta maior área superficial, esta apresenta também uma maior viscosidade [5, 10].

Ao contrário do que acontece com fluídos newtonianos, a maioria das pastas apresenta o comportamento de um fluído não-newtoniano, ou seja, a sua viscosidade é dependente da tensão nele aplicada [5].

Conforme foi dito anteriormente, os plastisois têm a particularidade de apresentar propriedades bastante diferentes consoante a sua formulação. Os componentes utilizados aquando da preparação dos plastisois podem ser componentes líquidos, como é o caso dos plastificantes e maior parte dos estabilizantes, ou componentes sólidos, neste caso a resina, cargas, pigmentos e restantes estabilizantes [5]. As diferentes categorias de aditivos utilizados na preparação de plastisois serão abordadas no subcapítulo 2.4 deste trabalho.

2.2.1 Processamento de Plastisois

Para além da vantagem de poder ter caraterísticas diferentes consoante os aditivos utilizados, a produção de plastisois tem uma grande vantagem relativamente a outros processos, uma vez que se trata de uma forma simples de converter líquidos em artigos vinílicos pela simples aplicação de calor. Sendo em papel, noutro substrato, ou mesmo introduzido num molde, a resina presente no plastisol irá dissolver-se por completo no plastificante, sendo a viscosidade da pasta a chave para todo este processo [5, 10].

Quando exposto à ação da temperatura, o plastisol passa por várias fases, visíveis na Figura 2.

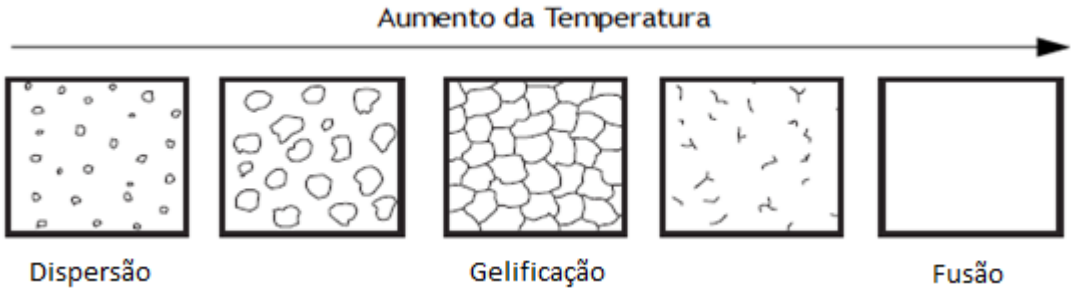


Figura 2- Comportamento de um plastisol com a alteração da temperatura [11]

Como se pode observar, numa fase inicial e em que a temperatura é mais baixa, as partículas de resina encontram-se uniformemente dispersas por uma fase continua, composta pelo plastificante. Já numa segunda fase, nota-se um aumento do volume ocupado pela resina, uma vez que esta começa a absorver nos seus poros o plastificante em que está dispersa e começa a inchar. Nesta fase de pré-gelificação verifica-se um aumento da viscosidade, uma vez que a quantidade de plastificante entre grãos de resina já não é suficiente para promover a fluidez do sistema. Quando se atinge uma temperatura de aproximadamente 80 ºC verifica-se a fase de gelificação, sendo esta um processo irreversível e em que todo o plastificante já foi absorvido pela resina, deixando de haver agregados isolados. Continuando a aumentar a temperatura, quando se chega a uma temperatura de aproximadamente 140 ºC, o plastificante começa a dissolver a resina, iniciando-se a fusão desta, sendo que quando o produto é arrefecido este se torna sólido e com caraterísticas de acordo com as suas condições de processamento [5, 10]. De notar que as temperaturas indicadas dependerão uma vez mais da quantidade e tipo de plastificante que é utilizado.

Existem várias técnicas de aplicação e moldação de plastisois, sendo a dispersão de partículas em plastificante que se encontra em estado líquido é transformada num produto sólido pela simples aplicação de calor durante o processo. As principais formas de processamento dos plastisois são a imersão de um molde, a calandragem e o revestimento ou espalmagem [10, 11].

Para o setor da MRR o método mais relevante é o de *knife coating*, sendo utilizada na empresa a sua tradução, revestimento de faca. Neste processo o plastisol é depositado num substrato, podendo este ser, por exemplo, um papel ou tecido. Este substrato encontra-se em movimento, sendo este proporcionado pelos rolos no qual o substrato está apoiado. De seguida, o plastisol é espalhado com o auxílio da pressão de uma faca. Esta encontra-se imóvel acima do substrato e separada deste por uma certa distância, que terá posteriormente influência no peso do artigo obtido. A este processo dá-se o nome de recobrimento [10, 11].

Os artigos da MRR possuem diversas camadas. No caso do PVC possuem uma primeira a que se chama Top, uma segunda conhecida como espuma, uma vez que fornece espessura ao artigo

através da sua expansão, e uma terceira que serve para permitir a adesão das duas primeiras ao suporte do artigo. Quando é feito o estudo da cor, as duas primeiras camadas são alvo de estudo. Já no caso do PU, a camada de Top é ainda mais fina que no caso do PVC, e a segunda camada, apesar de ter igualmente uma função adesiva, tem a sua cor também estudada.

Existem vários fatores que devem ser tidos em conta durante o processo de recobrimento. Entre estes fatores estão a viscosidade da pasta e componentes da pasta, a natureza do substrato, o modo como a pasta é espalhada e, por fim, a velocidade de processamento [5].

Uma escolha incorreta dos parâmetros utilizados durante o recobrimento, como o posicionamento da faca, a velocidade de processamento e a reologia da pasta, pode conduzir a falhas como riscos, presença de bolhas de ar e alteração da espessura do artigo produzido [11].

2.2.2 Processos Intermédios

Durante o processo de produção de um plastisol, entre a produção da pasta e o seu recobrimento, existem algumas etapas intermédias que devem ser tidas em conta aquando do estudo de todo o processo. Essas etapas são essencialmente a mistura, a homogeneização e, por fim, a extração do ar.

Na primeira etapa referida, a mistura, pretende-se proceder a uma dispersão total de todos os componentes utilizados, desde a resina ao plastificante, pigmentos e restantes aditivos. Esta etapa acontece num agitador que promove a agitação da pasta e, assim, uma mistura dos componentes. A sua atividade mecânica promove o aquecimento da pasta, devendo assegurar-se que a temperatura desta não atinge a de gelificação [11].

Finda a agitação, a pasta pode conter ainda alguns aglomerados de partículas que podem ser de pigmento, carga ou mesmo de resina, pelo que é necessário destruí-los e obter uma mistura mais homogénea e sem grúmulos, que poderiam formar riscos no artigo durante o recobrimento. Para isso efetua-se a moagem da pasta em moinhos. Estes possuem vários cilindros, distanciados uns dos outros por distâncias mínimas e entre os quais a pasta passa. Mais uma vez é necessário evitar o inicio da gelificação, pelo que os cilindros deverão ter incorporados um sistema de arrefecimento [11]. No final, a pasta é recolhida novamente e, caso não vá sofrer novo acerto de cor por adição de pigmento, está pronta para a etapa de extração do ar nela contido.

O último processo intermédio que merece atenção é a extração do ar. Esta é a última etapa antes do recobrimento, e acontece num misturador a vácuo. A presença de ar na pasta pode ser proveniente da etapa de mistura, em que quanto mais rápida é a agitação mais ar é transferido para esta, mas também da adição de componentes sólidos como pigmentos que já tivessem ar associado à sua superfície [10]. Isto pode provocar transparências no artigo final, alterando os objetivos estéticos e mecânicos da sua produção [11].

2.3 Poliuretano

Naturalmente, o mercado do couro sintético não se limita à utilização de PVC. O poliuretano, de abreviatura PU, tem vindo a cada vez mais utilizado na produção de couro sintético devido ao aumento da requisição destes artigos no mercado chinês, que tem vindo a fazer progressos neste campo de ação desde a década de 90, bem como ao aumento do seu uso noutros mercados em diversas aplicações. Os artigos produzidos a partir desta matéria prima apresentam uma melhor resistência do que os produzidos a partir do PVC, possuindo também vantagens no ponto de vista estético, uma vez que a sua semelhança à pele genuína é superior. Além disso oferece a possibilidade de combater uma questão controversa, que é o facto do VCM, matéria prima do PVC, ser uma substância cancerígena [12].

A primeira tentativa de síntese deste polímero foi feita em 1937 por Otto Bayer quando este procurava obter fibras que pudessem competir com o nylon. Em 1938 o poliuretano era patenteado por este mesmo professor, tendo os conhecimentos sobre este e as suas aplicações vindo a aumentar desde então [13].

Considerando dados referentes ao ano de 1993, apesar de se ser considerado um dos principais polímeros, a produção de PU mantinha-se abaixo da de PVC. Desta, aproximadamente 14% era para aplicações como revestimentos decorativos e de proteção, adesivos, seladores, entre outros, sendo a sua produção maioritariamente dirigida ao mercado das espumas, flexíveis em primeiro lugar, seguidas das rígidas [13].

O PU é um polímero obtido através de uma reação de polimerização em cadeia quando se faz juntar um catalisador a três componentes principais que irão reagir entre si, um diisocianato, um poliol de cadeia longa que forneça grupos hidroxilo e um poliol de cadeia curta que funciona como extensor de cadeia. Presentes os reagentes, a reação de formação do grupo uretano dá-se da forma indicada na Figura 3 [14].

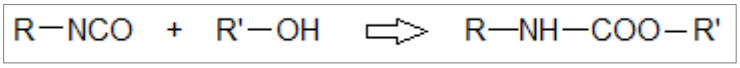


Figura 3- Reação de formação do grupo uretano [14]

O desencadeamento da reação conduzirá a uma cadeia linear com um aparecimento alternado de dois tipos diferentes de segmentos, um rígido e um mais flexível. O segmento rígido é formado a partir da reação entre o isocianato e o extensor de cadeia, apresentando um comportamento rígido à temperatura ambiente devido à densidade de grupos uretano, que apresenta uma polaridade bastante elevada. Por outro lado, o segmento flexível, que surge da reação entre o isocianato e o poliol de cadeia longa, apresenta este comportamento uma vez que a densidade destes grupos uretano é bastante baixa [14].

A polaridade manifestada pelos grupos uretano conduz a uma atração entre os segmentos rígidos, provocando um elevado grau de ordenação e agregação das cadeias (cristalização) e fazendo com que estas apresentem um comportamento idêntico ao de reticulação polimérica. Este comportamento é desfeito através da aplicação de temperaturas mais elevadas, o que permite o fácil processamento do polímero através de técnicas clássicas como calandragem, injeção ou extrusão. Após o seu arrefecimento, o artigo produzido recupera as propriedades elásticas, uma vez que o efeito de pseudoreticulação se volta a sentir [14].

A estrutura molecular do PU, contendo segmentos com rigidez diferentes, permite que o polímero seja considerado um material elástico, mas também tenaz, ou seja, que absorve bastante energia até à sua rotura. O uso de poliois com diferentes comprimentos de cadeia e, consequentemente, diferentes pesos moleculares, originará produtos com caraterísticas diferentes. É fácil perceber que, se este for uma cadeia linear mais longa fará com que os grupos uretano, de polaridade elevada, se afastem mais e, desta forma, o PU produzido seja mais flexível do que seria se o poliol fosse de cadeia mais curta [12, 15].

De modo a produzir o polímero de acordo com as aplicações desejadas, é possível fazer um arranjo das proporções das matérias primas. Desta forma é possível produzir PU com propriedades apropriadas para aplicações bastante distintas como espumas flexíveis ou rígidas, fibras, revestimentos, adesivos, couro sintético, entre outros [15].

Os poliuretanos termoplásticos, de cadeia linear e com a estrutura molecular referida atrás, oferecem diversas propriedades relevantes como por exemplo grande elasticidade, boa resistência à abrasão e ao seu rasgamento, e um bom desempenho a temperaturas baixas [14].

Tal como acontece com o PVC, diferentes aditivos podem ser utilizados de modo a facilitar o seu funcionamento e a conferir ao material propriedades desejadas consoante a aplicação a que este se destina.

O processamento dos artigos de PU é feito de modo idêntico ao utilizado com os plastisois de PVC, sendo o método de revestimento de faca o mais relevante atendendo à produção feita pela MRR. Apesar de ambos os processos partirem de uma pasta, no caso do PU esta não é classificada como plastisol, uma vez que não possui plastificantes na sua constituição. Assim, apesar de dois artigos diferentes, estes apresentam bastantes semelhanças quando são comparados ambos os processos. Apesar de utilizarem outras matérias primas, os aditivos que usam possuem na sua grande maioria funções semelhantes. No caso do PU, durante o processo de produção e correção de cor, este apenas passará pelo processo de mistura, sendo que nunca passarão pelos moinhos, ao contrário do que acontece com o PVC. Ao invés, a pasta é levada a atravessar um tecido de malha que permitirá uma filtração desta, apresentando uma função semelhante à dos moinhos no PVC. Após a cor ser aprovada pelo técnico responsável, esta efetuará um ensaio na máquina de recobrimento, ensaio este que terá de sofrer aprovação por

parte do encarregado geral para passar à produção do artigo propriamente dito. Após aprovação do ensaio final, e antes de passar para produção, a pasta poderá ou não passar pelo processo de extração de ar, processo intermédio e utilizado em todos os artigos de PVC, tendo sido já falado anteriormente.

A semelhança entre os dois processos permite que a MRR utilize uma linha de produção para produzir dois tipos de artigos distintos, fazendo-o consoante as suas necessidades de produção e sempre com o objetivo de obter uma boa produtividade.

2.4 Aditivos

Conforme já foi dito anteriormente, tanto os produtos de PVC como os de PU têm a particularidade de possibilitarem a incorporação de diferentes aditivos na sua formulação. Desta forma é possível variar as suas caraterísticas com a presença destes, o que facilita o processamento do polímero e oferece bastante valorização de mercado a este.

Divididos em diversas categorias, estes aditivos são adicionados consoante a necessidade de conferir à formulação certos e determinados efeitos, como por exemplo aumentar ou reduzir a viscosidade da pasta, modificar a sua inflamabilidade, modificar a sua aparência, entre outras [5, 15]. A sua função e forma de desempenho nos diferentes polímeros acaba por ser semelhante e vem apresentada de seguida.

2.4.1 Estabilizantes

A ação de agentes externos como a temperatura, a presença de oxigénio e a exposição à radiação pode provocar a degradação dos polímeros. Estas reações adversas podem acontecer com bastante naturalidade durante o processamento ou utilização dos materiais. De modo a evitar a sua ocorrência e combater o efeito provocado pelos agentes atrás referidos, podem ser utilizados aditivos que evitam a degradação dos materiais, tais como estabilizantes térmicos, antioxidantes e estabilizantes de radiação UV [11, 16].

Estes aditivos atuam sobre os grupos moleculares mais propícios à degradação, os grupos de cloro no caso do PVC. De facto, as condições a que o PVC é exposto podem conduzir à libertação de cloreto de hidrogénio (HCl) e formação de ligações cruzadas na cadeia. Todo este processo de desidrocloração é visto como uma reação progressiva que pode ser minimizada ou eliminada com o auxílio de estabilizantes à base de chumbo, estanho, cálcio ou zinco [11].

No PU, o uso de estabilizantes é destinado a evitar a degradação dos grupos uretano e poliol, que são suscetíveis a oxidação por parte de radicais livres que se podem formar [17]

2.4.2 Plastificantes

Um polímero plastificantes incorporados possui as moléculas bastante próximas, interagindo entre si, havendo assim um reduzido volume livre entre estas. Isto faz com que o material se comporte de uma forma mais rígida e dura. Os plastificantes são moléculas de baixo peso molecular e elevada temperatura de ebulição que vão solvatar as cadeias poliméricas fazendo com que elas se afastem e diminuindo as interações intermoleculares que se faziam sentir. Isto irá gerar uma maior quantidade de volume livre entre cadeias, resultando num amolecimento do polímero nas condições de processamento. Este amolecimento é traduzido numa diminuição da temperatura de transição vítrea, temperatura a partir da qual o deslizamento entre cadeias poliméricas se dá com maior facilidade [18].

Em condições normais a resina de PVC é uma resina rígida. No entanto, aquando da produção dos diversos produtos, pode-se pretender obter artigos mais ou menos flexíveis e, para tal, recorre-se ao uso de plastificantes para tornar a resina mais flexível [11].

Os plastificantes podem ser classificados como monoméricos ou poliméricos de acordo com a sua estrutura e primários ou secundários consoante terem respetivamente uma boa ou má compatibilidade, permanência e eficiência [9].

As pastas de PU podem ser plastificadas através da adição de plastificantes, como por exemplo DIOP (Ftalato de di-isooctilo), mas geralmente este aumento de flexibilidade é feito, como já foi referido anteriormente, utilizando diferentes extensores de cadeias. Caso seja pretendida uma pasta mais flexível, um poliol de cadeia mais longa pode ser utilizado de modo a provocar o efeito desejado [19]. Nos artigos produzidos pela MRR, a utilização de plastificantes na formulação das pastas de PU não existe.

2.4.3 Pigmentos

De modo a contribuir para a atribuição de uma dada cor a um material, tanto corantes como pigmentos podem ser utilizados na formulação deste. Apesar de ambos os aditivos darem o seu contributo na cor, é importante entender a diferença entre os dois, prevalecendo esta sobre a solubilidade do aditivo no meio de aplicação. Enquanto que os corantes são aditivos completamente solúveis no meio de aplicação e que mudam a cor do material, os pigmentos, por sua vez, tratam-se de aditivos insolúveis que interferem na absorvância seletiva da luz por parte do material, alterando a luz que é refletida e transmitida e consequentemente a cor observada [20]. Na MRR, de forma a alterar o aspeto dos artigos, são utilizados pigmentos tanto na produção de artigos de PVC como de PU.

De modo aos pigmentos se poderem fixar no substrato pretendido, estes devem estar ligados a compostos adicionais como por exemplo plastificantes, enquanto que os corantes se dissolvem

na totalidade e se dispersam mais facilmente. Estes segundos atuam diretamente no substrato, podendo este ser papel, couro, tecidos têxteis ou cabelo, a partir de um líquido no qual são praticamente solúveis na totalidade [21].

Apesar dos corantes terem a capacidade de produzir cores mais vivas do que os pigmentos convencionais, têm a desvantagem de apresentar uma menor resistência à luz e calor, assim como uma durabilidade menor [21].

Os pigmentos são então, e conforme dito, partículas sólidas de tamanho muito reduzido que são insolúveis no meio de aplicação, podendo ser orgânicos ou inorgânicos e podem ser coloridos, sem cor ou fosforescentes, aparecendo como partículas isoladas, agregados ou mesmo aglomerados. Estas formas do aditivo se apresentar têm influência na forma como o material dispersa/absorve a luz e, posteriormente, na aparência do material. Assim, o efeito do pigmento não depende somente da sua componente química, mas também física [21, 22].

A escolha do pigmento a utilizar deve ser levada a cabo atendendo a vários fatores, como por exemplo a cor desejada, as limitações impostas para o processamento do material, a aplicação do produto final e a afinidade para com os restantes aditivos utilizados na formulação do composto, isto sem nunca esquecer o custo inerente ao sistema de coloração adotado [11].

Os pigmentos utilizados são classificados como orgânicos ou inorgânico, sendo a sua distribuição de aproximadamente 5% e 95% respetivamente [21]. Os pigmentos orgânicos possuem uma maior área específica, conduzindo a um maior brilho e a cores mais fortes. No entanto apresentam menor resistência térmica, química e à luz quando comparados com os inorgânicos, assim como uma menor dispersibilidade, havendo maior risco de migração do pigmento [11].

A sua adição na formulação da pasta pretendida pode ser feita de diversas formas como por exemplo em forma de pasta ou mistura seca, mas o método que merece especial atenção é o *masterbatch*, uma vez que é a forma mais comum na indústria. O *masterbatch* é caraterizado por conter o pigmento já pré-disperso de forma concentrada no plastificante, apresentando já a sua tonalidade e garantindo uma melhor dispersão do pigmento na pasta [11].

De modo a permitir uma internacionalização da nomenclatura dos pigmentos, foi criado um sistema de catalogação de cores, o Colour Index, de abreviatura CI. Desta forma, todas as indústrias ligadas à cor conseguem identificar um mesmo pigmento a partir de um simples código. A título de exemplo, a ftalocianina de cobre (β), um pigmento azul, possui o código PB15:3 (pigment blue número 15:3) [11].

2.4.4 Retardantes de Chama

De modo a controlar a inflamabilidade e oferecer resistência ao fogo, retardantes de chama são importantes em certas aplicações. Estes podem agir quimicamente de forma a intervir na

propagação da chama, reagir absorvendo o calor, formar um revestimento à prova de chama no polímero ou produzir gases que diminuirão o fornecimento de ar à chama, diminuindo o processo de combustão [16].

O PVC por si só apresenta uma inflamabilidade reduzida devido à presença de um elevado conteúdo de cloro. No entanto, a presença de outros aditivos pode aumentar a sua inflamabilidade, devendo esta ser diminuída de modo a não haver risco de formação de chama e propagação da mesma pelo produto formado [9]. Aditivos como o trióxido de antimónio, fosfatos ou parafinas podem ser usados nestas circunstâncias [10].

No PU, para desacelerar o processo de oxidação ou pirólise quando em contacto com chama, são usados polióis contendo fósforo ou halogenetos, hexabromo-ftalatos, entre outros [15].

2.4.5 Cargas

As cargas, também referidas como enchimento, tratam-se de aditivos sólidos que podem ter geometrias e tamanhos diversos e são adicionadas ao polímero de modo a funcionar como enchimento ou reforço mecânico [16].

Tradicionalmente usadas de modo a diminuir custos, estas possuem capacidades de reforço bastante relevantes, como a dureza e o aumento da rigidez do material, que se traduz num aumento da sua temperatura de transição vítrea [11].

De entre uma variedade de tipos, são importantes referir a sílica, o carbonato de cálcio, o dióxido de titânio e a argila calcinada no caso do PVC [23]. Em algumas indústrias de PU, poliamidas, fibra de vidro e boro, podem ser usadas como fibras de reforço ao polímero, mas isto obviamente depende da aplicação a que se destina, não se verificando no caso da MRR [15].

2.4.6 Biocidas

Também referidos como agentes antifúngicos, os biocidas são aditivos que atuam de forma a suprimir o desenvolvimento de colónias de fungos, responsáveis pela formação de manchas no material, falha prematura deste, formação de odores desagradáveis e possíveis reações alérgicas aquando do seu contacto com a pele.

No caso do PVC estes são maioritariamente aplicados em materiais flexíveis que serão aplicados em produtos cujo ambiente é propício à formação destas colónias, como ambientes húmidos ou expostos a bactérias [16].

Nas pastas de PU, para além dos aditivos utilizados na sua formulação, também os extensores de cadeia podem funcionar como fontes de carbono para microorganismos, pelo que o uso de biocidas é aconselhável de modo a prevenir o ataque microbiótico [24].

2.4.7 Agentes de Expansão

Em algumas aplicações de PVC há a necessidade de promover a formação de uma estrutura celular através da indução de pequenas bolhas no produto. Sendo principalmente utilizados na formulação da segunda camada dos revestimentos, os agentes de expansão são utilizados de modo a formar uma estrutura tipo espuma, podendo ser de natureza química ou física [11, 16].

Os agentes de expansão físicos são líquidos voláteis ou gases comprimidos que mudam de estado físico durante o processo de modo a formar a estrutura celular pretendida. Já os agentes de expansão químicos são produtos que se decompõem a elevadas temperaturas, sendo que pelo menos um dos produtos que entram em decomposição é um gás que se expandirá, conferindo ao material uma estrutura de espuma [16].

De modo a garantir o cumprimento das suas funções, alguns dos parâmetros mais relevantes na sua seleção passam por garantir que são estáveis à temperatura ambiente, têm afinidade com os restantes aditivos utilizados na formulação, apresentam facilidade na sua dispersão e homogeneização, não são tóxicos, assim como os seus gases e subprodutos, e, por fim, a sua decomposição apresenta uma exotermia baixa, não elevando a temperatura do sistema durante a sua decomposição [11].

A azodicarbonamida, apesar de apresentar inconvenientes do ponto de vista ambiental, é o composto mais utilizado para esta função nos produtos de PVC, podendo a sua temperatura de decomposição ser reduzida por vários sais e óxidos metálicos como o carbonato de chumbo e o óxido de zinco [11].

Nos produtos de PU estes agentes são utilizados para aplicações como espumas, não se encontrando no campo de artigos produzidos pela MRR [13].

