



M 2021

Caracterização de produtos em fase líquida com recurso a espectrofotómetro sem contacto

PEDRO ARTUR FERREIRA CARVALHO PORTAL OLIVEIRA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Caracterização de produtos em fase líquida com recurso a espectrofotómetro sem contacto

Dissertação de Mestrado

de

Pedro Artur Ferreira Carvalho Portal Oliveira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Corporação Industrial do Norte, S. A. - Centro de Investigação e Desenvolvimento



Orientador na FEUP: Prof. Joana Peres

Coordenador na CIN: Doutora Ema Alvim

fevereiro de 2021



Agradecimentos

Agradeço à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto por todo o leque de conhecimentos facultados e pela oportunidade de fazer a dissertação em ambiente empresarial.

Agradeço à CIN- Corporação Industrial do Norte S.A., pelos conhecimentos adquiridos, por tornar possível a realização deste projeto nas suas instalações e por me ter recebido de uma forma excelente.

Agradeço à Professora Joana Peres por toda a disponibilidade, por todo o incentivo e apoio incondicional. A ajuda prestada foi de extrema relevância e uma contribuição fundamental para a realização desta dissertação.

Agradeço à Doutora Ema, pelo acompanhamento prestado, por todos os conhecimentos transmitidos, pela disponibilidade e atenção dispensadas que contribuíram para a realização deste projeto.

Agradeço à Eng. Fernanda por ter tornado possível a realização da minha dissertação no presente tema.

Agradeço à Cláudia, à Paula Estrela, à Maria do Carmo, à Cândida, à Teresa, à Julieta e à Paula Raimundo por tudo o que me ensinaram, por todo o material que me facultaram, por toda a ajuda dispensada, mas principalmente, pela boa disposição e pela forma como me integraram no grupo da colorimetria.

Agradeço aos meus pais por tudo o que fizeram, desde sempre, em prol da minha pessoa para chegar onde estou hoje.

Agradeço à colega Luísa Moreira por toda a disponibilidade e apoio prestado, essencial para a realização deste projeto.

A Professora Joana Peres, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, financiado pela Unidade de Investigação UID/QUE/00511/2020 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia- LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

Este projeto visa estender a aplicabilidade de uma metodologia previamente desenvolvida que permita a aprovação de pastas corantes em fase líquida, superando a limitação associada ao tempo de secagem da película. A aprovação de cor é realizada após a secagem total da película.

Inicialmente, requisitou-se amostras aprovadas do controlo de qualidade. Posteriormente preparou-se as amostras de forma a poderem ser avaliadas com recurso a um espectrofotómetro sem contacto. Fizeram-se as leituras dos valores da diferença de cor total e da força corante (ΔE e FC respetivamente), da película logo após a aplicação, em fase líquida, e depois de esta secar completamente, em fase seca. De seguida, foram determinadas as correlações matemáticas entre os valores obtidos em fase líquida e em fase seca. As equações que traduzem as correlações permitem prever a diferença de cor e a força corante em fase seca através dos respetivos valores obtidos em fase líquida.

Para os produtos analisados determinaram-se limites de tolerância das coordenadas de cor L , a , b , e da força corante em fase líquida relativamente ao respetivo padrão.

Com o objetivo de testar e validar os modelos criados, estes foram aplicados na previsão dos valores em fase seca de oito amostras. As previsões obtidas foram aceitáveis, sendo que todas as amostras se encontravam dentro dos limites de tolerância das coordenadas de cor e de força corantes determinados.

O desenvolvimento e implementação desta metodologia, mais prática e versátil, para a aprovação da cor em fase líquida irá contribuir para a redução do tempo de resposta por parte do controlo de qualidade, o que pode traduzir-se num aumento dos indicadores de desempenho da empresa, tanto ao nível da qualidade, como da produtividade.

Palavras Chave: Diferença de cor, Força corante, Correlação, Aprovação de cor, Pasta corante

Abstract

This project aims to extend the applicability of a previously developed methodology that allows the approval of dyes in liquid phase, overcoming the limitation associated with the drying time of the film. Color approval is carried out after the film has completely dried.

Initially, approved samples were requested from quality control. Subsequently, the samples were prepared so that they could be analyzed using a non-contact spectrophotometer. The values of the total color difference and tinting strength values (ΔE and FC respectively) were read from the film immediately after application, in the liquid phase, and after drying completely, in the dry phase. Then, the mathematical correlations between the values obtained in liquid and dry phases were determined. The equations that translate the correlations allow to predict the color difference and the tinting strength in the dry phase through the respective values obtained in the liquid phase.

For the analyzed products, limits of tolerance of color coordinates L , a , b , and tinting strength in liquid phase were determined in relation to the respective standard.

In order to test and validate the models created, they were applied in the prediction of values in the dry phase of eight samples. The predictions obtained were acceptable, and all samples were within the limits of tolerance determined for the color coordinates and tinting strength.

The development and implementation of this more practical and versatile methodology for the approval of color in the liquid phase will contribute to the reduction of response time by the quality control, which can translate into an increase in the company's performance indicators, both in terms of quality and productivity.

Key words: Color difference, Tinting strength, Correlation, Color approval, dye

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.



5 de março de 2021

Índice

1	Introdução.....	14
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	14
1.2	Apresentação da Empresa	15
1.3	Contributos do autor para o Trabalho	15
1.4	Organização da Dissertação	16
2	Contexto e Estado da Arte	17
2.1	Tintas.....	17
2.1.1	Composição das tintas.....	17
2.1.2	Pigmentos	18
2.1.3	Bases e pastas corantes	21
2.1.4	Secagem e formação da película	22
2.1.5	Alteração da cor na formação da película.....	23
2.2	Colorimetria.....	23
2.2.1	Perceção da cor	24
2.2.2	Especificação e medição de cor	24
2.2.3	Tolerância de cor	27
2.2.4	Instrumentos de medição de cor.....	28
2.3	Correlação e modelo de regressão linear	30
3	Materiais e Métodos	33
3.1	Instrumentação.....	33
3.2	Pastas corantes analisadas	34
4	Resultados e Discussão.....	36
4.1	Avaliação das pastas corantes	36
4.1.1	Avaliação da pasta corante PW6.....	36
4.1.2	Avaliação das restantes pastas corantes.....	39
4.2	Avaliação global	41
5	Conclusões	48

6	Avaliação do trabalho realizado.....	49
6.1	Objetivos Realizados	49
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	49
6.3	Apreciação Final	50
7	Referências	51
	Apêndice A - Avaliação de pastas corantes	53
A.1	Medições de ΔE e FC.....	53
A.2	Avaliação de PY184.....	57
A.3	Avaliação de PG7.....	58
A.4	Avaliação de PBk6	60
A.5	Avaliação de PV21	62
A.6	Avaliação de PO73	64
A.7	Avaliação de PO36	66

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Dispersão de partículas de pigmento (adaptada de [11]).</i>	19
<i>Figura 2 - Fatores que determinam a força corante (adaptada de [12]).</i>	20
<i>Figura 3 - Eficiência da absorção de luz em função do tamanho da partícula do pigmento (adaptada de [13]).</i>	21
<i>Figura 4 - Absorção seletiva da luz por um objeto de cor vermelha (retirada de [19]).</i>	24
<i>Figura 5 - Fontes primárias do sistema triestímulos CIE (adaptada de [20]).</i>	25
<i>Figura 6 - Diagrama de cromaticidade do espaço de cor CIE (adaptada de [21]).</i>	26
<i>Figura 7 - Esquema do espaço de cor CIELAB (adaptada de [20]).</i>	27
<i>Figura 8 - Esquema representativo da esfera de tolerância teórica CIELAB (adaptada de [20]).</i>	28
<i>Figura 9 - Geometria de medição 45°/0° e 0°/45° (adaptada de [25]).</i>	29
<i>Figura 10 - Geometria de medição d/8° (adaptada de [23]).</i>	29
<i>Figura 11 - Relação entre duas variáveis com diferentes coeficientes de correlação (adaptada de [26]).</i>	30
<i>Figura 12 - Espectrofotómetro sem contacto MetaVue VS3200 (retirada de [29]).</i>	33
<i>Figura 13 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para a pasta PW6, referente a a) ΔE e b) FC, e respetivas equações que descrevem os modelos.</i>	36
<i>Figura 14 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para a pasta PW6.</i>	37
<i>Figura 15 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta PW6.</i>	38
<i>Figura 16 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC.</i>	39
<i>Figura 17 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para o modelo global, traduzida por a) ΔE e b) FC, e respetivas equações que descrevem o modelo.</i>	42
<i>Figura 18 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para o modelo global.</i>	43
<i>Figura 19 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para o modelo global.</i>	43
<i>Figura 20 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes ao modelo global.</i>	44
<i>Figura 21 - 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.</i>	45
<i>Figura 22 - 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.</i>	45

Figura A.2.1 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para a pasta PY184, referente a a) ΔE e b) FC, e respetivas equações que descrevem os modelos.	57
Figura A.2.2 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para a pasta corante PY184.	57
Figura A.2.3 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta corante PY184.	58
Figura A.2.4 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes à pasta PY184.	58
Figura A.3.1 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para a pasta PG7, referente a a) ΔE e b) FC, e respetivas equações que descrevem os modelos.	59
Figura A.3.2 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para a pasta corante PG7.	59
Figura A.3.3 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta corante PG7.	60
Figura A.3.4 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes à pasta PG7.	60
Figura A.4.1 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para a pasta PBk6, referente a a) ΔE e b) FC, e respetivas equações que descrevem os modelos.	61
Figura A.4.2 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para a pasta corante PBk6.	61
Figura A.4.3 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta corante PBk6.	62
Figura A.4.4 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes à pasta PBk6.	62
Figura A.5.1 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para a pasta PV21, referente a a) ΔE e b) FC, e respetivas equações que descrevem os modelos.	63
Figura A.5.2 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para a pasta corante PV21.	63
Figura A.5.3 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta corante PV21.	64
Figura A.5.4 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes à pasta PV21.	64
Figura A.6.1 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para a pasta PO73, referente a a) ΔE e b) FC, e respetivas equações que descrevem os modelos.	65
Figura A.6.2 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para a pasta corante PO73.	65
Figura A.6.3 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta corante PO73.	66
Figura A.6.4 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes à pasta PO73.	66
Figura A.7.1 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para a pasta PO36, referente a a) ΔE e b) FC, e respetivas equações que descrevem os modelos.	67
Figura A.7.2 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para a pasta corante PO36.	67

<i>Figura A.7.3 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta corante PO36.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura A.7.4 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes à pasta PO36.</i>	<i>68</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Especificações técnicas do espectrofotómetro sem contacto MetaVue VS3200 [24].</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 2 - Pastas corantes avaliadas.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 3 - Análise estatística dos modelos referentes a ΔE e FC para a pasta PW6.</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 4 - Limites estabelecidos em fase líquida de ΔL, Δa, Δb e ΔFC para a pasta PW6.</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 5 - Análise estatística dos modelos referentes a ΔE e FC para as restantes pastas corantes.</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 6 - Limites estabelecidos em fase líquida de ΔL, Δa, Δb e ΔFC para as restantes pastas corantes.</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 7 - Equações referentes aos modelos obtidos no trabalho anteriormente realizado (linhas 1-5) e no presente trabalho (linhas 6-12), para ΔE e FC.</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 8 - Análise estatística dos modelos referentes a ΔE e FC para o modelo global.</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 9 - Desvios absolutos entre a previsão pelo método global e as leituras experimentais referentes a ΔE e FC, e valores de ΔL, Δa, Δb e ΔFC em fase líquida.</i>	<i>46</i>
<i>Tabela A.1 - Valores de ΔE e FC obtidos para as pastas corantes avaliadas nas leituras da película em fase líquida e seca.</i>	<i>53</i>

Notação e Glossário

a	Coordenada de cor referente ao eixo vermelho/verde	
b	Coordenada de cor referente ao eixo amarelo/azul	
FC	Força corante	%
$FC_{Líquido}$	Força corante em fase líquida	%
FC_{Seco}	Força corante em fase seca	%
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	
$\Delta E_{Líquido}$	Diferença total de cor em fase líquida	
ΔE_{Seco}	Diferença total de cor em fase seca	
ΔFC	Diferença entre a força corante da amostra e do padrão	%
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
I&D	Investigação e Desenvolvimento

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O presente projeto foi realizado na CIN-Corporação Industrial do Norte, S.A., nomeadamente no Centro de Investigação e Desenvolvimento (I&D), com o propósito de desenvolver uma metodologia para a caracterização de produtos em fase líquida.

