

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de uma metodologia para aprovação da cor em fase líquida

Dissertação de Mestrado

de

Luísa de Brito Moreira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CIN/Centro de I&D



Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes

Co-orientador na FEUP: Prof. Joana Peres

Coordenador na CIN: Doutora Ema Alvim

fevereiro de 2020



Departamento de Engenharia Química

Agradecimentos

Mais do que uma prova de conhecimentos e competências, esta dissertação abarca muito trabalho e apoio, pelo que devo agradecer a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste objetivo.

Da parte da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto pelo background de conhecimentos e por tornar possível a realização da dissertação em ambiente empresarial.

Ao professor Adélio Mendes, pela sua dedicação e espírito crítico que levaram a que desenvolvesse importantes competências profissionais e pessoais.

À professora Joana Peres por toda a disponibilidade, assertividade e apoio incondicional. Foi, sem dúvida, uma ajuda fundamental para que o puzzle final se construísse.

Da parte da CIN- Corporação Industrial do Norte S.A, pelos conhecimentos e por me terem recebido de uma forma excelente.

À Doutora Ema, por todo o acompanhamento, por todos os ensinamentos e pela paciência. Por toda a confiança depositada em mim e pelas palavras que sempre confortaram e impulsionaram a realização deste projeto com sucesso.

À Eng. Fernanda pelo apoio, pela partilha de conhecimentos e pela boa disposição.

À Ana Teresa, à Ju, à Paula, à Cândida, à Cláudia, à Maria do Carmo, à Teresa por tudo o que me ensinaram, pelo apoio, pelos sorrisos constantes e por terem feito da colorimetria um local que coloria sempre os meus dias.

Aos meus pais: apoio é uma palavra insuficiente para descrever e agradecer tudo o que fizeram por mim. Desde sempre. Um eterno obrigada por tudo.

Ao Marcelo, por me ter feito sentir que nunca estava sozinha. Pelo encorajamento, pelas palavras e pelo amor. Muito obrigada, meu Celinho.

Às Enzimas, à Carol, à Dé e aos restantes amigos e familiares que não mencionei. Saibam que ter-vos do meu lado foi excecionalmente importante.

O professor Adélio Mendes e a professora Joana Peres, orientadores desta dissertação, são membros integrados do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado pela Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2020 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia- LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

O presente projeto teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia que permita a aprovação da cor das tintas em fase líquida, ultrapassando a limitação associada ao tempo de secagem; atualmente esta aprovação é feita em película seca.

Começou-se por recolher amostras do controlo de qualidade que foram posteriormente preparadas de forma a serem avaliadas com recurso a um espectrofotómetro sem contacto. Mediram-se os valores da diferença total de cor da força corante (ΔE e FC respetivamente), em fase líquida e na respetiva película seca. Finalmente foram estabelecidas correlações matemáticas entre as amostras líquidas e as aplicações secas. Estas correlações permitem prever a diferença de cor e a força corante em fase seca a partir dos valores correspondentes em fase líquida. O comportamento em seco para cinco pastas corantes, para um esmalte de poliuretano (EI) e para três esmaltes alquídicos (ED) foi previsto utilizando modelos estatísticos. A análise e tratamento estatístico dos resultados revelou fortes relações de linearidade entre as amostras líquidas e secas.

Para os produtos avaliados estabeleceram-se limites de tolerância das coordenadas de cor L , a e b em fase líquida relativamente ao respetivo padrão, com exceção dos esmaltes alquídicos por se encontrarem numa fase de transição do procedimento de controlo.

Relativamente às pastas corantes foi ainda possível validar os modelos criados por aplicação a sete casos práticos. Em todos eles a previsão do comportamento em seco foi bastante aceitável, sendo que todas as amostras se encontravam dentro dos limites de tolerância das coordenadas de cor estabelecidos.

A nova metodologia de controlo em fase líquida mostra ser vantajosa para a empresa. Uma análise comparativa entre a aprovação em fase seca e na película húmida revela uma redução de 39 % dos custos associados ao controlo de qualidade. Esta análise foi realizada apenas para os produtos em estudo, sendo que poderá trazer ainda mais vantagens quando este método for estendido aos restantes produtos que a empresa produz. Para além disso, fizeram-se novos testes que visam a melhoria do processo de leitura em fase líquida, mas devem ser estudados mais aprofundadamente a fim de testar a sua aplicabilidade.

O desenvolvimento e implementação deste método de leitura em fase líquida irão contribuir para a diminuição do tempo de resposta por parte do controlo de qualidade o que, aliado ao facto de se tratar de um método prático e versátil, poderá levar a um aumento dos indicadores de desempenho da empresa, ao nível da qualidade, produtividade e capacidade.

Palavras-Chave

Aprovação de cor, Diferença de cor, Força corante, Espectrofotómetro sem contacto, Correlação

Abstract

The current project aimed at to develop a new methodology for the colour approval in liquid phase, overcoming the limitation associated with the drying time; currently, this approval is performed in dry film.

To respond to the proposed task, samples from quality control were collected and then prepared to be evaluated using a non-contact spectrophotometer. The total colour difference and color strength values (respectively ΔE and FC) were measured in liquid and dry phase. Finally, mathematical correlations between liquid and dry phase were established; these correlations allow to compute the color and colour strength for dry phase from the corresponding values obtained from the liquid phase. The dry behaviour for five colourants, for a polyurethane enamel (EI) and for three alkyd enamels (ED) were predicted using statistical models. The analysis and statistical treatment revealed a strong linear correlation between the sample properties obtained in wet and dry.

Tolerance limits for color coordinates L , a and b in liquid phase related to the respective standard sample were established for the evaluated products. The same was not performed for alkyd enamels, because the quality control methods for these products are in a transition period.

Regarding the colourants, it was possible to validate the developed models applying them to seven practical cases. In all of them, dry behavior prediction was quite acceptable, and all samples evaluated were within the tolerance limits established for the colour coordinates.

The colour approval in liquid phase is a more effective control methodology for the company. A comparative analysis between the approval in dried and wet film reveals a 39 % reduction in the quality control costs. This analysis was performed only for the products under study, but more advantages will be obtained when this method is extended to the remaining manufactured products. Moreover, new tests were performed to improve the quality of the liquid phase measurements, but more experiments need to be performed.

The development and implementation of this method will contribute to reduce the quality control response time making the company more attractive for the customers.

Key Words

Colour Approval, Colour Difference, Colour Strength, Non-Contact Spectrophotometer, Correlation

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.

Luisa de Brito Moreira

10 de fevereiro de 2020

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Tintas.....	5
2.1.1	Componentes das tintas.....	5
2.1.2	Pigmentos	6
2.1.3	Bases e pastas corantes	8
2.1.4	Secagem e formação de película	9
2.1.5	Alteração da cor na passagem de líquido para seco	10
2.2	Colorimetria.....	11
2.2.1	Perceção da cor	11
2.2.2	Especificação e medição da cor	12
2.2.3	Tolerância de cor	15
2.2.4	Instrumentos de medição da cor.....	15
2.3	Relação entre variáveis.....	16
2.3.1	Correlação e modelo de regressão linear.....	17
2.3.2	Redes Neurais Artificiais	19
3	Materiais e Métodos	21
3.1	Instrumentação.....	21
3.2	Avaliação de pastas corantes	22
3.3	Avaliação de bases.....	22
4	Resultados e Discussão.....	25
4.1	Desenvolvimento e otimização do método de leitura em fase líquida	25
4.2	Alteração da cor durante a secagem	28
4.3	Avaliação de pastas corantes	30

4.3.1	Avaliação da pasta corante PY 42	30
4.3.2	Avaliação das restantes pastas corantes	33
4.4	Avaliação global.....	34
4.5	Avaliação de bases	38
4.5.1	Avaliação de EI	38
4.5.2	Avaliação de ED	39
4.6	Análise do impacto da nova metodologia de controlo de qualidade	40
4.7	Melhoria do processo de leitura em fase líquida	41
4.7.1	Avaliação do produto em gota	41
4.7.2	Avaliação de pastas corantes sem mistura	42
5	Conclusões.....	45
6	Avaliação do trabalho realizado	47
6.1	Objetivos Realizados.....	47
6.2	Outros Trabalhos Realizados	47
6.3	Apreciação Final	47
7	Referências.....	49
Apêndice A - Avaliação de pastas corantes.....		51
A.1	Medições de ΔE e FC	51
A.2	Avaliação de PY 42	54
A.3	Avaliação de PR 254	54
A.4	Avaliação de PR 101	55
A.5	Avaliação de PV 19	57
A.6	Avaliação de PB 15:2/PB 15:4.....	58
A.7	Avaliação Global	59
Apêndice B - Avaliação de bases		60
B.1	Avaliação de EI	60
B.2	Avaliação de ED	61
Apêndice C - Avaliação de pasta individualmente		63

Lista de Figuras

Figura 1- Processo de dispersão de partículas de pigmento (adaptada de [9]).	7
Figura 2- Absorção de luz por uma partícula de pigmento (adaptada de [10]).	8
Figura 3- Eficiência de absorção da luz em função do tamanho da partícula de pigmento (adaptada de [10]).	8
Figura 4- Absorção seletiva da luz por um objeto de cor vermelha (extraída de [14]).	11
Figura 5- Dispersão da luz branca através de um prisma de vidro (adaptada de [15]).	12
Figura 6- Fontes primárias do sistema tristímulus CIE (adaptada de [15]).	13
Figura 7- Diagrama de cromaticidade do espaço de cor CIE (extraída de [15]).	13
Figura 8- Representação do espaço de cor CIELAB (adaptada de [15]).	14
Figura 9- Esfera de tolerância teórica CIELAB (adaptada de [5]).	15
Figura 10- Geometria de medição 45°/0° (adaptada de [17]).	16
Figura 11- Relação entre duas variáveis à medida que o coeficiente de correlação varia entre -1 e 1 (adaptada de [20]).	17
Figura 12- Representação gráfica a) dos resíduos sem exibir valores discordantes b) dos resíduos padrão com exibição de valores discordantes (adaptada de [19]).	18
Figura 13- Esquema do neurónio processador de uma rede MLP (adaptada de [23]).	20
Figura 14- Espectrofotómetro sem contacto <i>MetaVue VS3200</i> (extraída de [26]).	21
Figura 15- Suportes testados para leitura das amostras em fase líquida: a) recipientes com diferentes volumes em que foi preparada a mistura; recipiente de tinta líquida b) de metal c) de vidro; suporte de aplicação do produto d) em vidro e) em carta de contraste.	25
Figura 16- Avaliação de a) ΔE e b) FC utilizando diferentes espessuras de aplicação.	26
Figura 17- História da evolução de a) ΔE e b) FC ao longo de 60 minutos.	27
Figura 18- História da evolução de a) ΔE e b) FC ao longo da secagem superficial.	28
Figura 19- Evolução das coordenadas de cor L , a e b (a), b) e c), respetivamente) ao longo de 60 minutos de secagem.	29
Figura 20- Correlação entre a película húmida e seca para a pasta corante PY 42, traduzida pela a) ΔE e b) FC , e respetivas equações que descrevem os modelos.	30
Figura 21- Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta PY 42.	31
Figura 22- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC .	32
Figura 23- Correlação entre a película húmida e seca para o modelo global, traduzida por a) ΔE e b) FC , e respetivas equações que descrevem o modelo.	34

Figura 24- Representação gráfica dos resíduos referentes a <i>FC</i> para o modelo global.	35
Figura 25- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) <i>FC</i> referentes ao modelo global.	35
Figura 26- Intervalos de confiança obtidos para os coeficientes de regressão do modelo de ΔE a) declive e b) ordenada na origem para cada pasta corante e para o modelo global.	36
Figura 27- Intervalos de confiança obtidos para os coeficientes de regressão do modelo de <i>FC</i> a) declive e b) ordenada na origem para cada pasta corante e para o modelo global.	36
Figura 28- Correlação entre a película húmida e seca do produto EI, traduzida por a) ΔE e b) <i>FC</i> , e respetivas equações que descrevem os modelos.	38
Figura 29- Correlação entre a película húmida e seca para os produtos ED traduzida por a) ΔE e b) <i>FC</i> , e respetivas equações que descrevem os modelos.	40
Figura 30- Exemplo de aplicação do produto a analisar utilizando a técnica da gota sobre carta de contraste (amostra para teste- pasta corante PY 42).	42
Figura 31- Comparação entre os métodos de medição em fase líquida para a) ΔE e b) <i>FC</i>	42
Figura 32- Correlação entre <i>FC</i> da mistura e o respetivo valor de tristímulos Z para a pasta corante PR 254.	43
Figura A.2- Representação gráfica dos resíduos referentes ao modelo de ΔE para a pasta corante PY 42.	54
Figura A.3.1 - Correlação entre a película húmida e seca para a pasta corante PR 254, traduzida pela a) ΔE e b) <i>FC</i> , e respetivas equações que descrevem os modelos.	54
Figura A.3.2 - Representação gráfica dos resíduos referentes a a) ΔE b) <i>FC</i> para a pasta corante PR 254.	55
Figura A.3.3- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão a) para ΔE e b) para <i>FC</i> referentes à pasta PR 254.	55
Figura A.4.1- Correlação entre a película húmida e seca para a pasta corante PR 101, traduzida pela a) ΔE e b) <i>FC</i> , e respetivas equações que descrevem os modelos.	56
Figura A.4.2- Representação gráfica dos resíduos referentes a a) ΔE b) <i>FC</i> para a pasta corante PR 101.	56
Figura A.4.3- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão a) para ΔE e b) para <i>FC</i> referentes à pasta PR 101.	56
Figura A.5.1- Correlação entre a película húmida e seca para a pasta corante PV 19, traduzida pela a) ΔE e b) <i>FC</i> , e respetivas equações que descrevem os modelos.	57
Figura A.5.2- Representação gráfica dos resíduos referentes a a) ΔE b) <i>FC</i> para a pasta corante PV 19.	57

Figura A.5.3- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão a) para ΔE e b) para FC referentes à pasta PV 19.	58
Figura A.6.1- Correlação entre a película húmida e seca para a pasta corante PB 15:2/15:4, traduzida pela a) ΔE e b) FC , e respetivas equações que descrevem os modelos.	58
Figura A.6.2- Representação gráfica dos resíduos referentes a a) ΔE b) FC para a pasta corante PB 15:2/15:4.	59
Figura A.6.3- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão a) para ΔE e b) para FC referentes à pasta PB 15:2/15:4.	59
Figura A.7- Representação gráfica dos resíduos referentes ao modelo global de ΔE	59
Figura B.1.1- Representação gráfica dos resíduos referentes a a) ΔE b) FC para EI.	60
Figura B.1.2- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão a) para ΔE e b) para FC referentes a EI.	61
Figura B.2.1- Representação gráfica dos resíduos referentes a a) ΔE b) FC para ED.	62
Figura B.2.2- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes a ED.	62
Figura C.1- Representação gráfica dos resíduos referentes ao modelo para avaliação da pasta individualmente.	63
Figura C.2- Linha de regressão e gama de intervalos de confiança e previsão referentes ao modelo para avaliação da pasta individualmente.	64

Lista de Tabelas

Tabela 1- Especificações técnicas do espectrofotómetro sem contacto <i>VS3200 MetaVue</i> . [27]	21
Tabela 2- Informações referentes às pastas corantes avaliadas.....	22
Tabela 3- Análise estatística dos modelos referentes a ΔE e FC para a pasta PY 42.	31
Tabela 4- Limites estabelecidos em fase líquida de ΔL , Δa e Δb para a pasta PY 42.....	32
Tabela 5- Análise estatística dos modelos referentes a ΔE e a FC	33
Tabela 6- Limites de tolerância de ΔL , Δa e Δb estabelecidos em fase líquida.	33
Tabela 7- Equações referentes aos modelos obtidos para ΔE e FC	34
Tabela 8- Análise estatística dos modelos referentes a ΔE e FC para o modelo global.	35
Tabela 9- Desvios absolutos entre a previsão pelo modelo e as leituras práticas referentes a ΔE e a FC , e valores das diferenças de coordenadas cromáticas em fase líquida.....	37
Tabela 10- Análise estatística dos modelos referentes a ΔE e a FC para o produto EI.	39
Tabela 11- Limites estabelecidos em fase líquida de ΔL , Δa e Δb para o produto EI.	39
Tabela 12- Análise estatística dos modelos referentes a ΔE e FC para o produto ED.	40
Tabela 13- Tempo de controlo dos produtos avaliados em película seca e película húmida.	41
Tabela 14- Quantidade anual produzida dos produtos analisados.....	41
Tabela 15- Análise estatística do modelo de previsão da pasta individualmente em comparação com a mesma na mistura com base.	43
Tabela 16- Valores médios da coordenada L para as cinco pastas corantes em estudo.....	44
Tabela A.1- Valores de ΔE e FC relativos às pastas corantes avaliadas medidos em película seca e húmida.	51
Tabela B.1- Valores de ΔE e FC relativos a EI medidos em fase seca e líquida.	60
Tabela B.2- Valores de ΔE e FC relativos a ED medidos em fase seca e líquida.	61
Tabela C.1- Valores de FC da mistura e de Z da pasta corante PR 254 medidos em fase líquida.	63

Notação e Glossário

Lista de Variáveis

a	Coordenada de cor referente ao eixo vermelho/verde	
b	Coordenada de cor referente ao eixo amarelo/azul	
FC	Força corante	%
L	Coordenada de cor referente ao eixo branco/preto	
R	Coeficiente de correlação amostral	

Letras Gregas

β_0	Coeficiente de regressão linear- ordenada na origem
β_1	Coeficiente de regressão linear- declive
ΔL	Diferença entre a coordenada L da amostra e do padrão
Δa	Diferença entre a coordenada a da amostra e do padrão
Δb	Diferença entre a coordenada b da amostra e do padrão
ΔE	Diferença total de cor
ρ	Coeficiente de correlação populacional
ϵ	Erro aleatório

Lista de Siglas

CIN	Corporação Industrial do Norte, S.A
CIE	<i>Commission Internationale d'Eclairage</i>
CIELAB	Espaço de cores definido pela CIE baseado nas coordenadas L , a e b
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
ED	Esmalte Decorativo
EI	Esmaltes Industriais
I&D	Investigação e Desenvolvimento
MLP	<i>Multilayer Perceptron</i>
RNA	Redes Neurais Artificiais

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O presente projeto foi desenvolvido na CIN-Corporação Industrial do Norte, S.A, nomeadamente no Centro de Investigação e Desenvolvimento (I&D), com o objetivo de desenvolver uma metodologia para aprovação da cor em fase líquida.

O controlo e aprovação da cor são fatores de extrema importância no processo de produção de tintas. A cor obtida é comparada com um padrão específico e, caso não se encontre dentro de determinados limites de tolerância, a satisfação do cliente é comprometida e os custos para a empresa aumentam. Por isso mesmo, é bastante importante estabelecer limites de tolerância de forma objetiva no sentido de manter a consistência e precisão das cores obtidas.

Os limites de tolerância devem ser definidos internamente e utilizados ao nível do controlo de qualidade para definir se uma amostra é ou não aprovada. Em primeiro lugar deve escolher-se uma amostra padrão que corresponde à cor que, em situações de idealidade, se pretende obter em todos os fabricos posteriores. Utilizando instrumentos apropriados, como um espectrofotómetro, procede-se à medição comparativa entre a amostra a avaliar e o padrão. Obtêm-se, para ambos, os valores das três coordenadas de cor- L , a e b - e da força corante, FC , que no caso do padrão deve ser considerada 100 %. A partir da diferença entre as coordenadas de cor da amostra e do padrão, ΔL , Δa e Δb , é calculada a diferença de cor total, ΔE . É através deste valor que, em conjunto com o valor da força corante, se decide a aprovação da cor de uma determinada amostra.

É de notar que os valores de tolerância devem estar correlacionados com o olho humano, para que uma amostra seja visual e numericamente aceitável. Desta forma garante-se a consistência e precisão entre os lotes produzidos e a satisfação do cliente.

Atualmente ao nível do controlo de qualidade a aprovação da cor é feita em fase seca, tendo como passo limitante o tempo de secagem. Começa-se por aplicar uma mistura de produto base e pasta corante numa carta de contraste e, uma vez obtida a película seca, faz-se a avaliação inerente ao processo de aprovação.

O objetivo da presente dissertação passa por desenvolver uma metodologia que permita que a aprovação da cor seja feita em fase líquida, economizando o tempo de secagem do produto, que pode ser bastante variável. Desta forma, o processo seria mais eficiente e o controlo de qualidade teria um tempo de resposta mais curto, contribuindo positivamente para os indicadores económicos da empresa.

De forma a responder ao objetivo do projeto começou-se por otimizar o método a implementar. A aplicação em carta continuou a ser realizada, mas a limitação do tempo de secagem da película foi ultrapassada, o que tornou o método mais expedito. Com esta forma de leitura, conseguiram-se controlar em fase líquida pastas corantes e bases, tendo-se na fase final realizado ensaios que potencialmente podem evitar a preparação da mistura e mesmo a necessidade de aplicação em carta.

O projeto baseou-se em estabelecer uma correlação entre os valores na fase líquida e na película seca para cada produto analisado, de forma a prever o seu comportamento após a secagem ultrapassando o tempo relativo à formação da película.

Em suma, o desenvolvimento e implementação do método de leitura em fase líquida levará à diminuição do tempo de resposta do controlo de qualidade à unidade de produção, acabando por melhorar os indicadores de desempenho da empresa.

1.2 Apresentação da Empresa

A CIN- Corporação Industrial do Norte, S.A., é uma das maiores empresas de tintas e vernizes da Europa e é líder ibérica. Na Maia estão instalados a principal fábrica de tintas líquidas, o centro de investigação e desenvolvimento, o centro de distribuição e a unidade de desenvolvimento e produção de tintas em pó. Para além de Portugal, a CIN atua em oito outros países: Espanha, França, Turquia, Polónia, Angola, Moçambique, África do Sul e México.

Com mais de cem anos de história, a empresa opera em segmentos como decorativos, indústria, e proteção anticorrosiva. O setor decorativo inclui tintas e vernizes utilizados na construção civil. Já no setor da indústria inserem-se tintas e vernizes líquidos ou em pó para aplicação em instalações industriais. No que diz respeito à proteção anticorrosiva incluem-se tintas e vernizes de alto desempenho que têm como principal função proteger os equipamentos e assegurar que se mantêm em bom estado de funcionamento e conservação por longos períodos de tempo, mesmo quando expostos a condições agressivas.

O presente projeto é realizado no centro I&D, que está organizado em quatro áreas de competências fundamentais: desenvolvimento de produto, estudo de cor, análise da composição do produto e avaliação do seu comportamento e envelhecimento.[1]

1.3 Organização da Tese

A presente dissertação está dividida em seis capítulos principais: Introdução, Contexto e Estado da Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões e Avaliação do trabalho realizado.

O capítulo 1, Introdução, reúne uma breve abordagem do trabalho desenvolvido, englobando também uma sucinta apresentação da empresa onde decorreu.

O capítulo 2, Contexto e Estado da Arte, contempla toda a base teórica para o desenvolvimento do projeto, abordando conceitos gerais de tintas, estreitando para a área de trabalho, a colorimetria, e terminando com uma breve explicação de relação entre variáveis.