2.4.8 Espessantes e Redutores de Viscosidade

Por vezes, a viscosidade momentânea da pasta não se encontra como pretendido, podendo esta estar mais líquida ou mais viscosa. Quando a pasta está mais líquida que o pretendido, a adição de agentes espessantes como por exemplo sílica no PVC, contribui para um aumento da sua viscosidade. O cenário contrário, em que a pasta está demasiado espessa, pode necessitar da adição de redutores de viscosidade, como por exemplo dodecilbenzeno ou isoparafinas [11].

No caso do PU, o que se verifica é haver muitas vezes a necessidade de diluição da pasta, através da adição de um solvente, como por exemplo dimetilformamida (DMF), uma vez que esta tem tendência a alterar-se com a temperatura e as condições ambiente podem influenciar a sua viscosidade.

2.5 Cor

O termo cor tem definições diferentes para químicos, físicos ou psicólogos. Os primeiros associam o termo a corantes, pigmentos e produtos com esta mesma função, enquanto os segundos utilizam o termo em estudos no campo da ótica. Já os terceiros acreditam que as cores são associadas a sensações sentidas pelo ser humano. Desta forma, e devido à cor estar dependente de diversos fatores e podendo ser influenciada de pessoa para pessoa, a avaliação desta é subjetiva e variável consoante o observador e o meio em que se está inserido [25].

Sendo afetada por fatores externos como a aparência e a textura do objeto, a cor é obtida pela absorção e reflexão seletiva da radiação por parte dos objetos nos quais esta incide. Dependendo do objeto, a radiação absorvida e a radiação refletida serão diferentes, o que faz com que se observem cores diferentes de caso para caso. Em situações opostas, o preto e o branco aparecem quando toda a radiação incidente é absorvida ou refletida, respetivamente [26].

2.5.1 Organização e Caraterização

Um sistema de organização tridimensional para a organização e classificação das cores foi desenvolvido e integrado em diversos sistemas de cores, sendo os três fatores de perceção visual a tonalidade, a intensidade e a luminosidade [26].

A tonalidade refere-se ao tom dominante que se faz notar quando se analisa uma cor, podendo esta ser azul, verde, vermelho, amarelo, violeta, etc. Apesar de haver um tom dominante e este ser utilizado para descrever a tonalidade da cor, é de notar que uma cor específica apresenta muito mais complexidade do que apenas uma cor [26].

A intensidade descreve a vivacidade da cor, a sua saturação. Dentro de uma mesma tonalidade podem existir cores bastante diferentes, sendo a saturação um dos fatores mais preponderantes para tal [26].

A luminosidade da cor mostra, numa escala de preto na base e branco no topo, quanta radiação é refletida pelo material quando esta incide nele [26].

De modo a facilitar a representação das cores, foram desenvolvidos diversos atlas. Apesar das diferenças, a sua maioria baseia-se num eixo vertical que representa a luminosidade, com o preto na base e o branco no topo, e uma distribuição dos tons em redor deste eixo [26].

Um dos modelos mais importantes, tendo sido o primeiro internacionalmente aceite, é o sistema de cores de Munsell, publicado em 1915 e representado na Figura 4 [26].

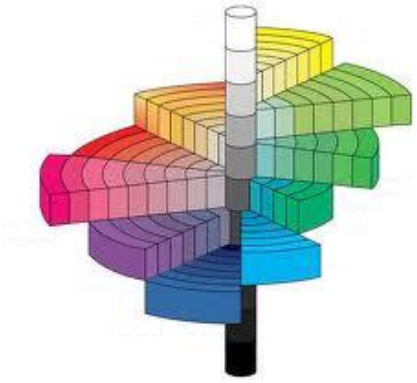


Figura 4- Representação do sistema de cores de Munsell

2.5.2 O trio Fundamental

A determinação de uma cor é, como já foi dito anteriormente, uma ação subjetiva que depende de fatores como o estado de espírito do observador ou a luminosidade em que a observação do objeto é feita. Existem, no entanto, três componentes essenciais e que terão de coexistir simultaneamente para proceder a esta experiência de medida e identificação das componentes da cor, sendo eles o objeto, o iluminante e, por último, o observador [27].

Existem diversos iluminantes, sendo que cada um emite luz com uma cor diferente e tem uma temperatura de cor específica, sendo esta obtida utilizando o chamado corpo negro, corpo que absorve qualquer radiação que nele incida e que, para qualquer comprimento de onda, emite mais radiação do que qualquer outro corpo para a mesma temperatura. Esta temperatura de cor do iluminante é a temperatura à qual um corpo negro é aquecido até emitir luz da mesma cor que o iluminante [26].

A luz solar é uma das mais importantes, mas é bastante dependente de fatores como a localização geográfica, a altura do ano e a hora do dia, não sendo apropriado o uso de luz solar direta para estudos colorimétricos, uma vez que falamos de uma fonte variável com temperaturas de cor desde os 4 000 até aos 6 500 K [26].

Dada a importância da luz solar, a CIE (Comissão Internacional de Iluminação) desenvolveu um iluminante padrão de modo a esta ser constante e reproduzível, sendo este denominado D65 e simulando então a luz solar a 6 500 K. Outro dos iluminantes padrão mais utilizados é o A, com o seu efeito a ser idêntico a uma lâmpada de tungsténio que, com uma temperatura de 2 856 K, produz um efeito semelhante ao que se verifica em habitações e escritórios. Sem poder deixar passar o efeito da iluminação nos locais de compra dos produtos, um outro iluminante bastante importante é o TL-84 (temperatura de 4 100 K), uma fonte fosforescente que produz um efeito semelhante ao observado nas diversas superfícies comerciais [28, 29].

Quando a luz emitida pelo iluminante embate num objeto, parte desta é refletida, captada pelo olho humano e processada pelo cérebro, resultando na perceção de cor. A forma seletiva

com que o objeto absorve a luz faz com que este transmita uma diferente perceção de cor. Caso o objeto absorva a luz na totalidade, a cor transmitida será a cor preta enquanto que quando este não absorve qualquer radiação, refletindo-a na sua totalidade, a perceção de cor transmitida é a cor branca [26].

O comportamento observado quando a radiação entra em contacto com o objeto é então responsável pela cor observada, mas também pelo brilho com que esta é apresentada. É importante referir a influência de fatores como a textura, pelo que é usual que materiais mais rugosos, por exemplo, apresentem uma cor com menos brilho do que materiais com superfícies mais suaves [26].

Materiais opacos, transparentes e translúcidos interagem de forma diferente com a radiação incidentes nestes. Os materiais opacos absorvem parte da radiação e refletem a outra parte. Já os materiais transparentes e os translúcidos refletem parte da luz, absorvem outra parte e deixam que esta passe através deles, sendo que, enquanto que no caso de um material translúcido esta é dispersa, no caso de um material transparente isto já não acontece [26].

Após envolvimento das duas primeiras componentes deste trio fundamental, é necessário que a luz refletida pelo objeto chegue a um observador como o olho humano ou um espectrofotómetro, completando este sistema de três dimensões.

A cor não é mais que radiação de diferentes comprimentos de onda que chega ao observador. De forma a permitir que seja possível obter-se a sensação de cor dos objetos, existe uma aliança bastante forte entre o cérebro e o olho humano, sendo que os primeiros processam o estímulo visual provocado pela radiação refletida captada pelos segundos. Na retina do olho estão localizados dois tipos de células diferentes, também chamadas de fotorrecetores. Estas células são conhecidas por bastonetes e cones. Os primeiros são responsáveis pela intensidade do brilho do objeto, não sendo capazes de detetar as cores. Já os segundos são os que fazem distinguir as cores, havendo três tipos de cones e sendo cada um deles sensível a gamas de comprimento de onda que correspondem ao vermelho, verde e azul [26].

A forma como os fotorrecetores atuam e as suas respetivas funções permitem perceber a forma como as cores são vistas ao longo do dia. Em plena luz do dia, tanto os bastonetes como os cones apresentam elevada sensibilidade, desempenhando as suas funções de forma plena. Já ao anoitecer, apenas se tem capacidade de distinguir formas e sombras, não sendo as cores tão percetíveis como antes. Isto acontece porque o nível de iluminação diminuiu e, uma vez que os cones não recebem estimulação suficiente, as cores deixam de ser percetíveis [26].

2.5.3 Colorimetria

Conforme referido acima, existem três tipos de cones da retina do olho, cada um deles sensível a uma cor primária distinta. É através da combinação triestímulos, X, Y e Z para vermelho, verde e azul respetivamente, que se consegue alcançar as diversas cores existentes [26].

Tal como se passou com o iluminante, e uma vez que cada indivíduo tem a sua capacidade visual e a cor depende do observador, a CIE partiu para a criação de observadores padrão. Desta forma, foram criados o padrão de 2º em 1931 e de 10º em 1964, diferindo um do outro relativamente ao campo de visão abrangido pelos cones no olho humano [30].

A cor obtida é calculada a partir da multiplicação da refletância espetral da amostra pelo comprimento de onda referente ao iluminante utilizado e pelos valores de X, Y e Z, referentes a bandas com um máximo no vermelho, verde e azul, respetivamente. Estas refletâncias espetrais são correlacionadas da forma descrita nas equações 1 a 4 [26].

$$X + Y + Z = 1 \qquad (1)$$

$$X = \frac{X}{X + Y + Z} \qquad (2)$$

$$Y = \frac{Y}{X + Y + Z} \qquad (3)$$

$$Z = \frac{Z}{X + Y + Z} \qquad (4)$$

O aparecimento destes três estímulos e a sua compreensão, permitiu o desenvolvimento do primeiro mapa de cores, o diagrama cromático CIE. Conseguindo localizar duas cores com o auxílio do mapa, passou a ser possível medir distâncias entre as coordenadas destas, representando uma aproximação da diferença entre as cores [26].

Sendo os sistemas colorimétricos chamados pelo nome da instituição que os criou seguido do ano do seu desenvolvimento, o CIE31, é visto como a base do desenvolvimento que tem havido em torno desta questão, podendo a cor ser determinada a partir dos valores de triestímulos XYZ bem como de um iluminante e um observador padrão [26].

Em 1976 foi desenvolvido o sistema CIELAB, sistema este que entra com os parâmetros L^*, a^* e b^*. O primeiro é visto como um eixo perpendicular ao plano formado pelos outros dois e representa a luminosidade da cor, variando de preto, para L igual a 0, até branco, onde L é igual a 100. No eixo a^* estão representados o verde e o vermelho, sendo estas cores obtidas quando o ser valor é negativo ou positivo, respetivamente. Por último, o eixo b^* é composto pelas cores opostas azul e amarelo, sendo o seu valor positivo quando a cor predominante é o amarelo e negativo quando esta é o azul. Este sistema é o mais utilizado em aplicações de medição de cor, podendo ainda ser transposto para coordenadas cilíndricas onde são obtidos os parâmetros L^*, C^* e H, formando o sistema CIELCH. O parâmetro C^* representa a intensidade da

cor, enquanto que H é a tonalidade e L^* mantém-se como parâmetro representativo da luminosidade [26]. Estes dois sistemas estão representados na Figura 5.

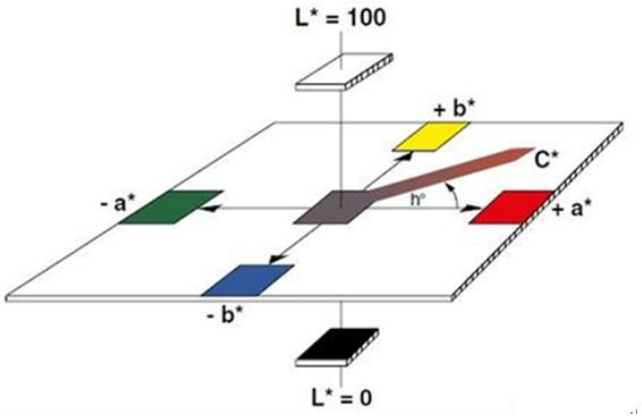


Figura 5- Representação dos sistemas CIELAB e CIELCH

Assim sendo, quando se comparam duas cores e se tenta perceber qual a diferença que há entre estas, é de fácil compreensão que esta está relacionada com diferenças observadas nos diversos parâmetros. Assim, a diferença de cor total (dE*) é dividida nas diferenças da luminosidade (dL*), da intensidade da cor (dC*) da tonalidade (dH*), sendo obtida da seguinte forma [26].

$$dE^* = \sqrt{(dL^*)^2 + (dC^*)^2 + (dH^*)^2} \qquad (5)$$

De igual modo, e como é apresentado à frente, podem ser utilizados os parâmetros a* e b*, sendo estes preferíveis para casos em que C* é menor que 5 [26].

$$dE^* = \sqrt{(dL^*)^2 + (da^*)^2 + (db^*)^2} \qquad (6)$$

Apesar de variar consoante o meio industrial associado, o valor de dE* máximo permitido na MRR é 1, devendo ser diminuído ao máximo de forma a conduzir ao afastamento deste valor.

2.5.3.1 Aparelhos de Medição

De modo a obter as especificações de uma cor, são utilizados dois aparelhos diferentes de medição desta, o espectrofotómetro e o colorímetro de três estímulos [26].

O espectrofotómetro trata-se de um aparelho que divide a luz incidente em frações individuais referentes aos diferentes comprimentos de onda dentro da região do visível. As intensidades de radiação refletida ou transmitida pela amostra em estudo e pela amostra padrão são medidas e posteriormente comparadas, sendo esta a base do funcionamento do aparelho [26].

Já o colorímetro contém na sua estrutura filtros que medem a radiação refletida a três comprimentos de onda distintos, correspondendo estes às cores vermelho, verde e azul, ou seja, os três estímulos XYZ. Não podendo apresentar os valores dos três estímulos para diferentes condições de iluminante ou observador, os colorímetros não são adequados para serem usados em situações em que se requer um controlo do metamerismo [26].

2.5.4 Metamerismo

Como já foi referido atrás, a cor está fortemente dependente de um trio composto pelo iluminante, objeto e observador. Dependendo das condições de análise do objeto, este pode apresentar diferentes perceções de cor, mostrando o quão importante estas são.

O facto de dois objetos apresentarem valores de triestímulos iguais sobre certas e determinadas condições de observação não implica que estes valores se mantenham iguais quando as condições são alteradas. Quando esta caraterística de captar perceções de cor diferentes dependendo das condições de observação se manifesta durante a análise do objeto dá-se o fenómeno de metamerismo. Por vezes dois objetos apresentam a mesma cor quando observados, por exemplo, sobre a mesma luz, mas quando esta se altera apresentam cores diferentes. Nestes casos estamos perante um par metamérico, ou seja, dois objetos que têm diferentes valores espectrais, mas, sobre certas condições, aparentam ter a mesma cor [31].

Antigamente o metamerismo não era um fenómeno muito relevante, uma vez que este não aparenta manifestar-se muito na natureza [32]. No entanto, e à medida que foram aparecendo cada vez mais artigos contendo na sua formulação corantes e pigmentos sintéticos, o metamerismo tornou-se um dos fenómenos mais relevantes no que diz respeito à colorimetria e que merece maior atenção por partes dos coloristas industriais [33].

Apesar de um aparecimento claro deste fenómeno, um estudo feito pelo em 1988 pelo ISCC, Inter-Society Color Coucil, revelou que havia algumas reservas relativas ao assunto dentro da comunidade de especialistas da cor, como coloristas industriais. Estes apresentavam dificuldade em distinguir o conceito de metamerismo, que se refere uma relação entre duas amostras, e o conceito de consistência de cor, que se refere a uma só amostra e à sua capacidade de apresentar a mesma cor mediante diferentes condições de observação [34].

Várias são as condições que podem conduzir à ocorrência de metamerismo, sendo de especial destaque na indústria do couro sintético o metamerismo de iluminante, provocado pela alteração de iluminante [33].

Ao serem realizados ensaios de cor, e de modo a determinar a capacidade de dois objetos que apresentam a mesma cor quando observados sob um iluminante manterem cor idênticas quando o iluminante é alterado, pode ser calculado o chamado índice de metamerismo, IM. Este IM é obtido através dos valores de triestímulos ou, por exemplo, dos parâmetros L*, a* e b* das duas amostras, permitindo classificar o par metamérico segundo o seu grau de metamerismo.

A sua fórmula de cálculo está abaixo apresentada, sendo que n1 e n2 representam o primeiro e o segundo iluminante e Δ a variação dos fatores entre as duas amostras [35].

$$IM = \sqrt{(\Delta L_{n1} - \Delta L_{n2})^2 + (\Delta a_{n1} - \Delta a_{n2})^2 - (\Delta b_{n1} - \Delta b_{n2})^2} \qquad (7)$$

Preferencialmente é usado como iluminante de referência o D65, e como iluminante de teste deve ser dada importância ao que o produto vai estar mais exposto, usualmente referido pelo cliente [28].

2.5.4.1 Tipos de Metamerismo

Conforme foi referido anteriormente, o metamerismo pode surgir de diversas formas, variando, portanto, com as condições de observação.

O tipo de metamerismo mais relevante será o metamerismo de iluminante, sendo este caraterizado por um par de objetos que apresentam a mesma cor quando observados sob um determinado iluminante e cores diferentes quando este se altera. Esta situação pode revelar-se em situações em que a cor é igual quando os objetos são expostos à luz do local de produção, mas muda quando observada sob a luz do local onde são vendidos ou mesmo utilizados [36].

Outra das situações em que o metamerismo mais se nota é quando o observador varia, podendo acontecer por a cor ser formulada utilizando um dos observadores padrão referidos atrás e a observação posterior ser feita utilizando um outro. Além disso pode-se revelar também quando a sensibilidade às diferentes cores varia entre dois observadores [36].

O metamerismo geométrico, em que dois objetos de um par metamérico apresentam texturas ou brilhos diferentes, e o metamerismo de campo de visão, caraterizado por mudanças no campo de visão ou distância de observação para os diferentes objetos, devem também ser mencionados, uma vez que fazem com que sejam apresentadas cores iguais para certas condições, mas que variam quando estas são alteradas [33].

Por fim, os meios instrumentais devem também eles ser tidos consideração, uma vez que diferentes colorímetros ou espectrofotómetros podem apresentar geometrias diferentes, provocando um metamerismo instrumental [33].

2.5.4.2 Redução do Metamerismo

Sendo um fenómeno com alta probabilidade de ser indesejado por parte do cliente, durante o estudo da cor do objeto é importante eliminar ou, pelo menos, reduzir ao máximo o metamerismo que se observa entre o objeto produzido e o padrão. É importante, por exemplo, que todos os estofos e peças do interior de um automóvel apresentem a mesma cor, assim como, aquando da produção de um conjunto de vestuário, é essencial que as cores estejam todas de acordo umas com as outras.

De modo a prevenir a ocorrência de metamerismo o ideal seria utilizar os mesmos corantes ou pigmentos utilizados na formulação da amostra padrão. No entanto, nem sempre isto é possível, podendo tal facto dever-se, por exemplo, à sua remoção do mercado ou à sua inadequabilidade para a aplicação planeada. Assim sendo, nestas situações o recomendado é utilizar corantes ou

pigmentos que apresentem exatamente as mesmas propriedades refletoras dos presentes na formulação original [36, 37]. Esta seleção de pigmentos feita de modo a diminuir o metamerismo, pode ser executada utilizando software adequado, no qual o computador analisa toda a sua base de dados e apresenta as formulações com menor metamerismo que conseguir obter [26]. Durante o acerto da cor deve-se ter ainda em conta que não devem ser adicionados corantes ou pigmentos que não estejam já na formulação da cor, uma vez que a sua adição conduziria a um aumento do metamerismo observado [36].

2.6 Produtividade

O termo produtividade é visto de uma forma bastante ambígua, devendo ser enquadrado com o ambiente em que está inserido [38]. No contexto da MRR, a produtividade define-se como sendo a redução do tempo gasto para executar um serviço, quantidade e qualidade de produtos. Esta está então relacionada com a quantidade de tempo que a máquina está ligada e, efetivamente, a produzir artigos.

É de notar que, ao contrário do que pode ser por vezes interpretado, o aumento da produtividade não conduz a um aumento da produção, tratando-se sim de uma relação entre o que sai do sistema e o que entra [38].

De modo a obter um aumento da produtividade de um processo, torna-se fundamental reduzir os desperdícios, permitindo controlar custos e produzir mais com os mesmos recursos. De facto, a existência de desperdício de matérias primas ou energia tem um impacto imediato no retorno que se espera da venda de um produto produzido numa dada linha de produção [38].

Na MRR, uma boa produtividade da máquina em que se efetua o recobrimento dos artigos torna-se essencial, permitindo que não haja desperdícios de pasta e que, aumentando o tempo em que a máquina está de facto a recobrir artigos, se produza uma maior quantidade de artigos num mais curto espaço de tempo.

Para calcular a produtividade da máquina, é necessário ter em conta, não só a quantidade de tempo que ela está ligada por dia, mas também a quantidade de tempo que esta está a produzir artigos, ou seja, retirando-se à primeira o tempo morto verificado na máquina em diversas situações. Na máquina de recobrimento na MRR, este tempo morto pode ser dividido em diversos pontos, como ensaios de cor, defeitos em matérias primas e atrasos na sua preparação, avarias na máquina ou ainda ensaios de novos artigos a ser desenvolvidos pelo departamento de desenvolvimento ou artigos já existentes, mas que estão a sofrer alterações.

3 Materiais e Métodos

Como apoio a este projeto, foram utilizados diversos materiais de forma contínua, de modo a permitir a obtenção e estudo dos resultados que serão apresentados e discutidos no capítulo 4.

Além dos principais materiais utilizados e apresentados abaixo, materiais como agitadores e balanças foram também utilizados como auxílio à obtenção dos resultados em seguida apresentados.

3.1 Espetrofotómetro

O espectrofotómetro permite efetuar uma comparação entre uma amostra pretendida e uma amostra padrão previamente estabelecida. Este aparelho divide a luz incidente em frações individuais referentes aos diferentes comprimentos de onda dentro da região do visível. As intensidades de radiação refletida ou transmitida pela amostra em estudo e pela amostra padrão são medidas e posteriormente comparadas, sendo esta a base do funcionamento do aparelho [26].

Consoante o pretendido, esta análise é feita para um determinado iluminante, sendo também selecionado o observador. A análise esta ligada à tonalidade, sendo permitida ainda a obtenção dos valores de triestímulos da amostra, de acordo com as condições estabelecidas.

Este aparelho é utilizado com diversas funcionalidades na indústria colorística. Para além do seu uso no final da produção do artigo, em que permite uma comparação entre o artigo produzido e a amostra padrão utilizada, este permite que, no início da formulação da cor, seja indicada uma receita para esta, tendo em conta os pigmentos na sua base de dados. Além disso, a parir dos parâmetros obtidos, por exemplo L*, a* e b* para o sistema CIELAB, o operador responsável é auxiliado aquando da correção da cor ao longo do processo produtivo.

Por último, e uma vez que permite obter os valores de triestímulos para diferentes condições de observador e iluminante, este aparelho permite determinar se um par é ou não metamérico [26].

A Figura 6 representa um dos espetrofotómetros existentes no mercado.



Figura 6- Espetrofotómetro [39]

Dada a sua importância para o processo industrial em questão, o espetrofotómetro utilizado, um Datacolor SF450X, foi calibrado a cada 8 horas de funcionamento.

De modo a eliminar diferenças que pudessem existir entre diferentes zonas da mesma amostra, estas foram lidas, no mínimo, três vezes, sendo a sua análise feita em termos de valores médios.

3.2 *Mathis LabDryer*

Este aparelho trata-se de um secador que permite simular o que ocorre nas estufas de maior dimensão durante a produção dos artigos de couro sintético.

Na sua estrutura esta existe uma gaveta amovível na qual um papel é preso, sendo posteriormente colocada neste a primeira camada de pasta, que será espalhada por uma faca incorporada no sistema. Após isso, a gaveta é levada ao interior da *Mathis*, permanecendo a uma temperatura estabelecida anteriormente e o período definido pelo operador. Após a sua saída, o processo repete-se para a seguinte ou seguintes camadas, até que o artigo esteja corretamente simulado.

As condições observadas a nível das várias etapas da produção devem ser reproduzidas ao máximo, sendo isto tido em conta não só na temperatura utilizada, mas também no suporte utilizado, no papel que poderá apresentar diferentes gravados, assim como se o artigo possui laca ou não

Na Figura 7 está representada uma *Mathis LabDryer* semelhante às utilizadas neste projeto.



Figura 7- Mathis LabDryer [40]

3.3 Câmara de Luz

Conforme referido anteriormente, a iluminação presente na sala em que se faz a observação da amostra tem influência na cor observada. Desta forma, a câmara de luz permite simular diferentes tipos de iluminantes, permitindo ver qual a tonalidade de uma amostra para as diferentes condições e, possivelmente, aferir a possível existência de metamerismo na cor.