No processo de produção de tintas, existe grande interesse em que o controlo e a aprovação da cor seja o mais prático e rápido possível. A cor obtida aquando da produção de uma tinta é comparada com um padrão predefinido de forma a verificar se esta apresenta ou não desvios em relação ao padrão. Caso a cor não se encontre dentro dos limites de tolerância, a satisfação do cliente é comprometida e a empresa terá custos adicionais desnecessários. Por esta razão, é indispensável a definição prévia de limites de tolerância de forma objetiva com o intuito de manter a qualidade do produto.

Os limites de tolerância devem ser determinados internamente e incorporados no controlo de qualidade para analisar se uma ordem de fabrico é ou não aprovada. Primeiramente deverá ser definido como padrão uma amostra com a cor que se pretende obter e que servirá de termo de comparação com todos os fabricos posteriores da respetiva cor. Deste modo, com o auxílio de instrumentos de medição de cor, como o espectrofotómetro sem contato, realiza-se uma medição comparativa entre a amostra a avaliar e o padrão. Através desta medição, o espectrofotómetro traduz a cor da amostra e do padrão nas três coordenadas de cor- L , a e b - e calcula a força corante, FC , da cor da amostra em relação à força corante do padrão que deve ser considerada como sendo 100 %. De seguida, a partir da diferença entre as coordenadas de cor da amostra e do padrão podemos calcular a diferença de cor total, ΔE . A aprovação da cor de uma determinada amostra é realizada de acordo com os valores da diferença de cor total e da força corante. Os valores da tolerância para a aprovação da cor devem ter em atenção a perceção da cor pelo olho humano para que uma amostra aprovada, seja visual e numericamente aceitável, garantindo assim a consistência e precisão entre os lotes produzidos e a satisfação do cliente.

Atualmente, a aprovação da cor ao nível do controlo de qualidade é realizada em fase seca. O processo consiste em aplicar uma mistura de um produto base com uma pasta corante numa carta de contraste e, assim que a película se encontre seca, segue-se a avaliação inerente ao processo de aprovação, com auxílio de um espectrofotómetro. O aspeto negativo deste procedimento é o tempo que o produto demora a secar para que possa ser avaliado.

O objetivo da presente dissertação consiste em desenvolver uma metodologia adequada para realizar a aprovação da cor em fase líquida, eliminando assim o inconveniente tempo de secagem, que em alguns casos pode ser deveras extenso. Deste modo, diminuiria o tempo de resposta por parte do controlo de qualidade e tornaria o processo mais eficiente, contribuindo positivamente para os indicadores económicos da empresa.

O projeto consistiu em estabelecer uma correlação entre os valores de diferença de cor e força corante medidos na película em fase líquida e seca para diferentes pastas corantes e, através dessa correlação alcançar uma previsão o mais próxima possível dos valores de cor e força corante em película seca. Para a obtenção dos valores em fase líquida utilizou-se um espectrofotómetro sem contacto.

Em suma, ao ser empregue este método de leitura das amostras em fase líquida reduz-se o período de resposta entre o controlo de qualidade e a unidade de produção, acabando por melhorar os indicadores de desempenho da empresa. Deste modo, também irá reduzir o período de espera do cliente desde que faz uma encomenda até que a recebe, aumentando assim a sua satisfação.

1.2 Apresentação da Empresa

A CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A., fundada em 1917, é uma empresa portuguesa com sede na Maia que se dedica exclusivamente ao negócio de tintas e vernizes. É líder ibérica do setor desde 1995, e em Portugal desde 1992. Os principais segmentos de mercado onde atua são: Construção civil, Indústria e Proteção Anticorrosiva. Atualmente ocupa a posição 16 da Europa e 47 do mundo, de maior produtor de tintas e vernizes. Esta empresa controla de forma direta ou indireta todas as restantes empresas que fazem parte do universo CIN. Para além de Portugal, a CIN também se encontra presente em Espanha, França, Polónia, Turquia, Angola, Moçambique, África do Sul e México [1].

A prevenção e controlo do impacto ambiental em todos os domínios da sua atividade foi sempre uma preocupação da CIN, materializada ao longo dos anos em práticas operacionais que visam a melhoria da sua ecoeficiência. Isto resultou no estabelecimento de uma política de ambiente e mais tarde, na implementação, de um sistema certificado de Gestão Ambiental [1].

1.3 Contributos do autor para o Trabalho

Este trabalho é a continuação de um trabalho anteriormente realizado que teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia adequada para a aprovação da cor em fase líquida [2]. Foram analisadas novas pastas corantes com o objetivo de aumentar a base de dados existente, obter correlações adequadas para a previsão do comportamento em fase

seca para essas novas pastas e no final criar uma correlação com todos os dados obtidos de forma a conceber um modelo global que consiga representar simultaneamente o comportamento em seco de diferentes pastas. Para isso foram realizadas leituras de ensaios das novas pastas corantes logo após a aplicação em carta de contraste e no dia seguinte. Deste modo, foram obtidos os valores dos parâmetros diferença de cor e força corante em fase líquida e em fase seca. Através destes dados foram então calculadas correlações, para prever os valores em fase seca a partir dos valores em fase líquida. Posteriormente juntaram-se os dados obtidos deste trabalho e do trabalho anteriormente realizado de forma a criar um modelo global para a aprovação das diferentes pastas analisadas. Os modelos de correlação foram posteriormente testados com novas ordens de fabrico de pastas corantes, com o intuito de verificar se previam os valores em fase seca com sucesso.

1.4 Organização da Dissertação

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

O capítulo 1, Introdução, engloba uma breve apresentação e enquadramento do trabalho desenvolvido e uma sucinta apresentação da empresa onde foi realizado.

O capítulo 2, Contexto e Estado da Arte, aglomera os principais fundamentos teóricos para o desenvolvimento do projeto, abrangendo conceitos gerais de tintas, a colorimetria e uma breve explicação sobre a correlação entre variáveis.

O capítulo 3, Materiais e Métodos, descreve o processo de como foram realizados os ensaios, bem como o equipamento utilizado no projeto.

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

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

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

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Tintas

As tintas são usualmente classificadas em dois grupos distintos de acordo com o destino de aplicação, as tintas decorativas e as tintas industriais. São categorizadas como tintas decorativas, quando são utilizadas para decorar e proteger superfícies, geralmente de edifícios, quer estas sejam superfícies de interior ou de exterior. As tintas industriais são usadas para proteger grandes estruturas como equipamentos, máquinas industriais e estruturas metálicas [3].

2.1.1 Composição das tintas

Em conformidade com a norma ISO 4618 é definido como tinta, “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 propriedades específicas.” [4].

Na formulação de uma tinta, as proporções dos diversos componentes da mesma podem variar de acordo com: as características que se pretendem obter, o substrato onde vai ser aplicada e questões económicas e ecológicas [5].

Ao nível da composição os constituintes de uma tinta podem ser classificados como: de extrato seco, que abrangem os pigmentos, as cargas, os ligantes e os aditivos; e como de veículo volátil que envolvem os solventes, os aditivos e os diluentes. Estes componentes não operam independentemente, isto é, podem interagir entre si física e quimicamente [5-7].

Extrato Seco

Os pigmentos são partículas sólidas minúsculas que são dispersas na tinta e que têm como finalidade conceder às tintas cor e opacidade, e influenciam certas propriedades da tinta como a durabilidade, a resistência à corrosão e ao fogo, entre outras. São geralmente diferenciados entre pigmentos orgânicos e pigmentos inorgânicos de acordo com a sua composição química [5, 6, 8].

As cargas são partículas de tamanho variável, de fraco poder de cobertura, insolúveis nos veículos, que são empregues nas tintas por razões económicas e que têm a finalidade de modificar determinadas propriedades como permeabilidade da película, resistência química, brilho, sedimentação, resistência à abrasão, comportamento anticorrosivo e viscosidade [6, 8, 9].

O ligante é definido como a porção não volátil do veículo líquido de um revestimento. A sua função é consolidar as partículas de pigmento entre si, bem como o próprio filme de tinta ao material sobre o qual é aplicado. É o componente responsável pelas forças adesivas que mantêm os restantes componentes juntos [5, 6, 9].

Veículo Volátil

Os solventes consistem na parte volátil das tintas e têm o intuito de dissolver sólidos e ligantes altamente viscosos, aprimorando assim a estabilidade e armazenamento do produto. Para uma boa formação da película é necessário um balanço correto de solventes. Na fase de utilização final da tinta pode ser necessário a adição de diluente para ajustar a viscosidade e alcançar o nível ótimo de fluidez durante a sua aplicação [5, 6].

Os aditivos são substâncias incorporadas em pequena percentagem nas tintas, vernizes e produtos similares que contribuem para facilitar o seu fabrico, para melhorar a estabilidade do produto na embalagem, para facilitar a sua aplicação e resolver defeitos que possam aparecer na película de tinta. Bactericidas, fungicidas e algicidas são incorporados nas tintas para impedir a sua degradação por parte de microrganismos e o aparecimento de fungos e algas quando aplicadas em zonas com humidade. Agentes secantes são geralmente incorporados nas tintas para acelerar o processo de secagem e endurecimento da película. Agentes anti pele são adicionados para impedir a formação de película prematura à superfície da tinta, ainda no interior da lata, que pode originar perda de qualidade das tintas. Agentes molhantes e agentes dispersantes são adicionados nas tintas pois facultam o envolvimento das partículas de pigmento por parte do veículo fixo, auxiliando assim a dispersão e impedindo a floculação que consiste na reaglomeração das partículas. A sua inclusão nas tintas garante uma película uniforme em termos de cor e brilho. Agentes anti sedimento e espessantes são utilizados devido à sua capacidade de prevenir fenómenos de sedimentação quando as tintas permanecem armazenadas, e de prevenir escorridos durante a aplicação em superfícies inclinadas ou verticais [6, 7].

2.1.2 Pigmentos

Segundo a norma portuguesa NP 41 definimos pigmentos como “substâncias sólidas, em geral finamente divididas, praticamente insolúveis no veículo, usadas na preparação de tintas com o fim de lhes conferir cor e opacidade ou certas características especiais.” [4, 6].