O capítulo 3, Materiais e Métodos, pretende dar a conhecer a forma como foram realizados os ensaios no trabalho em estudo.

O capítulo 4, Resultados e Discussão, expõe os principais resultados obtidos, bem como a sua análise, tratamento e discussão.

O capítulo 5, Conclusões, apresenta de forma resumida as principais conclusões retiradas do trabalho realizado.

Por último, o capítulo 6, Avaliação do trabalho realizado, abarca conclusões acerca dos objetivos de trabalho cumpridos, de outros trabalhos realizados com potencial exploração futura e termina com uma apreciação pessoal do projeto desenvolvido.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Tintas

De forma geral as tintas podem ser classificadas como decorativas, se aplicadas com o objetivo de decorar e proteger edifícios ou objetos, ou como industriais quando são utilizadas para pintura de máquinas industriais, veículos agrícolas e outros. No setor decorativo, as tintas podem ser aplicadas tanto em superfícies de exterior como de interior dos edifícios.[2]

2.1.1 Componentes das tintas

A norma NP EN ISO 4618 define tinta como sendo um “produto de pintura pigmentado, líquido, em pasta ou em pó, que quando aplicado num substrato, forma uma película opaca dotada de propriedades protetoras, decorativas ou técnicas particulares”. [3]

Uma tinta pode ter vários componentes em diferentes proporções, que dependem das características que se pretende obter, do substrato em que vai ser aplicada e também de questões económicas e ecológicas.[4]

A nível de composição as tintas dividem-se em extrato seco e veículo volátil. No primeiro incluem-se os pigmentos, cargas, ligantes e aditivos; já do segundo fazem parte os solventes, diluentes e aditivos voláteis. É de notar que os componentes podem interagir quer física quer quimicamente entre si.[4-7]

Extrato Seco

Os pigmentos são usados para conferir às tintas cor, opacidade e outras características, como proteção anticorrosiva e resistência à intempérie. São partículas sólidas finamente divididas que são dispersas na tinta e são classificados, essencialmente, como orgânicos ou inorgânicos.[5-7]

As cargas são partículas em pó de tamanho variável que são incorporadas nas tintas por razões económicas e também com o intuito de modificar determinadas características da tinta, tais como viscosidade, brilho, permeabilidade da película, resistência à abrasão e comportamento anticorrosivo.[4, 5, 7, 8]

O ligante é responsável por assegurar a coesão da tinta, sendo o componente que permite a formação da película seca. Os ligantes podem ser de vários tipos, como por exemplo alquídicos, acrílicos, vinílicos, entre outros.[5, 6, 8]

Os ligantes alquídicos são obtidos a partir da modificação de um poliéster por um óleo de origem vegetal ou ácidos gordos secativos. Podem secar à temperatura ambiente, pela ação do oxigénio do ar, ou por secagem forçada, com ação do calor. São também designados de acordo com a

sua fração em óleo como alquídeos de cadeia curta, média e longa, sendo que o tempo de secagem é proporcional ao tamanho da cadeia.[8]

As tintas que contêm ligantes de poliuretano são formuladas com resinas acrílicas e isocianatos. Apenas secam por reação química, com a adição do segundo componente, à temperatura ambiente, imediatamente antes da sua aplicação.[6, 8]

Veículo Volátil

Os solventes compõem a parte volátil das tintas e são capazes de dissolver sólidos e ligantes altamente viscosos, melhorando a estabilidade e armazenamento da tinta. Um correto balanço de solventes é essencial para uma boa formação de película. No momento da aplicação pode ser necessária a adição de diluentes de forma a ajustar a viscosidade de aplicação.[5, 6]

Os aditivos podem contribuir quer para o extrato seco quer para a parte volátil das tintas. São usados em menor quantidade na composição das tintas e desempenham funções como melhoria no processo de fabrico, estabilidade na embalagem, facilidade de aplicação e resolução de defeitos que possam aparecer na película seca. Destacam-se deste grupo os agentes secantes, molhantes e dispersantes. Os secantes são usados para acelerar o processo de secagem e endurecimento dos produtos alquídeos. Os agentes molhantes e os dispersantes são tensioativos que permitem envolver as partículas de pigmento pelo ligante e previnem a floculação, resultando numa película uniforme em termos de cor e brilho. Quando atuam em conjunto com agentes anti sedimento e espessantes ajudam a prevenir fenómenos de sedimentação quando os pigmentos e cargas apresentam elevada densidade.[5]

2.1.2 Pigmentos

Recorrendo mais uma vez à norma NP EN ISO 4618 é possível definir pigmentos como um “material corante geralmente em forma de partículas finas que é praticamente insolúvel no veículo, utilizado devido às suas propriedades ópticas, decorativas ou protectoras”.[3]

No que diz respeito à natureza química, os pigmentos são divididos essencialmente em orgânicos e inorgânicos.

Dos pigmentos orgânicos fazem parte os pigmentos azo, responsáveis por determinadas cores como amarelo, laranja e vermelho. Os óxidos de ferro amarelo e vermelho são exemplos de pigmentos inorgânicos responsáveis pelas cores ocre e vermelho, respetivamente.

Os pigmentos orgânicos oferecem maior brilho e apresentam uma elevada força corante, no entanto são os pigmentos inorgânicos que oferecem maior opacidade e resistência química. Devido ao facto de alguns dos pigmentos inorgânicos conterem metais pesados na sua constituição têm-se desenvolvido alternativas, como por exemplo a criação de misturas de pigmentos orgânicos e inorgânicos. Desta forma pretende-se reduzir o teor de metais pesados

e garantir as propriedades desejadas que, recorrendo apenas a pigmentos orgânicos, seria difícil de atingir.

Uma tinta de elevada qualidade em termos de brilho e de força corante é caracterizada por uma boa dispersão do pigmento, tamanho ótimo de partícula e estabilidade a longo prazo.[6]

Dispersão de pigmentos

Enquanto os pigmentos orgânicos não dispersam facilmente no ligante e formam aglomerados de partículas de pigmento, os inorgânicos apresentam uma boa dispersão.

As unidades mais pequenas do pigmento são chamadas de partículas primárias, que formam agregados durante o processo de produção do pigmento. Aquando da dispersão deste no ligante, com o auxílio de forças de cisalhamento, os agregados vão-se quebrando e a força corante vai-se desenvolvendo - Figura 1.



Figura 1- Processo de dispersão de partículas de pigmento (adaptada de [9]).

Este processo é dividido em quatro partes: desaglomeração, molhagem, distribuição e estabilização.

A desaglomeração consiste na quebra dos aglomerados da mistura através de forças de cisalhamento. Seguidamente ocorre a molhagem, em que um agente de superfície adere à superfície do pigmento e permite a ligação entre este e o ligante. A distribuição consiste numa distribuição equitativa do pigmento pelo ligante, que deve ser feita da forma mais uniforme possível. Já a estabilização previne que os pigmentos voltem a aglomerar e, para auxiliar nesta prevenção, é comum utilizar agentes dispersantes que impedem a formação incontrolada de flóculos. A suspensão resultante é estabilizada devido à adsorção das espécies ligantes à superfície dos pigmentos.[6, 9]

Força corante

A força corante é uma característica que deve ser tida em conta na escolha de um pigmento. Refere-se à facilidade com que determinado pigmento faz sobressair a sua cor quando misturado com uma base branca. É caracterizada por quantas partes de pigmento branco são necessárias para se conseguir uma determinada intensidade de cor. Em geral, quanto mais partes de branco ou menos quantidade de pigmento se necessitar, maior é a força corante.[5]

Considerando uma partícula grande de pigmento, apenas as moléculas que se encontram à superfície são capazes de absorver a luz que nela incide, sendo que as moléculas que se encontram no centro da partícula não contribuem para a absorção da luz - Figura 2.

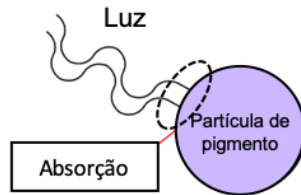


Figura 2- Absorção de luz por uma partícula de pigmento (adaptada de [10]).

Por sua vez, considerando pequenas partículas de pigmento existirão mais moléculas à superfície por massa do que no caso de partículas maiores. Por isso mesmo, a quantidade de luz que é absorvida é superior à medida que o tamanho da partícula diminui. Isto resulta no aumento da força corante em partículas de pigmento devidamente dispersas relativamente a partículas maiores não dispersas - Figura 3.

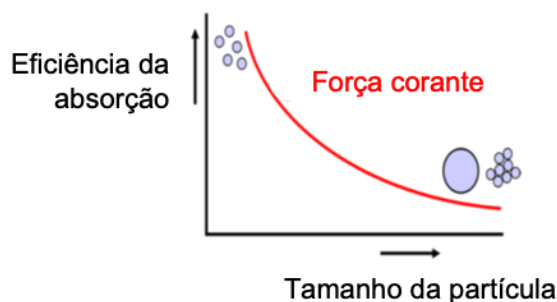


Figura 3- Eficiência de absorção da luz em função do tamanho da partícula de pigmento (adaptada de [10]).

A dispersão do pigmento apresenta um grande impacto na força corante, uma vez que fornece estabilidade mesmo às partículas mais finas, evitando a sua floculação e permitindo que usem todo o poder corante intrínseco.[4-6, 10]

2.1.3 Bases e pastas corantes

Um sistema tintométrico consiste em utilizar misturas de tintas embaladas com um enchimento pré-definido, denominadas bases, com pastas corantes, para obtenção de cor.

Nos dias de hoje, a cor da maioria das tintas advém de dispersões de pigmentos, sendo que, quando as suas especificações (como cor, força corante, densidade) possuem um controle rigoroso, podem ser utilizadas nos sistemas tintométricos, sendo geralmente designadas como pastas corantes em vez de dispersões de pigmentos. Podem conter na sua composição pigmentos, resina, aditivos e solventes e são fabricados com o máximo desenvolvimento da cor e força corante do respetivo pigmento.

As bases de tintas ao terem um grau de enchimento pré-definido determinam o volume máximo de pastas corantes que pode ser adicionado. Podem ser classificadas como transparentes, intermédias ou brancas, sendo a diferença entre elas a quantidade de pigmento, geralmente dióxido de titânio (rutilo). As bases transparentes não possuem pigmentos e por isso não têm opacidade. Já as bases brancas possuem maiores quantidades de pigmento do que as bases intermédias.

É de notar que a compatibilidade com a base que se pretende colorir deve ser testada, de forma a evitar floculação, flutuação de cor, alteração nos tempos de secagem, perda de brilho, ou mesmo diminuição da resistência química e mecânica. Desta forma, quando uma pasta corante é completamente compatível com a base, a cor que se desenvolve é homogénea e não deve haver sinais de flutuação de cor, podendo esta avaliação ser feita através do teste de *rub-out*.

2.1.4 Secagem e formação de película

A secagem e endurecimento da película de tinta é um processo complexo: o ligante ao envolver as partículas de pigmentos, cargas e aditivos leva à formação de uma película seca, dura e contínua.[8] As características da película formada dependem do substrato em que a tinta é aplicada, do pré-tratamento a que foi submetido, da composição da tinta e da forma como esta foi aplicada. A secagem pode ser explicada por fenómenos físicos ou químicos, valendo-lhe a designação de secagem física e química, respetivamente. A secagem física compreende a evaporação dos solventes orgânicos em tintas de base solvente e da água em tintas de base aquosa, ocorrendo especialmente em tintas cujos ligantes são polímeros de elevada massa molecular. Por sua vez, a secagem química engloba uma reação química entre moléculas de baixo a médio peso molecular formando macromoléculas (reticulação), sendo comum em tintas que contêm ligantes com massa molecular relativamente baixa. Na prática, as secagens física e química podem ocorrer simultaneamente ou consecutivamente dependendo da composição do sistema ligante.[4, 7, 8]

Secagem física

Inicialmente os solventes devem evaporar-se de forma rápida para controlar a excessiva fluidez que pode provocar escorridos e, nas fases de secagem seguintes, de forma lenta, com o intuito de se obter o nivelamento e aderência adequados. Este gradiente de evaporação é conseguido utilizando uma mistura de solventes com velocidades de evaporação baixa, média e alta.[5]

Geralmente a evaporação inicia-se durante a aplicação da tinta sobre a superfície, mas a formação da película seca só está completa quando a evaporação originar um estado tal em que todas as moléculas entrem em contacto umas com as outras através de forças intermoleculares atrativas.

É de salientar que, se nenhuma precaução for tomada, os solventes chegam à atmosfera e tornam-se poluentes. A população tem tomado consciência da necessidade de preservar a qualidade do ar e, por isso mesmo, normas ambientais têm sido adotadas no sentido de reduzir a emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs). As medidas de proteção incluem o desenvolvimento de tintas com baixo teor ou mesmo isentas de solvente, como por exemplo tintas com elevado conteúdo em sólidos, tintas de base aquosa e tintas em pó.[6]

Secagem química

A secagem química confere resistência mecânica e química à película de tinta, podendo ocorrer por reação de oxidação ou de polimerização, em que se distinguem a policondensação, poliadição e polimerização radicalar.

No caso em que predomina como ligante uma resina alquídica, a secagem do produto deve-se essencialmente à ocorrência da reação de oxidação, sendo normalmente um processo lento. As ligações duplas do ligante são atacadas pelo oxigênio do ar e vai-se formando uma rede polimérica tridimensional que se estende gradualmente ao longo de toda a espessura da camada até se obter a película totalmente seca.

A secagem por policondensação é normalmente desencadeada por elevação de temperatura, sendo um processo relativamente rápido. Neste caso, os ligantes possuem grupos reativos que podem ser ativados pelo calor e, após reagirem, dão origem a polímeros de elevada massa molecular.

Por sua vez, a secagem por poliadição ocorre em tintas bicomponente e é iniciada após a adição do segundo componente, normalmente designado de endurecedor. A adição é realizada na altura da aplicação e à temperatura ambiente, obedecendo a determinadas proporções de mistura dos dois componentes. As tintas de dois componentes contendo ligantes à base de poliuretano são um exemplo prático deste tipo de secagem.

Por fim, a secagem por polimerização radicalar ocorre sob o efeito de radiação (ultra-violeta ou feixe de eletrões). Este tipo de secagem ocorre na presença de um foto-iniciador radicalar e é bastante rápido.[6, 8]

2.1.5 Alteração da cor na passagem de líquido para seco

Depois de a tinta ser aplicada é notável uma diferença de cor entre a película húmida e seca. Nas tintas monocomponente isto ocorre porque se forma uma estrutura diferente por perda do componente volátil: a ligação entre os pigmentos, cargas e aditivos e o próprio ligante altera-se porque criam-se interstícios entre estes componentes. As alterações estruturais resultam em alterações físicas que provocam uma variação na reflexão difusa da luz e a cor observada é diferente.

Em tintas bicomponente faz-se a mistura de dois componentes. Como o segundo componente apresenta um caráter neutro em relação à alteração da cor, apenas o primeiro é objeto de estudo deste tipo de tintas em fase líquida. Já na avaliação da cor na aplicação seca, contemplam-se os dois componentes uma vez que, aquando da sua mistura, a disposição das partículas de carga, pigmentos e aditivos é alterada devido à reação química que ocorre. Deste novo encadeamento de partículas e da perda do veículo volátil após a aplicação da tinta, resulta uma diferente reflexão da luz após a respetiva secagem, percecionando-se uma cor diferente da que se observa em meio líquido.[11]

2.2 Colorimetria

A colorimetria pretende quantificar e descrever as percepções humanas da cor, recorrendo a modelos matemáticos, e comparar com um padrão de referência. Com recurso a este conceito é possível afastar a subjetividade e tomar como base um sistema numérico objetivo.[12]

2.2.1 Percepção da cor

A cor de um objeto é resultado dos impulsos eletroquímicos transmitidos ao cérebro pelo sistema de visão quando este é estimulado por energia radiante visível, cujos comprimentos de onda estão compreendidos entre 400 e 700 nm.

Assim, quando uma fonte luminosa incide num objeto, parte da radiação com um determinado comprimento de onda é absorvida por ele, sendo a restante transmitida ou refletida. É esta parte da radiação que será recebida pela retina e interpretada pelo cérebro, dando a informação acerca da cor do objeto, conforme exemplificado na Figura 4.[13]

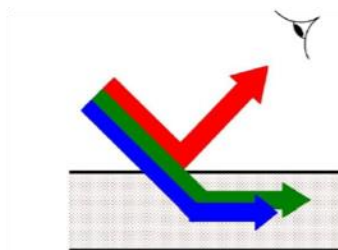


Figura 4- Absorção seletiva da luz por um objeto de cor vermelha (extraída de[14]).

Através da experiência de Newton foi possível conhecer o desdobramento da luz branca nas cores do espectro visível quando se faz incidir um feixe num prisma de vidro - Figura 5. Assim, sabe-se que a cor de um objeto consiste em retirar à luz branca as radiações por ele absorvidas.

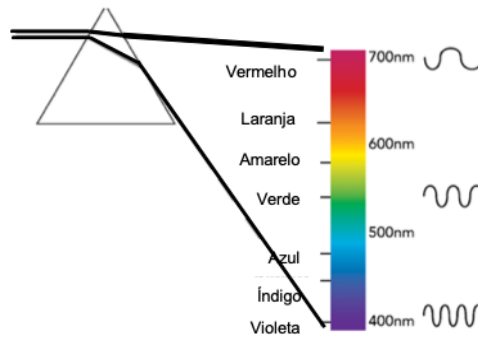


Figura 5- Dispersão da luz branca através de um prisma de vidro (adaptada de [15]).

Quando um objeto é submetido a diferentes fontes luminosas poderá apresentar alterações significativas na cor. Para evitar a subjetividade existem vários iluminantes padronizados, como por exemplo luz do dia (D65), lâmpadas de filamento de tungstênio (A), e lâmpadas fluorescentes (F).

A percepção da cor é muito influenciada pelo tipo de luz incidente (iluminante), pela refletância ou transmitância do objeto, pela sua geometria e pelo próprio observador.[14]

2.2.2 Especificação e medição da cor

Inicialmente a avaliação de uma cor era feita apenas a partir da observação visual. A *Commission Internationale de l'Éclairage*, conhecida como CIE, é a entidade responsável pelas recomendações de colorimetria e contribuiu extensamente para o desenvolvimento da especificação e medição da cor.

Os sistemas tristímulus definem uma cor com recurso a três coordenadas. Hoje em dia, a comunicação e medição da cor a nível industrial é baseada essencialmente nos sistemas desenvolvidos pela CIE, como o sistema XYZ ou LAB, que localizam a cor num espaço de cor usando coordenadas tridimensionais, sendo independente do equipamento usado e das habilidades visuais de um observador específico.[13, 16]

Sistema XYZ e Yxy

A CIE derivou o conceito de observador padrão, que representa a resposta média de como o sistema visual humano responde a uma determinada cor, podendo ser descrito pela Figura 6. Este sistema utiliza três fontes primárias hipotéticas X, Y e Z. A fonte primária X é caracterizada por duas bandas, sendo a mais intensa na zona do vermelho e a menos intensa na zona do azul. Já as fontes primárias Y e Z apresentam apenas uma banda que se situa na zona do verde e do azul, respetivamente. A fonte primária Y é também responsável pela luminosidade. Os valores de X, Y e Z representam a curva de sensibilidade do olho humano ao vermelho-púrpura, verde e luminosidade da cor, e azul, respetivamente.[5]

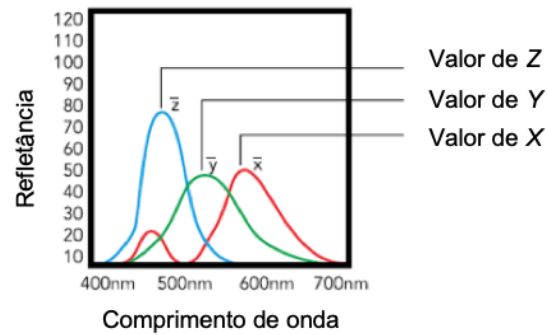


Figura 6- Fontes primárias do sistema tristímulo CIE (adaptada de [15]).

A partir dos dados de X , Y e Z , a CIE construiu o diagrama de cromaticidade Yxy - Figura 7. Nesta notação o valor de luminosidade é definido e idêntico ao valor de Y do tristímulo e x e y são coordenadas de cromaticidade calculadas através dos valores de tristímulos X, Y e Z .

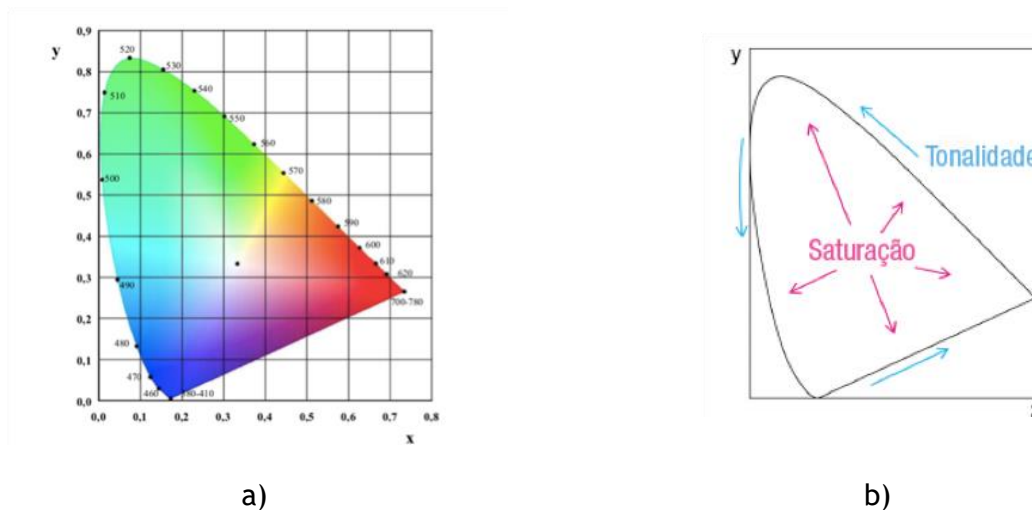


Figura 7- Diagrama de cromaticidade do espaço de cor CIE (extraída de [15]).

As cores mais próximas dos limites são mais saturadas (maior cromaticidade), sendo as cores que se encontram no centro menos saturadas e próximas da neutralidade. A parte superior do diagrama corresponde aos comprimentos de onda da cor verde; a parte inferior esquerda do azul; a parte inferior direita do vermelho; e a linha reta que conecta os extremos diz respeito a magentas e púrpuras altamente saturados que são misturas de azul e vermelho. Se se representar duas cores com diferentes pontos de cromaticidade, as misturas que se podem obter são encontradas traçando uma linha que une os dois pontos.

No entanto este diagrama mostra algumas limitações, uma vez que apresenta uma distribuição de cores no plano pouco uniforme. Por exemplo, mostra maior sensibilidade a pequenas variações entre púrpuras e vermelhos e menor entre amarelos e verdes. Para além disso, neste diagrama todas as cores apresentam a mesma luminosidade.