De acordo com a CIE, os iluminantes recomendados para a visualização de artigos de couro sintético são o D65, o A e o TL84, estando estas presentes nas câmaras de luz utilizadas na MRR.

Na Figura 8 é possível visualizar um exemplo de uma câmara de luz, tendo sido utilizada ao longo do trabalho uma Just Normlicht Pantone.



Figura 8- Câmara de luz [41]

3.4 STA – Análise Térmica Simultânea

O aparelho de STA permite fazer, simultaneamente, uma Análise Termogravimétrica (TGA) e de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) [42].

A TGA trata-se de uma técnica destrutiva na qual se mede a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo num ambiente de atmosfera controlado [42]. Simulando ao máximo o que ocorre na MRR, foi utilizado ar como gás de atmosfera nos ensaios realizados.

Já a análise DSC permite determinar a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência, sendo que ambas são submetidas ao mesmo programa de aquecimento [42].

Tendo sido a técnica de STA utilizada para realizar sobretudo ensaios de TGA, esta permitiu determinar a temperatura a partir da qual alguns pigmentos entravam em degradação térmica.

Na Figura 9 é possível observar o equipamento utilizado, o NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®



Figura 9- Equipamento STA utilizado durante o projeto [43]

4 Resultados e Discussão

4.1 Processo de Produção de PU

Durante este trabalho, foi feito um acompanhamento do processo desde a formulação da cor no Laboratório de Ensaios e Auditoria (LEA) até ao recobrimento do artigo, passando por diversas fases explícitas no Anexo A e cujas essenciais estão apresentadas na Figura A. 1.

Importante referir ainda que, para a MRR, o valor limite de DE* é 1. No entanto, a cor pode ser validada visualmente pelo encarregado geral nos casos em que o valor de DE* é superior.

4.1.1 Amostragem geral e seu comportamento

De modo a analisar de alteração da cor desde a sua preparação na cozinha de pastas até ao seu ensaio, foi realizado um acompanhamento do processo durante o período da realização do trabalho, sendo comparadas as leituras espetrofotométricas da amostra final tirada na *Mathis* durante a preparação da pasta e da leitura do ensaio realizado na máquina de recobrimento.

Após algum estudo e acompanhamento da alteração de cor dos artigos produzidos, decidiu-se ir removendo ensaios, passando a um recobrimento direto dos artigos, sem ensaio de cor na máquina de recobrimento. Nestes casos a comparação mantinha-se, sendo feita entre as leituras espetrofotométricas da amostra da *Mathis* após preparação da cor e o recobrimento do artigo final.

No total, foi obtida uma amostragem de 118 artigos, 71 deles diferentes, e distribuídos por diferentes tonalidades, estando esta distribuição representada no Gráfico 1.

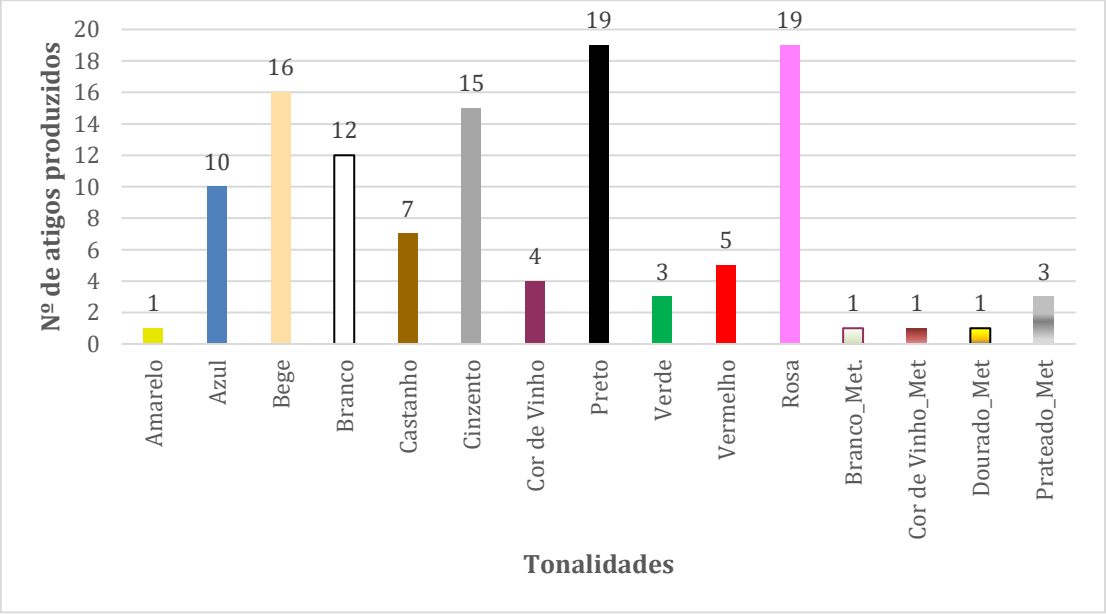


Gráfico 1- Distribuição, por tonalidade, dos artigos de PU produzidos e estudados ao longo do projeto

Durante o processamento do artigo, a pasta é espalhada em diferentes papéis consoante o efeito que se pretende obter. Este papel atua como um molde, transferindo no artigo a sua textura e brilho. Da amostragem recolhida, 11 tipos de papeis diferentes foram utilizados, estando a sua distribuição quantitativa representada no Gráfico 2.

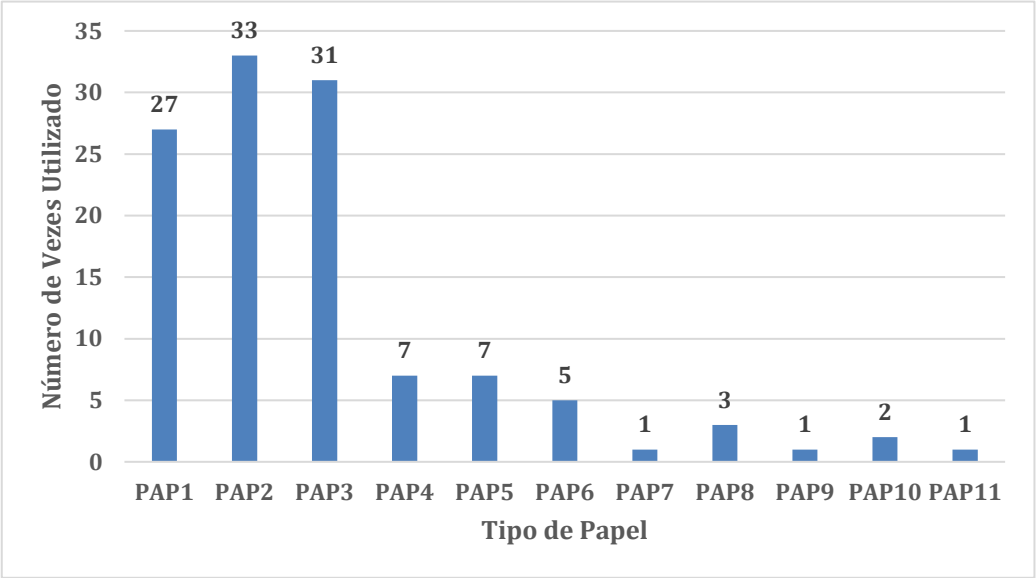


Gráfico 2- Distribuição quantitativa, por papel, dos artigos de PU produzidos ao longo do projeto

Como se pode ver, os artigos que utilizam os papéis PAP1, PAP2 e PAP3, representam uma grande fatia da produção da MRR (77% no tempo alocado para a realização do trabalho), pelo que uma redução dos ensaios nestes artigos seria bastante benéfico para o aumento da produtividade da máquina.

Uma das etapas pela qual nem todos os artigos de PU passam durante a sua produção é a de extração do ar da pasta. A sua importância na produção de artigos de PU deve-se sobretudo a esta ser uma medida de prevenção de manchas no artigo, sendo realizada em algumas cores ou mesmo em certos papéis. Quando é utilizado o papel PAP1, por exemplo, efetua-se sempre esta etapa, sendo a sua influência estudada mais à frente. Da amostragem analisada e referida anteriormente, em 43,2% dos casos é realizada a extração do ar da pasta, tendo esta sido realizada após o ensaio e imediatamente antes do recobrimento do artigo na maior parte destes casos, ou seja, durante o ensaio a pasta tem ainda ar na sua constituição.

Tendo por objetivo reduzir a quantidade de ensaios de cor realizados na máquina de recobrimento, foi feito um acompanhamento do número de ensaios necessários para cada artigo produzido, de início ao fim do trabalho realizado.

A certa altura, e imediatamente antes de passar à produção do primeiro artigo sem qualquer ensaio, a amostragem existente era de 45, da qual a percentagem de artigos validados após o primeiro ensaio da cor era de 86,7%. Os restantes 13,3%, resumem-se a 6 artigos cuja cor foi validada após o segundo ensaio.

Já tendo em conta a amostragem final, altura em que já havia sido implementada a remoção do ensaio em diversas situações, verificou-se que 43,2% das cores foram validadas ao fim de apenas um ensaio, 5,1% ao fim de dois ensaios e apenas um artigo necessitou de realizar 3 ensaios de cor. Os restantes 50,8% dos artigos foram produzidos sem necessidade de qualquer ensaio, tendo sido o resultado final de acordo com o pretendido.

4.1.2 Extração do ar no PU

De forma a analisar qual a influência que a etapa de extração do ar da pasta tem na alteração da cor, foram feitas leituras espetrofotométricas ao ensaio de cor na máquina de recobrimento, que é feito antes da extração do ar, e ao artigo posteriormente produzido, já sem o ar. Uma vez que o único parâmetro a alterar-se de uma leitura para a outra foi a existência, ou não, de ar na pasta, as tendências que se observaram da primeira situação para a segunda são resultado da extração do ar. Assim, e após a recolha dos resultados, foi possível concluir que esta etapa conduz à alteração de cor, observando-se, numa amostragem de 9, um DE médio de 0,46.

Avaliando a tendência que se observava nos parâmetros lidos, foi elaborada a tabela seguinte.

Tabela 1- Comportamento observado na cor após extração do ar nas pastas de PU

Dimensão da amostra	9		
DL*	Mais Escuro	8	88,9%
	Mais Claro	1	11,1%
	Sem Desvio	0	0,0%
Da*	Mais Vermelho	3	33,3%
	Menos Vermelho	5	55,6%
	Sem Desvio	1	11,1%
Db*	Mais Amarelo	2	22,2%
	Menos Amarelo	7	77,8%
	Sem Desvio	0	0,0%
Dc*	Mais Saturado	0	0,0%
	Menos Saturado	9	100,0%
	Sem Desvio	0	0,0%
DE*	Menor que 0,5	5	55,6%
	Maior que 0,5	4	44,4%
	Maior que 0.75	2	22,2%
	Maior que 1,00	1	11,1%

É possível concluir que a etapa de extração do ar conduz a valores de DE inferiores a 0,5 em 55,6% dos casos, levando esta etapa a um escurecimento bastante considerável das cores, estando este presente em 88,9% das vezes. Verifica-se também que as cores têm tendência a azular, acontecendo isto em 77,8% dos casos, mas que têm também tendência a diminuir a sua saturação, o que se verifica em todos os casos analisados. Apesar de se observar uma maior percentagem de cores menos vermelhas quando lhes é retirado o ar, os valores de Da* obtidos

não são suficientemente relevantes para serem considerados como uma tendência. Os valores médios dos parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Valores médios dos parâmetros obtidos através das leituras espetrofotométricas após extração do ar nas pastas de PU

	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
Média	-0,33	-0,05	-0,10	-0,16	0,07	0,46

Como se pode verificar, deve ser dada especial atenção ao facto de os artigos cujo ar vai ser removido da pasta escurecerem durante o recobrimento. Assim, as cores que vão passar por este processo devem ser deixadas um pouco mais claras durante a sua preparação, de modo a aproximarem-se do objetivo após o recobrimento. Além disso, mas com menor importância, é também aconselhado a não as deixar menos saturadas que o pretendido, uma vez que se espera que percam alguma saturação.

Sendo a cor uma caraterística dependente do comportamento da luz incidente no objeto, as alterações observadas após remoção do ar poderão estar relacionadas com a diferença do índice de refração do ar e no material propriamente dito, os componentes da pasta de PU, neste caso.

4.1.3 Envelhecimento da pasta

Por vezes passam algumas horas, ou mesmo dias, desde a formulação da cor até ao recobrimento e produção do artigo. Durante este tempo de repouso pode existir alteração das caraterísticas da pasta que levem à alteração da sua cor, devendo este fator ser alvo de estudo.

De modo a analisar a forma como a cor alterava com o passar do tempo, os filmes feitos na *Mathis* durante a preparação da cor, foram comparados com filmes feitos nessa mesma *Mathis* mas no dia em que se procedeu ao recobrimento do artigo, a partir de pasta recolhida antes da extração do ar, em casos em que esta etapa se verificasse. Os resultados das leituras espetrofotométricas, tomando a mais antiga como padrão, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Resultado das leituras espetrofotométricas de amostras após envelhecimento da pasta de PU

Papel	Dias Após Formulação	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
PAP8	3	0,29	0,50	0,09	-0,45	0,24	0,58
PAP8	3	0,10	-0,25	-0,18	-0,30	0,08	0,33
PAP3	2	0,37	-0,03	-0,38	-0,35	-0,16	0,53
PAP3	1	0,09	-0,35	-0,52	-0,62	-0,06	0,63
PAP3	1	-0,58	-0,25	-0,25	-0,34	-0,12	0,68
PAP2	1	-0,32	0,01	0,11	0,05	0,10	0,35
PAP3	1	0,25	0,13	0,07	0,13	0,07	0,29
PAP3	4	0,17	0,00	-0,11	-0,09	-0,07	0,20
PAP3	4	0,18	0,23	0,18	0,25	-0,15	0,35
PAP3	4	-0,09	-0,04	-0,26	-0,26	-0,06	0,28
PAP2	2	-0,31	-0,42	-0,51	-0,55	-0,37	0,73

É possível ver que existe já alguma alteração antes de se passar ao recobrimento, podendo o envelhecimento ser uma causa. Analisando os valores constata-se que o parâmetro no qual se observa uma maior alteração é o DC*, mostrando uma perda de saturação da cor após envelhecimento. O comportamento observado na cor, assim como os valores médios das leituras espetrofotométricas apresentadas atrás, estão resumidos na Tabela B 1 presente no Anexo B.

No entanto, é possível ver que uma cor produzida há quatro dias não apresenta necessariamente uma diferença de cor superior a uma que foi produzida há apenas um ou dois dias, realçando a possibilidade da maior alteração se verificar numa fase inicial após produção da cor.

De modo a analisar esta influência do envelhecimento de uma mesma pasta ao longo de vários dias, foram feitos na *Mathis* filmes em dias diferentes a partir da mesma amostra de pasta, ou seja, uma amostra que foi recolhida no dia do recobrimento do produto final e que se guardou por, pelo menos, 24 horas, de modo a fazer os filmes referidos.

Os filmes produzidos foram comparados, através de leituras espetrofotométricas, com o que havia sido produzido durante a preparação da cor e aprovado para ensaio. Estas leituras, em que o último filme mencionado é considerado como amostra padrão, estão representadas na Tabela 4, bem como a diferença que se verifica entre dois dias.

Tabela 4- Leituras espetrofotométricas de amostras sujeitas a diferentes tempos de envelhecimento e sua comparação

Ensaio	Papel	Dias Após Formulação	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
		2	0,37	-0,03	-0,38	-0,35	-0,16	0,53
1	PAP3	3	0,41	-0,07	-0,55	-0,51	-0,21	0,69
		DIFERENÇA ENTRE DIAS	**0,04**	**0,04**	**0,17**	**0,17**	**0,05**	**0,16**
		1	0,09	-0,35	-0,52	-0,62	-0,06	0,63
2	PAP3	2	-0,07	-0,34	-0,57	-0,65	-0,09	0,66
		DIFERENÇA ENTRE DIAS	**0,16**	**0,00**	**0,05**	**0,04**	**0,04**	**0,03**
		1	-0,32	0,01	0,11	0,05	0,10	0,35
3	PAP2	2	-0,34	-0,27	-0,55	-0,61	-0,05	0,70
		DIFERENÇA ENTRE DIAS	**0,02**	**0,28**	**0,66**	**0,66**	**0,15**	**0,35**
		1	0,25	0,13	0,07	0,13	0,07	0,29
4	PAP3	2	0,17	0,05	0,03	0,06	0,03	0,20
		DIFERENÇA ENTRE DIAS	**0,08**	**0,08**	**0,04**	**0,08**	**0,04**	**0,09**
		2	-0,31	-0,42	-0,51	-0,55	-0,37	0,73
5	PAP2	3	-0,26	-0,38	-0,42	-0,48	-0,30	0,62
		DIFERENÇA ENTRE DIAS	**0,05**	**0,04**	**0,08**	**0,06**	**0,06**	**0,11**

As diferenças que se verificaram de um dia para o outro são, na sua maioria, irrisórias, podendo ser justificadas por erro humano devido a inconsistência no espalhamento por parte da faca da *Mathis*, que é calibrada manualmente pelo operador.

No entanto, a diferença da cor encontrada quando analisada a Tabela 3 acaba por ser considerável, apontando-se então para estas primeiras 24 horas uma das principais razões desta

mudança de cor. Neste período, a pasta passa por um processo de filtração, sendo levada a atravessar uma malha e, posteriormente, guardada para uso. Assim, a razão da mudança de cor nestas horas pode dever-se, não só ao envelhecimento, mas também a este processo de filtração, podendo ainda ser devida a apenas um destes fatores. Como tal, este processo de filtração foi alvo de estudo e será discutido no capítulo seguinte.

4.1.4 Filtração

Finalizada a preparação da pasta, esta passa por uma malha de forma a ser alvo de uma filtração, removendo aglomerados que se possam ter formado.

De forma a estudar uma possível alteração de cor após esta etapa, foi realizado um estudo a nível laboratorial. Para tal, e a partir das formulações de algumas das cores mais utilizadas no período deste projeto, foram produzidas no laboratório quantidades de pasta, de cada uma das camadas do artigo, suficientes para dividir em duas amostras: uma sem ser filtrada e outra filtrada. Destas, foram produzidos filmes, um imediatamente após o outro. Tomando o filme sem filtração como padrão, os dois foram comparados a partir das leituras espetrofotométricas apresentadas na Tabela C 1 presente no Anexo C e cujos valores médios e comportamento das cores após a etapa de filtração estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Valores médios dos parâmetros obtidos através das leituras espetrofotométricas ao longo do processo de filtração da pasta e comportamento observado na cor ao longo desta etapa

Dimensão da Amostra	8			
	Média			
DL*	-0,04	Mais Escuro	6	75,0%
		Mais Claro	2	25,0%
		Sem Desvio	0	0,0%
Da*	-0,06	Mais Vermelho	1	12,5%
		Menos Vermelho	7	87,5%
		Sem Desvio	0	0,0%
Db*	-0,13	Mais Amarelo	1	12,5%
		Menos Amarelo	7	87,5%
		Sem Desvio	0	0,0%
Dc*	-0,20	Mais Saturado	0	0,0%
		Menos Saturado	8	100,0%
		Sem Desvio	0	0,0%
DE*	0,25	Menor que 0,5	7	87,5%
		Maior que 0,5	1	12,5%
		Maior que 0.75	0	0,0%
		Maior que 1,00	0	0,0%

Analisando os resultados apresentados na tabela anterior, é possível verificar que os valores médios dos parâmetros obtidos são reduzidos, sendo o valor médio de DE* igual a 0,25. Apesar da clara tendência da cor perder saturação após a filtração da pasta, o que aconteceu em todos os casos analisados, em média os valores obtidos não são significantes, acontecendo o mesmo

para os restantes parâmetros que aparentam apresentar comportamentos relevantes, como por exemplo a tendência para a cor azular e se tornar mais verde

Comparando com os valores relativos ao envelhecimento, observamos que esta alteração é bastante semelhante, podendo-se confirmar assim que a alteração relativa ao envelhecimento estará também relacionada com o processo de filtração da pasta, ainda que não provoque uma alteração muito crítica.

4.1.5 Ensaios e recobrimento

Para todos os artigos em que houve um acompanhamento do processo de produção, foi realizada uma comparação entre as leituras espetrofotométricas da amostra final tirada na *Mathis* durante a preparação da cor, e outra do ensaio realizado na máquina de recobrimento.

Conforme foi dito anteriormente, apenas 5,9% da amostragem total precisou de mais de um ensaio, tendo sido necessário fazer uma correção da cor antes de passar para o segundo ensaio. Estas cores foram lidas no espetrofotómetro e comparadas com as cores preparadas e que haviam sido validadas para o respetivo ensaio, tendo estas segundas sido realizadas na *Mathis*. Desta forma, e considerando a amostra obtida na *Mathis* como amostra padrão, foi possível observar a forma como a cor se alterou entre estas duas etapas. Esta alteração pode ser observada na Tabela 6.

Tabela 6- Leituras espetrofotométricas de ensaios não validados

Papel	Ensaios Necessários	Nº Ensaio	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
PAP1	2	1	-0,08	-0,26	-0,57	0,56	-0,29	0,64
PAP1	2	1	0,33	-0,28	-0,62	-0,34	-0,59	0,75
PAP1	2	1	0,20	0,35	0,13	0,36	0,11	0,43
PAP3	2	1	0,15	-0,05	-0,14	-0,15	-0,05	0,22
PAP1	3	1	-0,29	0,20	0,27	-0,25	0,22	0,44

Pela análise dos ensaios não aprovados, é possível ver que, apesar de não desprezável, a diferença observada em termos de leitura espetrofotométrica entre a amostra final obtida na *Mathis* e a amostra obtida no ensaio, não apresenta valores demasiado elevados, sendo que em média o DE obtido foi de 0,50. Isto permite dizer que, controlando de forma mais rigorosa a preparação da pasta e conhecendo a tendência de alteração que a cor sofre entre as duas etapas, o número de ensaios não aprovados pode ser reduzido. De facto, o parâmetro que se manifestou mais relevante, mesmo visualmente, foi o Db*, conduzindo a um azular do artigo.

A mesma análise foi feita para os ensaios aprovados, obtendo-se assim uma amostragem de 50 e cujas tendências de alteração de cor segundo os parâmetros CIELAB, bem como do parâmetro referente à saturação, estão representadas na Tabela 7, assim como as gamas de DE obtidas e os valores médios destes parâmetros.

Tabela 7- Valores médios dos parâmetros obtidos através das leituras espetrofotométricas em ensaios validados e comportamento observado na cor nestes ensaios

Dimensão da Amostra	50

	Média			
DL*	-0,01	Mais Escuro	27	54,0%
		Mais Claro	22	44,0%
		Sem Desvio	1	2,0%
Da*	-0,01	Mais Vermelho	27	54,0%
		Menos Vermelho	23	46,0%
		Sem Desvio	0	0,0%
Db*	-0,19	Mais Amarelo	15	30,0%
		Menos Amarelo	34	68,0%
		Sem Desvio	1	2,0%
Dc*	-0,10	Mais Saturado	24	48,0%
		Menos Saturado	26	52,0%
		Sem Desvio	0	0,0%
DE*	0,52	Menor que 0,5	28	56,0%
		Maior que 0,5	22	44,0%
		Maior que 0.75	9	18,0%
		Maior que 1,00	4	8,0%

Com os valores apresentados na tabela anterior, é possível constatar que a maior tendência que se verifica é o facto dos artigos, após recobrimento, ficarem geralmente menos amarelos no ensaio, ou seja, azularem no ensaio na máquina comparativamente com a amostra retirada na *Mathis* durante a preparação da cor. Relativamente aos restantes parâmetros, apesar de ser certo que se fazem notar umas vezes menos e outras mais, estes, na sua maioria, encontram-se em redor do valor zero, podendo ser positivos ou negativos e apresentado, respetivamente, um comportamento mais claro ou escuro, vermelho ou verde, mais ou menos saturado. No entanto, o parâmetro de saturação deve ser tido igualmente em conta, uma vez que induz uma perda de saturação da cor após ensaio. Relativamente ao valor de DE, verifica-se que estes são na sua maioria aceitáveis, estando 74% deles abaixo de 0,75.