Podem ser categorizados como orgânicos e inorgânicos de acordo com a sua composição química. Durante muitos anos usaram-se pigmentos orgânicos de origem natural, mas a maioria dos pigmentos usados hoje são inorgânicos ou orgânicos sintéticos. Os pigmentos orgânicos sintéticos são derivados de alcatrões de carvão e outros produtos petroquímicos. Os

pigmentos inorgânicos são produzidos por reações químicas, habitualmente por oxidação, ou são encontrados naturalmente como terras [6, 10].

São denominados orgânicos, pigmentos cuja molécula é orgânica, isto é, cujo principal elemento químico é o carbono. Destes fazem parte os pigmentos azo, os pigmentos de antraquinona, os pigmentos de tioindigo, os pigmentos de ftalocianina, os pigmentos de quinacridona, os pigmentos de isoindolinona, os pigmentos de perileno, os pigmentos de diqueto-pirrol-pirrol, entre outros. Com estes pigmentos é possível conferir uma variedade de cores como amarelo, laranja, vermelho, escarlate, bordeaux, violeta, azul e verde [6, 10].

São denominados inorgânicos, pigmentos cuja molécula é constituída por um óxido metálico ou por um sal metálico de um ácido inorgânico. Destes fazem parte os óxidos de cobalto, de crómio, de ferro, os cianetos de ferro, o dióxido de titânio, os cromatos, sulfatos, molibdatos de chumbo, o silício, entre outros. Estes conferem cores como azul, verde, vermelho, preto, branco, amarelo, laranja, azul da Prússia, azul e violeta ultramar [6, 10].

Geralmente os pigmentos orgânicos apresentam um maior brilho do que os pigmentos inorgânicos, mas oferecem uma menor opacidade. Visto que alguns dos pigmentos inorgânicos contêm na sua composição elementos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente, é crescente a procura de alternativas para os substituir. Algumas das alternativas que estão a ser estudadas passam pela criação de misturas de pigmentos orgânicos e inorgânicos para tentar reduzir a proporção dos elementos que são prejudiciais e ao mesmo tempo garantir as mesmas propriedades observáveis quando são utilizados apenas pigmentos inorgânicos [6].

Dispersão de pigmentos

Os pigmentos são partículas com tamanhos da ordem de 0,5 a 3 micrómetros, mas em que as partículas primárias se encontram aglomeradas, dando origem a outras mais complexas cujo diâmetro se situa, em média, entre 10 a 40 micrómetros [6].

Atinge-se uma ótima dispersão quando cada partícula do pigmento se encontra separada das restantes e completamente molhada pelo veículo - Figura 1.

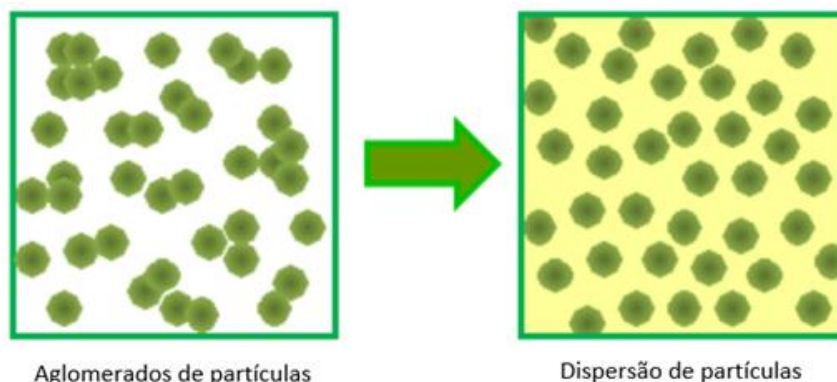


Figura 1 - Dispersão de partículas de pigmento (adaptada de [11]).

Para tal, é preciso fragmentar os aglomerados de partículas primárias dos pigmentos usando o processo de moagem que consiste em quatro fases: desintegração, dispersão, molhagem e estabilização. A desintegração consiste na primeira fase em que se desfazem os aglomerados de partículas primárias dos pigmentos, normalmente com o auxílio de forças de cisalhamento. Seguidamente procede-se à segunda fase que é definida como dispersão, onde se separam as partículas primárias e os agregados mais pequenos que, de outro modo, se manteriam colados devido a forças de atração superficial. Na terceira fase, a molhagem, é adicionado um agente de superfície que adere à superfície do pigmento e permite a ligação entre este e o ligante. Os agregados geralmente contêm uma certa quantidade de ar no seu interior, que quando é libertado completamente, cada uma das partículas é envolvida pelo veículo. Na fase final, procede-se à estabilização da dispersão obtida com auxílio de agentes dispersantes, para evitar que as partículas de pigmentos floculem ou sedimentem [6].

Os critérios geralmente adotados para determinar o grau de dispersão ou o progresso que se conseguiu na dispersão do pigmento são a finura de moagem, o brilho, a transparência, as propriedades reológicas da tinta líquida e, sobretudo, a força corante do pigmento [6].

Força corante

A força corante consiste na capacidade de um determinado pigmento fazer sobressair a sua cor quando misturado com uma base branca. É determinada pelo tipo de pigmento, a quantidade de pigmento e a finura da moagem - Figura 2 [6, 12].

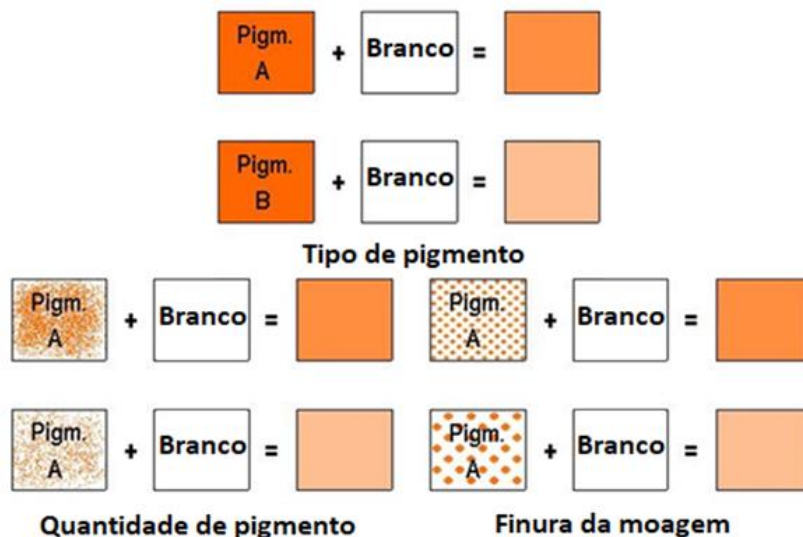


Figura 2 - Fatores que determinam a força corante (adaptada de [12]).

Quanto mais fino o pigmento for moído, maior será a força corante. Isto porque considerando uma partícula grande de pigmento apenas as moléculas que se encontram à superfície das partículas são capazes de absorver a luz incidente, sendo que as moléculas que se encontram

no interior não contribuem para a absorção da luz. Considerando pequenas partículas de pigmento, visto não existirem tantas moléculas no interior como no caso anterior, há mais moléculas à superfície a absorver a luz incidente. Isto é, a quantidade de luz absorvida é maior quanto menor for o tamanho das partículas, e consequentemente maior será a força corante - Figura 3 [13].

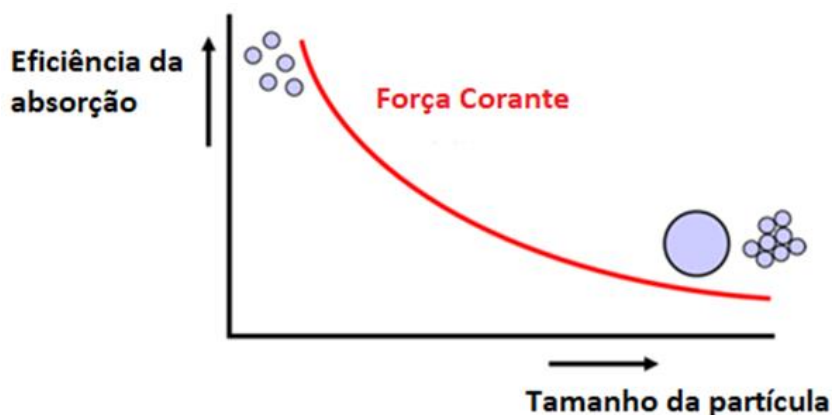


Figura 3 - Eficiência da absorção de luz em função do tamanho da partícula do pigmento (adaptada de [13]).

A dispersão do pigmento traduz um grande impacto na força corante, visto que fornece estabilidade mesmo às partículas mais finas, evitando a sua floculação e possibilitando que usem todo o poder corante intrínseco [5, 6, 13].

2.1.3 Bases e pastas corantes

Atualmente, a cor da maior parte das tintas é obtida através de uma mistura de bases e pastas corantes, usando um sistema tintométrico. Este sistema, geralmente presente em lojas de tintas, possui uma variedade de bases e pastas corantes, também designadas de dispersões de pigmentos, e numa questão de minutos consegue-se produzir uma tinta com a cor desejada pelo cliente.

As bases das tintas têm um grau de enchimento pré-definido que determina o volume máximo de pastas corantes que lhes pode ser adicionado. Existem três tipos de base que são classificadas de acordo com a quantidade presente de pigmento, geralmente dióxido de titânio, que lhes confere a tonalidade branca. As bases transparentes, que não possuem pigmentos e por isso não têm opacidade. As bases brancas, que possuem uma quantidade significativa de pigmento. E por fim as bases intermédias, que tem uma quantidade pequena de pigmento sendo estas menos opacas que as bases brancas [16].

Antes de entrarem no mercado, as bases e as pastas corantes devem ser testadas, de forma a ver a sua compatibilidade e evitar a floculação, flutuação de cor, alteração dos tempos de secagem, perda de brilho, diminuição da resistência química e mecânica. Quando uma pasta

corante é totalmente compatível com a base, a cor desenvolvida é homogénea e não deve haver sinais de flutuação de cor. Geralmente esta avaliação é efetuada através do teste de *rub-out*.

2.1.4 Secagem e formação da película

A secagem e endurecimento da película é um processo complexo. À medida que o solvente, no caso de tintas de base solvente, ou a água, no caso de tintas de base aquosa, vai evaporando, o ligante envolve as partículas de pigmentos, cargas e aditivos formando uma película seca, dura e contínua. As características do filme formado dependem do substrato em que a tinta é aplicada, do pré-tratamento a que foi submetido, da composição da tinta e do processo usado para a sua aplicação. A secagem ocorre através de fenómenos físicos ou químicos. A secagem física consiste na evaporação dos solventes orgânicos, no caso das tintas de base solvente, ou da água, no caso de tintas de base aquosa, e sucede geralmente em tintas cujos ligantes são polímeros de elevada massa molecular. A secagem química, que ocorre normalmente em tintas que possuem ligantes com massa molecular relativamente baixa, consiste numa reação química entre moléculas de baixo a médio peso molecular ocorrendo a sua reticulação formando macromoléculas. Contudo, dependendo da composição do sistema ligante, as secagens física e química podem suceder simultânea ou consecutivamente [5, 8, 9, 14].

Secagem física

Numa primeira fase deve haver uma rápida evaporação dos solventes de forma a evitar escorridos devido à excessiva fluidez da tinta e, nas seguintes fases de secagem, essa evaporação deve tornar-se mais lenta, com o objetivo de se obter o nivelamento e aderência da película adequados. Este gradiente de evaporação é conseguido através de um balanço de solventes correto, ou seja, o uso de solventes com velocidades de evaporação baixa, média e alta [6].