Torna-se, então, importante desenvolver um espaço de cor mais adequado à visão humana, mostrando uma resposta mais satisfatória às questões de subjetividade na colorimetria.[13, 15, 17]

Sistema CIELAB

Na prática, não basta definir cores, é preciso conseguir medir as diferenças de cor de forma a minimizar os problemas numa indústria. Isto é, define-se que uma tinta deve ter determinada cor que é expressa por um conjunto de coordenadas quando medida em condições de observação pré-estabelecidas. No entanto, caso o fabrico não apresente a cor esperada, é necessário saber que diferenças podem ser toleradas e como devem ser expressas.

De forma a resolver esta questão, existe um espaço de cor em que as diferenças observadas expressas de forma numérica são relacionadas com diferenças de cor visuais. É a partir daqui que se especificam tolerâncias que são usadas no controlo de cores. Para esse efeito, a CIE desenvolveu o espaço de cores LAB, também conhecido como CIELAB.

Esta escala de cor é baseada na teoria das cores opostas, que defende que duas cores não podem ser, ao mesmo tempo, verdes e vermelhas nem azuis e amarelas. Por essa razão, apenas um valor pode ser usado para descrever os atributos vermelho/verde e amarelo/azul.[13]

Quando uma cor é expressa utilizando o sistema CIELAB, L define a luminosidade e varia de 100, para um branco perfeito, a 0, para um preto perfeito; a refere-se a vermelho/verde, sendo que um valor de a positivo corresponde a uma tonalidade avermelhada e um valor negativo a uma tonalidade esverdeada; b representa o eixo amarelo/azul, em que um valor de b positivo representa uma tonalidade amarelada e um valor negativo uma tonalidade azulada. O esquema representativo desta informação encontra-se na Figura 8.[13, 15]

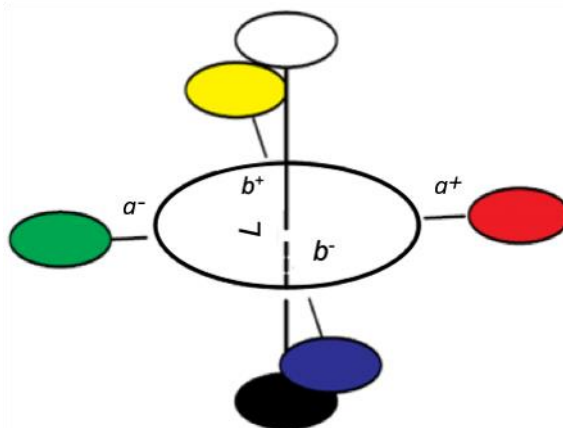


Figura 8- Representação do espaço de cor CIELAB (adaptada de [15]).

O valor da diferença de cor total, ΔE , é sempre medido em relação a um padrão e o seu cálculo envolve diferenças de cor absolutas de ΔL , Δa e Δb - Equação 1.[5]

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

O valor de ΔL , Δa e Δb é calculado a partir da diferença entre o valor da coordenada cromática da amostra e do padrão.

2.2.3 Tolerância de cor

São vários os fatores que podem afetar a visão humana e, conseqüentemente a distinção de cores. A esfera de tolerância teórica presente na Figura 9 representa a diferença de cor aceitável entre um padrão e as amostras a avaliar e é traçada em torno do padrão. As amostras que se incluem no interior da esfera teórica são aceitáveis, já as que se encontram na exterior não são toleradas.[15]

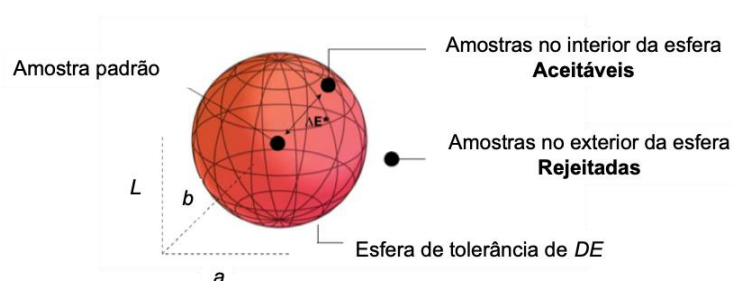


Figura 9- Esfera de tolerância teórica CIELAB (adaptada de [5]).

2.2.4 Instrumentos de medição da cor

A avaliação visual da cor será sempre subjetiva. Para além disso, diferenças de cor são difíceis de quantificar e comunicar. Os instrumentos de medição de cor são mais sensíveis do que o olho humano, mas a forma como percebem a cor é idêntica: recebem e filtram os comprimentos de onda da luz incidente numa determinada amostra e reconhecem os comprimentos de onda da luz refletida como valores numéricos.

Através de espectrofotômetros é possível detetar diferenças de cor que seriam impercetíveis ao olho humano. São capazes de detetar cor na zona do visível (400-700 nm), sendo as amostras submetidas a uma fonte de luz gradual entre esses comprimentos de onda. Para cada um deles a amostra em questão reflete uma determinada quantidade de luz. Através destes dados espectrais o equipamento é capaz de quantificar os atributos da cor como o L , a e b , apresentando essa informação em termos numéricos. Relativamente à calibração utiliza-se uma cerâmica branca considerada como padrão do fator de refletância, definida como uma superfície de perfeita difusão.

Consoante a geometria de medição dos espectrofotômetros podem distinguir-se três tipos principais: os espectrofotômetros $45^\circ/0^\circ$, $0^\circ/45^\circ$ e os espectrofotômetros esféricos. O espectrofotómetro utilizado neste projeto apresenta uma geometria de medição de $45^\circ/0^\circ$, sendo que o primeiro número se refere ao ângulo de iluminação e o segundo ao ângulo de visão. Neste tipo de espectrofotómetros a fonte de luz incide a um ângulo de 45° a partir da perpendicular da amostra que está a ser medida. O detetor recebe a luz refletida a um ângulo de 0° , isto é, perpendicularmente à superfície do objeto. A Figura 10 elucida esta geometria de medição.

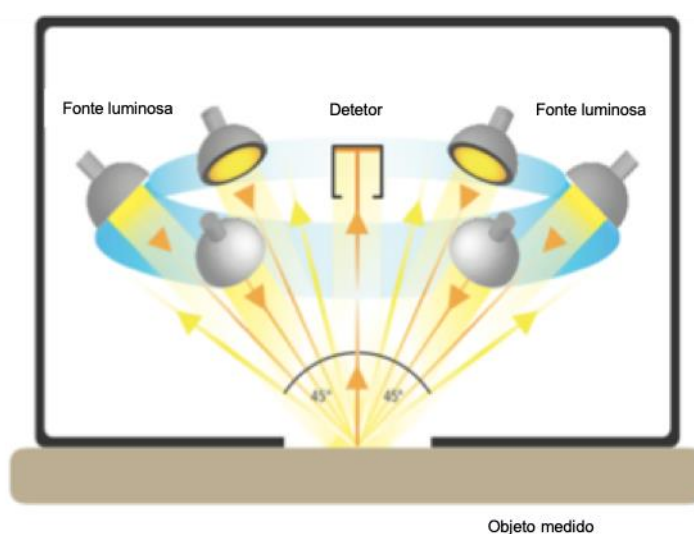


Figura 10- Geometria de medição $45^\circ/0^\circ$ (adaptada de [17]).

Utilizando espectrofotómetros de geometria esférica o objeto a ser medido é iluminado de forma difusa, ou seja, a partir de todas as direções. O detetor recebe a luz a um ângulo de 8° a partir da superfície do objeto que está a ser medido. Estes tipos de espectrofotómetros são conhecidos como esféricos porque contêm uma esfera responsável pela iluminação difusa.[17]

Os instrumentos de medição de cor não substituem o técnico de colorimetria. No entanto, permitem que a obtenção de cores seja feita de forma mais consistente e prática.

2.3 Relação entre variáveis

Em ciência e em engenharia muitos dos problemas passam por determinar a relação entre variáveis. Na maioria dos casos existe uma variável resposta, y , ou variável dependente, que depende de uma série de valores de entrada da ou das variáveis independentes, x_i . O tipo de relação mais simples entre as duas variáveis é a relação linear. No entanto, poderão existir relações mais complexas.[18, 19]

2.3.1 Correlação e modelo de regressão linear

Uma correlação é uma associação estatística entre duas ou mais variáveis. Ao detectar uma correlação linear entre duas variáveis é possível investigar se uma variável pode ser usada para prever a outra, isto é, fazer uma regressão. O coeficiente de correlação amostral, designado por R , também chamado de coeficiente de correlação de *Pearson*, é uma medida que permite avaliar o grau de associação linear entre duas variáveis, tomando valores entre -1 e 1 - Figura 11.

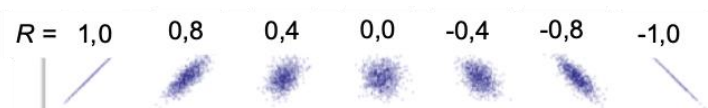


Figura 11- Relação entre duas variáveis à medida que o coeficiente de correlação varia entre -1 e 1 (adaptada de [20]).

Se não há uma associação linear entre as duas variáveis o valor de R é 0; se existir uma correlação linear negativa então o valor do R é negativo; se existir uma correlação linear positiva o valor do R toma um valor positivo. O valor absoluto de R indica o quão forte é a correlação linear. Assim, se $|R|$ for igual ou inferior a 0,5, então existe uma correlação linear fraca; se for superior a 0,5, significa que há uma correlação linear forte; caso seja igual a 1, indica que há uma correlação linear perfeita.[21]

Contudo, a análise do coeficiente de *Pearson* por si só não é suficiente para avaliar a correlação entre duas variáveis, sendo necessário testar se há uma relação estatisticamente significativa entre elas. Para isso, recorre-se frequentemente a um teste de hipóteses para determinar se o coeficiente de correlação é estatisticamente diferente de zero, cujas premissas são as seguintes:

sendo ρ o coeficiente de correlação populacional.

Como resultado de um teste de significância estatística, o teste de hipóteses dá origem a um valor- p . Tome-se como exemplo que se considera um nível de significância de 0,05. Pode rejeitar-se a hipótese nula e concluir que o valor de R é significativo caso o valor- p seja inferior ao nível de significância. Por outro lado, quando o valor- p para o teste é superior ao nível de significância, não é possível rejeitar a hipótese nula e, por isso, não há evidência estatística de que exista uma correlação linear.[20]

A regressão linear é uma técnica estatística bastante útil quando se pretende explorar a relação entre duas ou mais variáveis. No caso do modelo de regressão linear simples assume-se que a

relação entre x , variável independente e Y , variável dependente, é linear e expressa através da Equação 2.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x + \epsilon \quad (2)$$

sendo β_0 e β_1 os coeficientes de regressão - ordenada na origem e declive, respetivamente; onde ϵ , designado por erro aleatório, representa a variabilidade aleatória em torno desta relação.

Na maioria dos casos, os valores dos coeficientes de regressão são desconhecidos e são estimados a partir de valores experimentais. Uma vez ajustado o modelo de regressão linear, este é usado para estimar os valores de Y em futuras observações.[18]

O ajuste de um modelo de regressão requer alguns pressupostos, cuja validade deve ser verificada. Para estimar os parâmetros do modelo deve assumir-se a hipótese de que os erros são variáveis aleatórias independentes que seguem uma distribuição normal, com média zero e variância constante. Para além disso, assume-se que a ordem do modelo está correta, isto é, que o fenómeno pode ser descrito de forma linear ou de primeira ordem. Os resíduos de um modelo de regressão linear retratam a diferença entre uma determinada observação e o valor correspondente dado pela reta de regressão. A análise dos resíduos é uma importante ferramenta para verificar se o modelo ajustado é adequado e se as hipóteses assumidas não são contrariadas.[18]

Ao representar os valores dos resíduos em função da variável dependente estimada (Figura 12) não deve ser visualizado qualquer padrão, devendo os resíduos encontrar-se dispersos de forma aleatória em torno do eixo OX . Isto reflete que os pressupostos sobre a linearidade do fenómeno e sobre a média e a variância dos erros aleatórios não são contrariados.

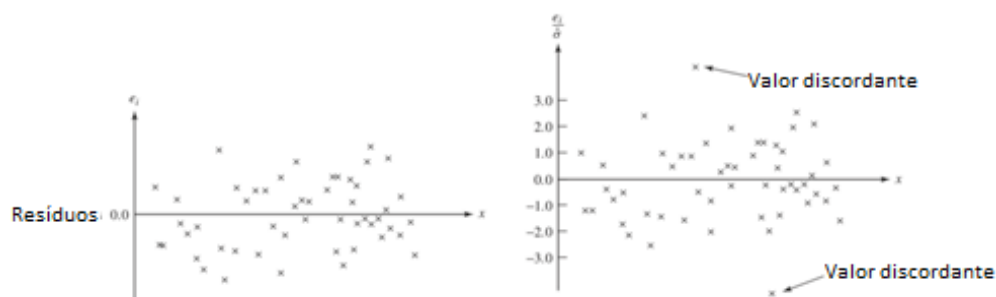


Figura 12- Representação gráfica a) dos resíduos sem exibir valores discordantes b) dos resíduos padrão com exibição de valores discordantes (adaptada de [19]).

Pode normalizar-se os resíduos dividindo-os pelo erro padrão residual e representá-los em função da variável dependente estimada, como exemplificado na Figura 12 b). Considera-se

que um determinado valor experimental é um possível valor discordante se o resíduo normalizado é superior, em valor absoluto, a 3.[19]

É também bastante útil traçar os intervalos de confiança e de previsão em torno da linha de regressão ajustada. Dado um determinado nível de confiança, para cada valor da variável independente pode construir-se o intervalo de confiança para o valor médio da variável resposta. Frequentemente, também se constroem intervalos de previsão que especificam, com um determinado grau de confiança, uma gama de valores futuros da variável resposta para cada valor particular da variável independente.

Em ambos os casos os intervalos estão centrados no valor estimado pela reta de regressão, sendo mais estreitos próximos do valor médio da variável independente e vão sendo mais alargados à medida que se vão afastando desse valor. No entanto, o intervalo de previsão terá sempre uma amplitude maior que o intervalo de confiança, porque o intervalo de previsão depende não só do erro associado ao ajuste do modelo mas também do erro associado às futuras observações.[22]

Este tipo de análise pode ser feito recorrendo a programas estatísticos, como por exemplo o *Minitab*.

2.3.2 Redes Neurais Artificiais

A metodologia das redes neuronais artificiais (RNAs) é uma ferramenta que surgiu por inspiração no funcionamento do cérebro humano e permite representar relações complexas entre variáveis.

Considerando a analogia, este modo de inteligência artificial assemelha-se ao cérebro humano na medida em que adquire conhecimento através da aprendizagem, que é posteriormente armazenado dentro de forças de conexão entre neurónios (pesos sinápticos).

As redes neuronais são capazes de tratar comportamentos lineares e não lineares, ultrapassando a barreira que alguns modelos enfrentam quando o comportamento dos dados mostra não linearidade. Apresentam dois graus de liberdade, podendo-se definir a arquitetura da rede para resolver o problema e o algoritmo para que esta seja treinada.

A arquitetura da rede pode ser definida em relação ao método de propagação da informação recebida, distinguindo-se redes de alimentação progressiva (*feedforward*) e redes recorrentes (*recurrent*). No primeiro caso o fluxo de informação é unidirecional, sendo que os neurónios que recebem a informação simultaneamente agrupam-se em camadas e as que não estão ligadas às entradas nem às saídas são chamadas camadas ocultas (*hidden layers*). Este é um modelo muito comum e é conhecido como *Multilayer Perceptron* (MLP). No segundo caso existem ligações entre neurónios sem restrições.

A Figura 13 apresenta um exemplo de uma rede com modelo MLP. A complexidade da rede depende do número de camadas que existem entre a de entrada e a de saída e o número de neurónios dentro de cada camada.

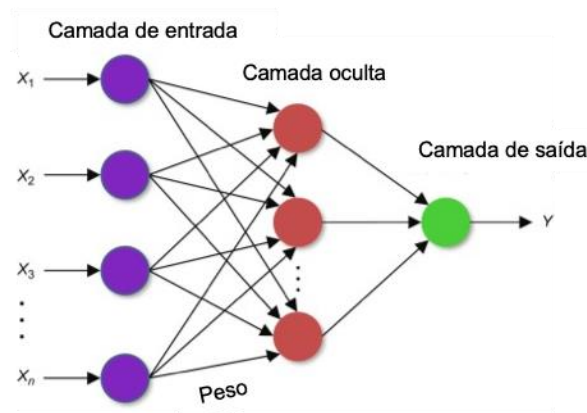


Figura 13- Esquema do neurónio processador de uma rede MLP (adaptada de [23]).

As redes MLP são treinadas utilizando um algoritmo de aprendizagem denominado por retro propagação (*backpropagation*). Os dados de entrada são repetidamente apresentados à rede e cada saída obtida é comparada com a saída desejada (valores alvo), sendo calculado um erro. Este erro é realimentado à rede e é utilizado para ajustar os pesos de tal forma que o erro diminua a cada iteração e o modelo fique cada vez mais próximo de produzir a saída desejada.

Este algoritmo de retro propagação é composto por duas fases: alimentação progressiva, em que as entradas são propagadas pela rede desde a camada de entrada até à camada de saída; e alimentação regressiva, em que os erros obtidos são propagados desde a camada de saída da rede até à primeira camada oculta.

A fase de treino termina quando se atinge um determinado número de iterações ou quando o erro calculado for inferior ao erro tolerado pré-definido. Concomitantemente com a fase de treino existe a etapa de validação, que mede a generalização da rede e interrompe a fase de treino quando não se verificam melhorias. Por fim, existe a fase de teste que fornece uma medida do desempenho da rede durante e após a fase de treino.[24] Este tipo de cálculo utilizando redes neuronais apresenta um grande potencial e flexibilidade, sendo especialmente atrativo por processar informação de sistemas complexos, tolerar erros e pelas excelentes capacidades de aprendizagem e generalização.[25]

Esta ferramenta será bastante útil caso a relação entre as variáveis em estudo neste projeto não possam ser descritas através de um comportamento linear. Nesse caso, a utilização de redes neuronais artificiais permitirá prever o comportamento em fase seca dos produtos a avaliar, através de relações mais complexas.

3 Materiais e Métodos

3.1 Instrumentação

O espectrofotômetro utilizado neste trabalho é o *MetaVue VS3200* da marca *X-Rite* e encontra-se representado na Figura 14. Trata-se de um espectrofotômetro sem contacto que permite analisar tanto amostras líquidas como aplicações secas.



Figura 14- Espectrofotômetro sem contacto *MetaVue VS3200* (extraída de [26]).

As especificações técnicas do equipamento encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1- Especificações técnicas do espectrofotômetro sem contacto *VS3200 MetaVue*. [27]

Fonte de luz	LED espectro integral
Faixa Espectral /nm	400-700
Abertura de refletância/ mm	2-12
Dimensões (comprimento x largura x altura) / cm	24,76 x 18,03 x 18,41
Tempo de ciclo de medição / s	<8
Geometria de medição / °	45/0

Recorrendo ao instrumento especificado avaliaram-se produtos de base solvente. Como apresentam um tempo de secagem superficial superior a produtos de base aquosa, numa fase inicial é mais vantajoso a nível económico para a empresa prever o comportamento da película seca em produtos desta natureza.

Cada amostra avaliada foi comparada com o respetivo padrão, preparado nas mesmas condições. Mediram-se, na película húmida e após se formar a película seca, os valores das três coordenadas cromáticas, L , a e b , a diferença total de cor, ΔE , e a força corante, FC .

Seguidamente estabeleceu-se uma correlação entre os valores de ΔE e FC medidos e recorreu-se à análise estatística para suportar os modelos obtidos.

3.2 Avaliação de pastas corantes

Começou-se por avaliar pastas corantes de base solvente para tintas industriais. Inicialmente prepararam-se misturas de um produto base com várias ordens de fabrico de pastas corantes aprovadas pelo controlo de qualidade. A base utilizada trata-se de um esmalte formulado com resina alquídica média em óleo, com um tempo de secagem de 15 minutos a 140 °C.

Avaliaram-se cinco pastas corantes que serão designadas de acordo com o respetivo índice de cor, que é um sistema de classificação de corantes e pigmentos utilizado globalmente. A Tabela 2 resume as principais informações acerca das pastas corantes avaliadas.

Tabela 2- Informações referentes às pastas corantes avaliadas.

Cor	Índice de cor	Nº amostras avaliadas
Ocre	PY 42	24
Vermelho Orgânico	PR 254	12
Vermelho Inorgânico	PR 101	9
Magenta	PV 19	7
Azul	PB 15:2/PB 15:4	20

As amostras foram preparadas numa proporção de 95 % de base para 5 % de pasta corante, sendo misturadas recorrendo a um agitador giroscópico durante 10 minutos.

Seguidamente foram aplicadas em carta de contraste com uma espessura húmida de 500 µm, sendo a análise realizada conforme explicado na secção 3.2.

3.3 Avaliação de bases

O controlo de bases é também um ponto importante no que diz respeito à economia do tempo de secagem. Prepararam-se misturas de diferentes ordens de fabrico da base em análise com pasta corante preta, numa proporção de 98 % de base para 2 % de pasta.

Estabeleceu-se uma correlação entre a película húmida e seca para quatro bases diferentes.

Avaliou-se uma base de uso industrial, nomeadamente um esmalte de poliuretano formulado com resinas acrílicas e isocianatos. Trata-se de um produto de dois componentes, por isso para que seque é necessário adicionar o segundo componente, também designado de endurecedor. Após a sua aplicação apresenta um tempo de secagem de 2 horas a 50 °C.

Avaliaram-se também três bases de uso decorativo: esmaltes alquídicos brilhantes com diferentes percentagens de dióxido de titânio (pigmento branco), tomando designações como

Pastel, Média e *Extra-Deep*, à medida que diminuí a percentagem do pigmento branco. Estes produtos apresentam um tempo de secagem de 4 horas a 50 °C.

De forma a simplificar a nomenclatura utilizada o esmalte de uso industrial será designado de EI e os de uso decorativo de ED.

Relativamente às condições de preparação da amostra, uma vez que os ED apresentam um tempo de secagem bastante extenso e o EI apenas seca com a adição do segundo componente, estabeleceu-se que a espessura húmida a utilizar seria de 200 μm , uma vez que não há necessidade de retardar a secagem da amostra líquida aquando da aplicação em carta de contraste. O tempo de agitação, à semelhança do que se estabeleceu para o controlo de pastas, foi de 10 minutos.

4 Resultados e Discussão

4.1 Desenvolvimento e otimização do método de leitura em fase líquida

Inicialmente foi necessário desenvolver e otimizar o método de leitura em fase líquida. Começou-se por testar vários suportes de leitura, conforme especificado na Figura 15.