A partir da análise dos resultados obtidos e das tendências que se observavam neste estudo, passou-se a implementar um processo em que se antecipava, mediante o histórico já obtido, o comportamento que se esperava para a cor que iria ser produzida. Assim, durante a preparação da cor, tinha-se em atenção as tendências observadas no passado durante este estudo, jogando com elas de modo a fazer com que a sua ocorrência conduzisse, em vez de um desvio, a uma aproximação ainda maior da cor quando comparada com a amostra padrão pretendida. Assim, o objetivo passou, não por reduzir as diferenças entre o observado na amostra retirada da *Mathis* após preparação da cor para o artigo do recobrimento, mas sim por uma redução da diferença de cor entre o produto final produzido e o padrão requerido pelo cliente, sendo esta redução obtida a partir de uma conjugação das alterações de cor existentes entre etapas.

O acompanhamento durante a etapa de produção das pastas foi constante e foi tida em especial atenção a tendência para as amostras ficarem mais azuis. Desta forma, na maioria dos casos e, em especial, em alguns em que esta tendência já se havia verificado, a pasta era preparada com uma cor um pouco mais amarela, de modo a aproximar-se do pretendido durante o recobrimento. Após a produção de alguns artigos em que se verificou a validade deste pressuposto durante o ensaio, passou-se à remoção do ensaio, ou seja, à produção imediata do produto final propriamente dito. No entanto, esta remoção foi realizada de forma pensada e equilibrada, iniciando-se em papéis que apresentassem texturas menos propícias a alterações da cor, como o PAP1, PAP2 e PAP3, que apresentam um tato mais uniforme e reproduzem cores consideradas mais fechadas, ou seja, com uma maior opacidade e menor transparência para a segunda camada. Importante referir que, no caso dos artigos em que se procedia à remoção de ar, como por exemplo todos os artigos produzidos em PAP1, o facto da cor escurecer deveria ser tido em conta durante a sua formulação, conclusão já referida neste trabalho.

Da análise dos valores de leituras espetrofotométricas dos produtos finais em comparação com as amostras retiradas da *Mathis* durante a preparação da cor e através das quais a cor havia sido aprovada, o produto final apresenta um DE superior a 1 em apenas 12,5%, inferior a 0,5 em 51,8%, sendo o valor médio de DE de 0,54. Notar que, mesmo nos casos em que o valor de DE é mais elevado nestas leituras, o que prevalece é a comparação visual entre o produto final e a amostra padrão, tendo todos os artigos sido aprovados visualmente por quem de direito. Esta leitura serve apenas como um indicativo da tendência que se verifica desde a formulação da cor até ao recobrimento do artigo. Além disso, alguns artigos apresentam algumas dificuldades na sua leitura no espetrofotómetro, fazendo com que esta varie consoante o local da amostra em que esta é feita. Isto faz com que, por vezes, as leituras sejam algo desviadas da realidade. Estas dificuldades nas leituras regem-se principalmente com o manuseamento das amostras, sendo bastante evidente no papel PAP2, que para além de um brilho intenso recebe facilmente marcas de manuseamento.

Para uma otimização ainda maior, deve ser tido em conta que, após remoção do ensaio, para além da cor azular conforme concluído anteriormente, esta tem tendência a perder alguma saturação. Isto acontece em 71,4% dos casos. Acontece também que as cores têm tendência a escurecer (64,3% da amostragem), o que já seria de esperar uma vez que agora as leituras são feitas ao produto propriamente dito, cujo recobrimento é feito após remoção do ar nos casos em que esta acontece, etapa cuja influência na cor já foi aqui abordada no capítulo 4.1.2.

Fazendo a análise dos produtos finais produzidos sem ensaio e comparando-os com o pretendido pelo cliente, ou seja, a amostra padrão a partir da qual se procedeu à formulação da cor, verifica-se um equilíbrio no que toca ao parâmetro que se manifestava como mais crítico e que acusava um azular dos artigos, o Db*. Desta forma, apenas em 59,6% da amostragem de 57, o

produto final estava mais azul que o padrão. Este facto leva a concluir que este parâmetro foi corretamente corrigido durante o trabalho. Dos outros parâmetros, verifica-se o que já se mencionou anteriormente e que podia ser otimizado da forma indicada atrás, ou seja, o produto final aparece algo mais escuro e menos saturado, sendo a perda de saturação o fator mais relevante de momento. Além disso, verifica-se que aparece também mais verde que o padrão em 56,1% dos casos.

Assim, o DE médio obtido entre o produto final e a amostra padrão foi de 0,57, sendo inferior a 0,5 em 52,6% dos casos e superior a 1 em somente 8,8%. Os valores médios para os parâmetros obtidos nas leituras espetrofotométricas estão indicados na Tabela 8.

Tabela 8- Valores médios dos parâmetros obtidos através das leituras espetrofotométricas entre os artigos produzidos e a amostra padrão

	DL*	Da*	Db*	DC*	DH	DE*
Média	-0,12	0,14	-0,16	-0,24	0,00	0,57

Em situações em que se note uma maior diferença de cor após recobrimento, deve ser feito um registo de forma a, numa futura produção, se efetuar um acompanhamento de modo a verificar se o desvio da cor durante o recobrimento se mantém ou se foi um caso pontual.

4.1.6 Separação Por Papel

Perspetivando diferentes comportamentos para diferentes papéis, as leituras espetrofotométricas feitas entre os ensaios realizados na máquina de recobrimento e as últimas amostras retiradas da *Mathis* durante preparação da cor, foram também separadas por tipo de papel. Assim, foi possível, para um determinado tipo de papel, verificar se havia alguma tendência mais notória e que não era tão bem observada no panorama geral.

Analisando os resultados referentes a ensaios em PAP2, verifica-se que os valores dos parâmetros lidos são dos mais baixos, comparando com os vários papeis. Os valores destas leituras espetrofotométricas estão indicados na Tabela 9.

Tabela 9- Leituras espetrofotométricas de ensaios de cor em PAP2

Amostra	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
1	-0,11	0,07	-0,03	0,03	-0,07	0,13
2	0,02	0,21	0,31	0,29	0,23	0,72
3	-0,21	-0,09	-0,50	-0,44	-0,27	0,55
4	0,16	0,03	0,10	0,11	0,02	0,19
5	-0,01	0,00	-0,09	-0,08	-0,04	0,11
6	-0,19	0,10	0,12	0,15	-0,04	0,25

Apesar de se verificar que na maioria dos casos há um ligeiro avermelhar e escurecer da cor durante o ensaio, bem como um aumento da saturação, estes valores são bastante reduzidos. Assim, pode-se considerar que não há grande alteração de cor desde a sua preparação na

cozinha de pastas até ao recobrimento. Os valores médios observados para os parâmetros encontram-se indicados na Tabela 10.

Tabela 10- Valores médios dos parâmetros obtidos através das leituras espetrofotométricas em ensaios de cor em PAP2

	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
Média	-0,06	0,05	-0,02	0,01	-0,03	0,32

Aqui, é possível ver como ok valores se encontram em redor de zero, podendo-se considerar que não haverá grande alteração desde a elaboração da amostra na *Mathis* até ao recobrimento.

Desta forma, o ensaio foi eliminado e analisada a alteração que havia da amostra final da *Mathis* para o produto final propriamente dito. Verificou-se que os valores dos parâmetros, apesar de não serem elevados, já permitiam identificar tendências. Assim, foi possível concluir que, apesar de não acontecer de forma muito expressa, o artigo no recobrimento tem tendência a escurecer, azular e perder alguma saturação. Além disso, mas não tão relevante, a cor após recobrimento fica um pouco menos verde que a obtida na amostra final. Estas tendências, assim como os valores médios dos parâmetros estudados neste caso, estão indicadas na Tabela 11.

Tabela 11- Valores médios dos parâmetros obtidos através das leituras espetrofotométricas após remoção do ensaio de cor em PAP2 e comportamento observado na cor após remoção deste ensaio

Dimensão da Amostra	25			
	Média			
DL*	-0,18	Mais Escuro	17	68,0%
		Mais Claro	7	28,0%
		Sem Desvio	1	4,0%
Da*	-0,17	Mais Vermelho	8	32,0%
		Menos Vermelho	17	68,0%
		Sem Desvio	0	0,0%
Db*	-0,35	Mais Amarelo	2	8,0%
		Menos Amarelo	23	92,0%
		Sem Desvio	0	0,0%
Dc*	-0,36	Mais Saturado	5	20,0%
		Menos Saturado	20	80,0%
		Sem Desvio	0	0,0%
DE*	0,58	Menor que 0,5	14	56,0%
		Maior que 0,5	11	44,0%
		Maior que 0.75	7	28,0%
		Maior que 1,00	6	24,0%

O mesmo procedimento foi feito para os restantes papéis. Para o PAP1, por exemplo, verificou-se que aparentemente o único parâmetro crítico seria o Db*, que denunciava um azular da cor no recobrimento, o que acontecia em 66,7% dos casos. No entanto, este apenas era significativo esporadicamente, não devendo ser demasiado contrariado aquando da preparação da cor, uma vez que podia acabar por ficar demasiado amarelo após recobrimento. Além disso, deve ser

tido em conta que, ao contrário do que acontece no ensaio, a produção do artigo é feita após a remoção do ar da pasta, sendo que esta ação provoca, principalmente, um escurecimento significativo da cor, tal como já foi referido anteriormente. Já o valor de DE obtido foi inferior a 0,5 em 66,7% dos casos e tinha 0,42 como valor médio. Estas observações permitiam retirar o ensaio do processo em artigos produzidos em PAP1, desde que fossem tidas em atenção as tendências esperadas, principalmente o seu escurecimento.

Assim, passando à análise do produto final produzido sem ensaio comparativamente à amostra final retirada da *Mathis* após preparação da cor, é possível observar que apenas num dos artigos não houve tendência para a cor escurecer de forma significativa entre etapas, devendo este escurecimento ser tido em conta durante a preparação da cor. Apesar de 75,0% dos artigos terem ficado também mais vermelhos, os valores de Da* não são demasiado elevados e são toleráveis. De facto, e olhando para os valores médios apresentados na Tabela 12, apenas o parâmetro DL* sofre alterações significativas, o que era de esperar dada a etapa de extração do ar que estes artigos sofrem.

Tabela 12- Valores médios dos parâmetros obtidos através das leituras espetrofotométricas após remoção do ensaio de cor em PAP1

	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
Média	-0,40	0,13	-0,03	0,01	0,08	0,66

Com isto, e olhando de um ponto de vista geral, o cuidado que deve ser tido ao retirar o ensaio em artigos em PAP1, passa por precaver o seu escurecimento.

Outro papel bastante relevante na MRR e dos mais utilizados é o PAP3. Neste caso, e com valores de parâmetros médios indicados na Tabela 13, a cor no ensaio tinha tendência a ficar mais azul em 86,7% dos casos e menos saturada em 66,7%.

Tabela 13- Valores médios dos parâmetros obtidos através das leituras espetrofotométricas após ensaio de cor em PAP3

	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
Média	0,00	-0,12	-0,33	-0,19	-0,04	0,47

Com a devida atenção durante a preparação das cores, o ensaio nos artigos produzidos em PAP3 foi removido, verificando-se valores médios bastante próximos dos referidos para o ensaio e apresentados na tabela acima. Verificava-se também uma tendência principalmente para a cor azular e ficar menos saturada, tal como acontecia para o ensaio. Assim, os valores das tendências para os parâmetros lidos neste caso, assim como os valores médios destes, estão indicados na Tabela 14.

Tabela 14- Valores médios dos principais parâmetros obtidos através das leituras espetrofotométricas após remoção do ensaio de cor em PAP3 e comportamento observado na cor

Dimensão da Amostra	14

	Média			
DL*	0,02	Mais Escuro	9	64,3%
		Mais Claro	5	35,7%
		Sem Desvio	0	0,0%
Da*	-0,13	Mais Vermelho	5	35,7%
		Menos Vermelho	9	64,3%
		Sem Desvio	0	0,0%
Db*	-0,21	Mais Amarelo	3	21,4%
		Menos Amarelo	11	78,6%
		Sem Desvio	0	0,0%
Dc*	-0,27	Mais Saturado	3	21,4%
		Menos Saturado	11	78,6%
		Sem Desvio	0	0,0%
DE*	0,42	Menor que 0,5	9	64,3%
		Maior que 0,5	5	35,7%
		Maior que 0.75	1	7,1%
		Maior que 1,00	0	0,0%

Tal como se pode ver, o valor de DE nestes casos é baixo, sendo inferior a 0,5 em 64,3% dos casos e sendo o seu valor médio igual a 0,42. Assim, aproximando a amostra final da *Mathis* à cor pretendida, e tendo atenção às tendências verificadas, principalmente no que toca ao azular e perder saturação, é possível obter artigos com uma aproximação bastante satisfatória da cor pretendida.

Uma visualização gráfica do comportamento da cor desde a sua produção até ao seu ensaio ou recobrimento, nos casos em que não se realizou ensaio na máquina, encontra-se no Anexo D, tendo sido feita a divisão pelos papéis mais utilizados na MRR no período do trabalho. De igual modo, encontra-se no Anexo E, divisão similar, mas por tonalidade.

4.2 Produtividade da máquina de recobrimento

Fazendo uma análise dos dados internos da MRR entre 2015 e 2017, apresentados no Anexo F, verifica-se que cerca de 58% do tempo morto anual da máquina de recobrimento é causado por ensaios de cor, sendo esta percentagem inferior a 50% em apenas 7 dos 36 meses analisados.

Assim, verifica-se que os ensaios de cor são um fator com bastante influência na produtividade da máquina, uma vez que esta depende diretamente do seu tempo morto.

Uma vez que alguns artigos produzidos pela MRR são sazonais e alteram consoante as tendências do momento, foi feita igualmente uma análise das médias dos tempos mortos e produtividades referentes a cada mês do ano, desde 2015 até 2017. Relativamente à percentagem de tempo morto despendido em ensaios de cor, o mês de maio é o que observa um maior valor, seguido

de fevereiro e depois dezembro. Já os menores valores verificam-se para os meses de setembro e julho, sendo estes os únicos casos em que esta percentagem é inferior a 50%. Relativamente à produtividade, a média desta é superior em fevereiro, seguido de maio, e inferior em setembro e outubro. É então possível observar que não existe necessariamente uma linearidade entre o tempo morto despendido em ensaios de cor e a produtividade, uma vez que existem vários fatores, como ensaios de artigos, avarias na máquina, limpezas ou defeitos na pasta que contribuem para o aumento do tempo morto da máquina. Notar que, na maioria dos casos em que se verifica que a percentagem de tempo morto referente a ensaios de cor é mais reduzida, existe um elevado tempo morto na máquina referente a ensaios de artigos, ou seja, ensaios de novos artigos a ser desenvolvidos pelo departamento de desenvolvimento ou artigos já existentes mas que estão a sofrer alterações, não podendo estes ser reduzidos. Assim, é fácil perceber que, reduzindo os ensaios de cor, a produtividade vai necessariamente aumentar, uma vez que os outros fatores aparecem de uma forma mais esporádica.

Apesar de, ao longo dos anos, se terem vindo a verificar melhorias no que toca à redução de tempo despendido em ensaios de cor e, consequente, aumento da produtividade da máquina de recobrimento, fruto de medidas tomadas pela MRR, o objetivo de 70% para o valor da produtividade anual não foi ainda alcançado em qualquer um dos anos analisados, estando os valores de produtividade obtidos indicados na Tabela 15.

Tabela 15- Valores de produtividade anual dos anos 2015, 2016, 2017 e sua média

Ano	Produtividade	Média
2015	59%	62%
2016	61%	
2017	65%	

Em 2018, e analisando o Anexo F, verifica-se que há, não só uma redução da percentagem de tempo morto despendido em ensaios de cor, como uma melhor produtividade por parte da máquina de recobrimento. Tendo este estudo sido iniciado em fevereiro de 2018, espera-se que a partir desta data se comecem a sentir melhorias.

A partir das medidas tomadas ao longo deste estudo, uma larga quantidade de ensaios foi removida a partir de abril, tendo esta ação sido implementada pela primeira vez na MRR. Neste primeiro mês em que houve remoção de ensaios, apenas 36% do tempo morto se deveu a ensaios de cor, sendo a mais baixa dos anos analisados, alcançando-se uma produtividade de 71% na máquina de recobrimento, valor acima do objetivo. Concluído o estudo, verificaram-se valores de produtividade bastante mais positivos, tendo a produtividade durante o período do projeto sido de 68% e a percentagem de tempo morto relativo a ensaios de 40%. Estes valores estão indicados na Tabela 16 e reforçados no Anexo F, sendo importante referir que os últimos dados recolhidos foram os do dia 26 de junho de 2018.

Tabela 16- Produtividades e percentagem de tempo morto relativo a ensaios de cor, bem como média do período da realização do trabalho

Mês de 2018	Produtividade	Média		Mês de 2018	% Tempo Morto Relativo a Ensaios	Média
Fevereiro	64%	68%		Fevereiro	44%	40%
Março	67%			Março	41%	
Abril	71%			Abril	36%	
Maio	70%			Maio	44%	
Junho	67%			Junho	36%	

4.3 Processo de produção de PVC

4.3.1 Extração do ar no PVC

De modo a, e tal como era um dos objetivos deste trabalho, validar os resultados obtidos por Tiago Meireles num trabalho anterior [4], foi feito um levantamento dos parâmetros mais relevantes, tendo-se destacado neste trabalho a influência que a etapa de extração do ar tinha na produção de revestimentos de PVC.

Desta forma, foram recolhidas amostras de pasta após a extração do ar e efetuados novos ensaios na *Mathis* de modo a reproduzir amostras idênticas às que haviam sido produzidas antes da extração do ar. Após a sua comparação, foi possível verificar de que forma a cor alterava após essa etapa, notando-se, numa amostra de tamanho 11, uma clara tendência para estas se tornarem mais escuras (81,8% da amostragem), menos saturadas (81,8%) e ainda, mas não com uma alteração tão acentuada, um pouco mais azuis (63,6%) e verdes (72.7%), tal como se pode ver na Tabela 17, juntamente com os valores médios dos parâmetros lidos no espetrofotómetro.

Tabela 17- Valores médios dos principais parâmetros obtidos através das leituras espetrofotométricas após remoção do ar da pasta de PVC, assim como comportamento da cor

Dimensão da Amostra	11			
	Média			
DL*	-0,50	Mais Escuro	9	81,8%
		Mais Claro	2	18,2%
		Sem Desvio	0	0,0%
Da*	-0,13	Mais Vermelho	3	27,3%
		Menos Vermelho	8	72,7%
		Sem Desvio	0	0,0%
Db*	-0,20	Mais Amarelo	4	36,4%
		Menos Amarelo	7	63,6%
		Sem Desvio	0	0,0%
Dc*	-0,31	Mais Saturado	2	18,2%
		Menos Saturado	9	81,8%
		Sem Desvio	0	0,0%
DE*	0,77	Menor que 0,5	5	45,5%
		Maior que 0,5	6	54,5%
		Maior que 0.75	5	45,5%
		Maior que 1,00	3	27,3%

É fácil perceber que, após a etapa de extração do ar, os artigos de PVC têm uma elevada tendência a escurecer e a perder alguma saturação. Além disso, mas de uma forma menos exuberante, a extração do ar em artigos de PVC conduz a um azular e esverdear das cores.

Comparando com os resultados obtidos por Tiago Meireles [4], presentes no Anexo G, estes resultados vão de acordo aos já existentes, reforçando-os e a veracidade das suas conclusões também para outras cores para além das por ele estudadas.

4.3.2 Análise a pigmentos críticos

Todas as não conformidades da MRR são arquivadas de forma organizada e datada, estando evidenciado qual o motivo que conduziu à não conformidade. Um dos tópicos abrangidos é a alteração de cor que o artigo sofre após recobrimento, apresentando um desvio que pode aparecer apenas nesta etapa ou ser um prolongamento de um desvio já notado na amostra final e aprovada realizada na *Mathis* aquando da preparação da cor.

Após análise das causas, podem ser implementadas certas ações, a reformulação da cor, removendo certos pigmentos que podem ser críticos.

Foram analisadas as não conformidades relativas a desvios nas cores ao longo do recobrimento desde o início do ano de 2017 até 13 de abril de 2018, num total de 48. Destas, 7 tinham como ação a implementar a sua reformulação, tendo esta ação sido implementada em apenas uma das não conformidades. Tendo sido analisadas 44 formulações, 9 destas foram já reformuladas. Assim, foram recolhidas as formulações de 35 artigos diferentes, tendo sido identificados os pigmentos utilizados nestes artigos não conformes com base nos pigmentos usados na MRR e listados na Tabela H 1 que se encontra no Anexo H. Desta forma, podem ser analisados quais os que aparecem em maior quantidade e que podem ser mais críticos. Esta análise foi realizada quer para a primeira camada, quer para a segunda, devendo ser dado mais ênfase à primeira, uma vez que é a superior e que terá maior influência na cor.

Após elaborado o quadro resumo situado no Anexo H e apresentado na Tabela H 2, é possível ver que os pigmentos mais utilizados são o PVB02 e o PVP01. No entanto, estes correspondem a branco e preto, respetivamente, pelo que são utilizados na grande maioria das formulações dos artigos da MRR, não sendo considerados pigmentos críticos. Assim, e tendo em conta as temperaturas máximas a que cada pigmento deve ser exposto e que se encontram num documento interno da MRR e evidenciadas na Tabela H 1, os pigmentos PVR01, PVV01, PVR03, PVR04, PVA03, PVA04 foram sujeitos a ensaios de termogravimetria de forma a confirmar as temperaturas às quais iniciam a sua degradação térmica. As temperaturas máximas de exposição de cada um destes seis pigmentos bem como as concentrações mínimas de utilização recomendadas, de acordo com os fornecedores, estão indicadas na Tabela 18.

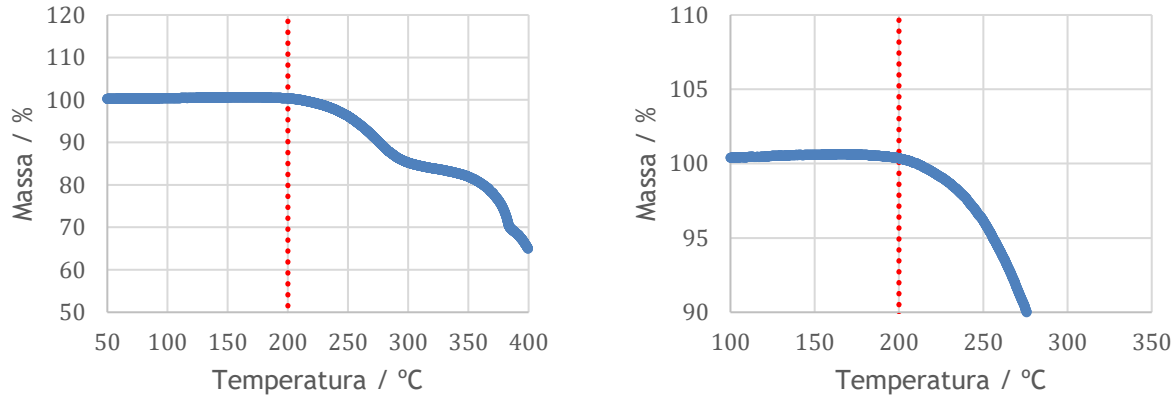
Tabela 18- Temperaturas máximas e concentrações mínimas, segundo o fornecedor para utilização dos pigmentos analisados

Pigmento	PVR01	PVV01	PVR03	PVR04	PVA03	PVA04
Temperatura Máxima Recomendada / ºC	180	<200	200	< 200	180	< 180
Concentração Mínima	0,1%	0,2%	0,05%	0,1%	-	0,2%

É de notar que a concentração do pigmento no *masterbatch* poderá influenciar a temperatura a que se observa a sua mudança de cor. No entanto, nos ensaios realizados, a concentração de pigmento analisada foi de 100%, de modo a não sofrer interferências provenientes dos aditivos utilizados.

Estes ensaios foram levados a cabo em cadinhos de alumínio e em atmosfera de ar, sendo conduzidos a um aquecimento a uma velocidade de 10 Kelvin por minuto. Uma vez que a temperatura máxima das estufas é de 200 ºC, não há necessidade de efetuar o ensaio até degradação total da amostra, tendo sido os 400 ºC a temperatura final estabelecida.

No Gráfico 3 está representada a curva de perda de massa do pigmento PVR01 em função da temperatura (a), sendo possível também analisar uma ampliação da mesma (b). É possível observar no gráfico uma linha vermelha, indicando os 200 ºC, temperatura máxima na estufa, auxiliando na análise da viabilidade do uso destes pigmentos.



(a) (b)

Gráfico 3- Curva de perda de massa do pigmento PVR01 após ensaio de termogravimetria até os 400 ºC, estando toda a curva obtida representada em (a) e uma ampliação desta em (b)

Como se pode verificar pela análise do gráfico, a degradação térmica do pigmento inicia-se de forma irrisória pouco antes dos 200 ºC, mas de forma bastante mais acentuada a partir desta temperatura. Assim, confirma-se para este pigmento que a alteração de cor, apesar de poder ocorrer, não será muito elevada desde que não se ultrapassem os 200 ºC estabelecidos pela estufa, estando esta temperatura já no limiar da sua utilização.