Este processo inicia-se aquando da aplicação da tinta sobre a superfície. Contudo, apenas se obtém a película seca completa quando a evaporação provocar o contacto de todas as moléculas presentes no filme através de forças intermoleculares atrativas.

Há uma crescente apreensão do uso de solventes nas tintas visto que a maior parte deles são nocivos para o ambiente e para a saúde humana, pois contêm na sua composição compostos orgânicos voláteis. Começa então a haver o desenvolvimento de tintas com um teor mais baixo de compostos orgânicos voláteis, a substituição por tintas de base aquosa e desenvolvimento de tintas em pó [5].

Secagem química

Geralmente ocorre após a evaporação do solvente e vai transformar as moléculas do ligante numa rede tridimensional, com propriedades mecânicas e resistência química acrescidas. Pode ocorrer por reação de oxidação ou por reação de polimerização que se diferenciam em policondensação, poliadição e polimerização radicalar [5, 14].

A secagem por oxidação, é normalmente um processo lento que se deve a uma reação química que ocorre à temperatura ambiente por ação do oxigénio do ar. O oxigénio do ar vai atacando as ligações duplas do ligante, formando uma rede tridimensional, que vai perdendo gradualmente a sua elasticidade obtendo no final a película totalmente seca [5, 9, 14].

A secagem por policondensação consiste numa reação química, geralmente desencadeada por elevação da temperatura, em que grupos reativos presentes nos ligantes são ativados pelo calor e ao reagirem originam polímeros de elevada massa molecular. Visto ser um processo em que há aumento da temperatura é geralmente um processo relativamente rápido [5, 9, 14].

A secagem por poliadição consiste numa reação química, sem adição de pequenas moléculas, tendo lugar à temperatura ambiente, após adição, na altura da aplicação, de um segundo componente usualmente designado de endurecedor [5, 9, 14].

A secagem por polimerização radicalar, que ocorre sob efeito de radiação (ultra-violeta ou feixe de eletrões), consiste numa reação de polimerização habitualmente desencadeada por um foto-iniciador radicalar [5, 9, 14].

2.1.5 Alteração da cor na formação da película

É notável uma diferença de cor entre a cor da película líquida, ou seja, aquando da sua aplicação e a cor da película quando esta já se encontra seca. Durante o processo de secagem, a perda do componente volátil leva à alteração da estrutura existente, ou seja, a ligação entre os pigmentos, cargas e aditivos e o próprio ligante altera-se. Estas alterações estruturais resultam em alterações físicas que levam a uma reflexão diferente da luz o que nos leva a percebermos uma cor diferente da cor inicial [15].

2.2 Colorimetria

Colorimetria é o procedimento de análise quantitativa de substâncias por comparação das suas intensidades de cor ou das resultantes do seu tratamento por reagentes convenientes com as intensidades de cor de padrões. Deste modo, desaparece a subjetividade no estudo da cor, quantificando as cores em valores numéricos [16].

2.2.1 Perceção da cor

A cor é uma sensação subjetiva resultante da interpretação humana dada aos impulsos dos neurónios transmitidos ao cérebro pela vista, quando é estimulada por impactos de energia radiante visível, cujos comprimentos de onda estão compreendidos entre 400 e 700 nm [16].

Assim que uma fonte luminosa incide sobre uma superfície ou objeto, parte da radiação é absorvida, sendo a restante transmitida ou refletida. A retina, presente nos nossos olhos recebe a radiação refletida e transmite a informação ao cérebro que a percebe. Alguns fatores que podem influenciar a perceção da cor são o tipo de luz incidente, a refletância, transmitância e geometria do objeto [16, 17].

A luz branca contém todas as cores do espectro visível. Quando a luz branca atinge um objeto ele absorve algumas cores e reflete outras, isto é, absorve a radiação com determinados comprimentos de onda, refletindo a restante. Apenas as cores refletidas contribuem para a interpretação da cor feita pelo observador - Figura 4 [17].

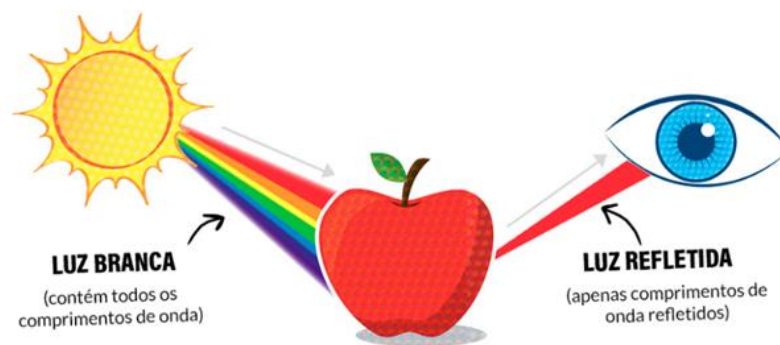


Figura 4 - Absorção seletiva da luz por um objeto de cor vermelha (retirada de [19]).

Um objeto, ou superfície, pode apresentar alterações significativas de cor consoante a fonte luminosa a que é submetido. De forma a evitar a subjetividade existem iluminantes padronizados. Alguns destes são a luz do dia (D65), lâmpadas de filamento de tungsténio (A), e lâmpadas fluorescentes (F) [16-18].

2.2.2 Especificação e medição de cor

A avaliação de uma cor começou por ser realizada a partir da observação visual. A *Commission Internationale de l'Éclairage*, conhecida como CIE, é a entidade responsável pelos extensos contributos para o desenvolvimento da especificação e medição da cor.

O número de cores concebidas pelo ser humano, sob circunstâncias favoráveis, é superior a 10 milhões. Este facto conduziu à necessidade de criar alguma sistematização na ordenação de cores, de modo a identificarmos inequivocamente as cores pretendidas em determinado

momento. Para isso foram criados os sistemas tricromáticos que definem uma cor com recurso a três coordenadas. Atualmente, a informação relativa à cor a nível industrial é baseada fundamentalmente nos sistemas desenvolvidos pela CIE, nomeadamente o sistema XYZ ou o sistema LAB, que definem a cor num espaço de cor com recurso a coordenadas tridimensionais. Assim a cor passa a ser um ponto de três coordenadas que é independente do equipamento utilizado e das habilidades visuais do observador [16, 20].

Sistema XYZ e Yxy

A construção do espaço de cores CIE foi baseada em testes com pessoas que percecionam as cores normalmente, a fim de criar um sistema de descrição de cores que reproduza a sensibilidade dos recetores das três cores no olho humano [20].

Este sistema emprega três fontes primárias hipotéticas X, Y e Z - Figura 5. A fonte primária X é caracterizada por duas bandas, das quais a mais intensa tem o máximo na zona do vermelho e a menos intensa tem o máximo na zona do azul. Deste modo, X representa a curva de sensibilidade do olho humano normal ao vermelho-púrpura. A fonte primária Y é caracterizada por uma banda com um máximo na zona do verde. Esta fonte representa a curva de sensibilidade do olho humano ao verde e representa, ainda, a luminosidade da cor. A fonte primária Z é caracterizada por uma banda com um máximo na zona do azul. Representa também a curva de sensibilidade do olho humano normal ao azul [16, 20].

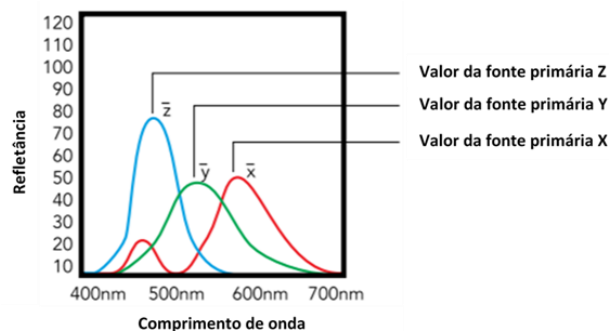


Figura 5 - Fontes primárias do sistema triestímulos CIE (adaptada de [20]).

A partir dos valores de X, Y e Z, a CIE construiu o diagrama de cromaticidade Yxy - Figura 6. Nesta notação o valor de luminosidade é definido e idêntico ao valor de Y do sistema tricromático e x e y são coordenadas de cromaticidade calculadas através dos valores de triestímulos X, Y e Z.

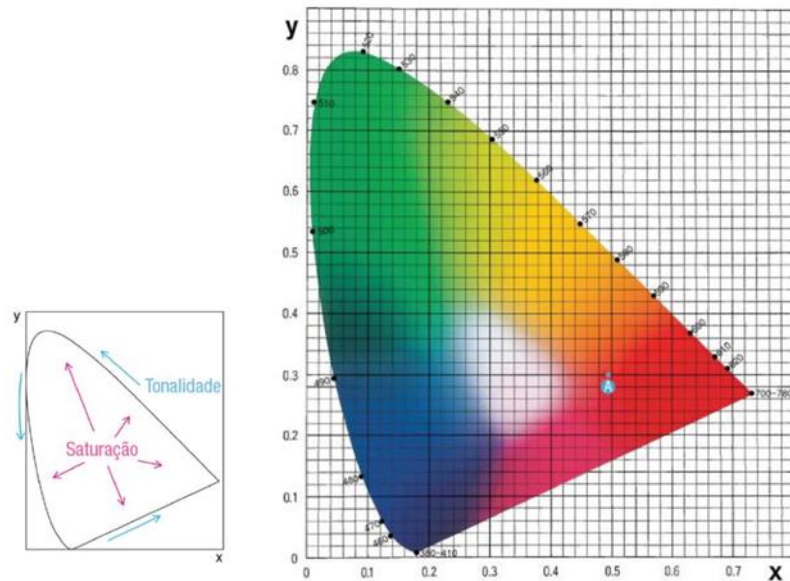


Figura 6 - Diagrama de cromaticidade do espaço de cor CIE (adaptada de [21]).

O diagrama de cromaticidade consiste num triângulo que delimita a região onde estão todas as cores que as cores primárias aditivas, como é o caso do vermelho, verde e azul são capazes de reproduzir. Este triângulo é denominado "gamut", cujos vértices situam-se sobre as cores primárias. As cores são mais saturadas quanto mais próximas dos limites enquanto as que se encontram no centro são menos saturadas e próximas da neutralidade. A parte inferior esquerda e direita do diagrama corresponde aos comprimentos de onda da cor azul e da cor vermelha, respetivamente, e a parte superior corresponde aos comprimentos de onda da cor verde. A linha reta que une os extremos representa os comprimentos de onda referentes a magentas e púrpuras altamente saturados que são obtidos através da mistura de azul e vermelho. As misturas que se podem obter de duas cores com diferentes pontos de cromaticidade são obtidas traçando uma linha que une os pontos que as representam.

Este diagrama apresenta algumas limitações, visto que exibe uma distribuição de cores num plano pouco uniforme, isto é, para pequenas variações entre púrpuras e vermelhos apresenta uma maior sensibilidade do que apresenta para pequenas variações entre amarelos e verdes. Por outras palavras, é mais fácil quantificar uma diferença de cor entre dois verdes diferentes do que dois amarelos diferentes, simplesmente porque a área dos verdes é bastante maior que a área dos amarelos. Outra limitação deste diagrama é todas as cores possuírem a mesma luminosidade.