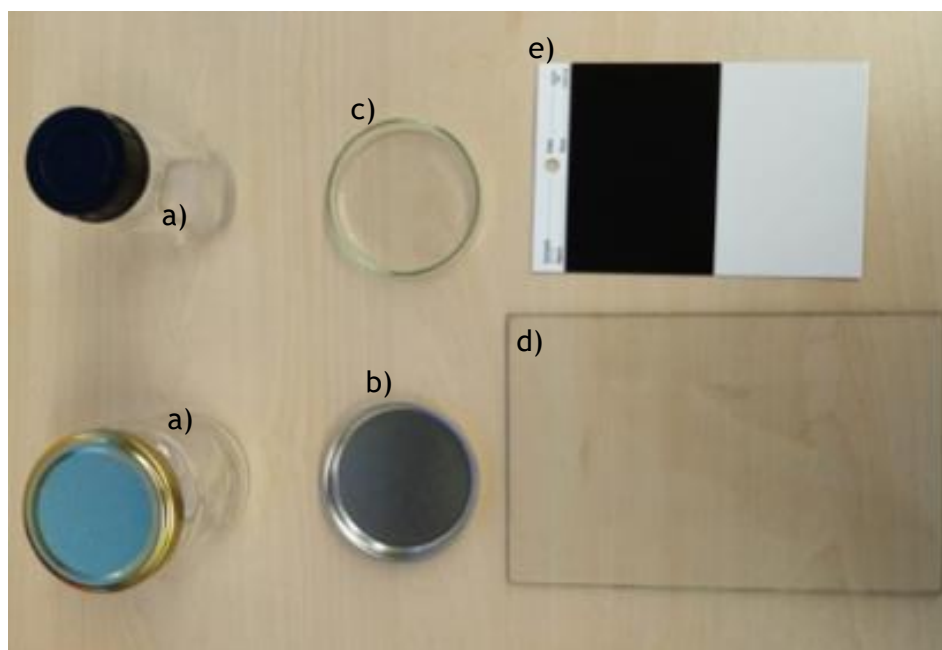


Figura 15- Suportes testados para leitura das amostras em fase líquida: a) recipientes com diferentes volumes em que foi preparada a mistura; recipiente de tinta líquida b) de metal c) de vidro; suporte de aplicação do produto d) em vidro e) em carta de contraste.

Começou-se por testar dois recipientes com volumes diferentes em que se preparou a amostra - Figura 15 a) - e seguidamente recipientes de tinta de dois materiais diferentes, metal e vidro- Figura 15 b) e c), respetivamente. No entanto, no primeiro caso a distância entre a amostra e o detetor não permitia realizar a leitura. Quando se testou a medição nos recipientes de tinta líquida os resultados foram semelhantes para os dois materiais, e o aparecimento de bolhas de ar interferia negativamente na área de leitura.

Seguidamente testou-se a aplicação do produto, com uma determinada espessura, em vidro. A distância entre a amostra e o detetor foi tal que, acoplada a uma estabilidade da amostra, permitiu obter uma área de leitura bastante satisfatória. No entanto, de forma a tornar o método mais expedito, começou-se a aplicar a amostra em carta de contraste. Posto isto, definiu-se que as leituras em fase líquida ao longo do projeto seriam realizadas através da aplicação em carta de contraste, sendo necessário determinar qual seria a espessura húmida a utilizar.

Fizeram-se ensaios em que se testaram diferentes espessuras de aplicação em carta de contraste-200, 300 e 500 μm - utilizando quatro amostras da pasta ocre PY 42. Os resultados encontram-se representados na Figura 16.

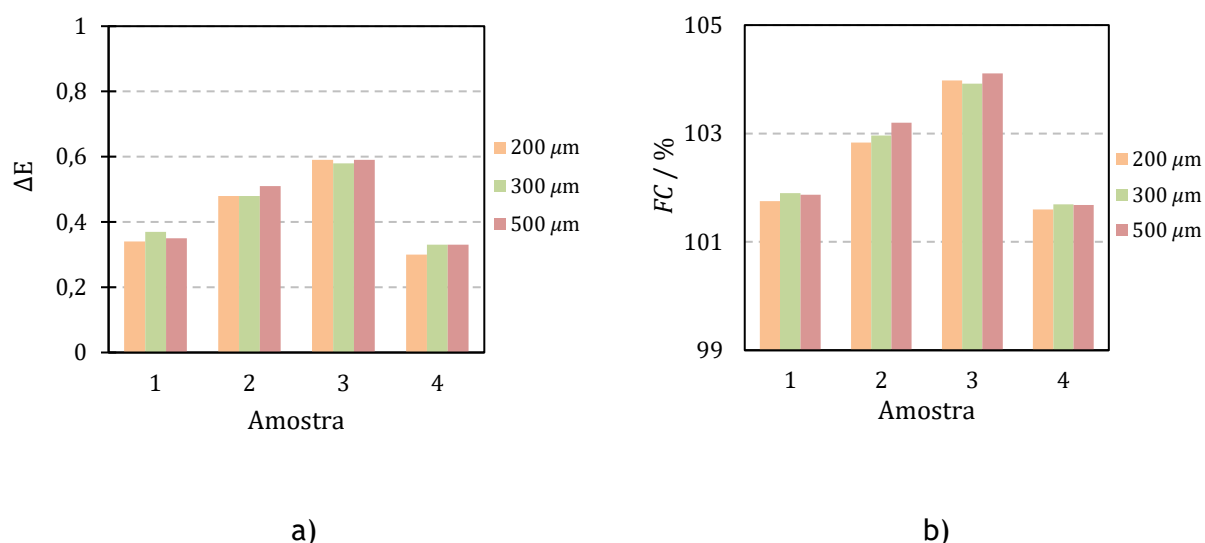
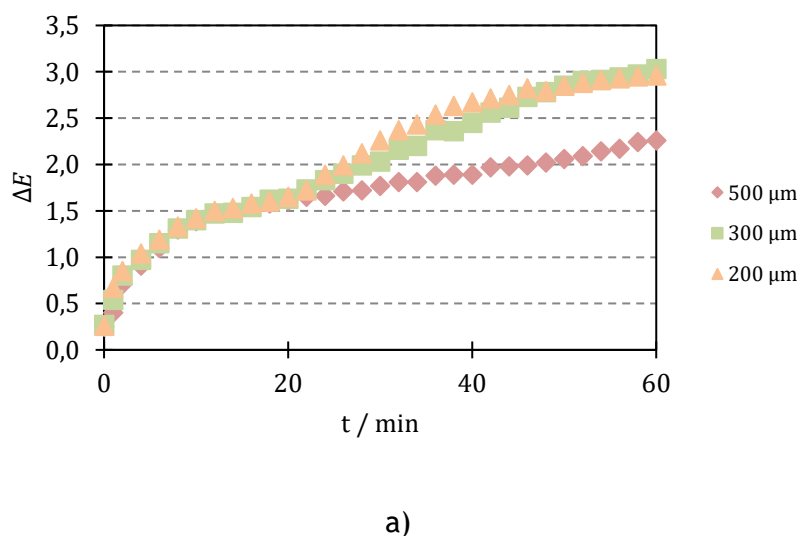
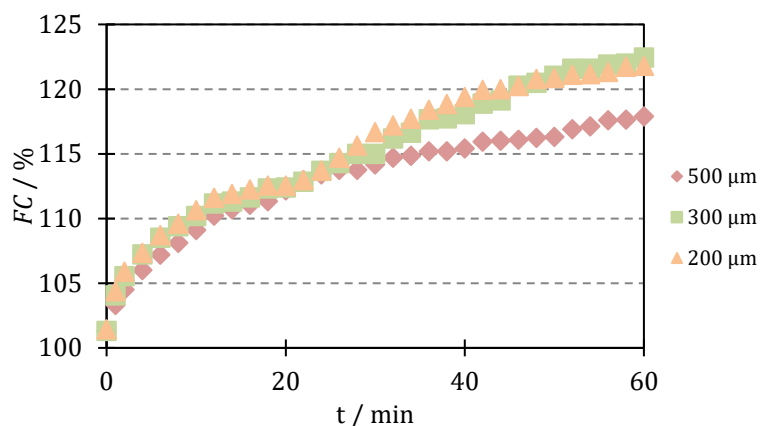


Figura 16- Avaliação de a) ΔE e b) FC utilizando diferentes espessuras de aplicação.

Comparando as três espessuras de aplicação avaliadas não se verificam diferenças significativas nos valores de ΔE e FC medidos - Figura 16 a) e b), respetivamente. Uma vez apurado que é indiferente a espessura a utilizar nas aplicações em húmido, foi importante perceber a evolução da diferença de cor e da força corante ao longo do tempo. Assim, calculou-se para cada uma das espessuras avaliadas a história da evolução de ΔE e FC durante um intervalo de tempo de 60 minutos - Figura 17 a) e b), respetivamente.



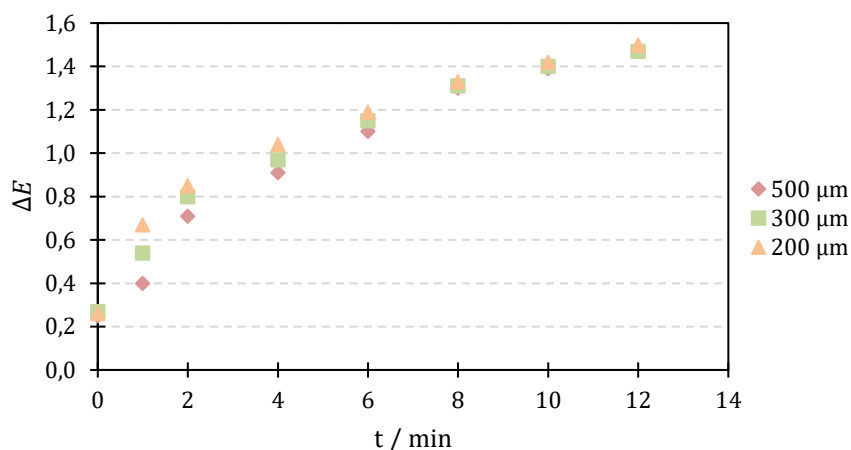


b)

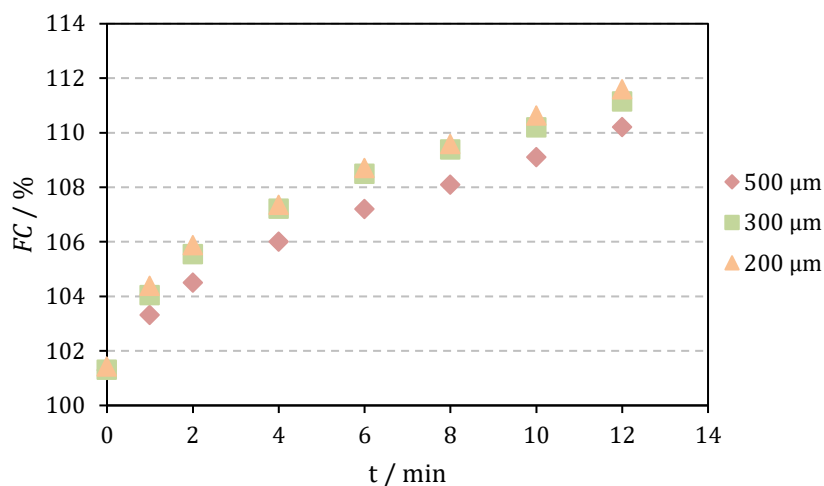
Figura 17- História da evolução de a) ΔE e b) FC ao longo de 60 minutos.

O comportamento mostra-se semelhante quer para a diferença de cor quer para a força corante. Inicialmente, e prolongando-se até sensivelmente aos 12 minutos, observa-se uma variação acentuada de ΔE e FC que corresponde à secagem superficial. A partir dos 12 minutos a variação vai sendo mais lenta e a película seca vai-se formando. À medida que se aproxima a primeira hora de secagem verifica-se que as variações são menos significativas para a espessura mais elevada.

Fez-se uma ampliação dos primeiros 12 minutos da secagem, intervalo de tempo para o qual se observam as variações mais acentuadas - Figura 18.



a)



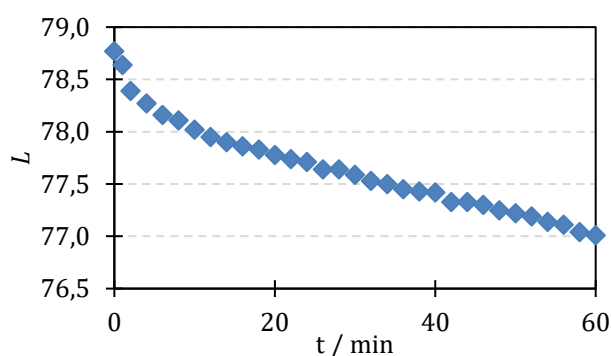
b)

Figura 18- História da evolução de a) ΔE e b) FC ao longo da secagem superficial.

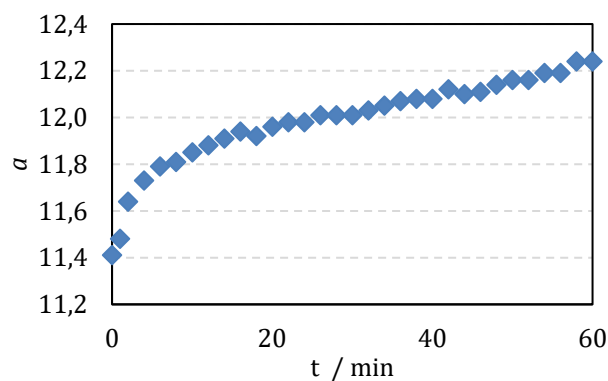
Ao analisar a Figura 18 constata-se que a variação de ΔE e FC vai sendo menos significativa à medida que aumenta a espessura húmida da aplicação em carta. Assim sendo, utilizando a espessura mais elevada, 500 μm, consegue-se retardar a secagem. Para além disso, com a maior espessura garante-se que há opacidade total na carta, o que é importante para uma correta leitura da cor. Por estas duas vantagens, definiu-se que a espessura a utilizar para as leituras em fase líquida seria de 500 μm.

4.2 Alteração da cor durante a secagem

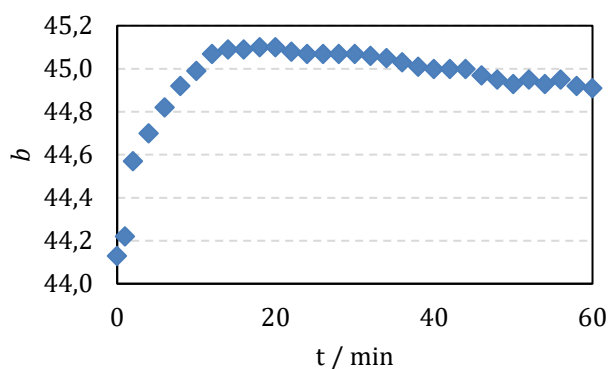
Tomando como exemplo a pasta corante PY 42, analisaram-se as diferenças nas coordenadas de cor L , a e b ao longo da secagem. Fez-se a avaliação durante um intervalo de tempo de 60 minutos, sendo que os resultados se encontram especificados na Figura 19. A Figura 19 a) diz respeito à variação da coordenada referente à luminosidade- L ; b) refere-se à variação no eixo vermelho/verde- coordenada a ; e c) alude à variação no eixo do amarelo/azul-coordenada b .



a)



b)



c)

Figura 19- Evolução das coordenadas de cor L , a e b (a), b) e c), respectivamente) ao longo de 60 minutos de secagem.

Assim, ao longo da secagem verifica-se que a cor vai escurecendo, o que é explicado pela diminuição gradual ao longo dos 60 minutos da coordenada referente à luminosidade - Figura 19 a). Verifica-se também que a cor vai ficando mais amarela e mais vermelha - Figuras 19 b) e c), respectivamente - sendo que a maior variação das coordenadas a e b se dá nos primeiros 12 minutos, em que ocorre secagem superficial. É de notar que, enquanto na coordenada a parece haver uma tendência crescente para que a cor se desvie no sentido do amarelo, na coordenada b atinge-se um patamar após a variação inicial acentuada.

Quando se atinge a secagem completa os valores de L , a e b são, respectivamente, 75,47; 12,66; e 44,98. Tal como sugerido pela Figura 19, após a primeira hora de secagem verifica-se que a cor tem tendência para continuar a escurecer e para ficar ligeiramente mais amarela, considerando-se os desvios no eixo b desprezáveis.

4.3 Avaliação de pastas corantes

Após a medição dos valores de diferença de cor e força corante na película húmida e seca estabeleceram-se as correlações entre os valores de ambas as variáveis nos dois estados para as cinco pastas corantes avaliadas - *cf.* Tabela 2.

No Apêndice A.1 apresentam-se os resultados de ΔE e FC medidos para as pastas corantes em estudo.

4.3.1 Avaliação da pasta corante PY 42

Relativamente à pasta corante ocre, designada de PY 42, as correlações obtidas relativamente a ΔE e a FC estão explícitas na Figura 20 a) e b), respetivamente.

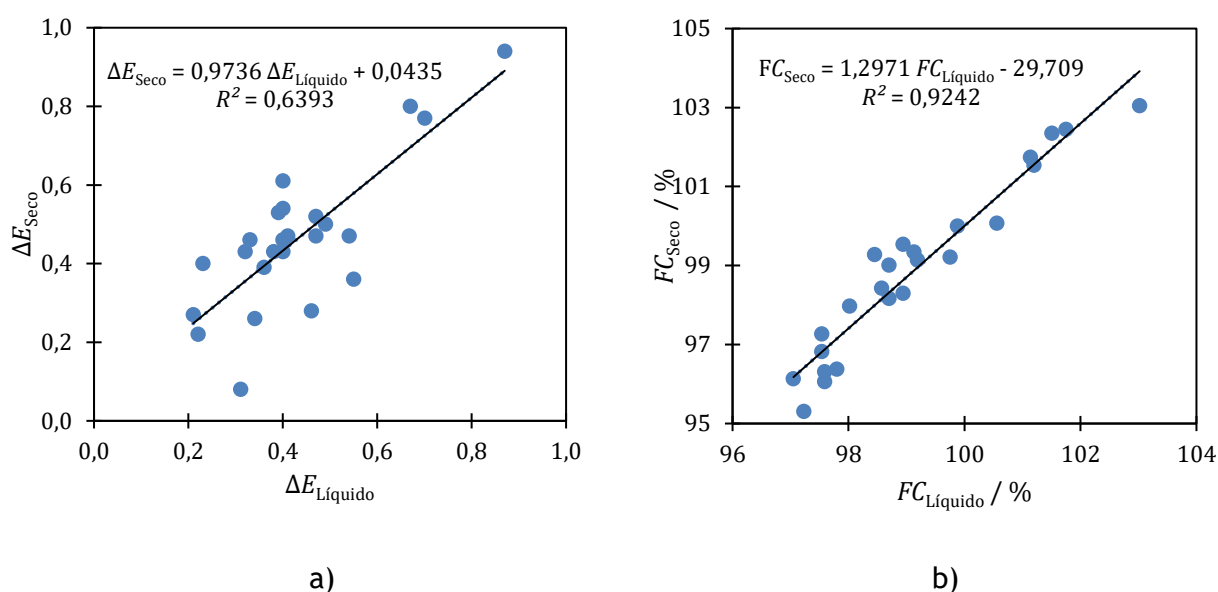


Figura 20- Correlação entre a película húmida e seca para a pasta corante PY 42, traduzida pela a) ΔE e b) FC , e respetivas equações que descrevem os modelos.

Por análise visual da Figura 20 parece existir uma relação de linearidade para ΔE e FC em fase líquida e na película seca. Isto sugere que se poderá utilizar as equações matemáticas que descrevem cada um dos modelos para prever o comportamento em seco.

No entanto, para ser possível validar esta premissa realizou-se uma análise estatística. Através de um teste de hipóteses ao coeficiente de correlação populacional com um nível de significância especificado, pode-se averiguar a possibilidade de o modelo ser linear. A análise estatística foi realizada com um nível de significância de 0,05, sendo que os resultados se encontram na Tabela 3.

Tabela 3- Análise estatística dos modelos referentes a ΔE e FC para a pasta PY 42.

Parâmetro	R	Valor- p
ΔE	0,800	<0,001
FC	0,961	<0,001

Partindo do princípio de que o modelo é linear, com base no valor do coeficiente de correlação é possível concluir que existe uma forte relação linear ($R > 0,5$) entre a diferença de cor em fase líquida e na película seca, bem como da força corante nas mesmas condições. Esta conclusão é suportada pelo valor- p , resultante do teste de hipóteses, que em ambos os casos é bastante inferior a 0,05. Estes resultados permitem rejeitar a hipótese nula, refletindo um valor de R estatisticamente significativo.

De forma a averiguar a adequação do modelo aos dados experimentais, deve ainda validar-se a premissa do modelo linear de que os erros seguem uma distribuição normal com média zero e variância constante. Para tal, procede-se à análise dos resíduos.

A Figura 21 diz respeito ao gráfico dos resíduos para o modelo de FC .

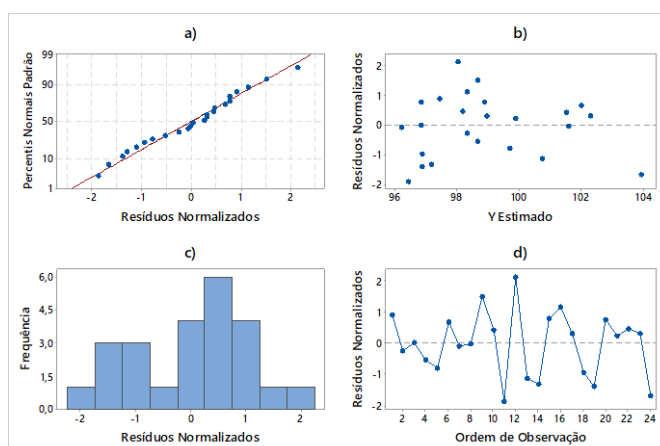


Figura 21- Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta PY 42.

Para avaliar se os erros seguem uma distribuição normal, analisa-se o gráfico de distribuição de probabilidade normal dos resíduos (Figura 21 a)). Como os pontos do gráfico se encontram aproximadamente sobre uma linha reta pode concluir-se que não existem grandes desvios à normalidade dos erros aleatórios.

Assume-se também que os erros são independentes, apresentam média nula e variância constante. Estes pressupostos podem ser verificados graficamente através das representações dos resíduos em função dos valores estimados da variável dependente. Os pontos do gráfico da Figura 21 b) devem distribuir-se aleatoriamente em torno do eixo OX que corresponde ao resíduo zero, não devendo ser visível nenhum padrão. Para além disso, os resíduos normalizados representados em função da ordem de observação (Figura 21 d)) são importantes para verificar

se os erros aleatórios são independentes, isto é, não dependem da ordem pela qual os ensaios foram realizados. Neste caso a observação do gráfico não mostra nenhuma tendência, podendo-se concluir que nada indica que esta premissa não seja válida.

O gráfico referente a ΔE encontra-se no Apêndice A.2, sendo as conclusões semelhantes ao que se verificou para FC . A Figura 22 representa os intervalos de confiança e de previsão para os dois modelos estabelecidos.