De igual modo estão representados, no Anexo I, os gráficos representativos dos ensaios de termogravimetria aos restantes pigmentos de seguida comentados.

Analisando o Gráfico I 1, representativo do pigmento PVV01, é visível que, tal como indicando na Tabela 18, a degradação térmica da amostra inicia-se abaixo dos 200 ºC, sendo também mais acentuada a um valor de temperatura superior a esta. Assim, estando de acordo com os dados da mencionada anteriormente, a temperatura da estufa pode conduzir a um início da alteração da cor deste pigmento, agravando-se esta ainda mais caso a temperatura exceda os 200 ºC.

Já o pigmento PVR03, cujo ensaio de termogravimetria se encontra representado no Gráfico I 2, apresenta uma estabilidade térmica superior, degradando-se muito menos e de uma forma bastante mais suave com o aumento da temperatura. Apesar de haver uma ligeira perda de massa próximo dos 200 ºC, conforme previsto pela Tabela 18, apenas a partir de valores superiores a 300 ºC é que se torna um pouco mais evidente, ainda que de forma reduzida.

O pigmento PVR04 acabou por demonstrar um comportamento diferente do indicado na Tabela 18, não se tendo verificado qualquer decomposição até aos 400 ºC, conforme se pode verifica no Gráfico I 3.

O pigmento PVA03 é um pigmento que tem conduzido a um alaranjar das cores, pelo que a MRR tem atualmente em curso um processo de substituição deste. Sendo um pigmento importante e de elevada utilização, procedeu-se ao seu estudo, obtendo-se os resultados observados no Gráfico I 4 que indicam uma decomposição abaixo dos 200 ºC, tal como previsto na Tabela 18, mas que se torna mais evidente a uma temperatura superior, quando se aproxima dos 250 ºC.

Olhando para a Tabela 18, o pigmento PVA04 aparenta ser o mais problemático no que toca à temperatura por si suportada, vindo o Gráfico I 5 validar o pressuposto de que esta temperatura será inferior aos 180 ºC. De facto, este pigmento aparenta ser o que apresenta maior decomposição ao atingir a temperatura máxima das estufas, os 200 ºC, devendo ser substituído.

A Figura 10 mostra a evolução da cor dos pigmentos antes e depois do ensaio, estando os pigmentos ordenados, da esquerda para a direita, da seguinte forma: PVA04; PVA03; PVA03; PVR01; PVR04; PVV01. É importante realçar que a diferença de tonalidade é após os 400 ºC, podendo ser diferente a 200 ºC. No entanto, verifica-se, por exemplo, a tendência já comentada para o PVA03, confirmando-se que é a temperatura que conduz a esse comportamento.

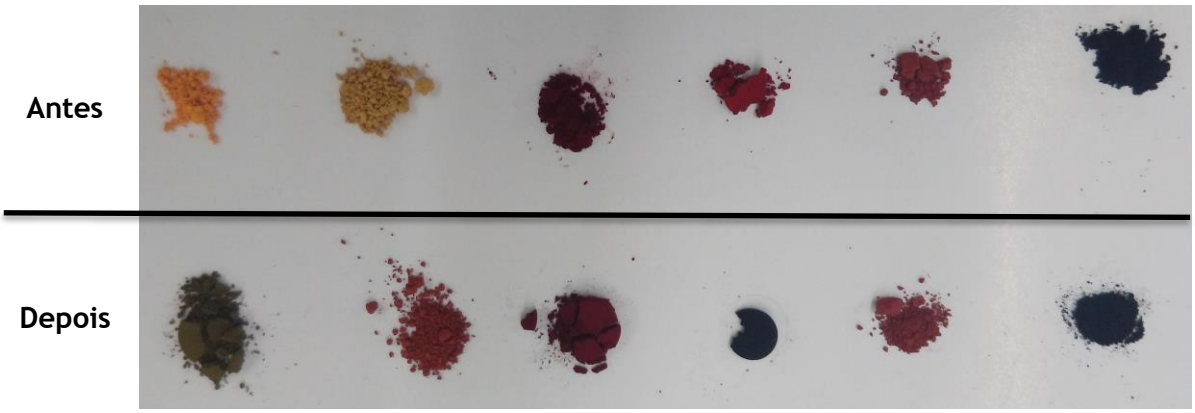


Figura 10- Figura ilustrativa do aspeto de cada pigmento antes (cima) e após (baixo) o ensaio de termogravimetria até 400 ºC. Da esquerda para a direita: PVA04; PVA03; PVA03; PVR01; PVR04; PVV01

A Tabela 19 indica a temperatura à qual houve uma degradação térmica de 5% da amostra, ou seja, uma perda de 5% da massa inicial.

Tabela 19- Temperaturas às quais há uma degradação térmica de 5% do pigmento

5% De Degradação Térmica						
Pigmento	**PVR01**	**PVV01**	**PVR03**	**PVR04**	**PVA03**	**PVA04**
Temperatura / ºC	256	373	-	-	294	332

Notar que para o PVR03, a 400 ºC, temperatura máxima do ensaio, a degradação térmica foi apenas de 4,4% e, no caso do PVR04, não houve qualquer perda de massa por parte da amostra.

Num panorama geral, os pigmentos estudados comportaram-se de acordo com o esperado a partir das temperaturas indicadas na Tabela 18, indicadas pelo fornecedor. Exceção feita ao PVR04 que apresentou uma resistência à temperatura superior à esperada, não sofrendo qualquer degradação. Nota também para o PVR03 que foi o seguinte a apresentar menor perda de massa, tendo-o feito para temperaturas elevadas.

Assim, e tendo em conta os resultados obtidos, os pigmentos que se manifestaram mais críticos à temperatura de utilização foram o PVA03 e o PVA04, que se encontram em substituição, seguidos do PVV01 e depois do PVR01. Quanto à sua quantidade de degradação, o PVR01 é o primeiro a alcançar 5% de degradação térmica, seguido do PVA03.

Podendo ser alvos de substituição, é preciso ter em conta que este processo de substituição de pigmentos é longo e complexo, não sendo direto e envolvendo várias horas de estudo e reformulação de cores. Desta forma, deve ser feito de forma gradual, evitando a substituição de vários ao mesmo tempo. Partindo para substituição de mais pigmentos, esta deveria passar pelo PVV01 e pelo PVR01.

5 Conclusões

A produção de revestimentos por parte da MRR depara-se com uma questão problemática que é a alteração da cor dos seus artigos ao longo do processo. De forma a implementar melhorias na produção inicial da cor e reduzir os acertos desta durante o processo de produção dos seus artigos finais, foi feito um acompanhamento constante da cor ao longo deste processo. O conhecimento da forma como a cor se altera desde o início da sua produção até ao artigo final permite identificar tendências e reduzir a diferença de cor observada, quando comparada com um objetivo. Além disso, permite uma direta produção do artigo, não sendo necessária a realização de ensaios de cor na máquina de recobrimento, o que leva a um aumento da produtividade desta.

Tratando-se de um processo complexo de escala industrial, este foi dividido e estudado nas suas diversas fases, permitindo concluir que a alteração da cor não se deve unicamente a uma etapa do processo, ou a um parâmetro desta, mas sim à combinação dos efeitos verificados ao longo de todo o processo. Assim, foi possível identificar a remoção de ar como sendo um dos principais fatores a levar à alteração de cor, conduzindo a um evidente escurecimento da cor e a uma perda de saturação. Quanto ao envelhecimento da pasta, verificou-se que este pode conduzir a alterações da cor, em especial durante as primeiras 24 horas após preparação desta, devendo-se esta alteração, em boa parte, à etapa de filtração da pasta.

Foi feito um acompanhamento desde a etapa de produção da cor até à produção dos artigos propriamente ditos, de forma a detetar tendências na alteração da cor e eliminar a necessidade de realizar ensaios de cor na máquina de recobrimento de forma a aumentar a produtividade desta. Em termos gerais, observou-se que, nos ensaios na máquina de recobrimento, a cor tem tendência principalmente a azular, mas também a perder alguma saturação. Estas observações foram confirmadas quando foi retirado o ensaio da cor. Aqui, foi possível verificar também uma forte tendência para esta escurecer, devendo-se isto, em especial aos casos em que havia remoção do ar da pasta.

A larga gama de artigos produzidos pela MRR não permitiu o estudo avançado de todos os casos. No entanto, foi possível identificar a alteração numa boa quantidade de artigos, em especial tendo em conta o papel de acabamento em que estes são produzidos. Papeis como o PAP1, o PAP2 e o PAP3, que representaram 77% da produção no tempo alocado para realização do trabalho, demonstraram não necessitar de realização do ensaio de cor, procedendo-se agora ao recobrimento direto do artigo, atendendo aos resultados deste projeto. Analisando caraterísticas do artigo que se vai produzir, como por exemplo o papel ou a tonalidade, prepara-

se a cor com um ligeiro desvio, antecipando-se o comportamento que agora se espera após recobrimento.

Assim, uma larga quantidade de artigos passou a ser produzida sem a realização de um único ensaio na máquina de recobrimento, resultando numa diminuição notável da percentagem de tempo morto que é referente a ensaios de cor. No ano de 2018 este valor é de 41%, 17% inferior à média dos 3 anos anteriores. Esta redução do tempo despendido em ensaios, conduziu a um aumento da produtividade da máquina, permitindo de forma imediata e inédita alcançar de forma sistemática valores bastante próximos do objetivo da MRR, 70%. Após o período de realização do trabalho, a produtividade do ano de 2018 foi de 69%, 7% superior ao valor médio dos últimos 3 anos.

Este trabalho permitiu também uma abordagem ao processo de produção de revestimentos vinílicos, permitindo confirmar os pressupostos de que a etapa de remoção do ar conduzia a um escurecimento e a uma perda de saturação da cor. Foi também possível constatar os pigmentos PVA03 e PVA04 como pigmentos sujeitos a degradação térmica à temperatura de utilização na MRR.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Através da remoção dos ensaios na máquina de recobrimento aquando da produção de artigos de PU, verificou-se uma clara redução do tempo morto da máquina, o que conduziu a um aumento da produtividade desta, principal objetivo do projeto. Esta produtividade aproximou-se bastante da produtividade objetivo estabelecida pela MRR para a máquina de recobrimento.

Relativamente à validação do estudo de Tiago Meireles [4], efetuou-se um maior foco no fator mais preponderante, tendo-se validado as conclusões efetuadas pelo citado anteriormente.

Assim, os objetivos estabelecidos para o projeto foram cumpridos.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Foi encontrada e corrigida uma deficiência no que toca ao *scale-up* das formulações da pasta, tendo sido efetuadas as alterações necessárias e que estão agora em prática.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

Alguns artigos produzidos pela MRR são sazonais e alteram consoante as tendências do momento. De modo a obter um estudo completo, este acompanhamento realizado entre fevereiro e julho deveria ser complementado nos restantes meses do ano de forma idêntica, de modo a ter uma melhor perceção do comportamento dos artigos da MRR na sua globalidade, podendo vir a ser, futuramente, retirado o ensaio na máquina a artigos que ainda o possuam.

Tendo sido identificada uma das etapas mais influentes na alteração da cor, a remoção do ar da pasta, esta pode ser estudada a nível laboratorial. Assim, podia-se passar a formular as cores no laboratório tendo já em atenção a influencia desta etapa na alteração da cor. Apesar de se ter tentado encontrar solução para o efetuar já neste trabalho, a melhor não foi encontrada, tendo sido, no entanto, encontrado no mercado um equipamento industrial para o efeito.

6.4 Apreciação Final

O objetivo principal deste trabalho foi cumprido, sendo dado especial destaque ao facto da proximidade da produtividade atual da máquina de recobrimento ao objetivo interno da MRR.

O estudo realizado contribuiu para a forma como a produção das cores é efetuada atualmente, verificando-se uma maior confiança na remoção de ensaios mediante a cor produzida.

O trabalho realizado acabou por ser benéfico para ambas as partes, autor e empresa.

Referências

1. Monteiro, Ribas., Copyright. Março 2018; Disponível em: www.mri.pt.
2. Guia de Acolhimento Monteiro, Ribas, *Documento interno*. 2011.
3. Monteiro, Ribas, *Dados Internos*. 2018.
4. Meireles, T., *Estudo de alteração de cor na produção de revestimentos vinílicos*. 2018, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
5. Cires, *Documento Interno Monteiro, Ribas*. Copyright 2004.
6. PubChem. *Vinyl Chloride*. Março 2018; Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/vinyl_chloride#section=Top.
7. Sigma-Aldrich®. *Vinyl Chloride*. Maio 2018; Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/387622?lang=pt&region=PT.
8. Titow, W.V., *PVC Plastics: Properties, Processing, and Applications*. 2012: Springer Netherlands.
9. Penn, W.S., *PVC technology*. 1962: Maclaren.
10. Sarvetnick, H.A., *Plastisols and organosols*. 1971: Van Nostrand Reinhold Co.
11. Rodolfo Jr, A., L.R. Nunes, and W. Ormanji, *Tecnologia do PVC*. Proeditores/Braskem, São Paulo, 2006.
12. Roh, E.K., K.W. Oh, and S.H. Kim, *Classification of synthetic polyurethane leather by mechanical properties according to consumers' preference for fashion items*. Fibers and Polymers, 2013. **14**(10): p. 1731-1738.
13. Szycher, M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes, Second Edition*. 2012: Taylor & Francis.
14. merquinsa. *What's a Polyurethane*. Março 2018; Disponível em: https://www.yumpu.com/en/document/view/37255070/whats-a-polyurethane-merquinsa.
15. Janik, H., M. Sienkiewicz, and J. Kucinska-Lipka, *9 - Polyurethanes*, in *Handbook of Thermoset Plastics (Third Edition)*. 2014, William Andrew Publishing: Boston. p. 253-295.
16. Harper, C.A., *Modern Plastics Handbook*. 2000: Mcgraw-hill.
17. Xanthopoulos, P. *UV Stabilizers for Polyurethane*. [Acedido em Abril 2018]; Disponível em: https://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/uv-stabilizers-for-polyurethanes#content.
18. Wilkes, C.E., et al., *PVC Handbook 2005*. Hanser, München, 2005: p. 379-384.
19. Clemitson, I.R., *Castable Polyurethane Elastomers*. 2008: CRC Press.
20. Becker, D., *40 - Coloring of Plastics*, in *Color Trends and Selection for Product Design*. 2016, William Andrew Publishing. p. 195-198.
21. Gurses, A., et al., *Dyes and Pigments: Their Structure and Properties*. 2016. 13-29.
22. Holme, I., *9 - Coloration of technical textiles A2 - Horrocks, A. Richard*, in *Handbook of Technical Textiles (Second Edition)*, S.C. Anand, Editor. 2016, Woodhead Publishing. p. 231-284.

23. Wiebking, H., *Fillers in PVC, a review of the basics*. Speciality Minerals Inc, 1998: p. 1.
24. Chen, Y., et al., *Antimicrobial polyurethane synthetic leather coating with In-situ generated Nano-TiO2*. Fibers and Polymers, 2010. **11**(5): p. 689-694.
25. MacAdam, D.L., *Color Measurement: Theme and Variations*. 2013: Springer Berlin Heidelberg.
26. Datacolor, *Documento Interno Monteiro, Ribas*. Copyright 2014.
27. Charvat, R.A., *Coloring of Plastics: Fundamentals*. 2005: Wiley.
28. Schanda, J., *Colorimetry: Understanding the CIE System*. 2007: Wiley.
29. GTI Graphic Technology, I. *Various Light Sources and Their Use In Color Matching*. 2017; Disponível em: http://gtilite.com/pdf/Various-Light-Sources.pdf.
30. HunterLab. *CIE Standard Observers*. Copyright 2008; Disponível em: https://www.hunterlab.se/wp-content/uploads/2012/11/CIE-Standard-Observers.pdf.
31. *Metameric Colours: Cause, effect and resolution*. Tannery, 2014.
32. Foster, D.H., et al., *Frequency of metamerism in natural scenes*. J Opt Soc Am A Opt Image Sci Vis, 2006. **23**(10): p. 2359-72.
33. Roy Choudhury, A.K., *Metamerism and shade sorting*. Vol. 2. 2015. 174-213.
34. Billmeyer, F.W., *Results of iscc questionnaire on metamerism. ISCC Committee on Indices of Metamerism*. Color Research & Application, 1988. **13**(6): p. 376-384.
35. HunterLab. *Metamerism Index*. Copyright 2008; Disponível em: https://www.hunterlab.se/wp-content/uploads/2012/11/Metamerism-Index.pdf.
36. Datacolor. *Metamerism*. 2008; Disponível em: http://knowledgebase.datacolor.com/admin/attachments/metamerism.pdf.
37. Ampacet, *Elements of Color Perception - Metamerism*. Copyright 2003.
38. Tangen, S. *Understanding the concept of productivity*. in *Proceedings of the 7th Asia-Pacific Industrial Engineering and Management Systems Conference, Taipei*. 2002.
39. [Acedido em junho 2018]; Disponível em: http://www.tec-color.com/industry/product-detail/datacolor-650---7.
40. Disponível em: http://www.mathisag.com/EN/product_detail.php?txtProductID=123460.
41. Pantone®. [acedido em junho 2018]; Disponível em: https://www.pantone.com/pantone-5-bulb-light-booth.
42. *Manual de Utilização - NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®*.
43. NETZSCH. [acedido em junho 2018]; Disponível em: https://www.netzsch-thermal-analysis.com/pt/produtos-solucoes/termogravimetria-calorimetria-exploratoria-diferencial-simultaneas/sta-449-f3-jupiter/.

Anexo A Processo produtivo na MRR

Qualquer cor produzida pela MRR passa inicialmente pelo Laboratório de Ensaios e Auditoria (LEA), uma vez que é daqui que nasce a formulação a utilizar aquando da produção do artigo pretendido.

Por vezes é necessário procede-se à reformulação de uma cor já existente, sendo esta a primeira função do laboratório. Isto pode acontecer devido a um pigmento existente na formulação antiga causar problemas durante o processo produtivo, levando à existência de não conformidades. Outro fator que pode conduzir à reformulação das cores é a necessidade de troca de pigmentos devido à interrupção da sua produção, ação prejudicial deste no ambiente ou alteração do *masterbatch* fornecido pelo fornecedor. O LEA é também responsável pela formulação de novas cores, criando assim cores próprias para serem inseridas no catálogo da MRR e distribuídas por coleções a serem apresentadas e disponibilizadas a consulta por parte dos seus clientes. Por fim, a última função do LEA parte da formulação de cores que não se encontram em catálogo, mas que são requeridas por clientes, podendo nascer a partir de um padrão ou mesmo segundo indicações do cliente.

Conforme dito anteriormente, os artigos da MRR possuem diversas camadas. No caso do PVC possuem uma primeira a que se chama Top, uma segunda conhecida como espuma, uma vez que fornece espessura ao artigo através da sua expansão, e uma terceira que serve para permitir a adesão das duas primeiras ao suporte do artigo. Quando é feito o estudo da cor, as duas primeiras camadas são as que são alvo de estudo. Já no caso do PU, a camada de Top é ainda mais fina do que no caso do PVC e a segunda camada, apesar de ser igualmente uma adesiva, tem a sua cor também estudada.

No LEA estão disponíveis duas *Mathis LabDryer* de forma a simular as temperaturas utilizadas na área de produção. Com o auxílio destas, são efetuados ensaios de forma a obter uma cor específica, começando por ser acertada a cor da segunda camada e só depois a da primeira, uma vez que esta tem maior influência na cor observada e necessita de maior rigor.

Após formulada a cor no laboratório, no LEA, estas ficam armazenadas num arquivo próprio, estando disponíveis para consulta. Quando se pretende produzir uma certa cor a nível industrial, estas fichas de formulação são consultadas e sofrem um processo de *scale-up* para as quantidades que se pretendem produzir.

No setor de produção, e após as pastas correspondentes às cores pretendidas serem produzidas na cozinha de pastas, estas passam por um processo de simulação da sua produção no laboratório de apoio à produção. Nesta fase, são realizados filmes na *Mathis LabDryer* de forma a simular o que ocorre nas estufas de maiores dimensões. Aqui são realizados constantemente

acertos da cor por adição de pigmento, uma vez que esta pode sofrer alterações durante o *scale-up*.

Após produzida a pasta e pronta a cor, tendo já sido validada a cor produzida na *Mathis*, esta toma caminhos diferentes caso seja PU ou PVC. No caso do PU, passa por um processo de filtração, passando por uma malha e removendo aglomerados que se possam ter formado. Já no PVC esta remoção de aglomerados é efetuada com o recurso a moinhos, passando a pasta entre os cilindros constituintes destes, seguindo posteriormente para novo acerto da cor.

Depois desta etapa em que há a remoção dos aglomerados presentes na pasta, esta pode ou não passar por um processo de remoção do ar. No caso do PVC, este processo acontece em todos os artigos. Já no caso do PU, a remoção do ar da pasta acontece em apenas alguns artigos, dependendo sobretudo do tipo de papel em que o artigo é feito. No entanto, outros fatores como o tipo de artigo ou a tonalidade, podem ter influência nesta ação.

Neste ponto, o foco do presente trabalho é o processo no caso dos artigos de PU.

Finalizada a etapa de extração do ar, caso esta ocorra no artigo a ser produzido, segue-se o recobrimento do artigo, onde a pasta é depositada num dos papeis já mencionados anteriormente e que se move na máquina de recobrimento, sendo espalhado por ação da pressão de uma faca imóvel.

O principal obstáculo à produtividade na produção de artigos de PU é que, antes de se efetuar o recobrimento propriamente dito do artigo, realiza-se um ensaio de cor na máquina de recobrimento de forma a ver se a cor se afasta ou não do pretendido. Caso este ensaio seja validado, inicia-se o recobrimento. Caso não seja validado, segue-se para novo acerto de cor e mais tarde novo ensaio.

Esta sequência essencial para se perceber bem o processo encontra-se resumida na Figura A. 1.

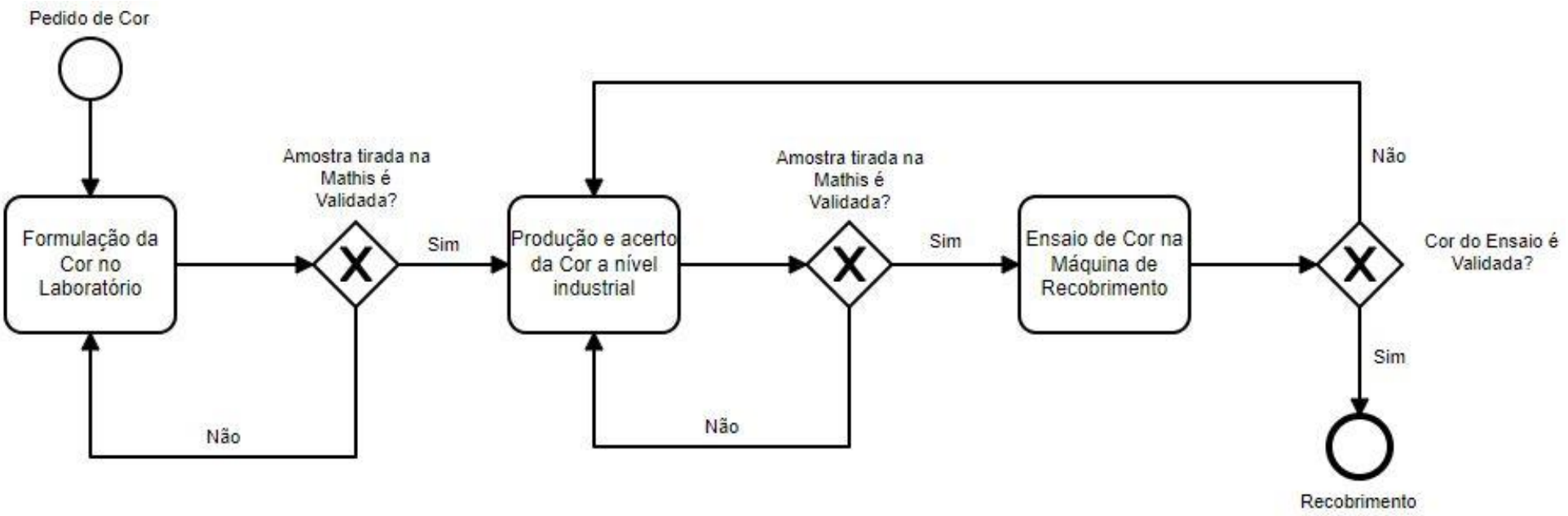


Figura A. 1- Diagrama do processo de validação da cor na produção de artigos de PU com realização de ensaio na máquina de recobrimento

Como se pode ver, a cor passa primeiro por uma validação na *Mathis* do LEA, depois por uma validação na *Mathis* no laboratório de apoio à produção e, apenas depois de validação do ensaio efetuado é que passa ao recobrimento propriamente dito.

as Assim, dividem-se em 3 categorias amostras suscetíveis de leitura durante este trabalho. Temos amostras finais da *Mathis*, fazendo-se referência aqui à amostra que foi tirada na *Mathis* do laboratório de apoio à produção e validada, ou seja, à *Mathis* de quando a cor foi efetivamente produzida. Além das *Mathis*, também o ensaio na máquina de recobrimento foi alvo de constantes leituras de modo a ver, por exemplo, de que forma a cor progredia desde a situação anterior, a *Mathis* realizada durante a produção da cor, até ao ensaio. Por fim, o artigo propriamente dito foi constantemente acompanhado também, principalmente nos casos em que se tinha removido o ensaio.