Sistema CIELAB

O sistema CIELAB é atualmente o sistema mais utilizado dos espaços de cores uniformes usados para avaliar as cores. Esse espaço de cor é amplamente utilizado pois correlaciona consistentemente os valores de cor com a perceção visual. Variadas indústrias utilizam este

sistema para identificar, comunicar e avaliar os atributos da cor além das inconsistências ou desvios de uma cor padrão [16, 22].

Ao conseguir definir um espaço de cor uniforme no qual as diferenças numéricas possam ser diretamente relacionadas com diferenças visuais, então passa a ser possível especificar tolerâncias que possam ser usadas na afinação de cores.

Este sistema é baseado na teoria das cores opostas. Isto é, duas cores não podem ser, simultaneamente, verdes e vermelhas nem amarelas e azuis. Devido a essa premissa, apenas um valor pode ser utilizado para traduzir os atributos vermelho/verde e amarelo/azul - Figura 7 [16, 20].

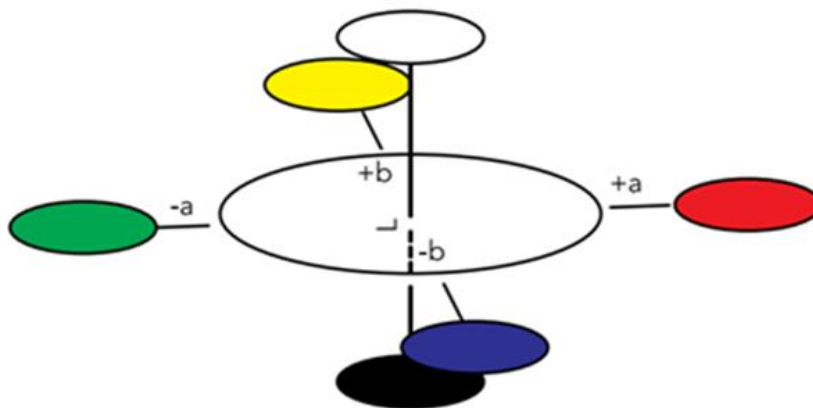


Figura 7 - Esquema do espaço de cor CIELAB (adaptada de [20]).

Consiste num sistema tridimensional em que o eixo longitudinal L mensura a luminosidade que varia de 0, para um preto perfeito, a 100, para um branco perfeito; o eixo transversal a representa o eixo vermelho/verde onde a extremidade positiva corresponde ao tom vermelho e a extremidade negativa corresponde ao tom verde; o eixo sagital b representa o eixo amarelo/azul onde a extremidade positiva corresponde ao tom amarelo e a extremidade negativa corresponde ao tom azul [16, 22].

O valor da diferença de cor total, ΔE , é sempre obtido por comparação relativamente ao padrão e obtêm-se através das diferenças de cor absolutas de ΔL , Δa e Δb - Equação 1. Estes valores são calculados a partir da diferença entre o valor da coordenada cromática da amostra e do padrão [16, 22].

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

2.2.3 Tolerância de cor

No fabrico de uma tinta, esta nem sempre vem exatamente no tom de cor desejado. Contudo, se esta se encontrar dentro dos limites de tolerância é aceite. Podemos visualizar estes limites como sendo uma esfera de tolerância, que representa a diferença de cor entre

um padrão e as amostras a avaliar e que é centrada nas coordenadas de cor do padrão - Figura 8. As amostras cujas coordenadas de cor se encontram no interior da esfera são aceitáveis e as que se encontram no exterior são rejeitadas [20].

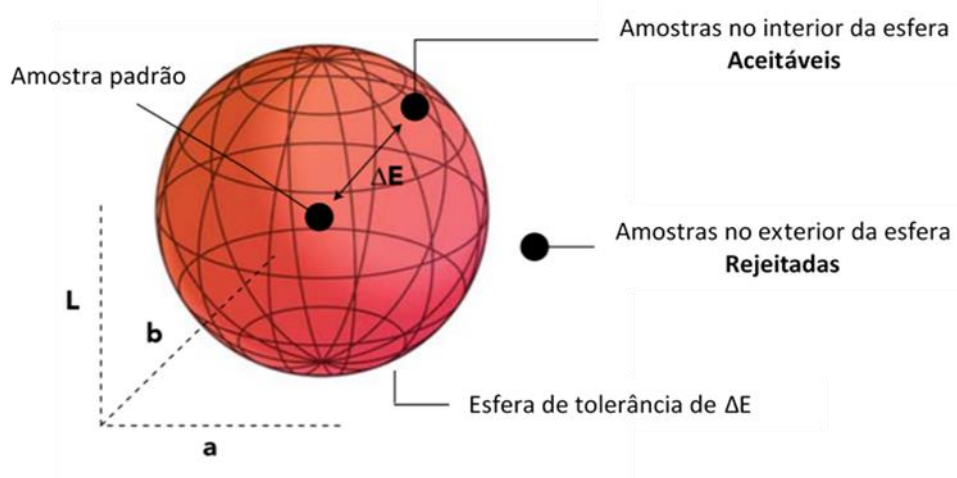


Figura 8 - Esquema representativo da esfera de tolerância teórica CIELAB (adaptada de [20]).

2.2.4 Instrumentos de medição de cor

A avaliação da cor pelo olho humano é bastante subjetiva e as diferenças de cor observadas são difíceis de transmitir e quantificar. O conhecimento do comportamento da luz e da sua interação com os objetos permitiu estabelecer os princípios necessários para conceber e fabricar aparelhos que permitem avaliar as cores dos objetos de uma forma semelhante à do observador humano em condições padronizadas. Deste modo, a análise de cor tornou-se mais precisa e objetiva, uma vez que, para além de detetarem a cor da mesma forma que o olho humano, os aparelhos traduzem os comprimentos de onda da luz refletida em valores numéricos. Os instrumentos de medição de cor permitem que a determinação de cores seja feita de forma mais consistente e prática não excluindo a presença de um técnico de colorimetria [16].

O espectrofotômetro é um equipamento de medição de cor capaz de detetar cor na zona do visível. O aparelho submete as amostras a um feixe de luz gradual entre esses comprimentos de onda e quantifica a luz que é refletida. Desta forma, consegue determinar os valores dos atributos da cor L , a e b , em termos numéricos. Para efeitos de calibração do equipamento, é usada uma superfície de perfeita difusão considerada como padrão do fator de refletância que consiste numa superfície branca [16, 24].

Os espectrofotômetros iluminam o objeto em determinados ângulos para detetar a sua cor. O ângulo em que o objeto é iluminado e o ângulo em que a luz é detetada é chamado de geometria ótica do instrumento. A geometria do instrumento influencia onde a cor do objeto é posicionada no espaço de cor e pode gerar resultados de medição diferentes de outros

instrumentos com geometrias distintas. As geometrias mais comuns são a geometria $45^\circ/0^\circ$ e $0^\circ/45^\circ$, e a geometria $d/8^\circ$. O espectrofotômetro utilizado neste projeto apresenta uma geometria de medição de $45^\circ/0^\circ$.

Geometria $45^\circ/0^\circ$ e $0^\circ/45^\circ$

Esta geometria de medição utiliza um método de iluminação com apenas um ângulo de direção. Visto que o primeiro número se refere ao ângulo de iluminação e o segundo ao ângulo de visão, com a geometria $45^\circ/0^\circ$ a fonte de luz incide na amostra a um ângulo de 45° da direção normal, e o sensor recebe a luz refletida a um ângulo de 0° . Na geometria $0^\circ/45^\circ$ amostra é iluminada a um ângulo de 0° e a luz refletida é recebida pelo sensor a um ângulo de 45° - Figura 9 [23].

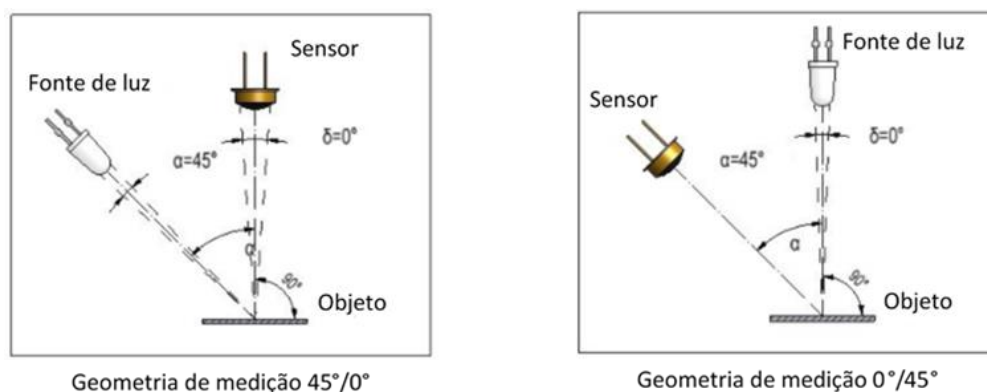


Figura 9 - Geometria de medição $45^\circ/0^\circ$ e $0^\circ/45^\circ$ (adaptada de [25]).

Geometria $d/8^\circ$

Esta geometria de medição $d/8^\circ$ utiliza um sistema de iluminação difusa com uma esfera de integração, também conhecida como esfera de Ulbricht - Figura 10. Esta esfera é internamente revestida com algum material branco para que a luz permaneça uniformemente difusa em todas as direções para iluminar a amostra. Um instrumento com geometria $d/8^\circ$ ilumina a amostra difusamente e deteta a luz com um ângulo de 8° [23].

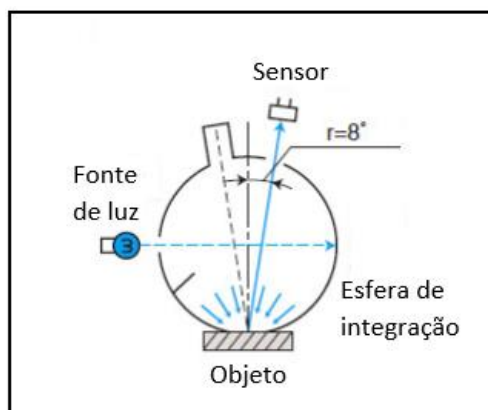


Figura 10 - Geometria de medição $d/8^\circ$ (adaptada de [23]).

2.3 Correlação e modelo de regressão linear

A maior parte dos problemas nas áreas da ciência e da engenharia consistem em determinar uma relação entre variáveis. Normalmente existe uma variável dependente, y , também denominada de variável resposta, que depende de uma série de valores independentes, x_i , também designados por valores de entrada. De todos os tipos de relação entre duas variáveis, a relação linear é a mais simples, havendo outras relações bem mais complexas [26, 27].

Uma correlação trata-se de uma relação estatística que envolve a dependência entre duas variáveis. Quando existe uma correlação linear entre duas variáveis é possível através de uma regressão prever uma das variáveis com base na outra. O coeficiente de correlação amostral, também conhecido por coeficiente de correlação de Pearson, designado por R , é um parâmetro que permite testar o grau de associação linear entre duas variáveis, podendo tomar valores entre -1 e 1 - Figura 11 [26, 27].

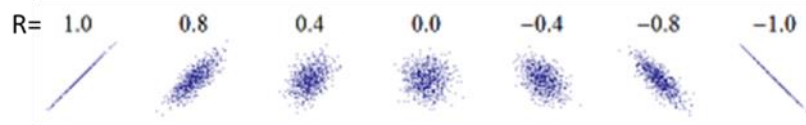


Figura 11 - Relação entre duas variáveis com diferentes coeficientes de correlação (adaptada de [26]).