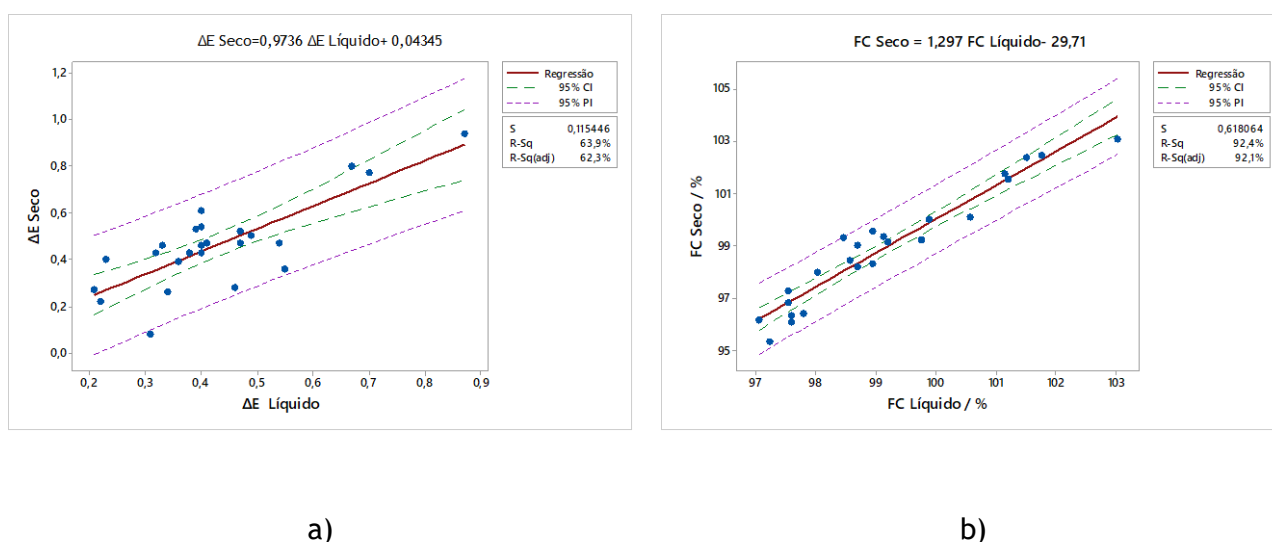


Figura 22- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC .

A análise da figura acima sugere que, com uma confiança de 95 %, a reta de regressão linear simples populacional se encontra dentro da banda de confiança definida pelas linhas a verde. Para além disso, com o mesmo grau de confiança, pode concluir-se que os valores futuros previstos se encontrarão dentro da banda de previsão definida pelas linhas a rosa.

Toda esta análise aponta para que haja uma relação linear estatisticamente significativa entre ΔE_{Seco} e $\Delta E_{\text{Líquido}}$, bem como entre FC_{Seco} e $FC_{\text{Líquido}}$. Desta forma, através das respetivas equações que descrevem os modelos lineares, podem-se prever ΔE_{Seco} e FC_{Seco} a partir dos respetivos valores medidos em fase líquida. Assim, pode-se aprovar a amostra que entre para controlo de qualidade em termos das características de ΔE e FC em apenas 15 minutos, ultrapassando o tempo de secagem como limitação de resposta à fábrica.

Estabeleceram-se limites de tolerância para a aprovação da pasta corante em fase líquida, que se encontram na Tabela 4. Estes limites são especificados em termos da diferença absoluta entre cada uma das coordenadas de cor da amostra e do respetivo padrão.

Tabela 4- Limites estabelecidos em fase líquida de ΔL , Δa e Δb para a pasta PY 42.

ΔL^+	ΔL^-	Δa^+	Δa^-	Δb^+	Δb^-
0,3	-0,4	0,3	-0,2	0,4	-0,7

4.3.2 Avaliação das restantes pastas corantes

A análise das restantes pastas corantes, PR 254, PR 101, PV 19, PB 15:2/15:4, foi conduzida de forma semelhante à PY 42. Os Apêndices A.3 a A.6 contêm as representações gráficas das correlações obtidas para ΔE e FC , a análise de resíduos e os intervalos de confiança e de previsão para cada uma das pastas corantes.

A Tabela 5 resume a análise estatística dos modelos de ΔE e FC em termos do valor de R e valor- p .

Tabela 5- Análise estatística dos modelos referentes a ΔE e a FC .

Pasta Corante	ΔE		FC	
	R	Valor- p	R	Valor- p
PR 254	0,886	<0,001	0,787	0,002
PR 101	0,939	<0,001	0,894	0,001
PV 19	0,967	<0,001	0,968	<0,001
PB 15:2/ 15:4	0,905	<0,001	0,929	<0,001

As conclusões foram semelhantes para todas as pastas em análise e indicam que há uma forte relação linear entre a película húmida e seca em relação às duas propriedades avaliadas.

Como os resultados apontam para que se possa utilizar as equações obtidas para prever o comportamento das pastas corantes em película seca, estabeleceram-se limites de tolerância de ΔL , Δa e Δb que se devem ter em conta aquando da aprovação em fase líquida-Tabela 6.

Tabela 6- Limites de tolerância de ΔL , Δa e Δb estabelecidos em fase líquida.

Pasta Corante	ΔL^+	ΔL^-	Δa^+	Δa^-	Δb^+	Δb^-
PR 254	0,2	-0,3	0,2	-0,3	0,3	-0,3
PR 101	0,4	-0,2	0,0	-0,6	0,0	-0,6
PV 19	0,5	-0,1	0,4	-0,6	0,1	-0,3
PB 15:2/ 15:4	0,4	-0,5	0,3	-0,2	0,2	-0,4

4.4 Avaliação global

Foram avaliadas as pastas corantes *cf.* Tabela 2 e, ao analisar as equações dos modelos obtidos para cada uma delas (Tabela 7), reconheceu-se alguma similaridade entre os coeficientes de regressão estimados a partir dos dados experimentais, sendo esta semelhança mais notória para o declive das equações.

Tabela 7- Equações referentes aos modelos obtidos para ΔE e FC .

Pasta corante	Equação do modelo ΔE	Equação do modelo FC
PY 42	$\Delta E_{\text{Seco}} = 0,97 \Delta E_{\text{Líquido}} + 0,04$	$FC_{\text{Seco}} = 1,30 FC_{\text{Líquido}} - 29,71$
PR 254	$\Delta E_{\text{Seco}} = 0,90 \Delta E_{\text{Líquido}} + 0,01$	$FC_{\text{Seco}} = 0,87 FC_{\text{Líquido}} + 13,27$
PR 101	$\Delta E_{\text{Seco}} = 1,16 \Delta E_{\text{Líquido}} - 0,13$	$FC_{\text{Seco}} = 0,86 FC_{\text{Líquido}} + 14,94$
PV 19	$\Delta E_{\text{Seco}} = 0,97 \Delta E_{\text{Líquido}} + 0,07$	$FC_{\text{Seco}} = 1,13 FC_{\text{Líquido}} - 12,26$
PB 15:2/15:4	$\Delta E_{\text{Seco}} = 0,95 \Delta E_{\text{Líquido}} + 0,02$	$FC_{\text{Seco}} = 1,00 FC_{\text{Líquido}} - 0,99$

Assim, pensou-se em construir um modelo global que fosse capaz de prever o comportamento dos produtos na película seca a partir dos valores medidos em fase líquida para as cinco cores avaliadas - Figura 23.

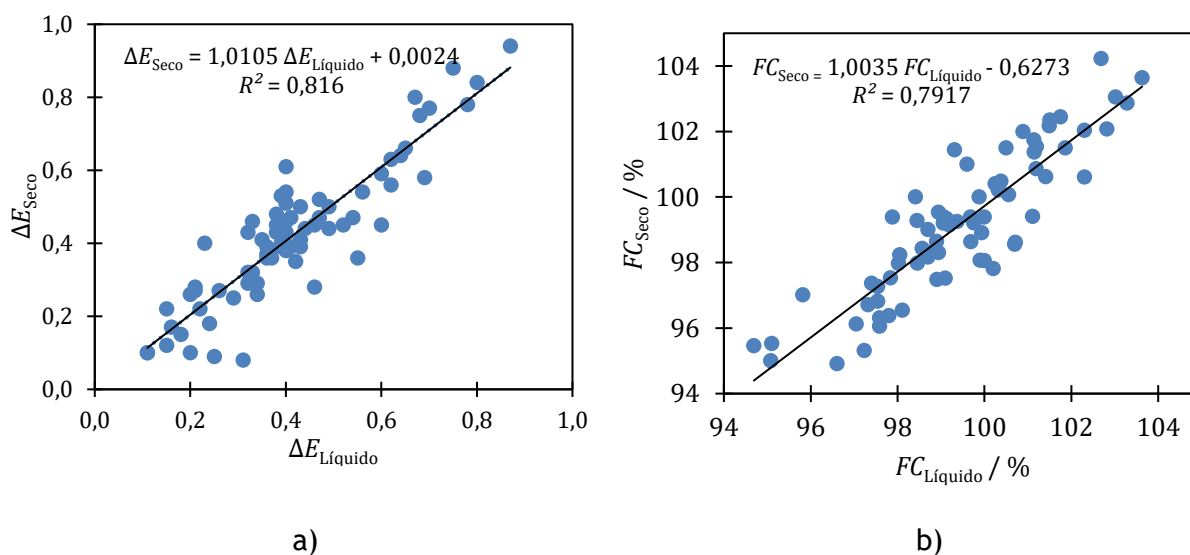
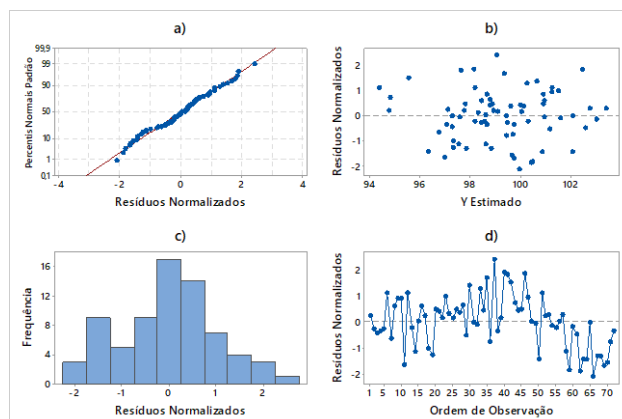
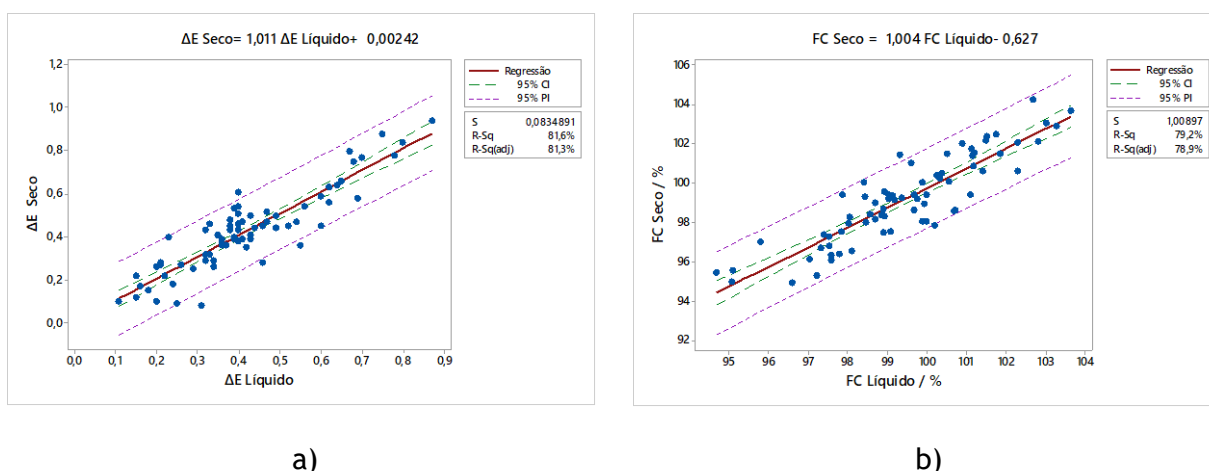


Figura 23- Correlação entre a película húmida e seca para o modelo global, traduzida por a) ΔE e b) FC , e respetivas equações que descrevem o modelo.

A análise estatística que foi realizada individualmente para as pastas corantes, foi também utilizada para suportar o novo modelo global, ao nível da análise estatística (Tabela 8), da análise de resíduos (Figura 24) e do estabelecimento de intervalos de confiança e de previsão (Figura 25).

Tabela 8- Análise estatística dos modelos referentes a ΔE e FC para o modelo global.

Parâmetro	R	Valor- p
ΔE	0,903	<0,001
FC	0,890	<0,001

Figura 24- Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para o modelo global.Figura 25- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes ao modelo global.

De facto, o modelo global para ΔE e FC parece indicar que há uma forte relação linear entre a película húmida e seca - conclusão que é suportada pelos valores do coeficiente de correlação e valor- p presentes na Tabela 8.

Para além disso, parece poder concluir-se que o modelo linear é adequado para explicar os dados experimentais, uma vez que da análise dos gráficos dos resíduos nada indica que os pressupostos do modelo sejam contrariados - Figura 24. A mesma conclusão é retirada para o modelo de ΔE que consta no Apêndice A.7.

Apresentam-se, inclusivamente, os intervalos de confiança e de previsão para ΔE e FC - Figuras 25 a) e b), respetivamente.

A utilização do modelo global torna a aprovação das cores em fase líquida mais prática e versátil. De forma a sustentar a sua utilização compararam-se os intervalos de confiança relativos ao declive e à ordenada na origem das regressões obtidos para as pastas individualmente e para o novo modelo- Figuras 26 e 27.

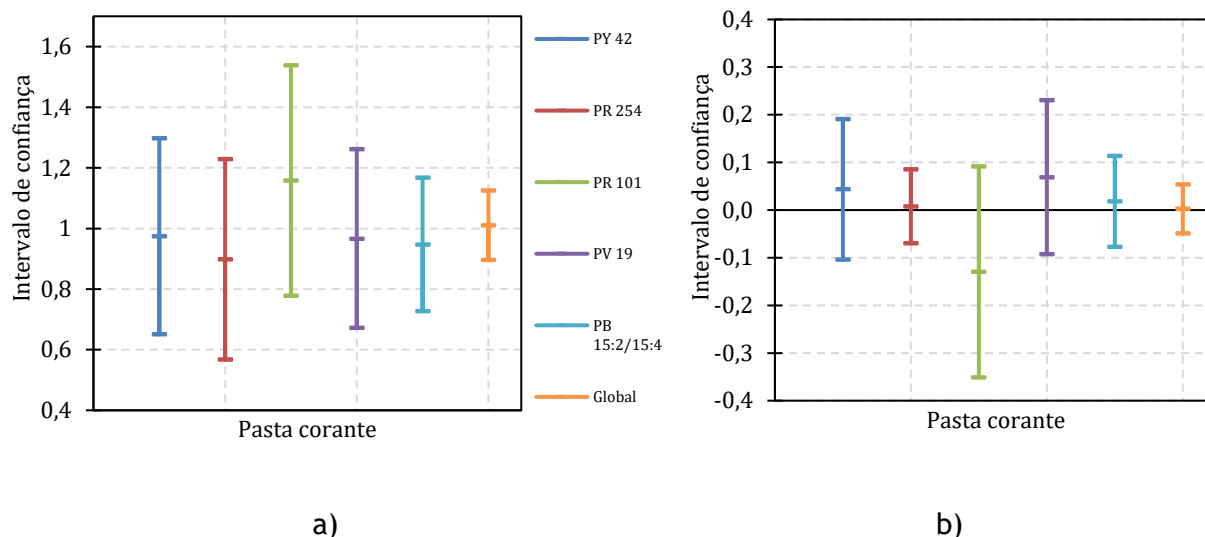


Figura 26- Intervalos de confiança obtidos para os coeficientes de regressão do modelo de ΔE a) declive e b) ordenada na origem para cada pasta corante e para o modelo global.

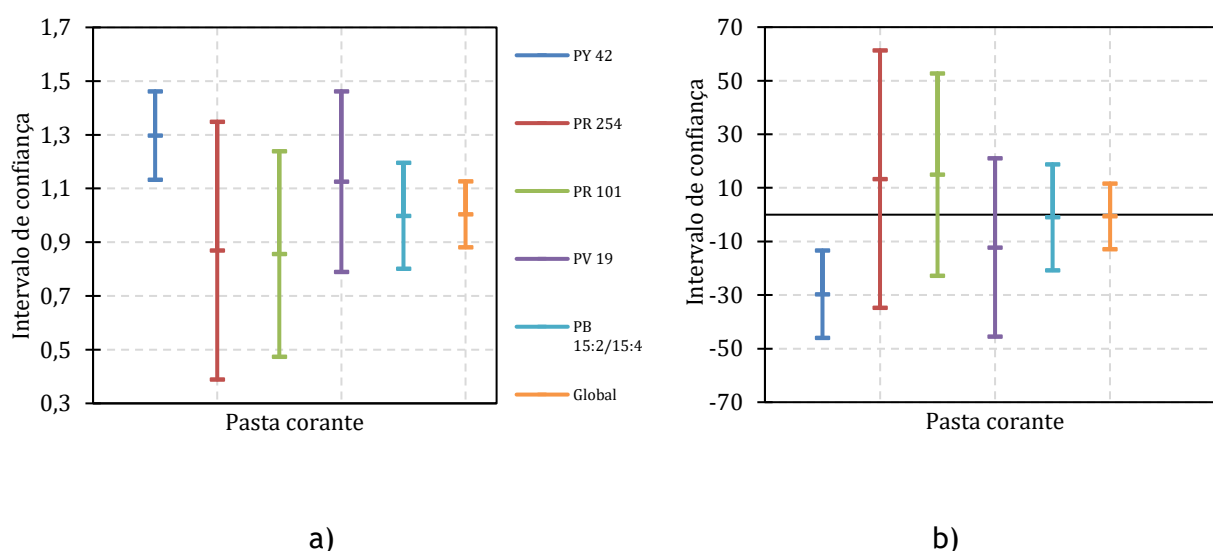


Figura 27- Intervalos de confiança obtidos para os coeficientes de regressão do modelo de FC a) declive e b) ordenada na origem para cada pasta corante e para o modelo global.

Pela análise da Figura 26 pode-se concluir que tanto para o declive como para a ordenada na origem os intervalos de confiança são sobreponíveis, pelo que não são significativamente

diferentes. Isto suporta a criação de um modelo global para avaliação desta propriedade colorimétrica. A Figura 27 reflete conclusões semelhantes para *FC*, sendo que apenas para a pasta PY 42 não se verifica uma sobreposição dos valores de coeficientes de regressão.

Para ambas as propriedades verifica-se que o intervalo de confiança obtido para o declive e para a ordenada na origem do modelo global de ΔE e de *FC* se encontra numa gama mais estreita de valores comparativamente aos intervalos de confiança para cada pasta individualmente. Esta observação torna a utilização do modelo global uma forma mais precisa de prever o comportamento de cada produto em fase líquida, na medida em que o erro associado aos coeficientes de regressão é menor.

Assim, definiu-se que os modelos de previsão da cor na película seca serão dados, em termos de diferença total de cor pela Equação 4, e em termos da força corante pela Equação 5.

$$\Delta E_{\text{Seco}} = 1,011 \Delta E_{\text{Líquido}} + 0,002 \quad (4)$$

$$FC_{\text{Seco}} = 1,004 FC_{\text{Líquido}} - 0,627 \quad (5)$$

Seguidamente analisaram-se sete casos práticos em que se aplicou este modelo: duas pastas corantes de cor ocre, três vermelhas e duas azuis, em que se realizaram medições de ΔE e *FC* na película húmida e seca. Utilizaram-se as equações do modelo global para prever os valores que se obteriam em seco. Por fim, calculou-se o desvio absoluto obtido entre a previsão pelo modelo e as leituras reais, sendo que os resultados estão representados na Tabela 9.

Tabela 9- Desvios absolutos entre a previsão pelo modelo e as leituras práticas referentes a ΔE e a *FC*, e valores das diferenças de coordenadas cromáticas em fase líquida.

Pasta Corante	$ \Delta E_{\text{Medido}} - \Delta E_{\text{Previsto}} $	$ FC_{\text{Medido}} - FC_{\text{Previsto}} / \%$	ΔL	Δa	Δb
PY 42	0,02	0,59	-0,02	0,09	0,03
	0,03	0,53	0,05	0,01	0,05
PR 254	0,06	0,49	0,13	-0,2	-0,11
	0,11	0,89	0,09	-0,03	0,1
	0,00	0,02	0,06	-0,01	0,12
PB 15:2/15:4	0,02	0,93	-0,3	0,21	0,35
	0,00	1,02	-0,16	0,12	0,26

Ao analisar a Tabela 9 verifica-se que o desvio máximo para ΔE foi de 0,11, sendo que na prática uma diferença associada a este valor é impercetível visualmente. Este resultado traduz uma excelente previsão através do modelo de diferença de cor para o comportamento das pastas corantes em película seca a partir dos respetivos valores em líquido.

O desvio máximo em relação a *FC* foi de 1,02 %, que se considera também aceitável tendo em conta as diferenças que são perçíveis ao olho humano. Este é um resultado bastante favorável na utilização do modelo construído para a previsão de *FC*.

Verificou-se também que os valores de ΔL , Δa e Δb se encontravam dentro dos limites de tolerância estabelecidos para cada uma das cores.

Apesar de se ter testado a aplicabilidade do modelo em apenas sete casos práticos, há uma boa indicação de que o controle das cinco pastas corantes avaliadas poderá passar a ser realizado em fase líquida, utilizando as equações do modelo global para ΔE e FC . Isto é suportado pela análise estatística do modelo, que valida o comportamento linear entre a película húmida e seca; pelo intervalo de confiança que indica que existirá precisão na previsão dos valores na película seca; e, por fim, para as amostras testadas obtêm-se desvios bastante aceitáveis e impercetíveis ao olho humano.

4.5 Avaliação de bases

4.5.1 Avaliação de EI

Em produtos de dois componentes emerge uma vantagem adicional ao tempo de secagem: a não necessidade da adição do segundo componente, designado de endurecedor, que é estritamente necessário para que o produto seque.

Assim sendo, avaliou-se um esmalte poliuretano de uso industrial (EI) de dois componentes. Verificou-se que adição do segundo componente praticamente não altera os valores de ΔE e de FC e, por isso, procurou-se estabelecer uma correlação entre a película húmida antes da adição do segundo componente e a película seca após a adição do endurecedor. Os resultados encontram-se na Figura 28.