A remoção do ensaio na máquina de recobrimento conduziria a uma redução do tempo em que não se está a produzir artigo, uma vez que o ensaio implica que se invista tempo no ensaio propriamente dito, na preparação deste, na tirada de conclusões relativamente à cor e em possíveis correções da cor. Tal remoção conduziria a uma situação idêntica à apresentada na Figura A. 2.

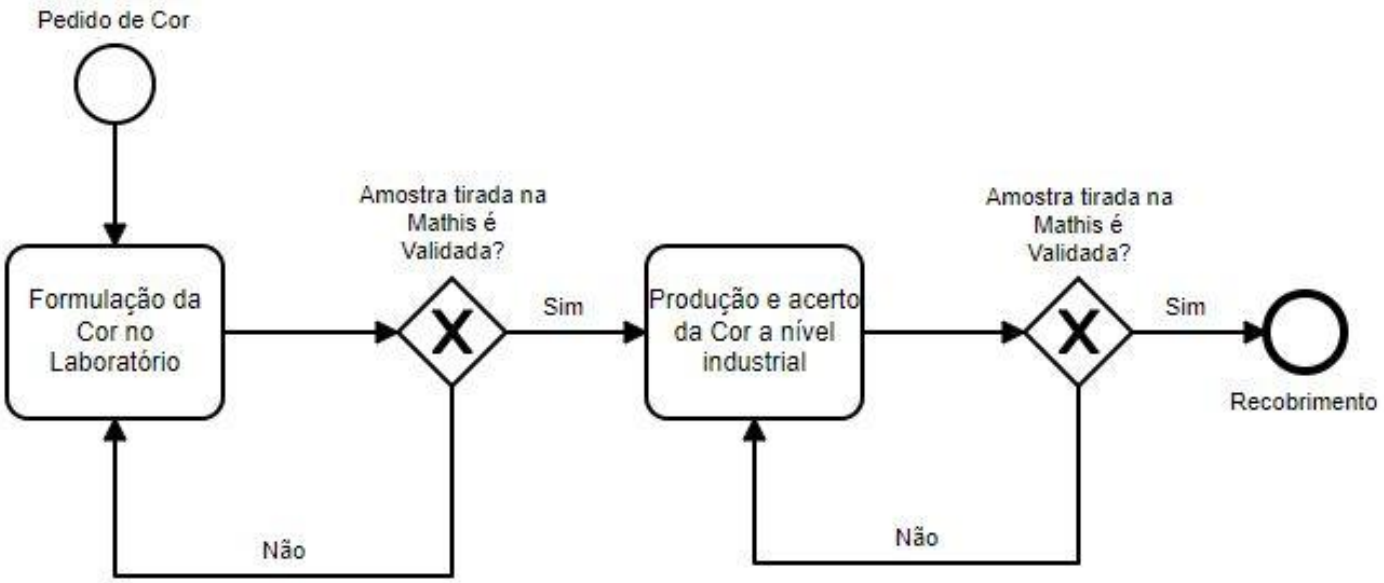


Figura A. 2- Diagrama do processo de validação da cor na produção de artigos de PU sem realização de ensaio na máquina de recobrimento

Como se pode ver, o diagrama ficou bastante mais simples após remoção do ensaio, sendo efetuado o recobrimento do artigo mal a *Mathis* realizada aquando da produção da cor é validada.

Uma vez que as etapas retiradas da figura demorariam um tempo considerável, é fácil concluir que esta remoção seria benéfica para a redução de tempo morto na máquina e, por consequência, uma possível melhoria a nível de produtividade da máquina de recobrimento.

Finalizando-se o foco deste trabalho nesta fase, é importante salientar que, até seguir para o cliente e antes de chegar ao setor de medição e controlo final, o artigo poderá passar ainda por diversas fases como gravação, estampagem, esmerilagem ou fulonagem. No entanto, estas não serão aqui abordadas.

Anexo B Envelhecimento da pasta

Conforme dito no capítulo 4.1.3, o envelhecimento da pasta foi estudado de forma a ver se conduzia à alteração da sua cor.

Com base nos resultados obtidos a partir de leituras espetrofotométricas que tomavam a amostra de pasta mais antiga como padrão e que se encontram apresentadas na Tabela 3, foi estruturada a Tabela B 1, que resume o comportamento observado na cor após envelhecimento da pasta, bem como os valores médios das leituras espetrofotométricas realizadas.

Tabela B 1- Valores médios dos parâmetros obtidos através das leituras espetrofotométricas após envelhecimento da pasta e comportamento da cor após esta etapa

Dimensão da Amostra	11			
	Média			
DL*	0,01	Mais Escuro	4	36,4%
		Mais Claro	7	63,6%
		Sem Desvio	0	0,0%
Da*	-0,04	Mais Vermelho	4	36,4%
		Menos Vermelho	6	54,5%
		Sem Desvio	1	9,1%
Db*	-0,16	Mais Amarelo	4	36,4%
		Menos Amarelo	7	63,6%
		Sem Desvio	0	0,0%
Dc*	-0,23	Mais Saturado	3	27,3%
		Menos Saturado	8	72,7%
		Sem Desvio	0	0,0%
DE*	0,45	Menor que 0,5	6	54,5%
		Maior que 0,5	5	45,5%
		Maior que 0.75	0	0,0%
		Maior que 1,00	0	0,0%

Como se pode ver, reforçando a ideia transmitida no capítulo 4.1.3, o parâmetro que reflete com maior ênfase é o DC*, tendo conduzido a uma redução da saturação da cor em 72,7% dos casos analisados e tendo um valor médio de -0,23.

Anexo C Filtração

Conforme explicado na secção 4.1.4, finalizada a pasta, esta passa por uma malha de forma a ser alvo de uma filtração. Este processo foi alvo de estudo, tendo-se produzido na *Mathis* dois filmes distintos: um antes e outro depois da filtração da mesma pasta.

Os resultados das leituras espetrofotométricas encontram-se apresentados na Tabela C 1, tendo sido tomada como padrão o filme produzido com pasta antes de passar por filtração.

Tabela C 1- Leituras espetrofotométricas entre um filme produzido antes e outro produzido depois do processo de filtração da pasta de PU

Amostra	Tonalidade	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
1	Cinzento	-0,17	-0,11	-0,17	-0,20	0,05	0,26
2	Bege	-0,14	-0,02	-0,09	-0,09	-0,02	0,17
3	Rosa	-0,12	-0,05	-0,05	-0,07	0,01	0,15
4	Branco	0,44	-0,07	-0,56	-0,56	0,06	0,72
5	Preto	0,06	0,04	-0,04	-0,02	-0,05	0,08
6	Vermelho	-0,12	-0,11	-0,06	-0,23	-0,04	0,21
7	Rosa	-0,04	-0,05	-0,09	-0,34	-0,04	0,13
8	Preto	-0,24	-0,09	0,05	-0,10	-0,04	0,27

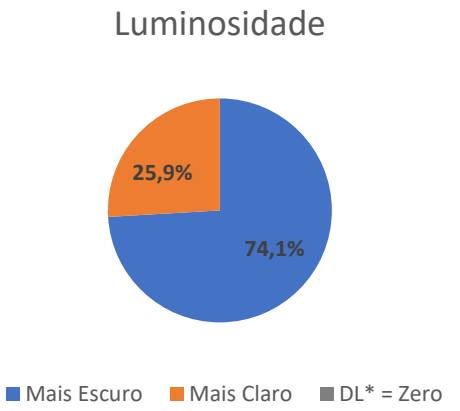
Nesta tabela é possível ver que os valores obtidos são bastante pequenos exceto o da amostra 4. É fácil perceber que os valores médios obtidos e apresentados na Tabela 5 seriam ainda mais pequenos caso esta exceção não se tivesse verificado, podendo esta mesma dever-se a possíveis erros ao aplicar a pasta na *Mathis*.

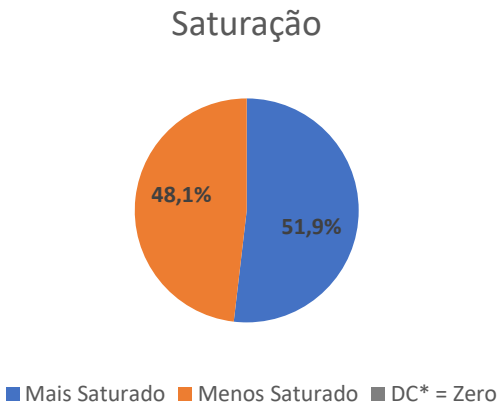
Estes valores apresentados vêm suportar o já mencionado. Apesar de conduzir a uma ligeira diferença, esta não é suficientemente significativa ao ponto de considerar esta etapa como sendo uma das mais responsáveis pela alteração da cor.

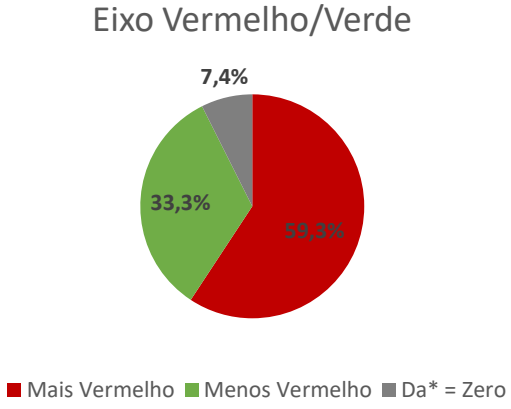
Anexo D Separação por papel

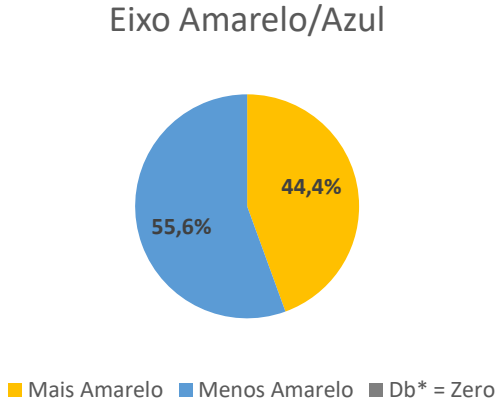
D.1 PAP1

		Média	
Nº de artigos analisados: 27	**DL***	-0,18	Mais Escuro
	Da*	0,06	Mais Vermelho
	Db*	-0,10	Menos Amarelo
	DC*	-0,04	Menos Saturado
	DH*	0,01	
	DE*	0,52	



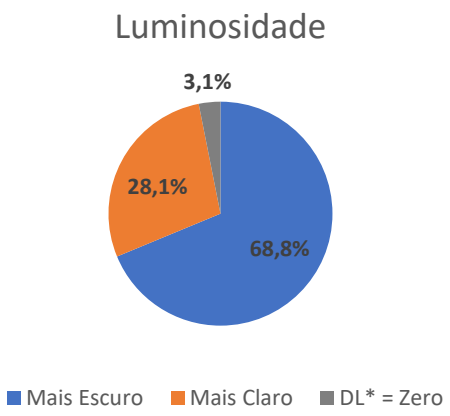


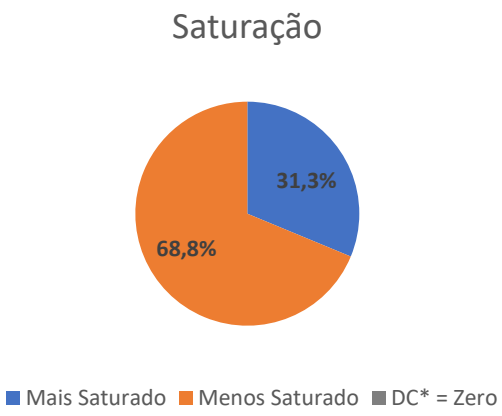


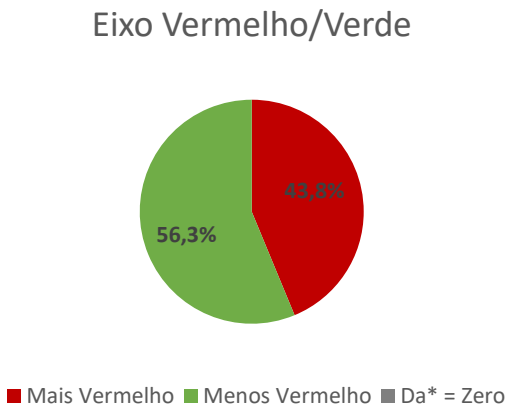


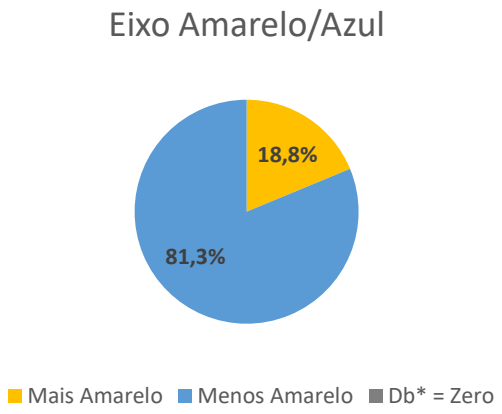
D.2 PAP2

		Média	
Nº de artigos analisados: 32	**DL***	-0,20	Mais Escuro
	Da*	-0,09	Menos Vermelho
	Db*	-0,26	Menos Amarelo
	DC*	-0,24	Menos Saturado
	DH*	0,00	
	DE*	0,57	



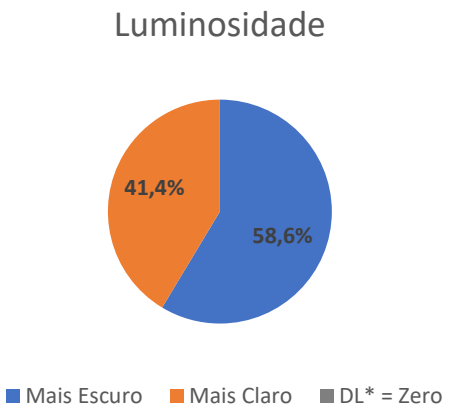


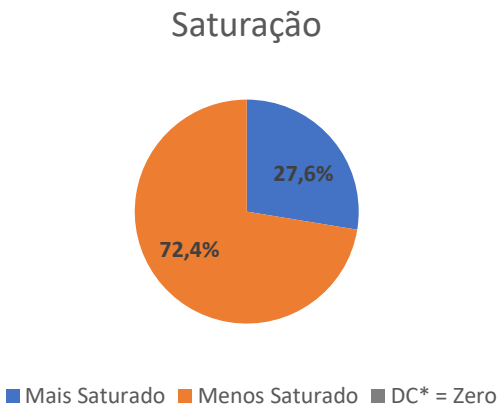


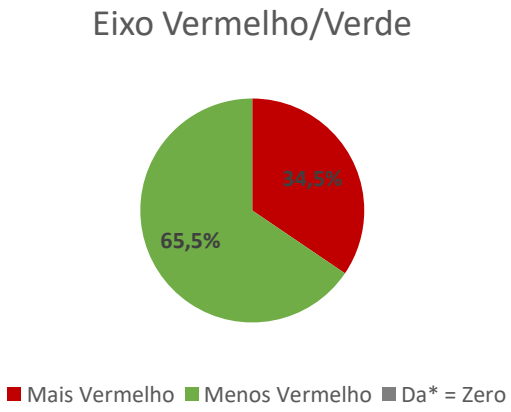


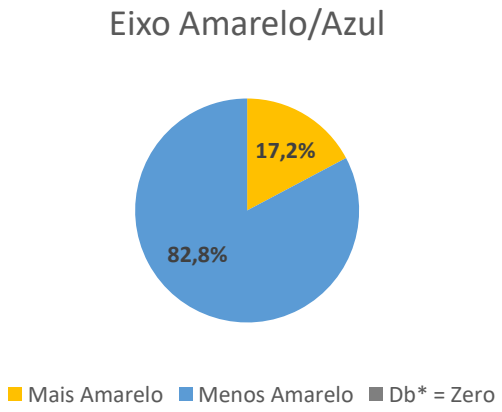
D.3 PAP3

		Média	
Nº de artigos analisados: 29	**DL***	0,01	Mais Claro
	Da*	-0,13	Menos Vermelho
	Db*	-0,27	Menos Amarelo
	DC*	-0,23	Menos Saturado
	DH*	-0,04	
	DE*	0,44	



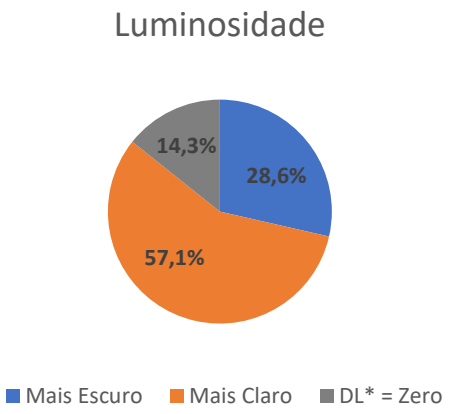


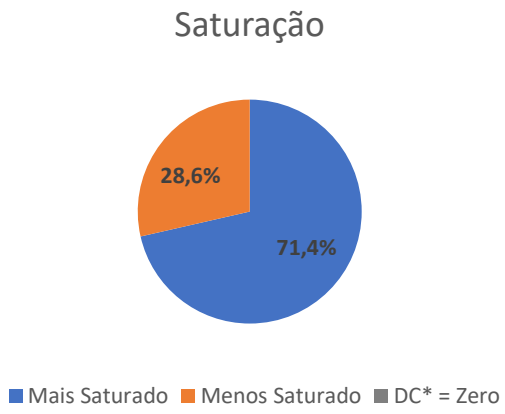


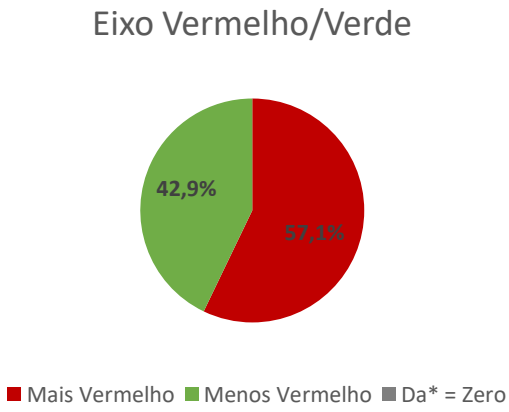


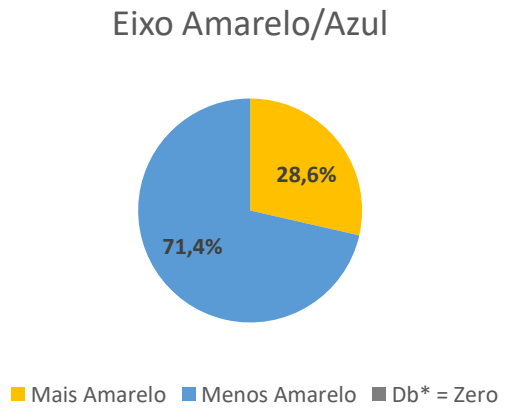
D.4 PAP4

		Média	
Nº de artigos analisados: 7	**DL***	0,21	Mais Claro
	Da*	-0,02	Menos Vermelho
	Db*	-0,16	Menos Amarelo
	DC*	0,12	Mais Saturado
	DH*	-0,01	
	DE*	0,62	



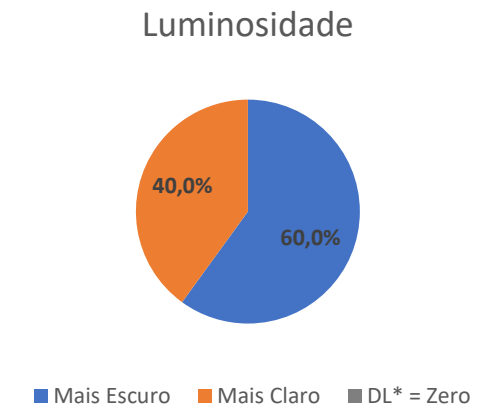


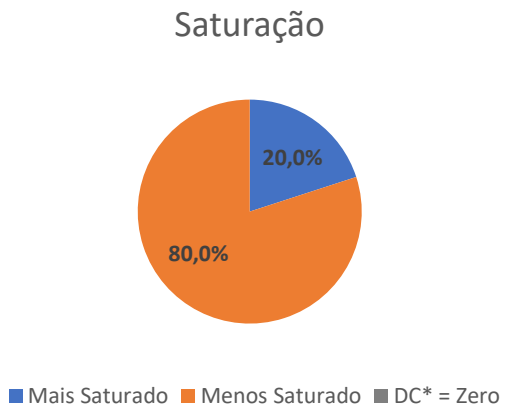


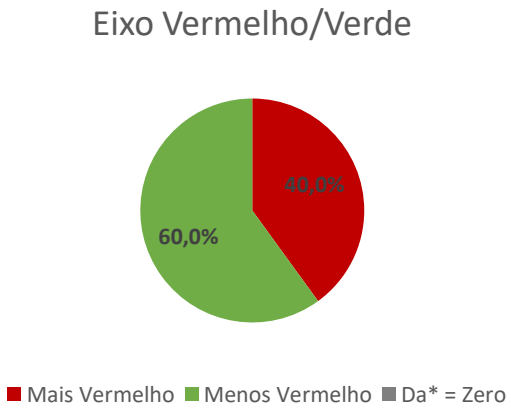


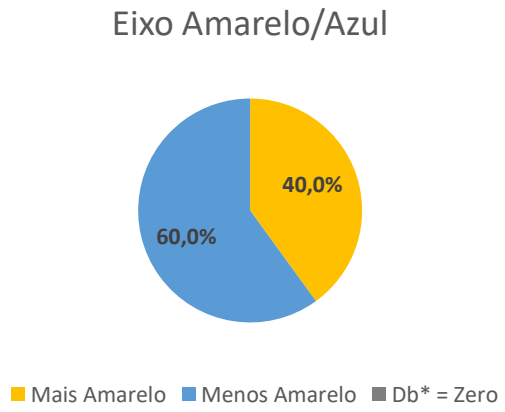
D.5 PAP5

		Média	
Nº de artigos analisados: 5	**DL***	-0,28	Mais Escuro
	Da*	-0,04	Menos Vermelho
	Db*	-0,25	Menos Amarelo
	DC*	-0,31	Menos Saturado
	DH*	-0,01	
	DE*	0,79	