O valor de R é 0 se não houver uma dependência linear entre as duas variáveis. O valor de R é negativo ou positivo se existir uma correlação negativa ou positiva, respetivamente. O valor absoluto de R indica a intensidade da relação entre as variáveis em causa. Por outras palavras, se $|R|$ for igual ou inferior a 0,5, então existe uma correlação linear fraca; no caso de ser superior a 0,5, então existe uma correlação linear forte; se for igual a 1, então estamos perante uma correlação perfeita [26].

A análise do coeficiente de correlação amostral não é suficiente para avaliar a correlação entre duas variáveis, sendo necessário testar se há uma relação estatisticamente significativa entre elas. Usualmente aplica-se um teste de hipóteses para avaliar se o coeficiente de correlação é estatisticamente diferente de zero [26].

Como resultado de um teste de significância estatística, o teste de hipóteses origina um valor- p , que indica a probabilidade de se observar uma diferença tão grande ou maior do que a que foi observada sob a hipótese nula. Ao considerar um nível de significância de 0,05, podemos rejeitar a hipótese nula e afirmar que o valor de R é significativo caso o valor- p seja inferior ao nível de significância. Caso o valor- p seja superior ao nível de significância, não podemos rejeitar a hipótese nula e, por essa razão, não existe prova estatística de que exista uma correlação linear [26].

A regressão linear é um método estatístico geralmente utilizado quando se pretende estudar a relação entre duas ou mais variáveis. No modelo de regressão linear simples a relação entre a variável independente, X , e a variável dependente, Y , é linear e traduz-se através da Equação 2.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \varepsilon \quad (2)$$

Onde β_0 e β_1 representam a ordenada na origem e o declive, respetivamente, e o ε , denominado de erro aleatório, representa a variabilidade aleatória em torno da relação [26].

Vulgarmente, os coeficientes de regressão, isto é, a ordenada na origem e o declive, são desconhecidos e podem ser estimados a partir de valores experimentais. Depois de se ajustar o modelo de regressão linear, este pode ser usado para prever os valores de resposta, Y , em futuras observações [26].

Uma análise de regressão só termina com a verificação da validade dos pressupostos do modelo de regressão linear: assume-se que a relação entre as variáveis pode ser descrita por uma reta e que os erros são variáveis aleatórias independentes que seguem uma distribuição normal, com média zero e variância constante. Os resíduos de um modelo de regressão linear representam a diferença entre uma determinada observação e o valor correspondente dado pela reta de regressão. A sua análise é um importante método para certificar se o modelo ajustado é apropriado e se as hipóteses assumidas não são contrariadas [26].

Através da representação dos resíduos normalizados os pontos devem se encontrar sobre a linha reta de maneira a ser verificado o pressuposto da normalidade dos erros aleatórios. Na representação dos valores dos resíduos em função da variável dependente estimada não deve ser visualizado qualquer padrão. Os resíduos deverão estar dispersos aleatoriamente em torno do eixo OX. Deste modo, os pressupostos sobre a linearidade da ocorrência, sobre a média e a variância dos erros aleatórios não são contrariados. Os resíduos podem ser normalizados dividindo-os pelo erro padrão residual, e podem ser igualmente representados em função da variável dependente estimada. Se o resíduo normalizado for superior a 3, em valor absoluto, considera-se o respetivo valor experimental como um possível valor discordante. Na representação dos resíduos em função da ordem de observação não deve ser reconhecível qualquer padrão, verificando-se assim que os erros são variáveis aleatórias independentes [27].

No estudo de uma regressão é vantajoso traçar os intervalos de confiança e de previsão em torno da linha de regressão ajustada. Considerando um determinado nível de confiança, para cada valor da variável independente pode ser obtido o intervalo de confiança para o valor médio da variável resposta. Normalmente, também se traçam intervalos de previsão que especificam uma gama de valores futuros da variável resposta para cada valor particular da

variável independente, com um determinado nível de confiança. Quer o intervalo de confiança, quer o intervalo de previsão são centrados no valor estimado pela reta de regressão, e vão se tornando mais estreitos, quando se aproximam do valor médio da variável independente, e mais alargados, quando se afastam desse valor. Contudo, o intervalo de previsão será sempre mais amplo que o intervalo de confiança, uma vez que o intervalo de previsão não depende apenas do erro associado ao ajuste do modelo, mas também do erro associado às futuras observações [26, 27].

Esta análise estatística pode ser realizada com auxílio de programa estatísticos, como é o caso do *Minitab* [28].

3 Materiais e Métodos

3.1 Instrumentação

Neste trabalho o instrumento para a análise da cor usado foi o espectrofotómetro *MetaVue VS3200*, da marca *X-Rite*, que se trata de um espectrofotómetro sem contacto que permite analisar amostras quer estejam no estado líquido, quer no estado sólido. Este encontra-se representado na Figura 12.



Figura 12 - Espectrofotómetro sem contacto MetaVue VS3200 (retirada de [29]).

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

Tabela 1 - Especificações técnicas do espectrofotómetro sem contacto MetaVue VS3200 [24].

Fonte de Luz	LED espectro integral
Geometria de medição	45° / 0°
Abertura de reflectância / mm	2-12
Dimensões (comprimento x largura x altura) /cm	24,76 x 18,03 x 18,41
Peso / kg	2,51
Tempo de medição / s	<8
Faixa espectral / nm	400-700

Geralmente os produtos de base solvente apresentam um tempo de secagem maior que os produtos de base aquosa. Por este motivo, torna-se mais vantajoso a nível económico para a empresa começar por prever o comportamento da cor, na passagem de película líquida a

película seca, em produtos de base solvente. Com o auxílio do espectrofotómetro sem contacto analisaram-se uma série de produtos deste carácter.

Todas as amostras analisadas foram comparadas com o respetivo padrão, e preparadas nas mesmas condições. Os valores, das três coordenadas cromáticas, L , a , e b , da diferença total de cor, ΔE , e da força corante, FC , foram mensurados logo após a aplicação do produto na carta de contraste, para que os valores obtidos fossem os mais próximos dos valores no estado líquido, e após se formar a película seca, geralmente no dia a seguir à aplicação.

De seguida correlacionou-se os valores de ΔE e FC obtidos na fase líquida com os obtidos na fase seca e recorreu-se à análise estatística para suportar os modelos obtidos.

3.2 Pastas corantes analisadas

Analisaram-se uma série de pastas corantes de base solvente industrial. Começou-se por preparar amostras cuja composição era uma mistura de um produto base com múltiplas ordens de fabrico de pastas corantes previamente aprovadas pelo controlo de qualidade. Foram utilizadas duas bases, uma transparente e uma branca, na preparação das amostras e do padrão. Trata-se de um esmalte formulado com resinas alquídicas, uma com pigmentos e outra sem, com um tempo de secagem ao toque de 5 horas ao ar e com um tempo de secagem em profundidade de 24 horas.

Na Tabela 2 estão referenciados os índices de cor das sete pastas corantes analisadas, de acordo com o sistema de classificação de corantes e pigmentos globalmente utilizado, bem como o número de ordens de fabrico mensuradas.

Tabela 2 - Pastas corantes avaliadas.

Cor	Índice de cor	Nº de amostras avaliadas
Branco	PW6	17
Amarelo	PY184	15
Verde	PG7	15
Preto	PBk6	29
Violeta	PV21	8
Escarlate	PO73	8
Laranja	PO36	9

Os ensaios foram preparados de acordo com a Norma de Inspeção e Ensaio para pastas industriais [30]. As pastas amarelas e brancas foram testadas usando 85 % de base transparente, 14 % da pasta corante em análise e 1 % de pasta corante preta. A junção de pasta corante preta deve-se ao facto de tornar mais perceptível pequenas diferenças de cor, visto que a área dos amarelos no diagrama de cromaticidade é bastante reduzida. Deste modo os amarelos passam a um tom esverdeado cuja área no diagrama de cromaticidade é maior. As restantes pastas foram testadas usando 95 % de base branca e 5 % da pasta corante em análise. Todos os ensaios foram posteriormente homogeneizados num agitador giroscópico durante 10 minutos.

De seguida foram aplicados em carta de contraste com uma espessura de 500 μm . Esta espessura foi escolhida com fundamento no estudo previamente realizado a este, onde foi seleccionada devido à opacidade que conferia à película [2]. Quanto maior a opacidade da película, menor são os desvios na cor causados pelo substrato, carta de contraste neste caso, na leitura da cor por parte do espectrofotómetro.~

4 Resultados e Discussão

4.1 Avaliação das pastas corantes

Depois de realizadas as leituras da película em fase líquida e fase seca, determinaram-se as correlações para a diferença de cor e força corante entre os valores referentes ao estado líquido e ao estado seco para as sete pastas corantes analisadas, referidas na Tabela 2 que se encontra na secção 3.2.

No Apêndice A.1 encontram-se expostos os resultados de ΔE e FC obtidos para as pastas corantes em estudo.

4.1.1 Avaliação da pasta corante PW6

As correlações obtidas para a diferença de cor e força corante relativas à pasta corante branca, cujo índice de cor é PW6, encontram-se representadas na Figura 13 a) e b), respetivamente.

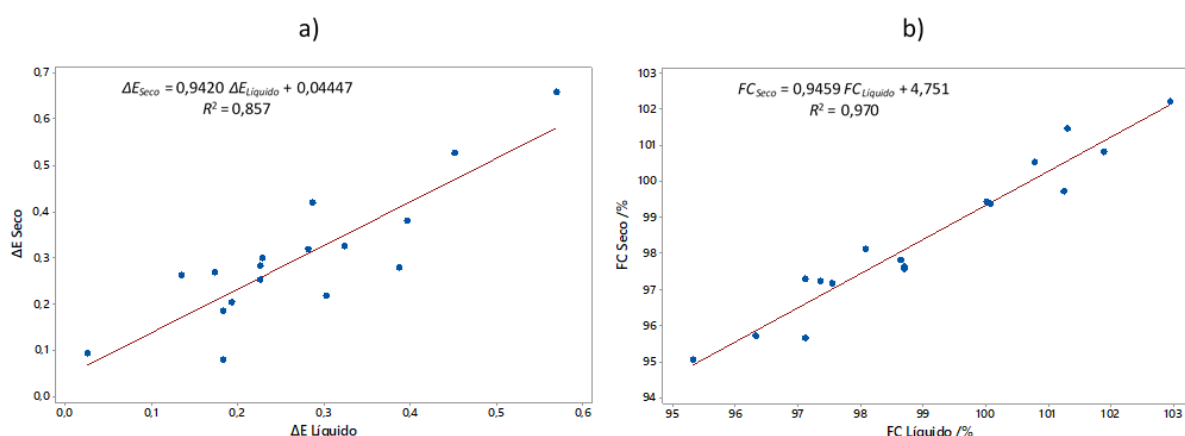


Figura 13 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para a pasta PW6, referente a a) ΔE e b) FC , e respetivas equações que descrevem os modelos.

Por análise da Figura 13 podemos ver que, para ambos os parâmetros, a organização dos pontos pode ser traduzida por uma relação linear. Deste modo, as equações matemáticas que traduzem essa relação poderão ser utilizadas para prever o comportamento em seco, isto é, prever o valor da diferença de cor e força corante em seco, através dos valores obtidos em fase líquida.