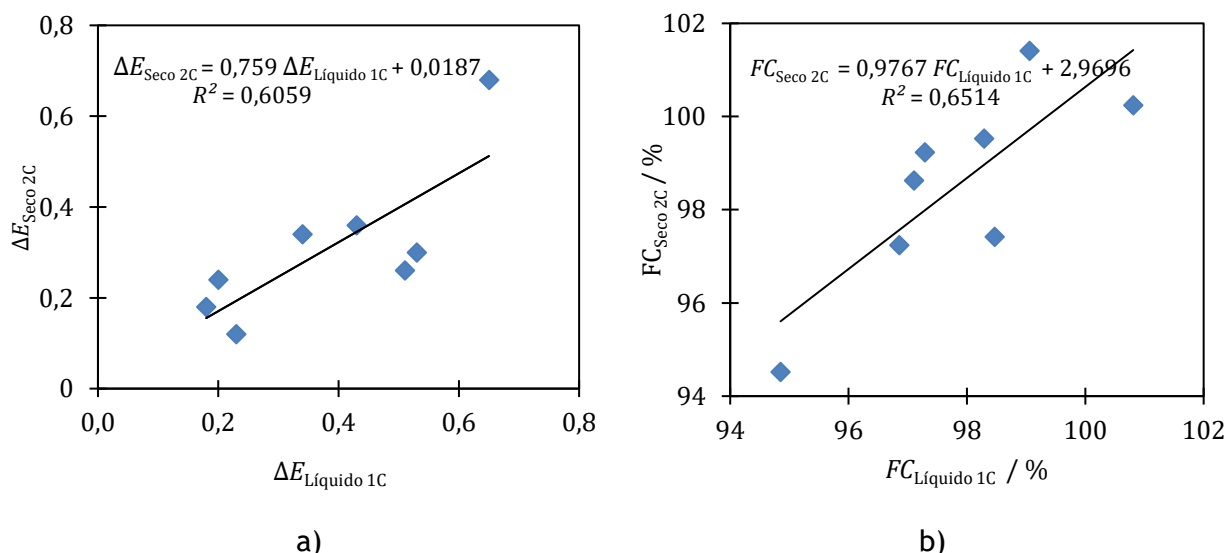


Figura 28- Correlação entre a película húmida e seca do produto EI, traduzida por a) ΔE e b) FC , e respetivas equações que descrevem os modelos.

A análise das Figuras 28 a) e b) é indicativa de que a relação de ΔE e FC entre a película húmida e seca poderá ser descrita através de um modelo de regressão linear. Contudo, a análise estatística é novamente utilizada para comprovar esta premissa. A Tabela 10 e o Apêndice B.1 são elucidativos da adequação do modelo linear.

Tabela 10- Análise estatística dos modelos referentes a ΔE e a FC para o produto EI.

Parâmetro	R	Valor- p
ΔE	0,778	0,023
FC	0,807	0,015

A análise estatística indica que o modelo linear será adequado para descrever os dados experimentais de diferença de cor e de força corante. Por isso, poderão utilizar-se as equações subjacentes a cada um dos modelos para prever o comportamento em seco deste produto sem ser necessário adicionar o endurecedor nem aguardar pelo tempo de secagem.

À semelhança do que se fez no controlo de pastas, estabeleceram-se os limites das três coordenadas cromáticas para este produto- Tabela 11.

Tabela 11- Limites estabelecidos em fase líquida de ΔL , Δa e Δb para o produto EI.

ΔL^+	ΔL^-	Δa^+	Δa^-	Δb^+	Δb^-
-0,1	-0,7	0,0	-0,1	0,0	-0,1

É de notar que como no controlo de bases se avaliam misturas da base branca com a pasta preta, a cor resultante é cinzenta. Desta forma, verificam-se que as maiores diferenças que se poderão encontrar nas coordenadas cromáticas dizem respeito essencialmente ao eixo L -branco/preto.

4.5.2 Avaliação de ED

Os esmaltes alquídicos de uso decorativo avaliados (ED) apresentam um tempo de secagem de muito longo pelo que a possibilidade de previsão do comportamento em seco destes produtos seria bastante vantajosa.

Na Figura 29 representam-se os resultados obtidos para a correlação entre a película húmida e seca relativamente à diferença de cor e força corante.

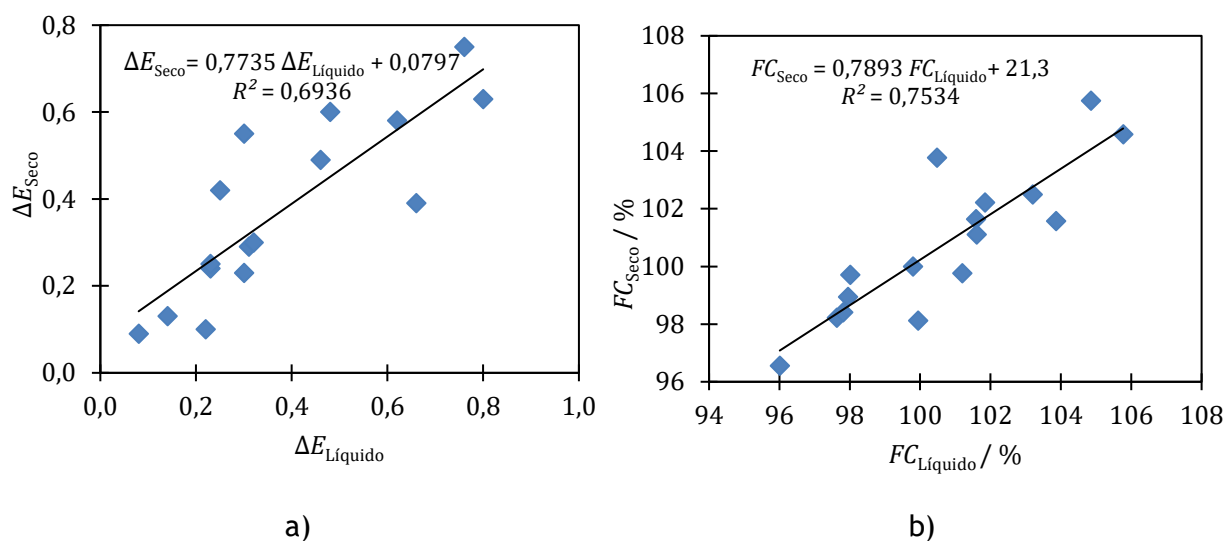


Figura 29- Correlação entre a película húmida e seca para os produtos ED traduzida por a) ΔE e b) FC , e respetivas equações que descrevem os modelos.

Visualmente verifica-se uma forte tendência linear para o modelo de ΔE e de FC . Quando realizado o teste estatístico, conforme consta na Tabela 12, os valores de R bastante próximos de 1 e os valores- p muito inferiores a 0,05 suportam as observações.

Tabela 12- Análise estatística dos modelos referentes a ΔE e FC para o produto ED.

Parâmetro	R	Valor- p
ΔE	0,833	<0,001
FC	0,868	<0,001

O apêndice B.2 contém a análise dos resíduos realizada para os dois modelos, verificando-se a adequação do modelo linear para prever o comportamento destes esmaltes alquídicos em película seca.

O controlo destes esmaltes realizado em seco faz-se de forma ligeiramente diferente e, por isso, esta metodologia de controlo em fase líquida aplicada a estes produtos surge como o início de um novo procedimento de aprovação. Posto isto, não se estabeleceram limites de tolerância das três coordenadas de cor nesta fase inicial.

4.6 Análise do impacto da nova metodologia de controlo de qualidade

A implementação do novo método de leitura em fase líquida da cor e força corante de uma tinta, irá contribuir de forma bastante positiva para os indicadores económicos da empresa. Assim, torna-se importante quantificar as vantagens deste novo método. Fez-se uma análise

comparativa dos tempos de resposta relativos ao controlo das características em análise em fase líquida e seca, conforme designado na Tabela 13.

Tabela 13- Tempo de controlo dos produtos avaliados em película seca e película húmida.

Produto a controlar	Película Seca	Película Húmida
	Tempo de controlo / h	Tempo de controlo / h
Pastas corantes	0,5	
EI	3	0,25
ED	5	

De facto, o novo método leva a uma grande redução no tempo de resposta por parte do controlo de qualidade, passando de 0,5 a 5 horas dependendo do produto a controlar, para apenas $\frac{1}{4}$ hora. Isto corresponde a uma redução do tempo de resposta de 50 a 95 %.

Realizou-se, ainda, uma análise económica tendo por base a quantidade produzida no ano de 2019 dos produtos para os quais se estabeleceram os modelos - Tabela 14.

Tabela 14- Quantidade anual produzida dos produtos analisados.

Produto	Quantidade produzida x 10^3 / kg. ano ⁻¹
Pastas corantes	60
EI	21
ED	32

Contabilizaram-se os custos associados ao tempo de controlo de qualidade, ao consumo energético da estufa para secagem forçada e ao tempo de paragem do equipamento de produção.

A análise revelou que com a implementação do novo método se reduzem em 39 % os custos associados ao controlo destes produtos, o que acaba por confirmar impacto positivo inerente à nova metodologia. Consequentemente, o tempo de resposta sendo mais reduzido permitirá controlar um número superior de amostras no mesmo intervalo de tempo e, por isso, o volume de produção da empresa poderá aumentar.

4.7 Melhoria do processo de leitura em fase líquida

4.7.1 Avaliação do produto em gota

Na fase final do trabalho experimentou-se uma outra forma de leitura da cor e força corante na fase líquida, com vantagens potenciais significativas. A nova técnica passa por colocar sobre a carta de contraste uma gota considerável de produto, em vez de aplicar o produto recorrendo

a um aplicador que debita uma determinada espessura. A Figura 30 mostra um exemplo desse tipo de aplicação.



Figura 30- Exemplo de aplicação do produto a analisar utilizando a técnica da gota sobre carta de contraste (amostra para teste- pasta corante PY 42).

Para avaliar a aplicabilidade deste método utilizaram-se quatro amostras da pasta PY 42 e realizaram-se duas leituras em paralelo para cada uma delas: utilizando o método de aplicação com espessura de 500 μm e medição através da gota de tinta. Os resultados encontram-se explícitos na Figura 31.

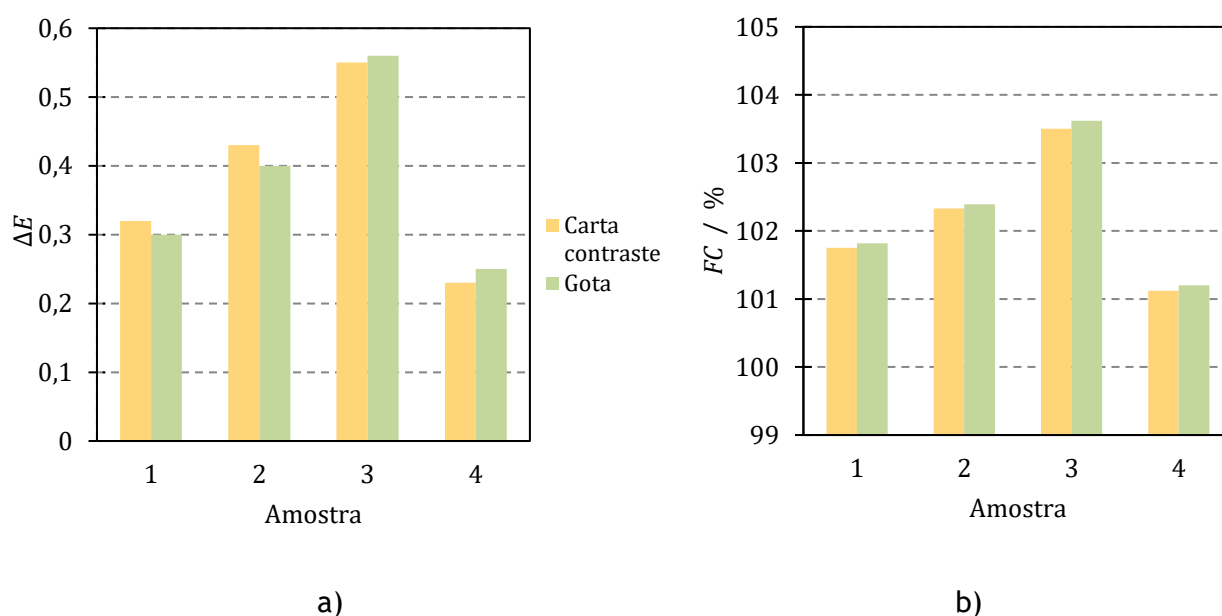


Figura 31- Comparação entre os métodos de medição em fase líquida para a) ΔE e b) FC.

Verificou-se que tanto para a diferença de cor como para a força corante os valores medidos foram idênticos utilizando os dois métodos de leitura. Como este novo método é mais prático e rápido, seria vantajoso implementá-lo como forma de leitura em fase líquida, no entanto são necessárias experiências adicionais para validar a sua utilização.

4.7.2 Avaliação de pastas corantes sem mistura

Tal como explicado na secção 3.2, a forma de avaliar uma pasta corante inicia-se com a preparação de mistura de uma base com a pasta a controlar. Com a implementação do método

de leitura em fase líquida o passo limitante deixa de ser o tempo de secagem e passa a ser a preparação da mistura da pasta corante para análise. Por isso mesmo, pensou-se em estabelecer uma correlação entre a mistura e a pasta individualmente.

A pasta corante por si só não tem uma força corante real uma vez que, por definição, a força corante é a capacidade que determinada cor tem de se fazer sobressair quando misturada com uma base branca. Por essa razão, pensou-se em analisar a pasta através do seu valor de tristímulos, X, Y ou Z consoante a cor em questão, e comparar com a respetiva força corante na mistura com base. Avaliou-se a pasta PR 254 e comparou-se o valor da força corante da mistura com o valor de tristímulos Z- Figura 32.

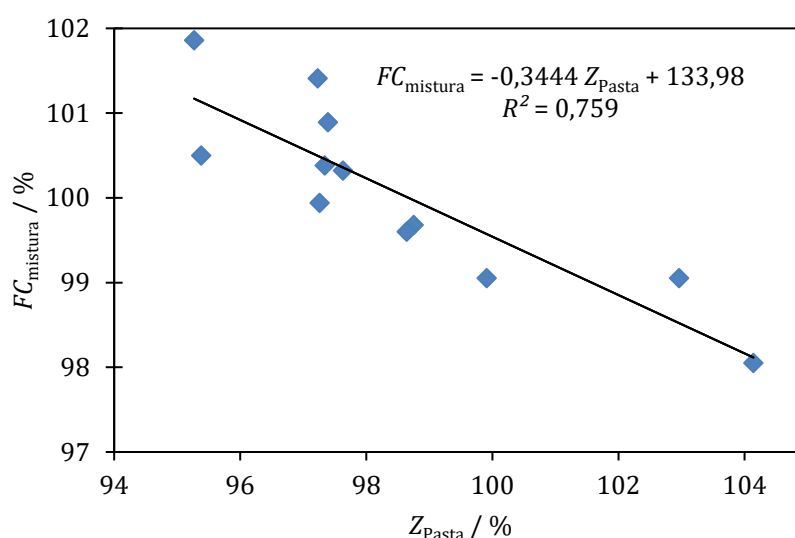


Figura 32- Correlação entre FC da mistura e o respetivo valor de tristímulos Z para a pasta corante PR 254.

A análise da Figura 32 sugere que há uma relação linear negativa entre a força corante da mistura e o valor de tristímulos Z. Mais uma vez, a validade das observações do gráfico de dispersão deve ser suportada pela análise estatística- Tabela 15 e Apêndice C.

Tabela 15- Análise estatística do modelo de previsão da pasta individualmente em comparação com a mesma na mistura com base.

R	-0,871
Valor-p	<0,001

A análise estatística aponta para que haja uma relação linear negativa forte entre a força corante na mistura e o valor de tristímulos Z- valor do coeficiente de correlação negativo e próximo de -1. Pode-se, então, realizar a medição da pasta individualmente e, através deste modelo, prever como será o seu comportamento na mistura.

No entanto, esta forma de previsão apresenta uma limitação: para cores mais escuras não é possível efetuar a leitura das pastas sem proceder à mistura com base. A Tabela 16 resume os valores médios da coordenada da luminosidade L , correspondente ao eixo branco/preto, para as cinco pastas corantes que se estudaram.

Tabela 16- Valores médios da coordenada L para as cinco pastas corantes em estudo.

Pasta Corante	PY 42	PR 254	PR 101	PV 19	PB 15:2/15:4
L	56	38	28	13	5

Assim, percebeu-se que para valores muito baixos de L a cor da pasta corante individual é bastante escura, o que impede a correta leitura pelo espectrofotómetro. Por isso mesmo, para as pastas magenta e azul, não é possível utilizar este método de previsão da força corante da pasta na mistura.

Contudo, mais estudos devem ser realizados com estas e com outras pastas de forma a minimizar ainda mais o tempo de aprovação de pastas corantes.

5 Conclusões

O projeto desenvolvido teve como objetivo o estudo e implementação de uma metodologia para aprovação da cor em fase líquida. Assim, ao nível do controlo de qualidade o tempo de resposta será menor, uma vez que se ultrapassa a limitação associada ao tempo de secagem.

O estudo foi conduzido usando pastas corantes de uso industrial e bases de uso industrial e decorativo, sendo que a avaliação em fase seca apresentava tempos de resposta bastante variáveis - desde 0,5 a 5 horas. Foram preparadas amostras a partir de ordens de fabrico de um conjunto de produtos diferentes, aprovadas pelo controlo de qualidade, e estas foram comparadas com as respetivas amostras de referência.

Recorrendo ao espectrofotómetro sem contacto, foi possível medir os valores de diferença total de cor, ΔE , e de força corante, FC , em fase líquida. Posteriormente realizaram-se leituras da mesma aplicação após se obter a película seca. Com esta informação construíram-se modelos que relacionam ΔE_{Seco} e $\Delta E_{\text{Líquido}}$ e FC_{Seco} e $FC_{\text{Líquido}}$, sendo estes os dois parâmetros que devem ser avaliados no processo de aprovação da cor. Para os produtos analisados a relação entre o comportamento em fase líquida e na película seca foi descrito através de modelos lineares.

Esta metodologia de aprovação em fase líquida está desenvolvida para o controlo de cinco pastas corantes que correspondem a cores com grande relevância na produção da empresa, para um produto de dois componentes que se trata de um esmalte de poliuretano e para três esmaltes alquídicos com um tempo de secagem bastante longo. Assim, o tempo de resposta será consideravelmente menor, verificando-se uma redução entre 50 % a 95 %. Para além disso, fez-se uma análise económica que revelou que a implementação deste novo método resulta numa diminuição de 39 % dos custos associados ao controlo dos produtos estudados.

Na fase final experimentou-se uma forma ainda mais simples de leitura em fase líquida da cor e da força corante. Verificou-se que esta nova metodologia produz resultados semelhantes à metodologia inicial. Para além disso, iniciaram-se outros estudos que apontam para que deixe de ser necessária a preparação da mistura de base com pasta corante. No entanto, para validar estas novas metodologias é necessário um estudo mais aprofundado.

Conclui-se, então, que o presente projeto desenvolvido na CIN-Corporação Industrial do Norte S.A, deu início à implementação de um novo método de aprovação da cor que poderá ser realizado num curto intervalo de tempo e que contribui significativamente para a melhoria dos indicadores operacionais da empresa.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O presente projeto teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para aprovação da cor em fase líquida. Este novo método encontra-se numa fase inicial, em que o estudo foi conduzido para pastas corantes e para bases de uso industrial e decorativos. Com esta análise foi possível construir modelos que permitem o controlo de força corante e da diferença total de cor em fase líquida para os produtos estudados, cumprindo-se assim os objetivos propostos.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Uma vez realizado o estudo para alguns produtos, atuou-se no sentido de melhorar o processo de leitura em fase líquida. Para isso, experimentou-se uma forma mais prática de realizar a leitura que conduziu a resultados semelhantes aos obtidos através do método previamente desenvolvido, conforme explicado na secção 4.7.1. No entanto, esta forma de leitura em fase líquida deve ser avaliada para outros produtos a fim de averiguar a sua possível implementação.

Fizeram-se também ensaios com o objetivo de estabelecer uma correlação entre o comportamento em fase líquida da pasta corante quando misturada com a base e quando avaliada individualmente, ou seja, sem necessidade de preparação da mistura para análise - secção 4.7.2.

Conseguiu-se estabelecer uma relação de linearidade para a pasta PR 254 avaliada nas duas condições. No entanto, surge uma limitação quando as pastas em análise apresentam um valor de luminosidade baixo, impedindo a correta leitura pelo espectrofotómetro quando avaliadas individualmente. No sentido de avançar com esta forma de previsão devem ser conduzidos outros ensaios e avaliar a sua potencial aplicação para outras pastas corantes.

6.3 Apreciação Final

O projeto desenvolvido mostra ser inovador, uma vez que até ao momento todos os produtos eram controlados após a sua secagem completa. Para além disso, a nova forma de leitura é bastante mais rápida e simples. Este estudo deve ser conduzido nos restantes produtos no sentido de poder ser utilizado de forma mais ampla.

Este projeto traduziu-se numa grande realização pessoal uma vez que permitiu conjugar a possibilidade de desenvolver um tema que me suscitou bastante interesse e motivação à experiência inerente ao trabalho em ambiente empresarial.

7 Referências

1. CIN, S.A., Disponível em: <https://cin.com/pt/pt/> (acedido em dezembro 2019).
2. The Essencial Chemical Industry-online Disponível em: <https://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/paints.html> (acedido a novembro 2019).
3. Norma NP EN ISO 4618, *Tintas e Vernizes Termos e Definições*, 2012. p. 32.
4. Lambourne R, Strivens T.A. *Paint and Surface Coatings-Theory and Practice*. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 1999.
5. Nogueira, J.L. *Noções Básicas de Tintas e Vernizes*. Ed.Autor, Vol. 1, Porto, Portugal, 2008.
6. Stoye D., Freitag W. *Paints, Coatings and Solvents*. Wiley-VCH, 2 ed., Weinheim, Alemanha, 1998.
7. Documento Técnico CIN, S.A. *Curso Geral de Tintas*, 2019.
8. Documento Técnico CIN, S.A., *Manual de Indústria*, 2009.
9. Chem, S. Pigments for Paints, Coatings and Inks. Disponível em: <https://coatings.specialchem.com/selection-guide/pigments> (acedido a outubro 2019).
10. Optical Properties of Pigments: Absorption and Scattering, Disponível em: <https://knowledge.ulprospector.com/5871/pc-pigment-optical-properties-absorption-scattering/> (acedido a dezembro 2019).
11. Sousa, P., *Implementação e Investigação de um novo método de previsão de cor*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2013.
12. Schanda, J., *CIE Colorimetry and Colour Displays*. Color and Imaging Conference, 1996, p. 230-234.
13. Ohta N., Robertson A.R. *Colorimetry- Fundamentals and Applications*, M.A. Kriss (ed.), John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra, 2006.
14. Documento Técnico CIN, S.A. *Manual de Colorimetria- Afinação de cor*, 2016.
15. Documento Técnico X-Rite, *The Color Guide and Glossary*, E.U.A.
16. Hunt R.W.G, Pointer M.R. *Measuring Color*, M.A. Kriss (ed.), Wiley-IS&T, Chichester, Inglaterra, 2011.