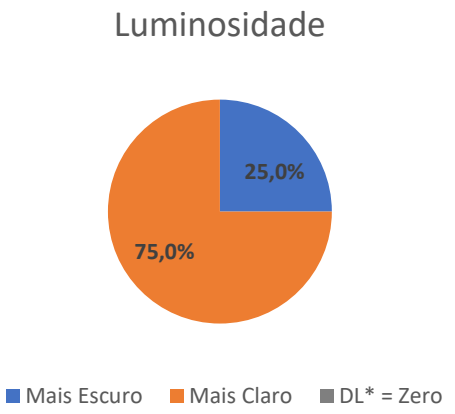


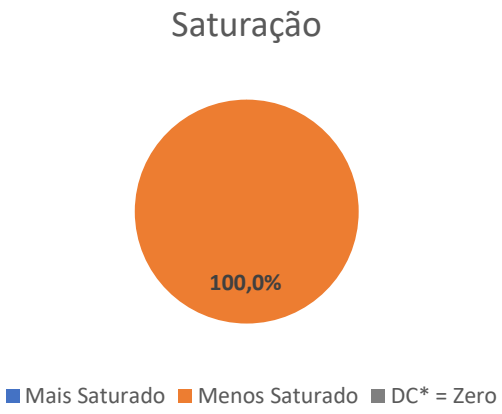


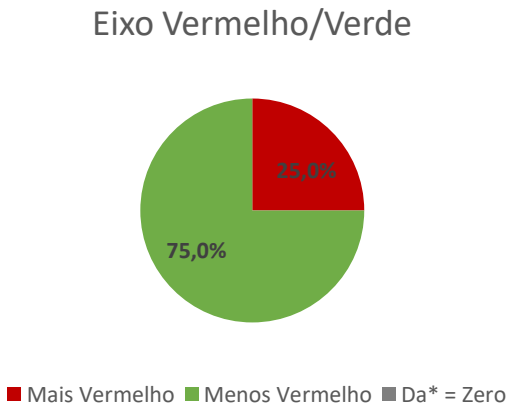


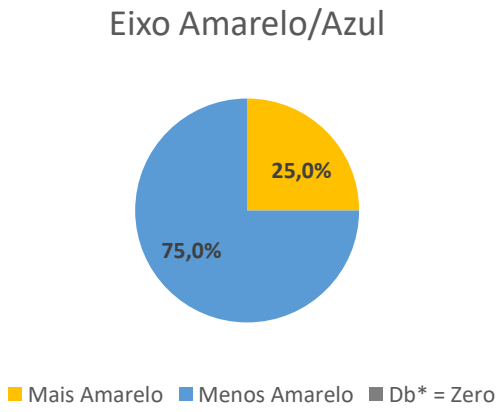
D.6 PAP6

		Média	
Nº de artigos analisados: 4	DL*	0,29	Mais Claro
	Da*	-0,11	Menos Vermelho
	Db*	-0,21	Menos Amarelo
	DC*	-0,25	Menos Saturado
	DH*	0,08	
	DE*	0,47	





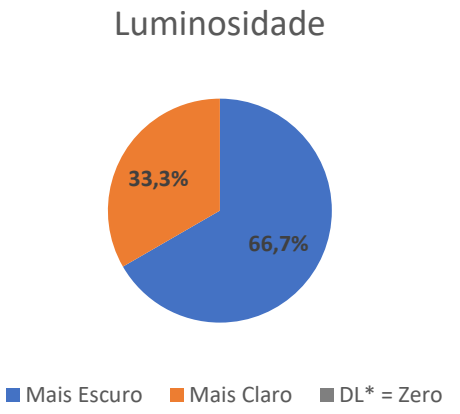


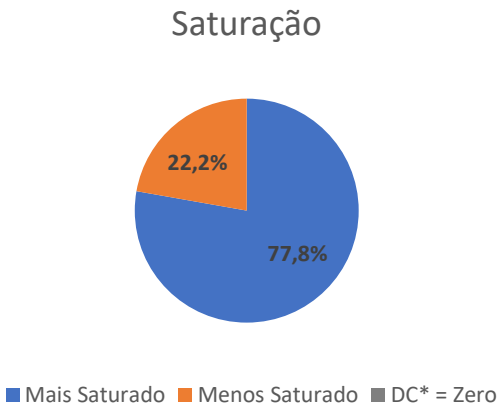


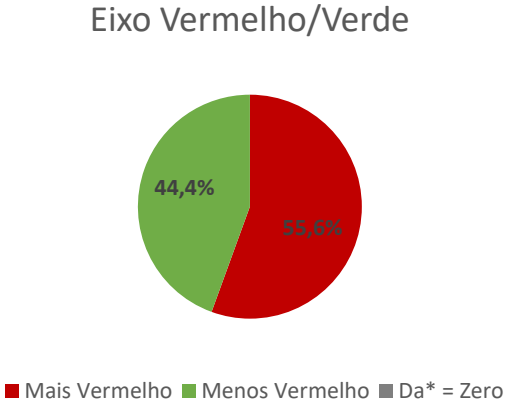
Anexo E Estudo por tonalidade

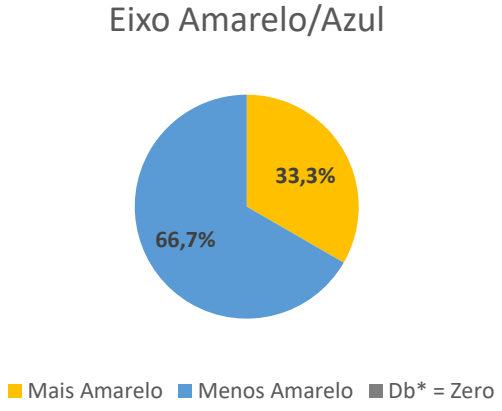
E.1 Azul

		Média	
Nº de artigos analisados: 9	**DL***	0,01	Mais Claro
	Da*	-0,02	Menos Vermelho
	Db*	-0,22	Menos Amarelo
	DC*	0,24	Mais Saturado
	DH*	0,05	
	DE*	0,46	



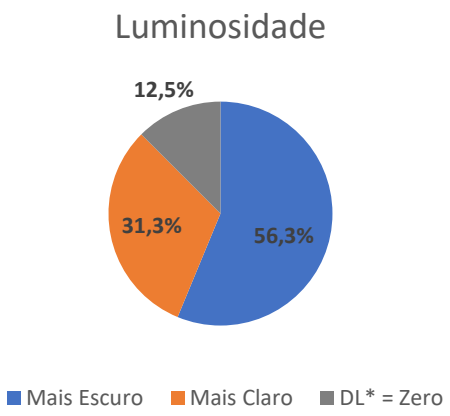


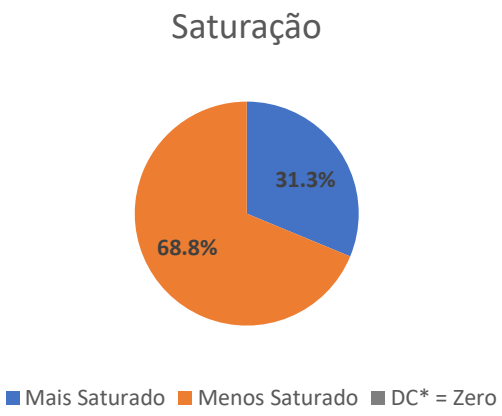


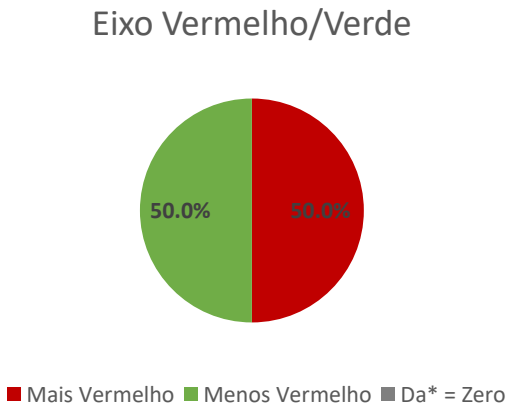


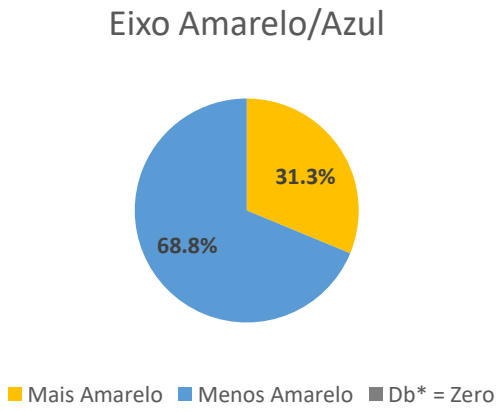
E.2 Bege

		Média	
Nº de artigos analisados: 16	**DL***	-0,07	Mais Escuro
	Da*	-0,13	Menos Vermelho
	Db*	-0,31	Menos Amarelo
	DC*	-0,34	Menos Saturado
	DH*	-0,01	
	DE*	0,51	



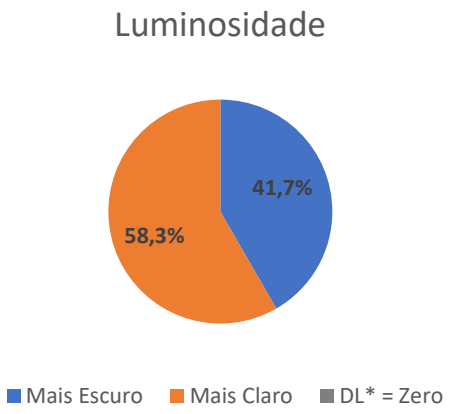


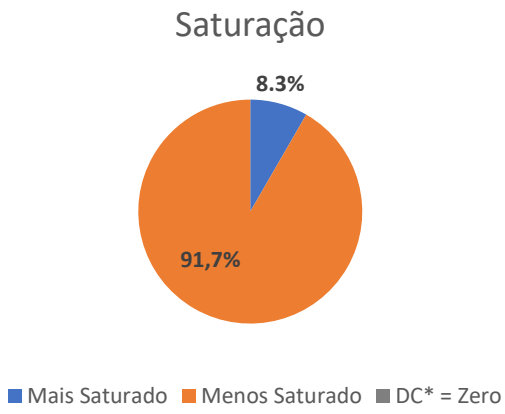


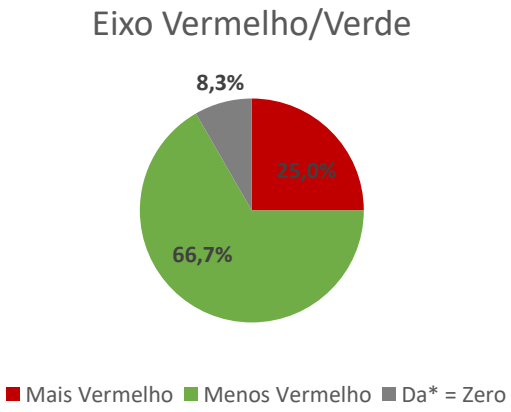


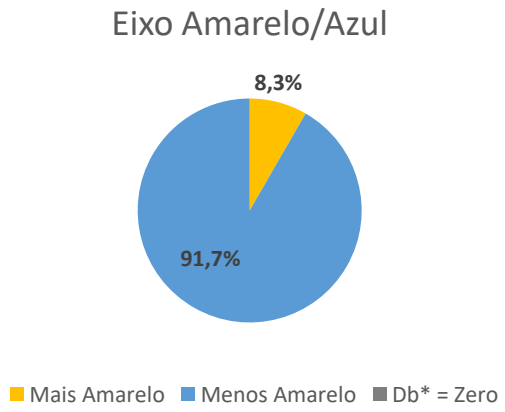
E.3 Branco

		Média	
Nº de artigos analisados: 12	**DL***	-0,03	Mais Escuro
	Da*	-0,05	Menos Vermelho
	Db*	-0,57	Menos Amarelo
	DC*	-0,57	Menos Saturado
	DH*	0,02	
	DE*	0,79	



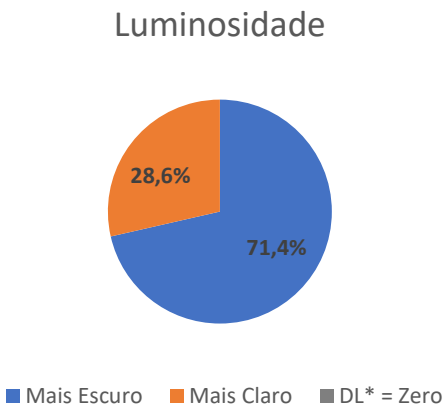


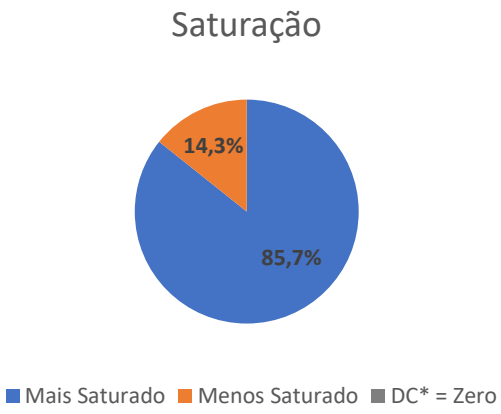


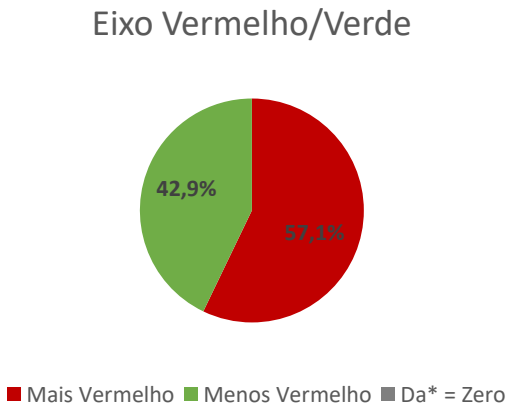


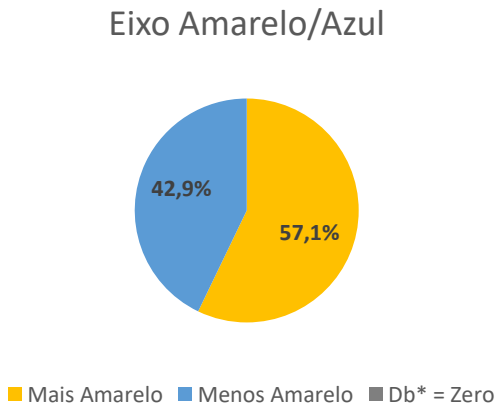
E.4 Castanho

		Média	
Nº de artigos analisados: 7	**DL***	-0,08	Mais Escuro
	Da*	-0,05	Menos Vermelho
	Db*	0,00	Menos Amarelo
	DC*	0,06	Mais Saturado
	DH*	0,02	
	DE*	0,41	



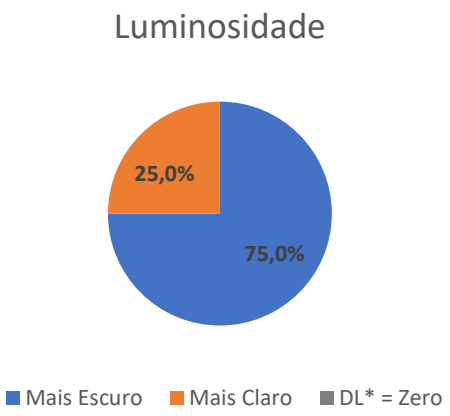


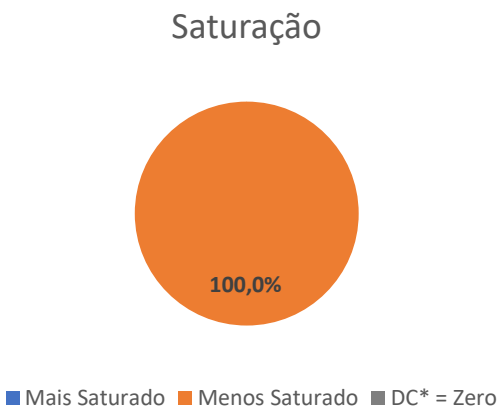


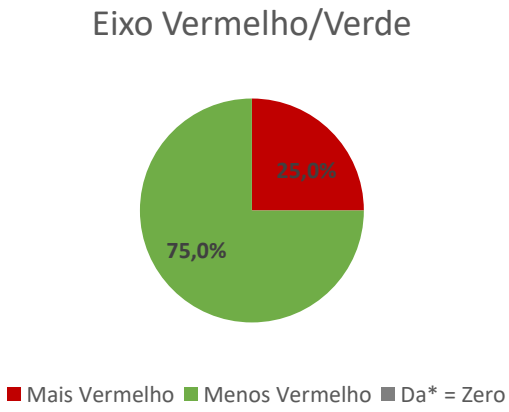


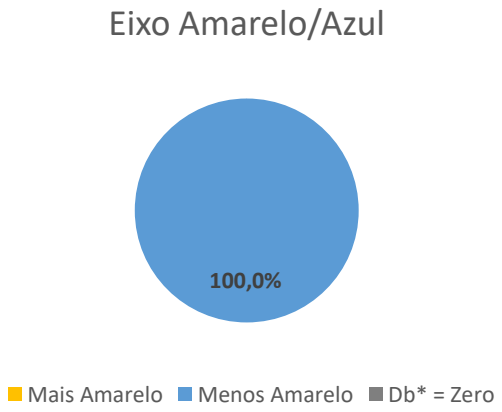
E.5 Cinzento

		Média	
Nº de artigos analisados: 12	**DL***	-0,04	Mais Escuro
	Da*	-0,05	Menos Vermelho
	Db*	-0,29	Menos Amarelo
	DC*	-0,26	Menos Saturado
	DH*	-0,09	
	DE*	0,38	



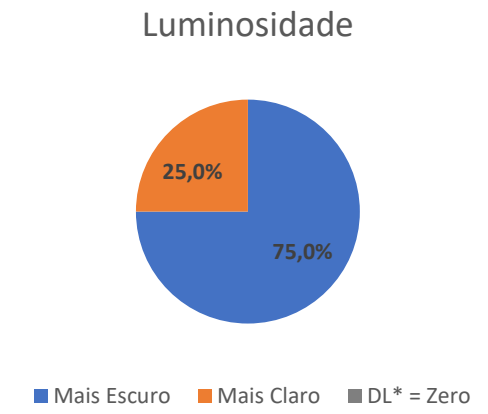


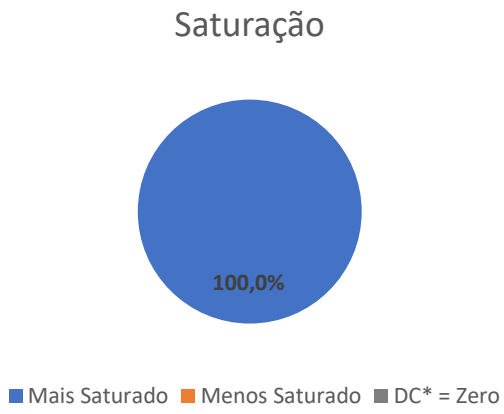


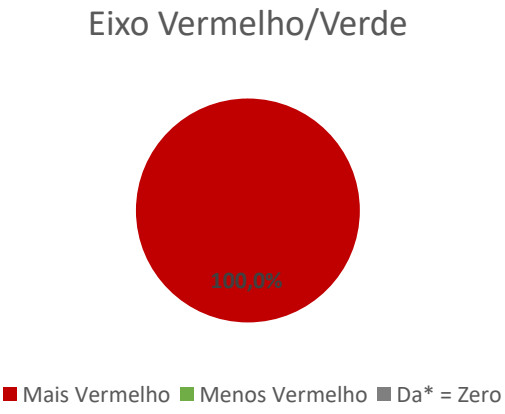


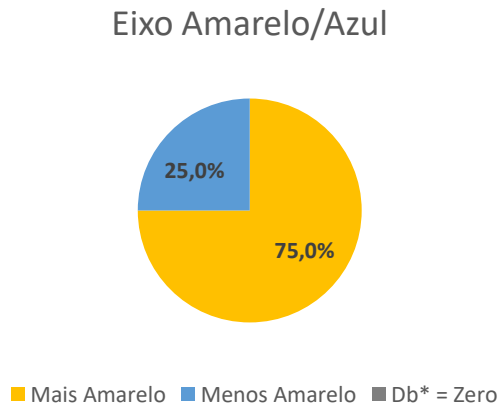
E.6 Cor de Vinho

		Média	
Nº de artigos analisados: 4	**DL***	-0,63	Mais Escuro
	Da*	0,35	Mais Vermelho
	Db*	0,21	Mais Amarelo
	DC*	0,41	Mais Saturado
	DH*	0,09	
	DE*	0,95	



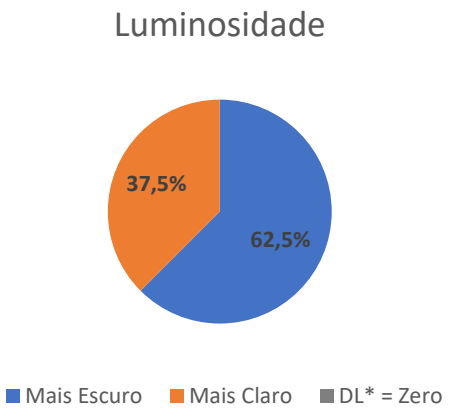


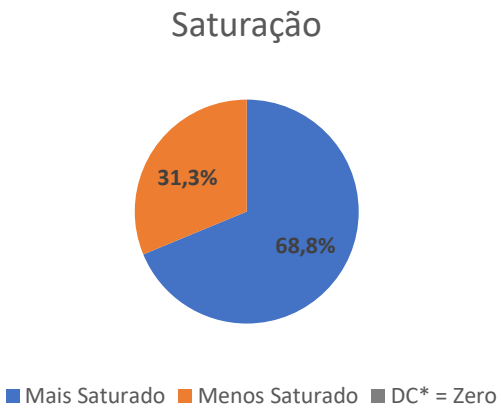


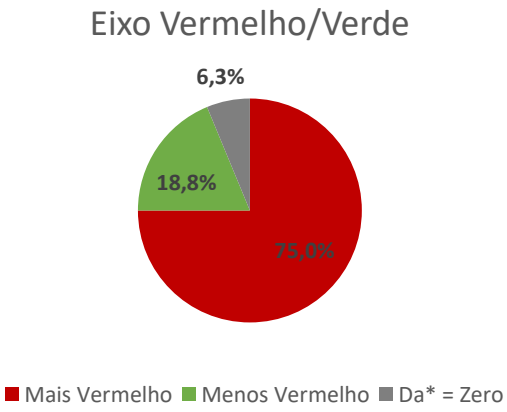


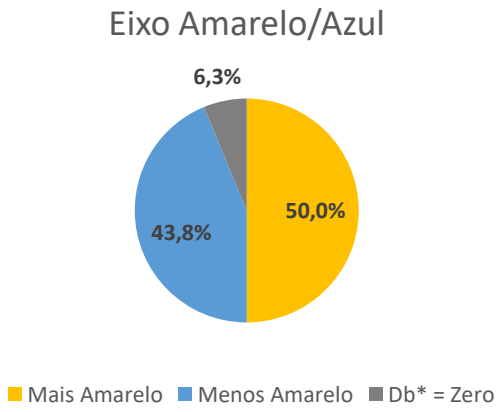
E.7 Preto

		Média	
Nº de artigos analisados: 16	**DL***	-0,18	Mais Escuro
	Da*	0,07	Mais Vermelho
	Db*	0,03	Mais Amarelo
	DC*	0,06	Mais Saturado
	DH*	0,03	
	DE*	0,48	



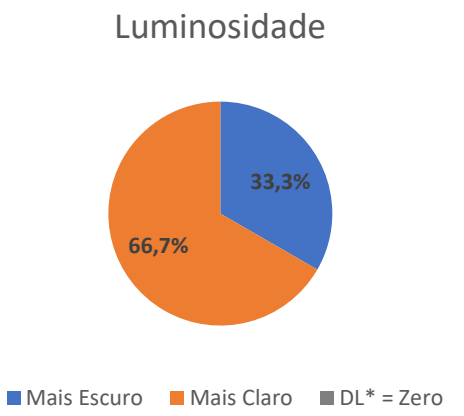


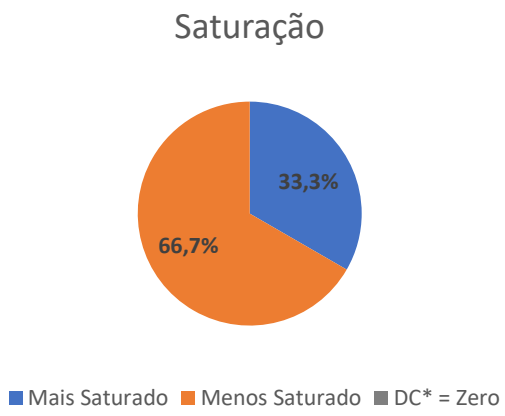


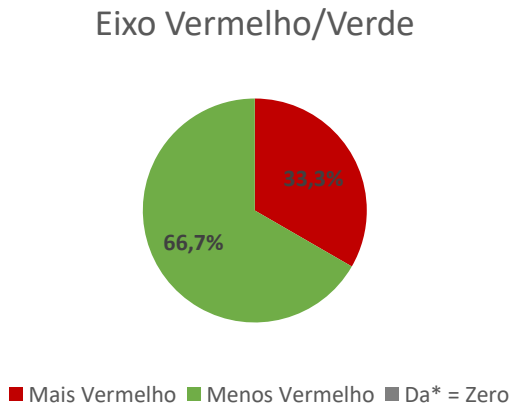


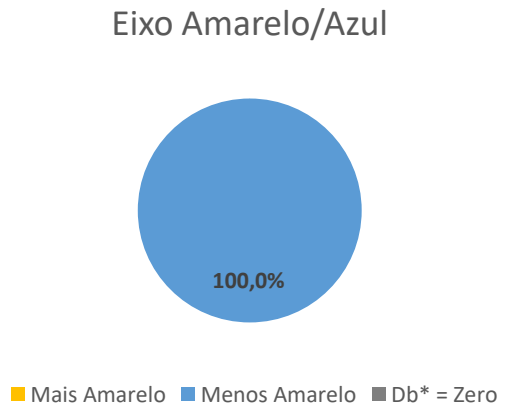
E.8 Verde

		Média	
Nº de artigos analisados: 3	**DL***	0,02	Mais Claro
	Da*	0,04	Mais Vermelho
	Db*	-0,13	Menos Amarelo
	DC*	-0,08	Menos Saturado
	DH*	0,03	
	DE*	0,38	