Contudo, realizou-se uma análise estatística para validar a premissa do modelo ser linear. Para isso realizou-se um teste de hipóteses ao coeficiente de correlação populacional com um nível de significância de 0,05. Os resultados encontram-se na Tabela 3.

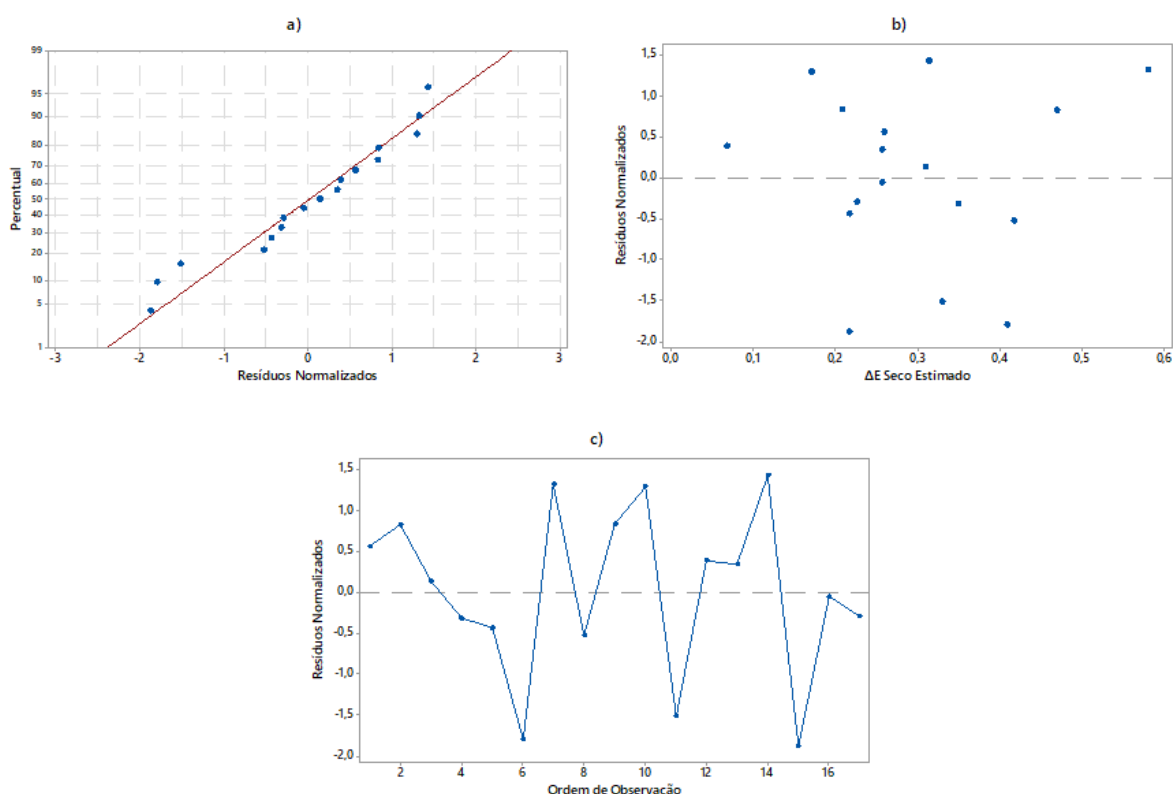
Tabela 3 - Análise estatística dos modelos referentes a ΔE e FC para a pasta PW6.

Parâmetro	R	Valor-p
ΔE	0,857	<0,001
FC	0,970	<0,001

O valor do coeficiente de correlação traduz a existência de uma forte relação linear ($R > 0,5$) entre os valores da película em fase líquida e seca, para ambos os parâmetros. O valor-p, proveniente do teste de hipóteses, cujo valor é muito inferior ao nível de significância, permite rejeitar a hipótese nula, concluindo que R é estatisticamente significativo. Deste modo podemos assumir que o modelo é linear.

De seguida, procedeu-se à análise dos resíduos. Esta análise serve para averiguar se os erros seguem uma distribuição normal com uma média igual a zero e uma variância constante.

A Figura 14 representa os gráficos resultantes da análise aos resíduos para o modelo de ΔE .

Figura 14 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para a pasta PW6.

Procede-se à análise do gráfico de distribuição de probabilidade normal dos resíduos (Figura 14 a)), para avaliar se os erros seguem uma distribuição normal. Como os pontos do gráfico se encontram quase sobrepostos à linha reta podemos concluir que não existem grandes desvios à normalidade dos erros aleatórios.

Assume-se também que os erros são independentes, apresentam média nula e variância constante. Para verificar estes pressupostos procede-se à análise gráfica das representações dos resíduos em função dos valores estimados da variável dependente. Na Figura 14 b) os pontos do gráfico devem encontrar-se igualmente distribuídos em torno do eixo OX que corresponde ao resíduo nulo, sem ser reconhecível qualquer padrão. Também é importante analisar a Figura 14 c), que representa os resíduos normalizados em função da ordem de observação para validar a premissa que os erros aleatórios são independentes, ou seja, que não dependem da ordem pela qual os ensaios foram realizados. Pela análise do gráfico em questão, pode-se concluir que nada indica que esta premissa seja refutada, isto é, não seja válida, uma vez que não é reconhecível qualquer tendência.

O gráfico relativo a FC encontra-se representado na Figura 15, sendo as conclusões análogas às conclusões obtidas para ΔE .

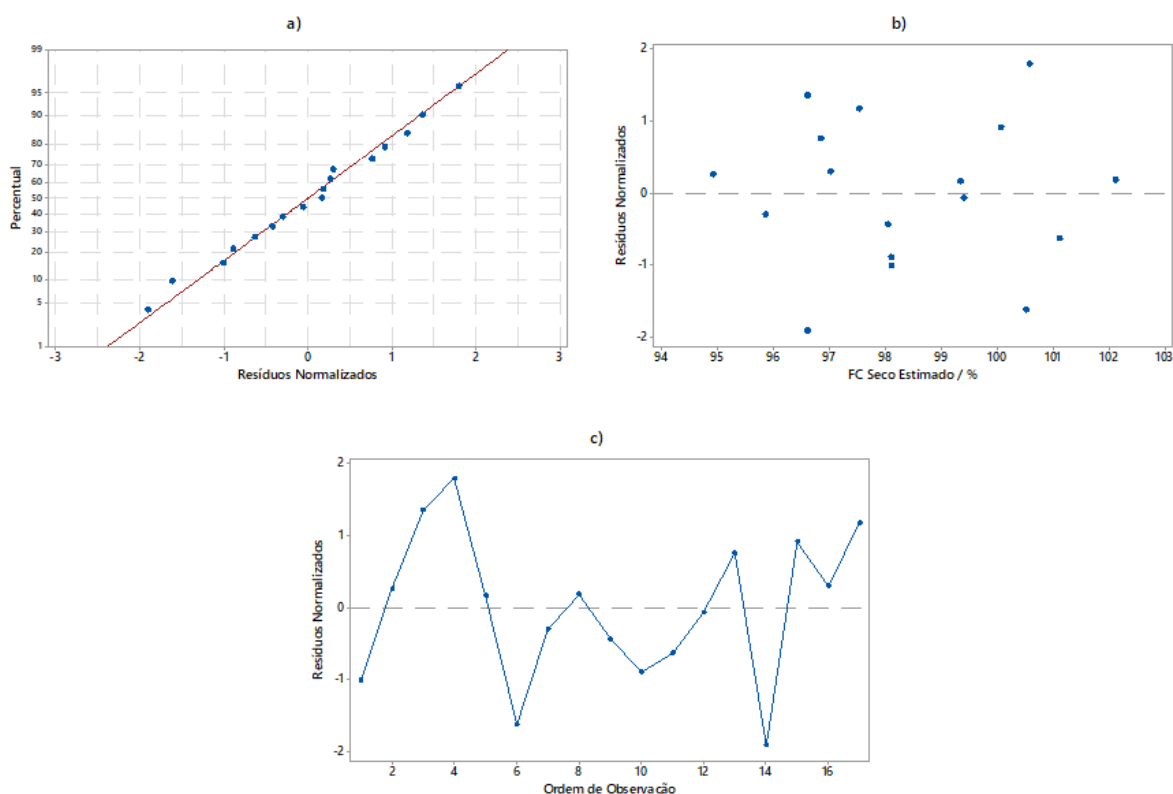


Figura 15 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta PW6.

Na Figura 16 estão representados os intervalos de confiança e de previsão para ambos os modelos determinados.

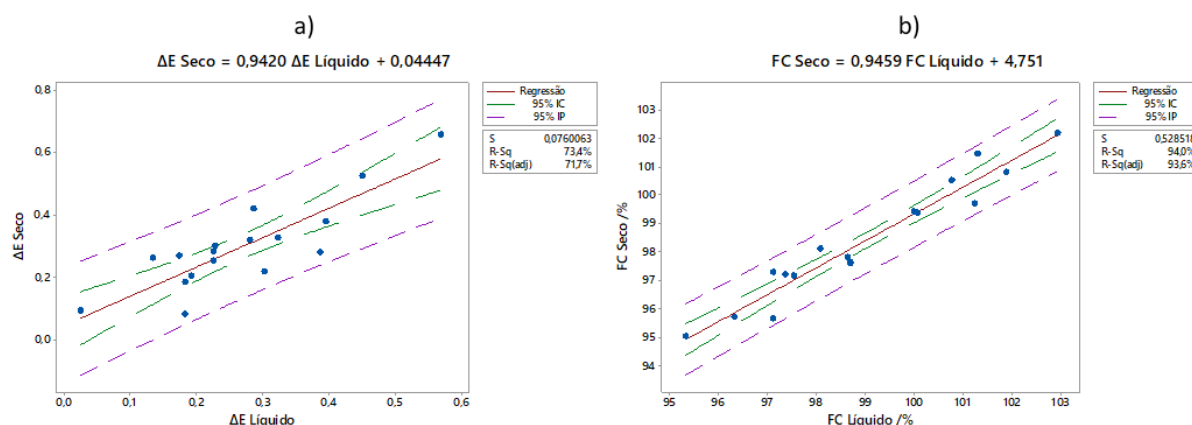


Figura 16 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC .

A Figura 16 sugere que a reta de regressão linear se encontra dentro da faixa de confiança definida pela linha tracejada verde, com uma confiança de 95 %. Indica também, com o mesmo grau de confiança, que os valores previstos pelos modelos encontrar-se-ão dentro da faixa de previsão definida pela linha tracejada a roxo.

Em resultado desta análise assume-se que existe uma relação linear estatisticamente significativa entre ΔE_{Seco} e $\Delta E_{\text{Líquido}}$, assim como entre FC_{Seco} e $FC_{\text{Líquido}}$. Deste modo, com o auxílio das respetivas equações matemáticas que traduzem os modelos lineares, pode-se prever os valores de ΔE_{Seco} e FC_{Seco} a partir dos respetivos valores obtidos na leitura da película na fase líquida. Com isto, reduz-se o tempo de resposta por parte do controlo de qualidade uma vez que se torna possível a aprovação de uma amostra relativamente aos parâmetros de ΔE e FC em apenas 15 minutos.

Foram estabelecidos limites de tolerância para a aprovação de amostras futuras da pasta corante em fase líquida, que se encontram na Tabela 4. Estes limites foram especificados em termos da diferença absoluta entre cada uma das coordenadas de cor, bem como a força corante, da amostra e do respetivo padrão.