17. Documento Técnico X-Rite, *A Guide to Understanding Color*, 2016.
18. Montgomery D., Runger G. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. John Wiley & Sons, Danvers, EUA, 372-409, 2003.
19. Hayter, A., *Probability and Statistics for Scientists and Engineers*. 4th ed. Brooks/Cole, Boston, 443-607, 2012.
20. *Pearson Correlation Coefficient, Covariance Matrix and Linear Dependency*. Disponível em: <https://cxwangyi.wordpress.com/2010/08/29/pearson-correlation-coefficient-covariance-matrix-and-linear-dependency/> (acedido a janeiro 2020).
21. Suport, M.E. *Interpret the key results for Correlation*. Disponível em: <https://support.minitab.com/en-us/minitab-express/1/help-and-how-to/modeling-statistics/regression/how-to/correlation/interpret-the-results/> (acedido a janeiro 2020).
22. *Confidence Intervals vs Prediction Intervals vs Tolerance Intervals*. Disponível em: <https://statisticsbyjim.com/hypothesis-testing/confidence-prediction-tolerance-intervals/> (acedido a janeiro 2020).
23. Mishra, S., Datta-Gupta A, *Chapter 8- Data-Driven Modeling*, in *Applied Statistical Modeling and Data Analytics*, 2018, Elsevier. p. 195-224.
24. *What are Neural Networks & Predictive Data Analytics?* Disponível em: <http://www.neurosolutions.com/products/ns/whatisNN.html> (acedido a outubro 2019).
25. Basheer, I.A., Hajmeer M. Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application., *Journal of Microbiological Methods*, p.3-31, 2000.
26. X-Rite, Disponível em: <https://www.xrite.com/categories/benchtop-spectrophotometers/metavue-family/metavue-vs3200> (acedido a outubro 2019).
27. *Manual de Utilizador X-Rite, MetaVue VS3200 Spectrophotometer*.

Apêndice A - Avaliação de pastas corantes

A.1 Medições de ΔE e FC

A Tabela A.1 contém os valores de ΔE e FC medidos para as cinco pastas corantes avaliadas em película húmida e na respetiva película seca.

Tabela A.1- Valores de ΔE e FC relativos às pastas corantes avaliadas medidos em película seca e húmida.

	Película Seca		Película Húmida	
	ΔE	FC	ΔE	FC
PY 42	0,28	97,97	0,46	98,02
	0,36	98,17	0,55	98,70
	0,50	96,82	0,49	97,54
	0,22	98,30	0,22	98,94
	0,47	99,21	0,54	99,75
	0,46	102,35	0,33	101,51
	0,54	96,13	0,40	97,05
	0,40	101,54	0,23	101,20
	0,39	99,54	0,36	98,94
	0,53	101,74	0,39	101,14
	0,61	95,31	0,40	97,23
	0,43	99,28	0,40	98,45
	0,52	100,07	0,47	100,56
	0,80	96,38	0,67	97,80
	0,43	97,27	0,38	97,54
	0,46	99,01	0,40	98,70
	0,47	99,14	0,41	99,19
	0,77	96,31	0,70	97,59
	0,94	96,06	0,87	97,59

	0,08	99,34	0,31	99,13
	0,26	100,00	0,34	99,88
	0,27	98,43	0,21	98,57
	0,43	102,45	0,32	101,75
	0,47	103,05	0,47	103,02
	0,10	100,21	0,11	100,32
	0,37	98,24	0,36	98,05
	0,12	100,48	0,15	100,38
	0,10	99,40	0,20	99,05
	0,15	100,62	0,18	101,41
	0,39	102,00	0,43	100,89
PR 254	0,10	99,39	0,11	99,68
	0,25	101,50	0,29	101,86
	0,26	101,50	0,20	100,50
	0,22	99,20	0,15	99,05
	0,17	101,00	0,16	99,60
	0,18	98,91	0,24	99,94
	0,84	101,44	0,80	99,31
	0,75	99,39	0,68	100,00
	0,44	99,25	0,44	99,37
	0,09	100,00	0,25	98,41
PR 101	0,58	99,39	0,69	97,88
	0,45	97,01	0,60	95,82
	0,56	95,53	0,62	95,10
	0,59	100,41	0,60	100,25
	0,32	101,37	0,32	101,15
	0,78	104,23	0,78	102,69
PV 19	0,41	102,17	0,43	101,49

	0,48	98,65	0,38	98,90
	0,28	100,86	0,21	101,19
	0,88	94,91	0,75	96,61
	0,66	95,46	0,65	94,69
	0,45	95,00	0,38	95,08
	0,64	103,64	0,64	103,63
	0,44	102,87	0,49	103,28
	0,36	98,35	0,36	98,85
	0,29	102,04	0,32	102,30
	0,54	97,37	0,56	97,40
	0,36	97,48	0,37	98,90
	0,27	98,62	0,26	100,71
	0,32	97,98	0,33	98,46
	0,63	102,08	0,62	102,82
PB	0,40	98,56	0,39	100,70
15:2/15:4	0,45	100,61	0,52	102,30
	0,39	99,41	0,39	101,11
	0,39	97,53	0,41	97,84
	0,45	97,82	0,46	100,20
	0,50	96,55	0,43	98,11
	0,41	97,52	0,35	99,10
	0,38	98,06	0,40	100,00
	0,35	98,07	0,42	99,90
	0,29	98,64	0,34	99,69
	0,51	96,71	0,40	97,32

A.2 Avaliação de PY 42

A Figura A.2 representa graficamente os resíduos referentes ao modelo de ΔE para a pasta corante PY 42.

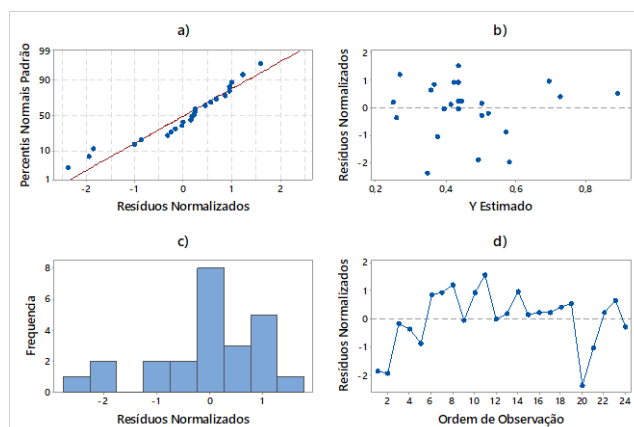


Figura A.2- Representação gráfica dos resíduos referentes ao modelo de ΔE para a pasta corante PY 42.

A.3 Avaliação de PR 254

Das Figuras A.3.1. à A.3.3 encontram-se as representações gráficas obtidas para a correlação entre a película húmida e seca referentes à pasta PR 254. Inclui-se também a representação dos resíduos como forma de análise da adequação do modelo linear e intervalos de confiança e previsão, obtidos a partir do programa estatístico *Minitab*.

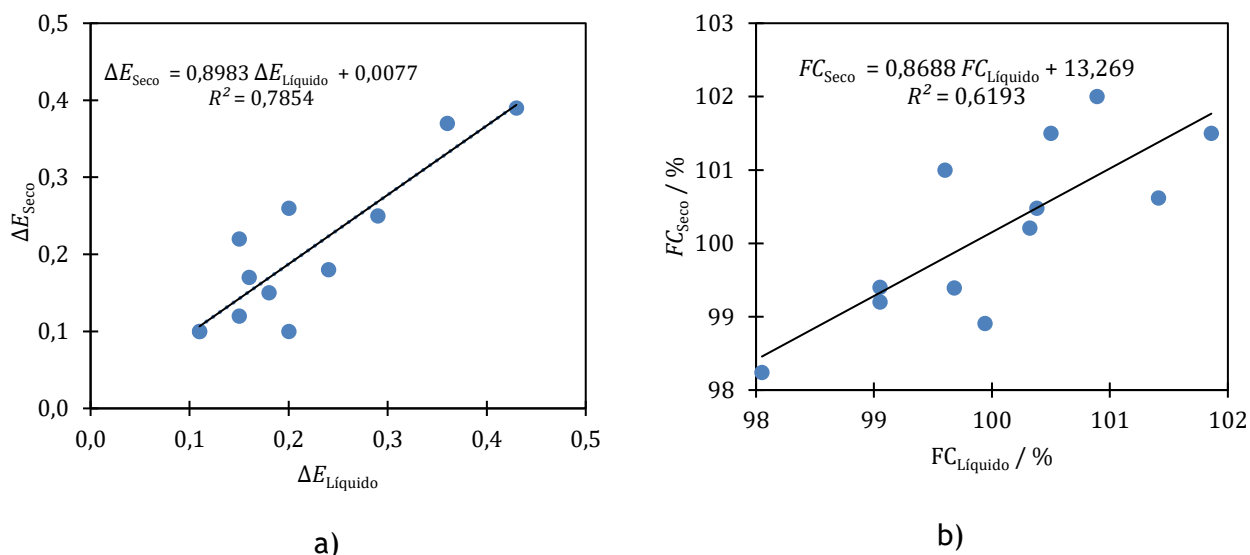


Figura A.3.1- Correlação entre a película húmida e seca para a pasta corante PR 254, traduzida pela a) ΔE e b) FC , e respetivas equações que descrevem os modelos.

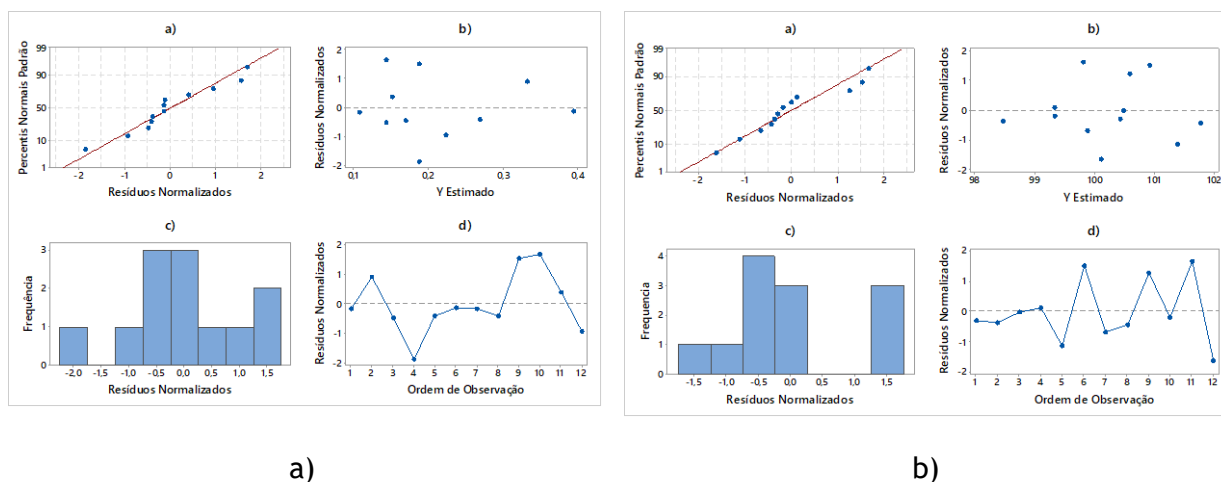


Figura A.3.2- Representação gráfica dos resíduos referentes a a) ΔE b) FC para a pasta corante PR 254.

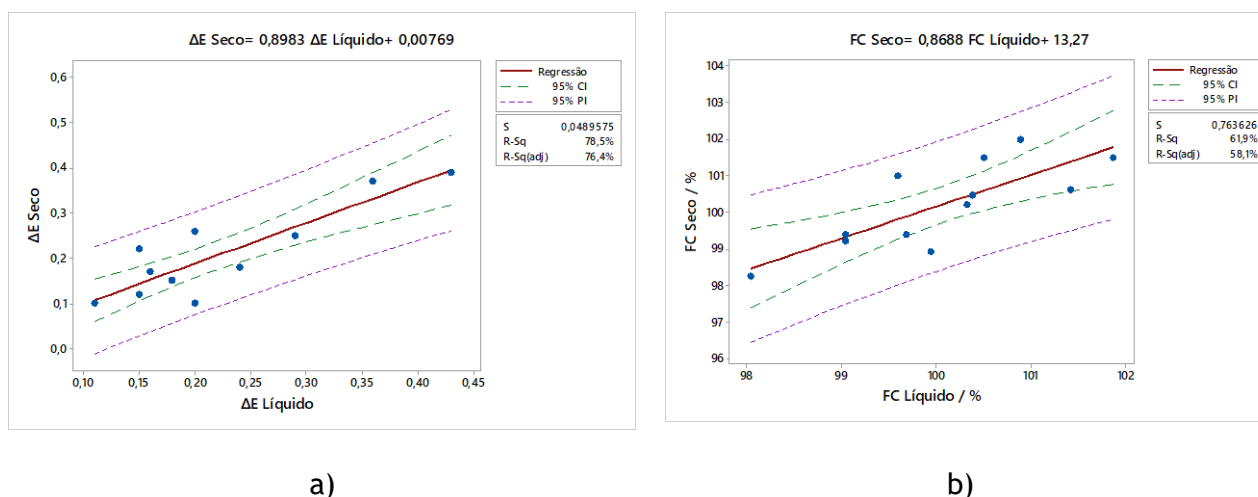
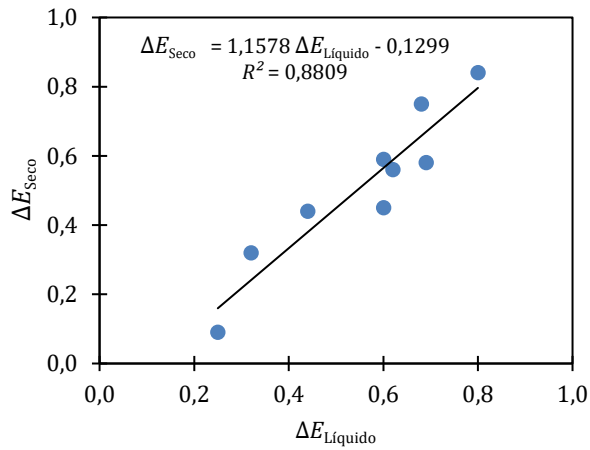


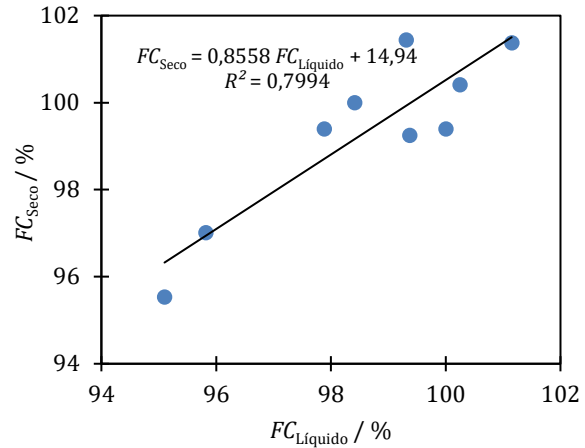
Figura A.3.3- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão a) para ΔE e b) para FC referentes à pasta PR 254.

A.4 Avaliação de PR 101

Das Figuras A.4.1. à A.4.3 encontram-se as representações gráficas obtidas para a correlação entre a película húmida e seca referentes à pasta PR 101, bem como a análise da adequação do modelo linear e intervalos de confiança e previsão.

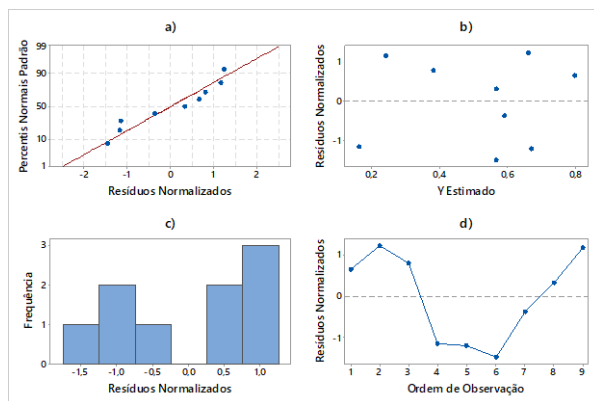


a)

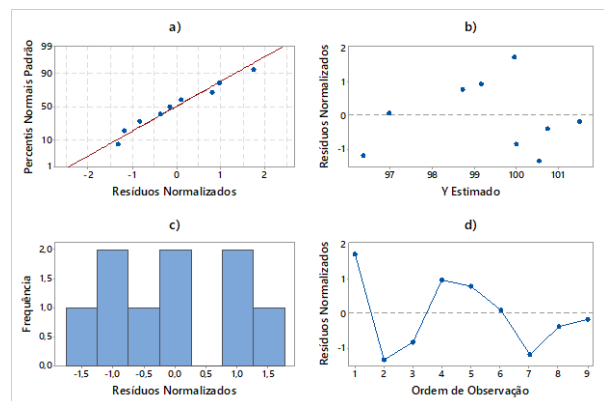


b)

Figura A.4.1- Correlação entre a película húmida e seca para a pasta corante PR 101, traduzida pela a) ΔE e b) FC , e respetivas equações que descrevem os modelos.

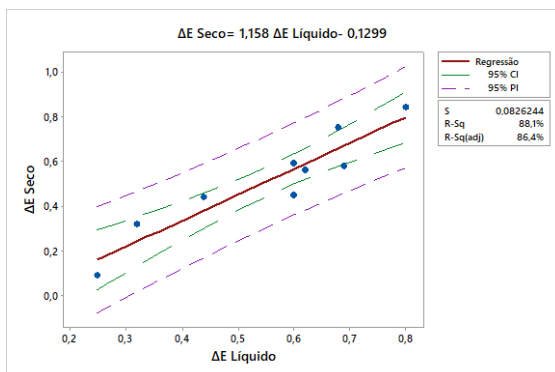


a)

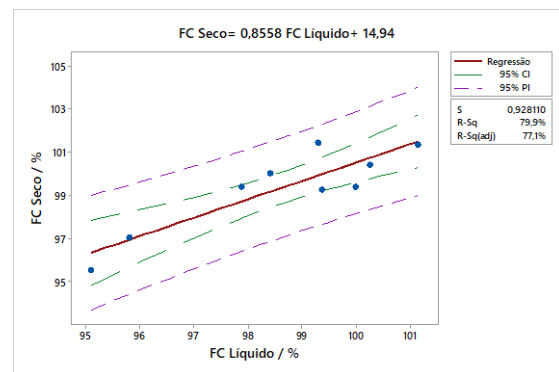


b)

Figura A.4.2- Representação gráfica dos resíduos referentes a a) ΔE b) FC para a pasta corante PR 101.



a)



b)

Figura A.4.3- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão a) para ΔE e b) para FC referentes à pasta PR 101.

A.5 Avaliação de PV 19

Das Figuras A.5.1. à A.5.3 encontram-se as representações gráficas obtidas para a correlação entre a película húmida e seca referentes à pasta PV 19, bem como a análise da adequação do modelo linear e intervalos de confiança e previsão.

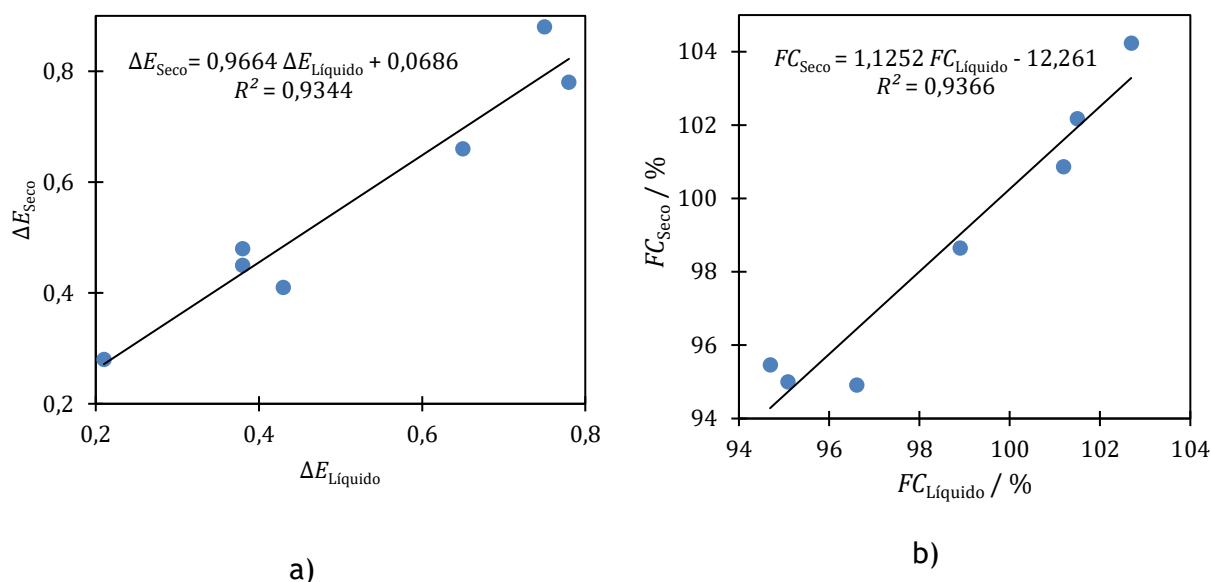


Figura A.5.1- Correlação entre a película húmida e seca para a pasta corante PV 19, traduzida pela a) ΔE e b) FC , e respetivas equações que descrevem os modelos.

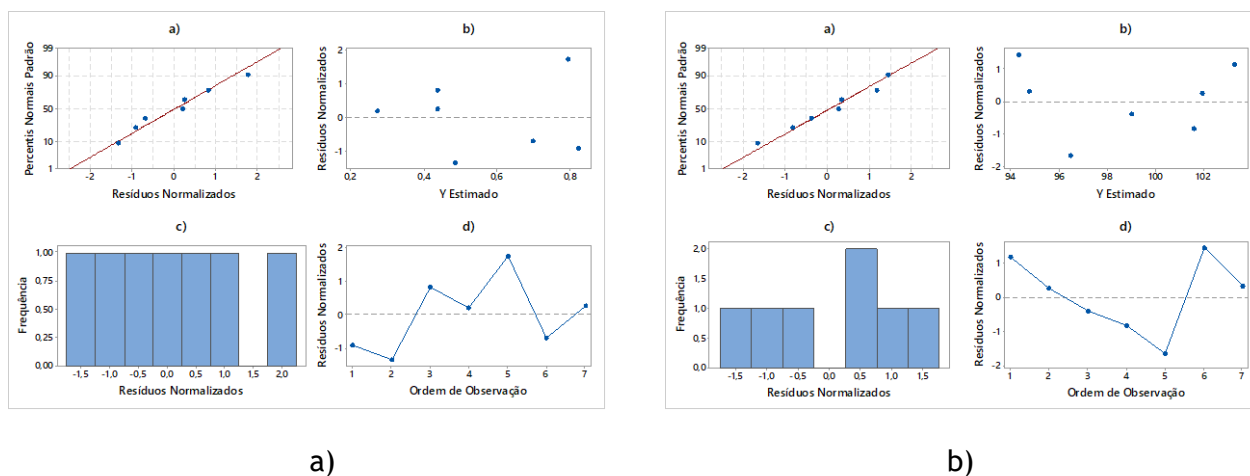


Figura A.5.2- Representação gráfica dos resíduos referentes a a) ΔE b) FC para a pasta corante PV 19.