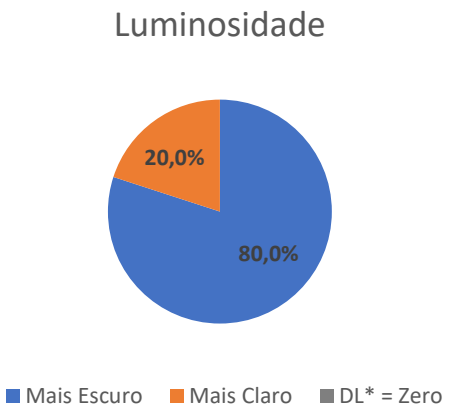


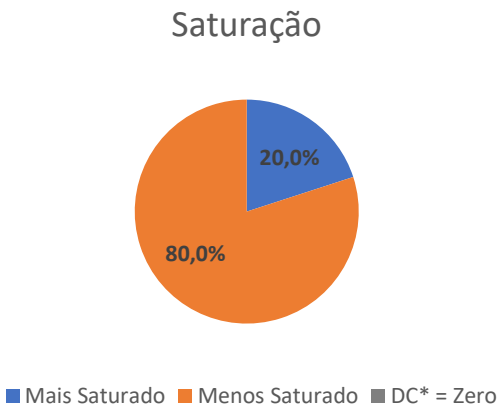


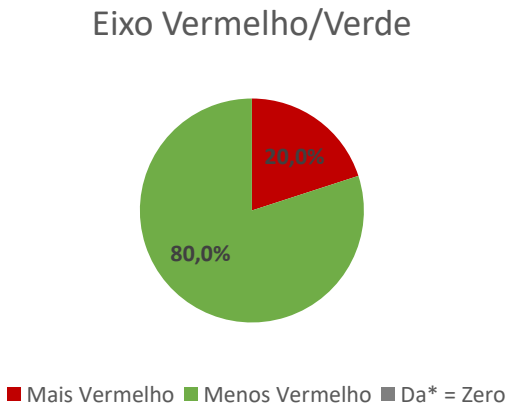


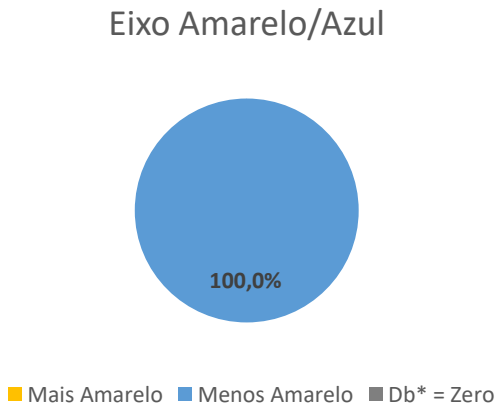
E.9 Vermelho

		Média	
Nº de artigos analisados: 5	**DL***	-0,06	Mais Escuro
	Da*	-0,38	Menos Vermelho
	Db*	-0,35	Menos Amarelo
	DC*	-0,51	Menos Saturado
	DH*	-0,10	
	DE*	0,59	



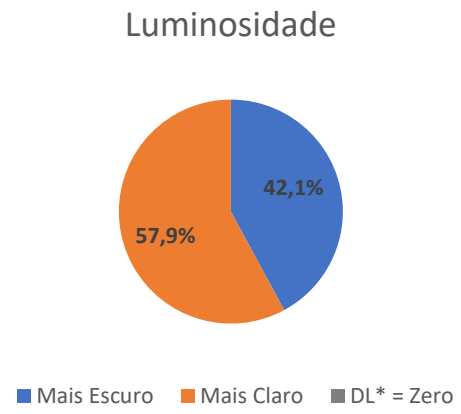


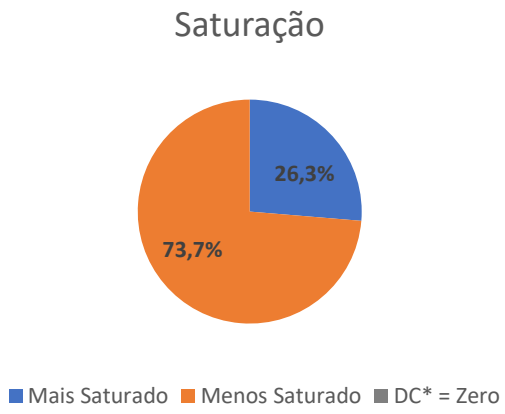


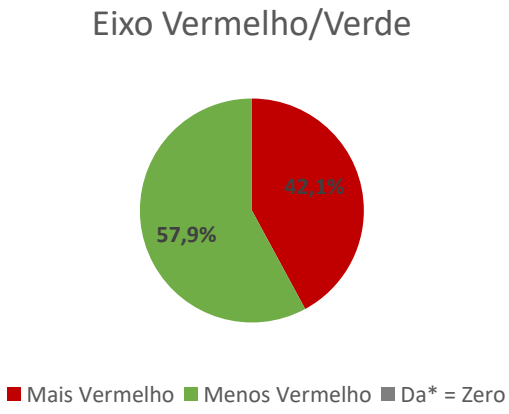


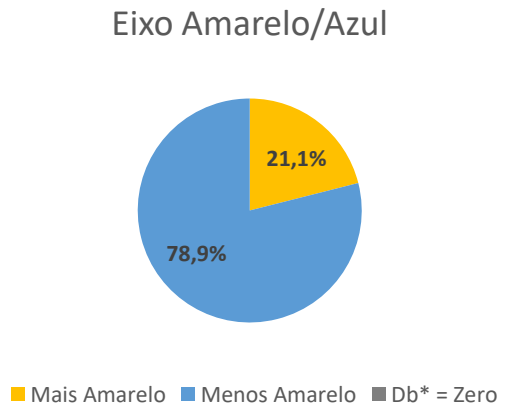
E.10 Rosa

		Média	
Nº de artigos analisados: 19	**DL***	0,06	Mais Claro
	Da*	-0,09	Menos Vermelho
	Db*	-0,19	Menos Amarelo
	DC*	-0,22	Menos Saturado
	DH*	-0,08	
	DE*	0,46	









Anexo F Dados de produtividade

Tendo sido estabelecido como principal objetivo o aumento da produtividade da máquina de recobrimento na qual são produzidos artigos de PU através da redução do número de ensaios a realizarem-se na máquina, foi feito um levantamento da percentagem de tempo morto que é referente a ensaios de cor desde o ano de 2015 até à data final deste trabalho, tendo o mesmo levantamento sido efetuado para a produtividade da máquina de recobrimento nestes períodos. As percentagens de tempo morto relacionado com ensaios de cor em termos de valores mensais e anuais, foram obtidas, estando apresentadas na Tabela F 1, assim como a média destas, estando destacados a vermelho os momentos em que esta percentagem foi igual ou inferior a 50%. Importante referir que os últimos dados recolhidos foram os do dia 26 de junho de 2018.

Tabela F 1- Dados anuais, mensais e médios da percentagem de tempo morto, da máquina de recobrimento em que são produzidos os artigos de PU, que é despendido em ensaios de cor

TEMPO MORTO RELACIONADO COM ENSAIOS DE COR / %													
	Janeiro	**Fevereiro**	**Março**	**Abril**	**Maio**	**Junho**	**Julho**	**Agosto**	**Setembro**	**Outubro**	**Novembro**	**Dezembro**	**Anual**
2015	72%	78%	55%	60%	66%	71%	**34%**	64%	**32%**	56%	82%	83%	57%
2016	70%	65%	57%	68%	79%	67%	67%	**43%**	55%	62%	**50%**	60%	62%
2017	**49%**	65%	59%	56%	80%	55%	**40%**	64%	51%	**39%**	62%	57%	54%
Média 2015-2017	64%	70%	57%	61%	75%	64%	**47,0%**	57%	**46%**	52%	65%	67%	58%
2018	**44%**	**44%**	**41%**	**36%**	**44%**	**36%**	-	-	-	-	-	-	**41%**

Do mesmo modo estão apresentadas, na Tabela F 2, as produtividades mensais e anuais referentes ao mesmo período. Tendo em conta que, como mencionado no capítulo 4.2, a MRR possui um objetivo de 70% para os valores de produtividade desta máquina, os momentos em que este valor foi alcançado encontram-se destacados a vermelho.

Tabela F 2- Dados anuais, mensais e médios da produtividade da máquina de recobrimento em que são produzidos os artigos de PU

PRODUTIVIDADE / %													
	Janeiro	**Fevereiro**	**Março**	**Abril**	**Maio**	**Junho**	**Julho**	**Agosto**	**Setembro**	**Outubro**	**Novembro**	**Dezembro**	**Anual**
2015	60%	65%	59%	65%	61%	61%	49%	60%	49%	58%	59%	62%	59%
2016	61%	69%	62%	56%	59%	69%	65%	55%	57%	59%	57%	63%	61%
2017	59%	66%	66%	66%	**70%**	58%	65%	**73%**	64%	62%	66%	62%	65%
Média 2015-2017	60%	67%	62%	62%	63%	63%	60%	63%	57%	60%	61%	62%	62%
2018	**72%**	64%	67%	**71%**	**70%**	67%	-	-	-	-	-	-	69%

Anexo G Trabalho realizado anteriormente [4]

No passado recente foi realizado na MRR um trabalho de dissertação de seu tema "Estudo de alteração de cor na produção de revestimentos vinílicos", por Tiago Meireles. Numa fase precoce deste projeto, foram retirados do trabalho de Tiago Meireles alguns fatores que estariam a contribuir para a alteração da cor ao longo do processo de produção de revestimentos vinílicos, sendo dado especial ênfase à etapa de extração do ar.

No capítulo 4.3.1 deste projeto é estudada a influência da etapa de extração do ar de modo idêntico ao realizado por Tiago Meireles, conduzindo a um aumento da dimensão da amostra, consolidando as conclusões tiradas.

A Tabela G 1 apresenta os resultados obtidos por Tiago Meireles para a etapa de extração do ar da pasta de PVC ao longo do seu trabalho, tendo sido retirada deste mesmo.

Tabela G 1- Diferenças quantitativas médias para a extração do ar no estudo de Tiago Meireles

Caso	Média	Contagem	Peso	Amostras
Mais Escuro	0,63	17	100,00%	17
Mais Claro	0,00	0	0,00%	
Menos Saturado	0,52	13	76,47%	
Mais Saturado	0,14	4	23,53%	
Menos Vermelho	0,45	9	52,94%	
Menos Verde	0,28	8	47,06%	
Menos Amarelo	0,29	16	94,12%	
Menos Azul	0,19	1	5,88%	

As conclusões que se tiram deste trabalho são que a cor, após remoção do ar na pasta de PVC, tem tendência a escurecer, azular, e perder saturação.

Anexo H Pigmentos e não conformidades

Na MRR são utilizados diversos pigmentos, sendo que os utilizados na produção de revestimentos de PVC estão apresentados na Tabela H 1, bem como as temperaturas máximas a que eles resistem segundo o seu fornecedor e a concentração mínima a que devem ser utilizados.

Tabela H 1- Lista de pigmentos utilizados na MRR em revestimentos de PVC e temperaturas máximas e concentrações mínimas de utilização

Pigmento	Temperatura a que resistem	Concentração Mínima
PVA01	>500 ºC	-
PVA02	>500 ºC	-
PVA03	180 ºC	-
PVA04	<180 ºC	0,2%
PVA05	<200 ºC	0,2%
PVA06	200 ºC	0,05%
PVA07	260 ºC	-
PVA08	220 ºC	-
PVB02	500 ºC	-
PVC01	180 ºC	-
PVG01	200 ºC	0,05%
PVG02	320 ºC	0,01%
PVP01	500 ºC	-
PVR01	180 ºC	0,1%
PVR02	800 ºC	-
PVR02 02	800 ºC	-
PVR03	200 ºC	0,05%
PVR04	<200 ºC	0,1%
PVR05	260 ºC	0,1%
PVR06	300 ºC	0,05%
PVR07	240 ºC	0,05%
PVV01	<200 ºC	0,2%
PVV02	180 ºC	0,1%
PVZ01	300 ºC	0,1%
PVZ02	320 ºC	0,01%

Após a análise das não conformidades relativas a desvios nas cores ao longo do recobrimento desde o início do ano de 2017 até 13 de abril de 2018, foram contabilizadas quantas vezes cada pigmento mencionado na Tabela H 1 aparecia nas formulações de cada uma das duas camadas dos artigos não conformes que ainda não haviam sido reformuladas, construindo a Tabela H 2.

Tabela H 2- Levantamento da quantidade de vezes que cada pigmento foi utilizado na produção de cada camada de couro sintético

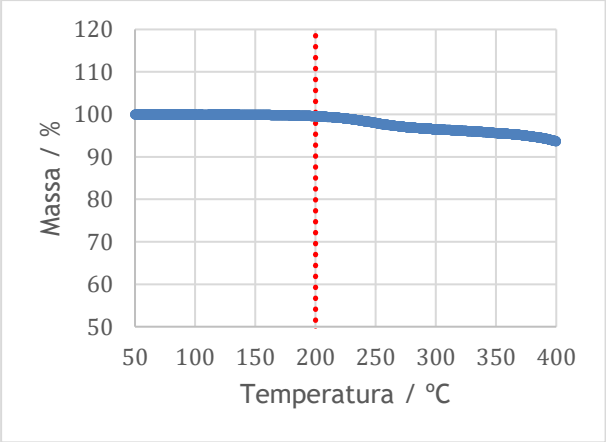
	Nº de Vezes que Aparece		
Pigmento	**1ª Camada**	**2ª Camada**	**Total**
PVA01	8	2	10
PVA02	3	0	3
PVA03	**2**	**7**	**9**
PVA04	**3**	**0**	**3**
PVA05	0	4	4
PVA06	9	0	9
PVA07	4	0	4
PVA08	7	0	7
PVB02	23	17	40
PVC01	4	1	5
PVG01	3	4	7
PVG02	2	1	3
PVP01	21	22	43
PVR01	**2**	**0**	**2**
PVR02	4	8	12
PVR02 02	2	3	5
PVR03	**4**	**0**	**4**
PVR04	**4**	**0**	**4**
PVR05	3	0	3
PVR06	10	1	11
PVR07	0	11	11
PVV01	**3**	**0**	**3**
PVV02	3	0	3
PVZ01	6	7	13
PVZ02	3	1	4

Na tabela, a negrito, encontram-se os pigmentos aos quais se realizou o ensaio de termogravimetria.

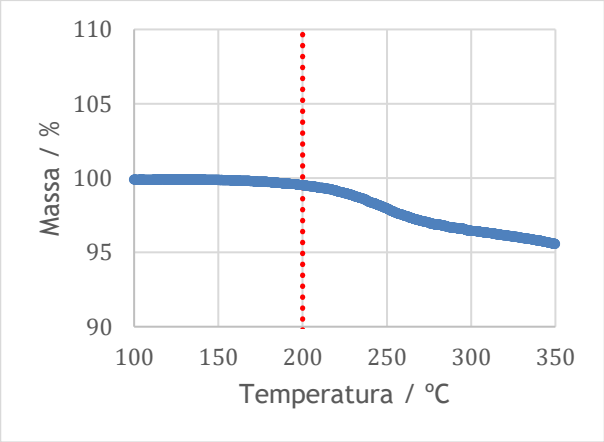
Anexo I Termogravimetria

Conforme foi dito anteriormente no capítulo 4.3.2, foram efetuadas análises de termogravimetria a alguns pigmentos que são utilizados no processo produtivo de revestimentos em PVC e que são considerados mais críticos. Estes pigmentos foram o PVR01, PVV01, PVR03, PVR04, PVA03 e, por fim, o PVA04.

A curva obtida para o primeiro pigmento, o PVR01, está apresentada no capítulo 4.3.2 no Gráfico 3, sendo que a dos restantes pigmentos se encontram em baixo desde o Gráfico I 1 ao Gráfico I 5 . A ordem pela qual aparecem é a ordem apresentada anteriormente, ou seja, PVR01, PVV01, PVR03, PVR04, PVA03 e, por fim, o PVA04. Notar que os resultados obtidos para estes pigmentos se encontram discutidos no capítulo 4.3.2.

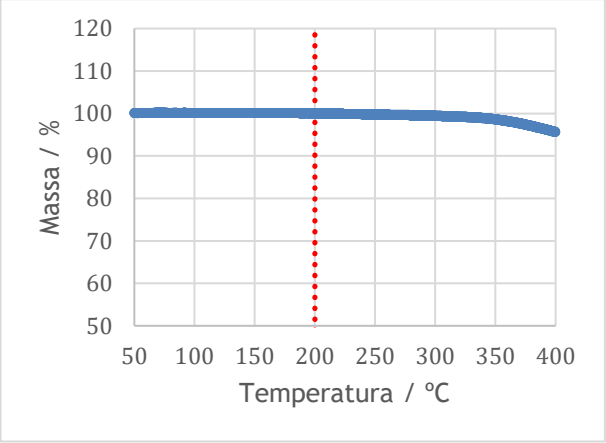


(a)

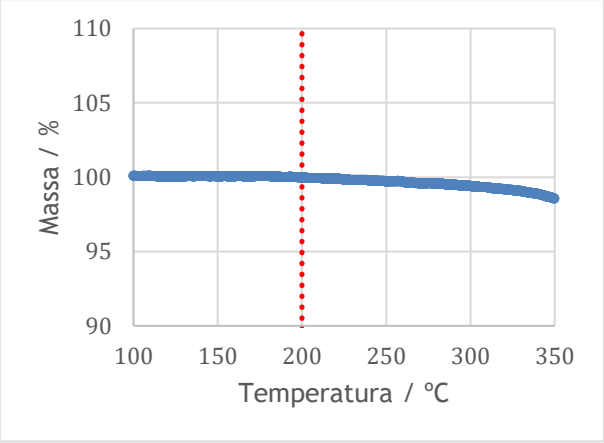


(b)

Gráfico I 1- Curva de perda de massa do pigmento PVV01 após ensaio de termogravimetria até os 400 ºC, estando toda a curva obtida representada em (a) e um zoom desta em (b)

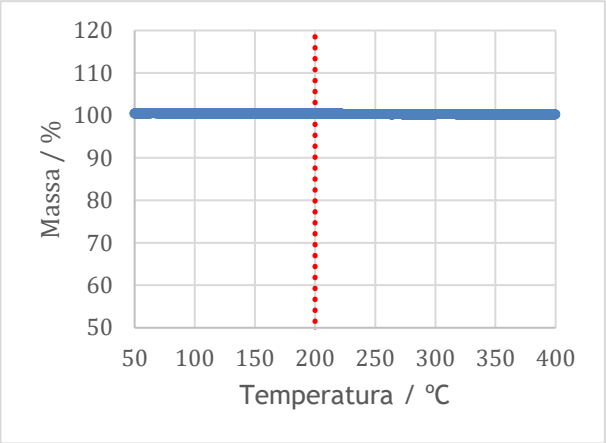


(a)

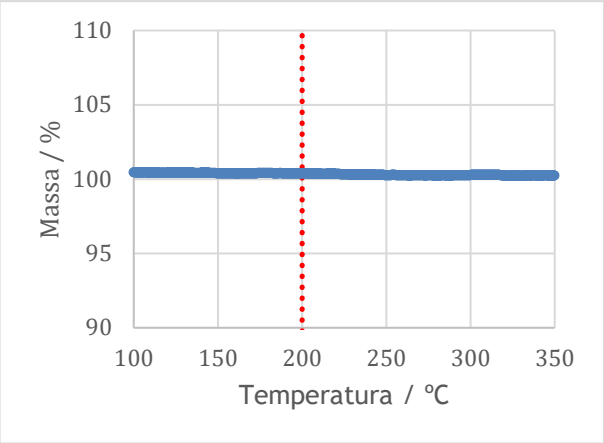


(b)

Gráfico I 2- Curva de perda de massa do pigmento PVR03 após ensaio de termogravimetria até os 400 ºC, estando toda a curva obtida representada em (a) e um zoom desta em (b)

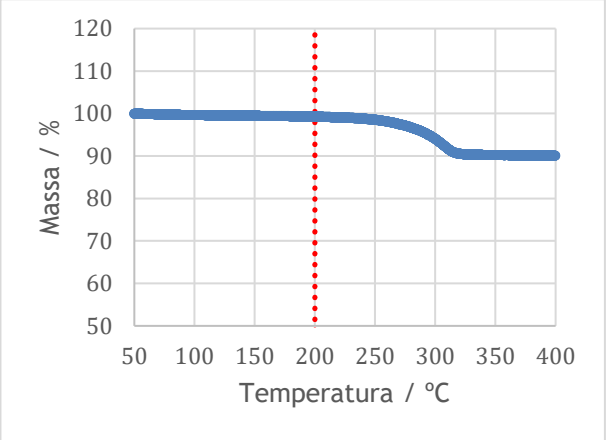


(a)

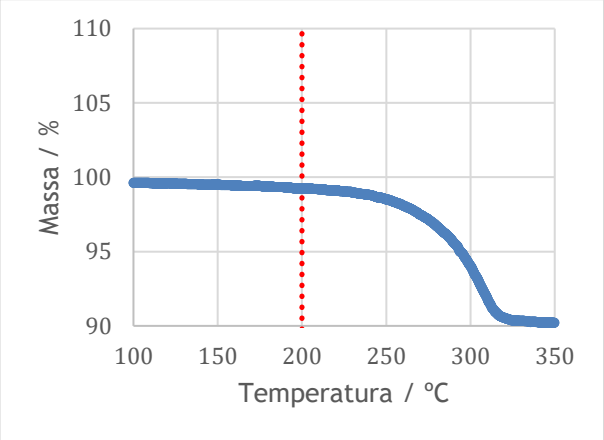


(b)

Gráfico I 3- Curva de perda de massa do pigmento PVR04 após ensaio de termogravimetria até os 400 ºC, estando toda a curva obtida representada em (a) e um zoom desta em (b)

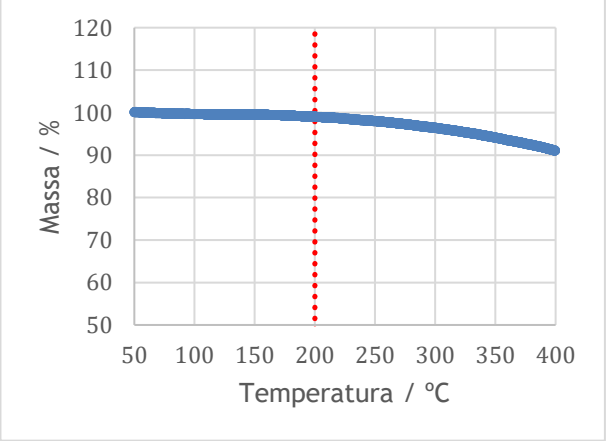


(a)

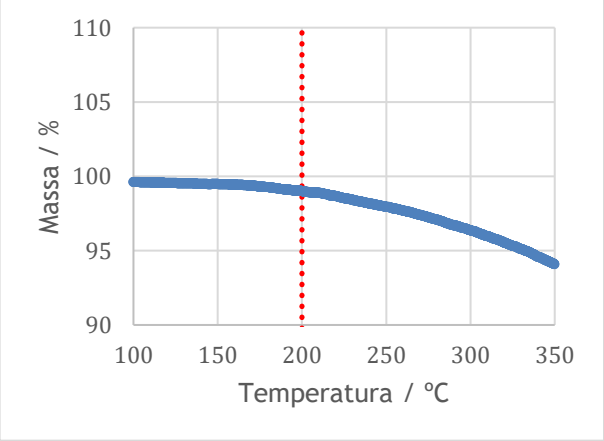


(b)

Gráfico I 4- Curva de perda de massa do pigmento PVA03 após ensaio de termogravimetria até os 400 ºC, estando toda a curva obtida representada em (a) e um zoom desta em (b)



(a)



(b)

Gráfico I 5- Curva de perda de massa do pigmento PVA04 após ensaio de termogravimetria até os 400 ºC, estando toda a curva obtida representada em (a) e um zoom desta em (b)