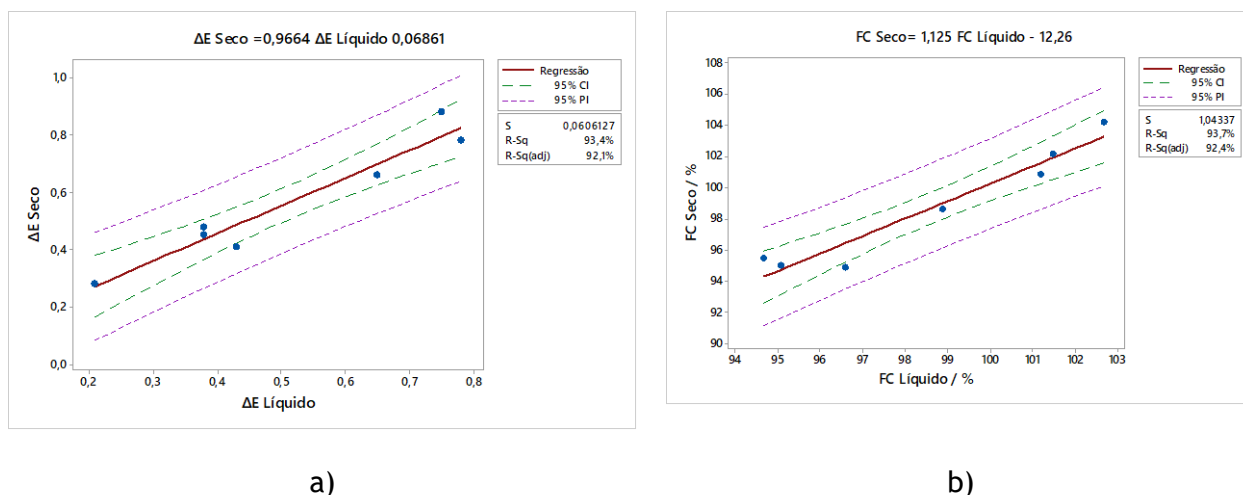


Figura A.5.3- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão a) para ΔE e b) para FC referentes à pasta PV 19.

A.6 Avaliação de PB 15:2/PB 15:4

Das Figuras A.6.1. à A.6.3 encontram-se as representações gráficas obtidas para a correlação entre a película húmida e seca referentes à pasta PB 15:2/15:4, bem como a análise da adequação do modelo linear e intervalos de confiança e previsão.

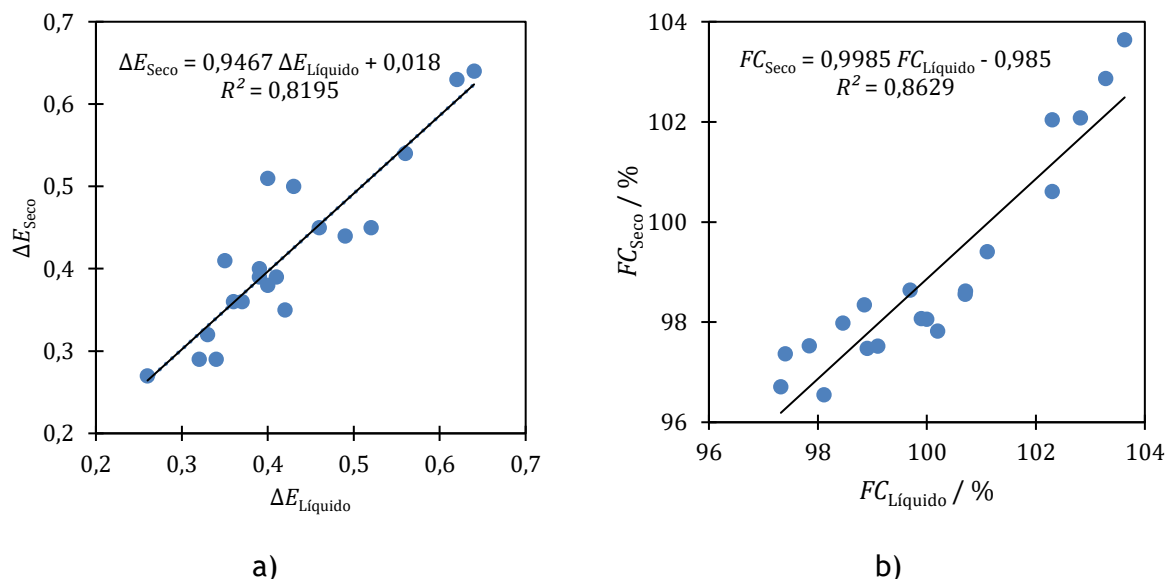


Figura A.6.1- Correlação entre a película húmida e seca para a pasta corante PB 15:2/15:4, traduzida pela a) ΔE e b) FC , e respetivas equações que descrevem os modelos.

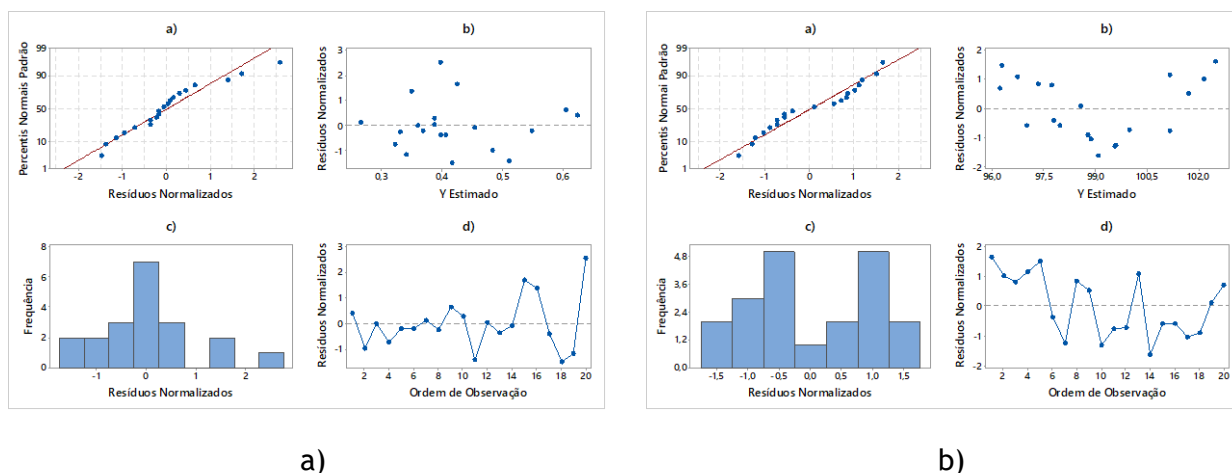


Figura A.6.2- Representação gráfica dos resíduos referentes a a) ΔE b) FC para a pasta corante PB 15:2/15:4.

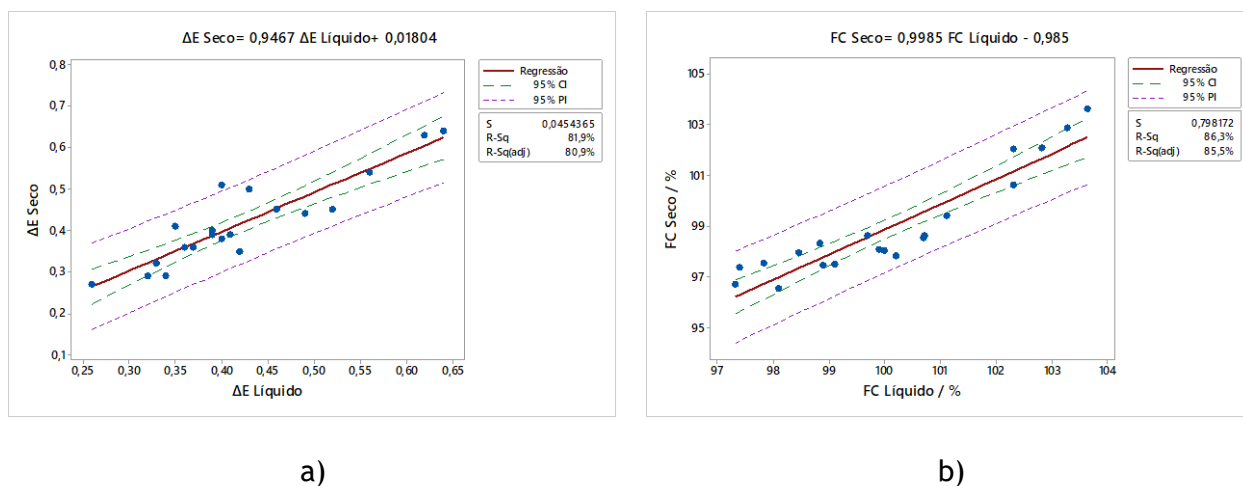


Figura A.6.3- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão a) para ΔE e b) para FC referentes à pasta PB 15:2/15:4.

A.7 Avaliação Global

A Figura A.7 representa graficamente os resíduos referentes a ΔE para o modelo global.

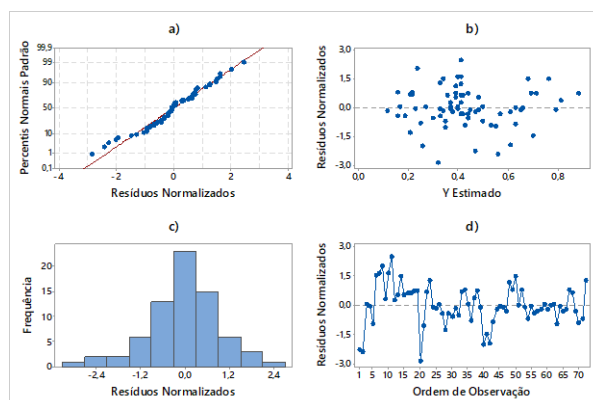


Figura A.7- Representação gráfica dos resíduos referentes ao modelo global de ΔE .

Apêndice B - Avaliação de bases

B.1 Avaliação de EI

A Tabela B.1 contempla os valores de ΔE e FC medidos para o produto EI antes da adição do segundo componente e após a secagem e endurecimento da película.

Tabela B.1- Valores de ΔE e FC relativos a EI medidos em fase seca e líquida.

Fase Seca 2C		Fase Líquida 1C	
ΔE	FC	ΔE	FC
0,68	94,52	0,65	94,85
0,36	97,24	0,43	96,86
0,12	99,53	0,23	98,29
0,26	99,23	0,51	97,29
0,34	97,42	0,34	98,47
0,3	98,63	0,53	97,11
0,18	101,41	0,18	99,06
0,24	100,24	0,20	100,81

A Figura B.1.1. representa graficamente os resíduos que permitem a análise da adequação dos modelos. A Figura B.1.2 representa os intervalos de confiança e previsão para cada um dos parâmetros avaliados.

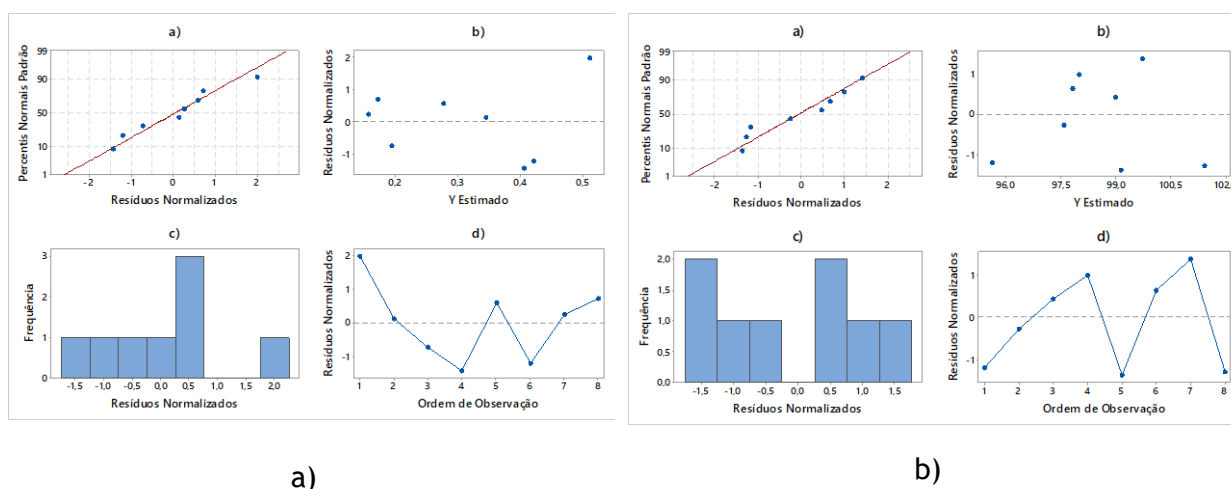


Figura B.1.1- Representação gráfica dos resíduos referentes a a) ΔE b) FC para EI.

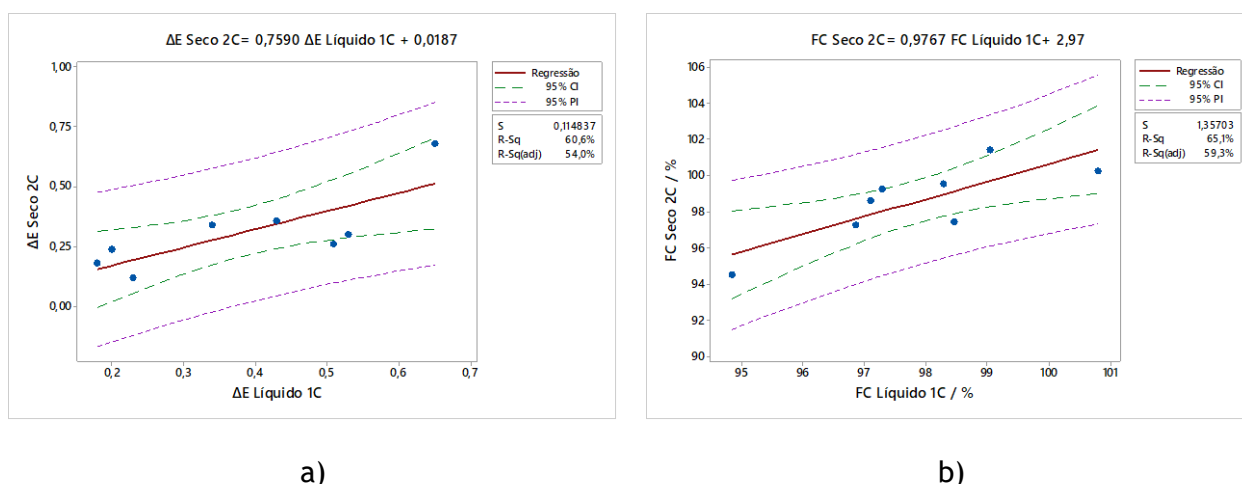


Figura B.1.2- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão a) para ΔE e b) para FC referentes a EI.

B.2 Avaliação de ED

A Tabela B.2 apresenta os valores de ΔE e FC medidos para o produto ED em película húmida e na respetiva película seca.

Tabela B.2- Valores de ΔE e FC relativos a ED medidos em fase seca e líquida.

Fase Seca		Fase Líquida	
ΔE	FC	ΔE	FC
0,58	102,49	0,62	103,20
0,60	96,55	0,48	96,01
0,39	101,57	0,66	103,86
0,09	100,00	0,08	99,80
0,24	101,64	0,23	101,59
0,42	102,22	0,25	101,84
0,75	105,75	0,76	104,85
0,10	98,94	0,22	97,95
0,29	99,71	0,31	98,01
0,63	104,58	0,80	105,77
0,55	103,77	0,30	100,48
0,30	98,12	0,32	99,94
0,25	99,76	0,23	101,20
0,13	101,11	0,14	101,61
0,23	98,22	0,30	97,63
0,49	98,41	0,46	97,81

A Figura B.2.1. representa graficamente os resíduos que permitem a análise da adequação dos modelos lineares de diferença de cor e de força corante. A Figura B.2.2 representa os intervalos de confiança e previsão para cada um dos parâmetros avaliados.

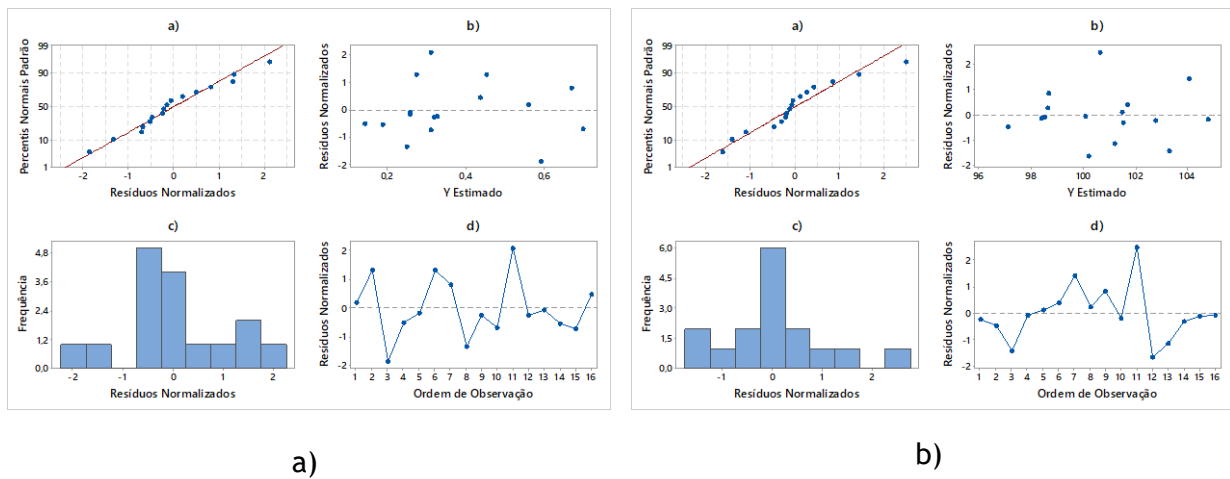


Figura B.2.1- Representação gráfica dos resíduos referentes a a) ΔE b) FC para ED.

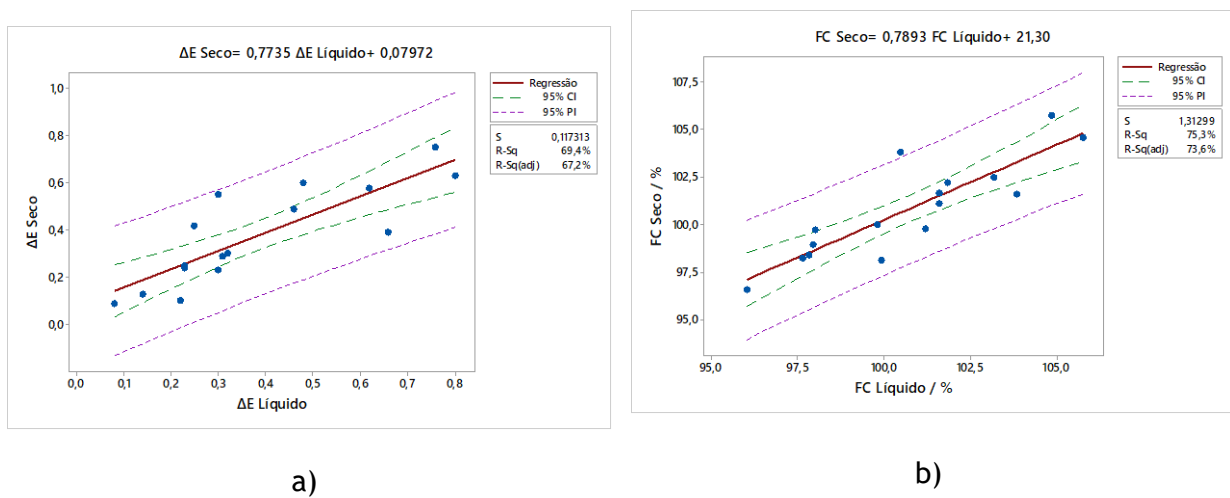


Figura B.2.2- Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes a ED.

Apêndice C - Avaliação de pasta individualmente

A Tabela C.1 apresenta os valores de FC e Z medidos para a pasta corante PR 254 quando misturada com base e quando avaliada individualmente.

Tabela C.1- Valores de FC da mistura e de Z da pasta corante PR 254 medidos em fase líquida.

$FC_{Mistura}$	Z_{Pasta}
100,32	97,63
98,05	104,14
100,38	97,34
99,05	102,96
101,41	97,23
100,89	97,39
99,68	98,75
101,86	95,27
100,50	95,38
99,05	99,91
99,60	98,64
99,94	97,26

A Figura C.1 representa graficamente os resíduos do modelo de ΔE e de FC , já a Figura C.2 diz respeito aos respectivos intervalos de confiança e de previsão.

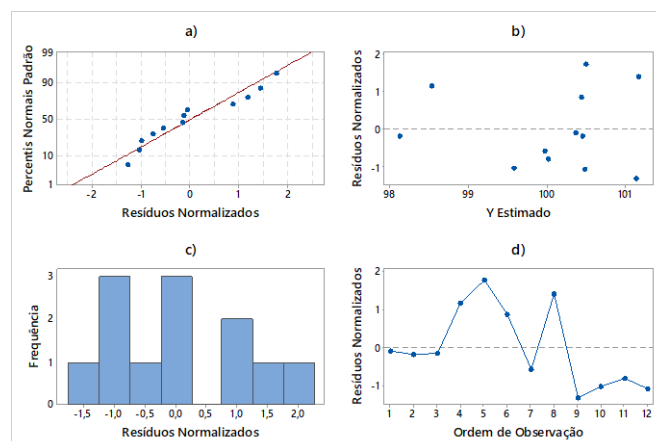


Figura C.1- Representação gráfica dos resíduos referentes ao modelo para avaliação da pasta individualmente.

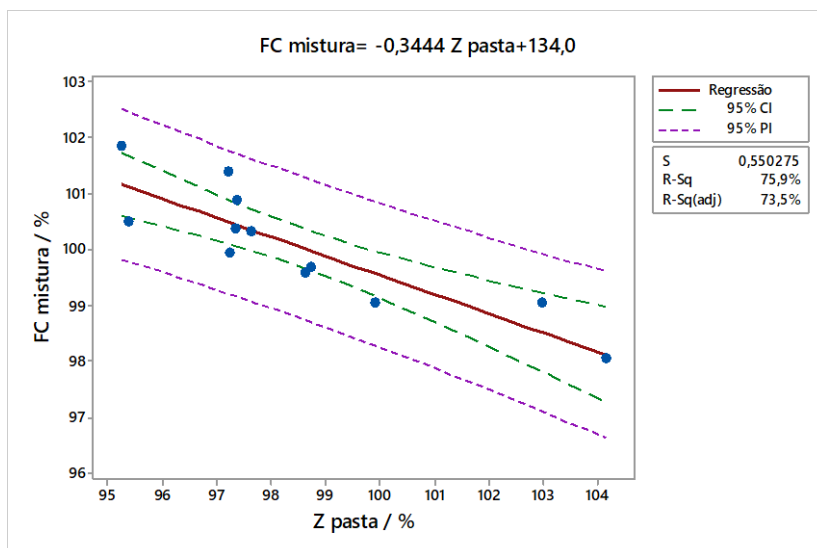


Figura C.2- Linha de regressão e gama de intervalos de confiança e previsão referentes ao modelo para avaliação da pasta individualmente.