Tabela 4 - Limites estabelecidos em fase líquida d ΔL e, Δa , Δb e ΔFC para a pasta PW6.

ΔL^+	ΔL^-	Δa^+	Δa^-	Δb^+	Δb^-	$\Delta FC^+ / \%$	$\Delta FC^- / \%$
0,4	-0,5	0,1	-0,1	0,2	-0,2	2,9	-4,7

4.1.2 Avaliação das restantes pastas corantes

A análise estatística às restantes pastas corantes, PY184, PG7, PBk6, PV21, PO73 e PO36, foi realizada de forma similar à análise realizada para a pasta corante PW6. Nos apêndices A.2 a

A.7 encontram-se 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 sintetiza a análise estatística realizada aos modelos de ΔE e FC em relação ao valor de R e valor- p .

Tabela 5 - Análise estatística dos modelos referentes a ΔE e FC para as restantes pastas corantes.

Pasta Corante	ΔE		FC	
	R	Valor- p	R	Valor- p
PY184	0,689	0,004	0,931	<0,001
PG7	0,879	<0,001	0,939	<0,001
PBk6	0,874	<0,001	0,819	<0,001
PV21	0,974	<0,001	0,986	<0,001
PO73	0,977	<0,001	0,992	<0,001
PO36	0,956	<0,001	0,912	<0,001

As conclusões retiradas foram idênticas para todas as pastas corantes analisadas e apontam para a existência de uma forte relação linear entre os valores obtidos para a película em fase líquida e os valores obtidos para a película em fase seca, para ambos os parâmetros avaliados. Deste modo, as equações matemáticas obtidas podem ser utilizadas para prever o comportamento das pastas corantes em película seca a partir dos valores lidos em película líquida. Foram então determinados limites de tolerância para ΔL , Δa , Δb e ΔFC que devem ser considerados aquando da aprovação em fase líquida. Estes limites encontram-se representados na Tabela 6.

Tabela 6 - Limites estabelecidos em fase líquida de ΔL , Δa , Δb e ΔFC para as restantes pastas corantes.

Pasta Corante	ΔL^+	ΔL^-	Δa^+	Δa^-	Δb^+	Δb^-	$FC^+ / \%$	$FC^- / \%$
PY184	0,9	-0,1	-0,1	-0,6	0,8	-0,8	4,7	-3,7
PG7	0,5	-0,2	0,4	-0,2	0,0	-0,3	1,7	-4,8
PBk6	0,6	-0,1	0,1	-0,2	0,1	-0,1	0,8	-4,3
PV21	0,1	-0,5	0,5	-0,1	0,6	-0,4	4,5	0,1
PO73	0,2	-0,2	0,3	0,0	0,5	0,0	3,2	-0,6
PO36	0,2	-0,2	0,6	0,1	0,7	-0,1	3,8	0,4

4.2 Avaliação global

Ao analisar as equações matemáticas dos modelos adquiridos para as diferentes pastas corantes e dos modelos obtidos no trabalho anteriormente realizado (Tabela 7), identificou-se alguma semelhança entre os coeficientes de regressão estimados a partir dos dados experimentais, mais propriamente no declive das diferentes equações. As equações representadas nas linhas 1-5 foram obtidas no trabalho anteriormente realizado e nas linhas 6-12 as equações obtidas no presente trabalho.

Tabela 7 - Equações referentes aos modelos obtidos no trabalho anteriormente realizado (linhas 1-5) e no presente trabalho (linhas 6-12), para ΔE e FC .

Linha	Pasta Corante	Equação do modelo ΔE	Equação do modelo FC
1	PY42	$\Delta E_{Seco} = 0,97 \Delta E_{Líquido} + 0,04$	$FC_{Seco} = 1,30 FC_{Líquido} - 29,71$
2	PR254	$\Delta E_{Seco} = 0,90 \Delta E_{Líquido} + 0,01$	$FC_{Seco} = 0,87 FC_{Líquido} + 13,27$
3	PR101	$\Delta E_{Seco} = 1,16 \Delta E_{Líquido} + 0,13$	$FC_{Seco} = 0,86 FC_{Líquido} + 14,94$
4	PV19	$\Delta E_{Seco} = 0,97 \Delta E_{Líquido} + 0,07$	$FC_{Seco} = 1,13 FC_{Líquido} - 12,26$
5	PB15:2/15:4	$\Delta E_{Seco} = 0,95 \Delta E_{Líquido} + 0,02$	$FC_{Seco} = 1,00 FC_{Líquido} - 0,99$
6	PW6	$\Delta E_{Seco} = 0,94 \Delta E_{Líquido} + 0,04$	$FC_{Seco} = 0,95 FC_{Líquido} + 4,75$
7	PY184	$\Delta E_{Seco} = 0,74 \Delta E_{Líquido} + 0,13$	$FC_{Seco} = 0,76 FC_{Líquido} + 25,62$
8	PG7	$\Delta E_{Seco} = 0,95 \Delta E_{Líquido} + 0,00$	$FC_{Seco} = 0,91 FC_{Líquido} + 9,41$
9	PBk6	$\Delta E_{Seco} = 1,04 \Delta E_{Líquido} + 0,02$	$FC_{Seco} = 0,96 FC_{Líquido} + 3,16$
10	PV21	$\Delta E_{Seco} = 0,97 \Delta E_{Líquido} - 0,01$	$FC_{Seco} = 0,94 FC_{Líquido} + 6,53$
11	PO73	$\Delta E_{Seco} = 1,00 \Delta E_{Líquido} - 0,03$	$FC_{Seco} = 0,98 FC_{Líquido} + 2,28$
12	PO36	$\Delta E_{Seco} = 1,00 \Delta E_{Líquido} - 0,04$	$FC_{Seco} = 1,02 FC_{Líquido} - 1,94$

Deste modo, ponderou-se em complementar o modelo global obtido no trabalho anteriormente realizado de maneira a que este se tornasse mais abrangente. Deste modo, o modelo global é capaz de prever o comportamento dos produtos em película seca a partir dos valores mensurados em fase líquida para mais sete pastas corantes avaliadas, perfazendo um total de doze.

As correlações obtidas para ΔE e FC para este modelo global estão representadas na Figura 17.

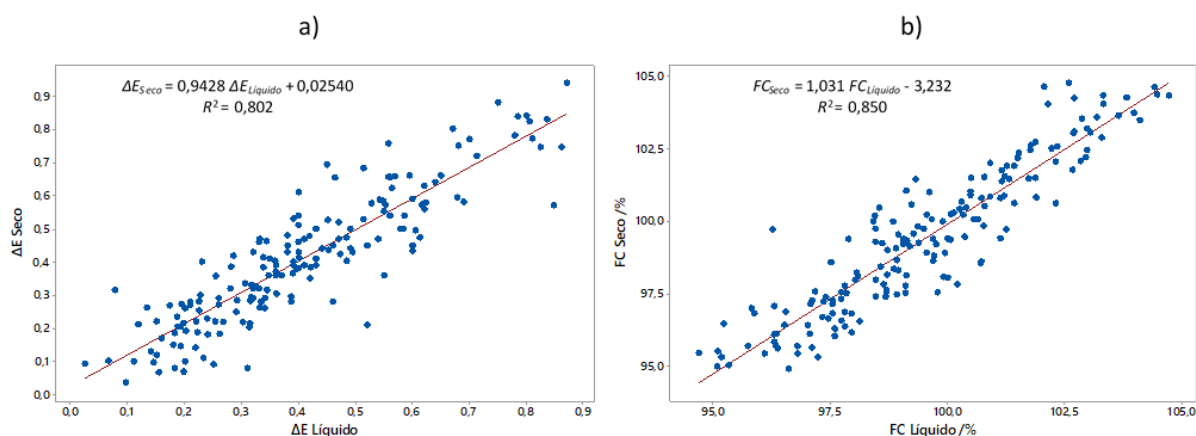


Figura 17 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para o modelo global, traduzida por a) ΔE e b) FC , e respetivas equações que descrevem o modelo.

Como para cada uma das pastas corante, também se realizou uma análise estatística (Tabela 8) ao modelo global. Procedeu-se à análise de resíduos (Figura 18 e Figura 19) e estabeleceu-se os intervalos de confiança e previsão (Figura 20).

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

Parâmetro	R	Valor- p
ΔE	0,896	<0,001
FC	0,922	<0,001

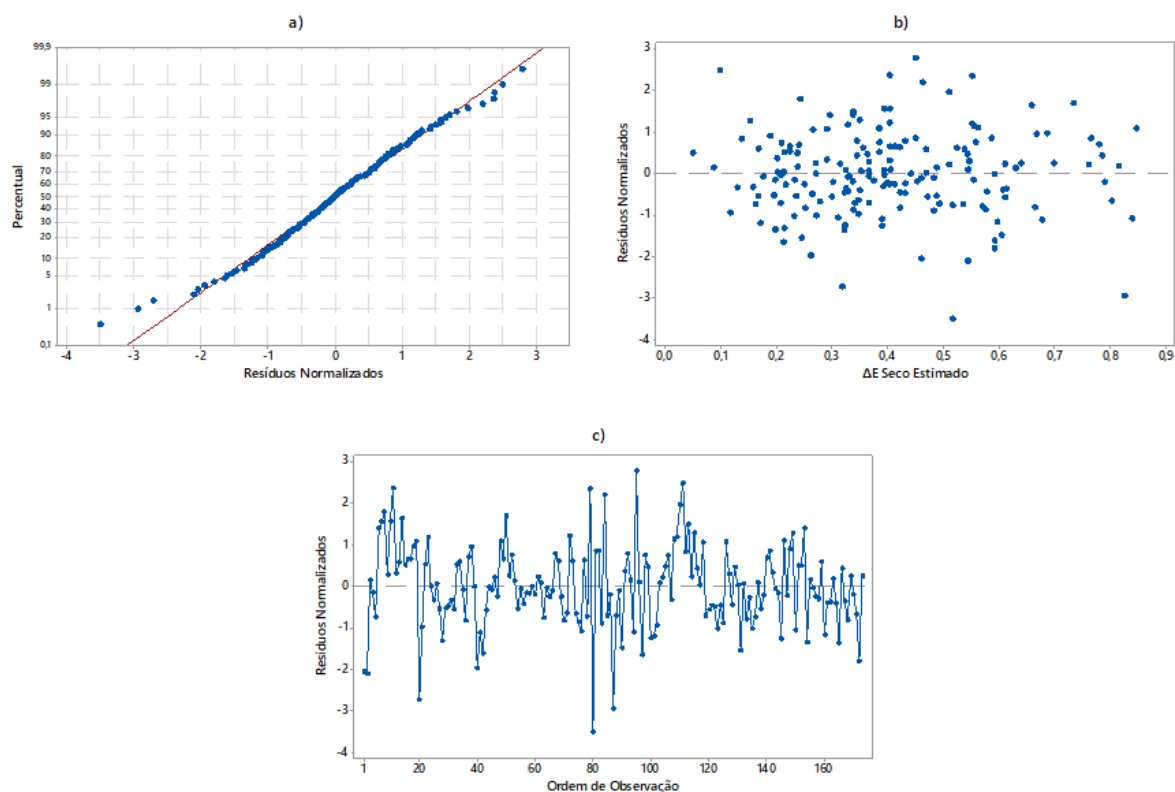


Figura 18 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para o modelo global.

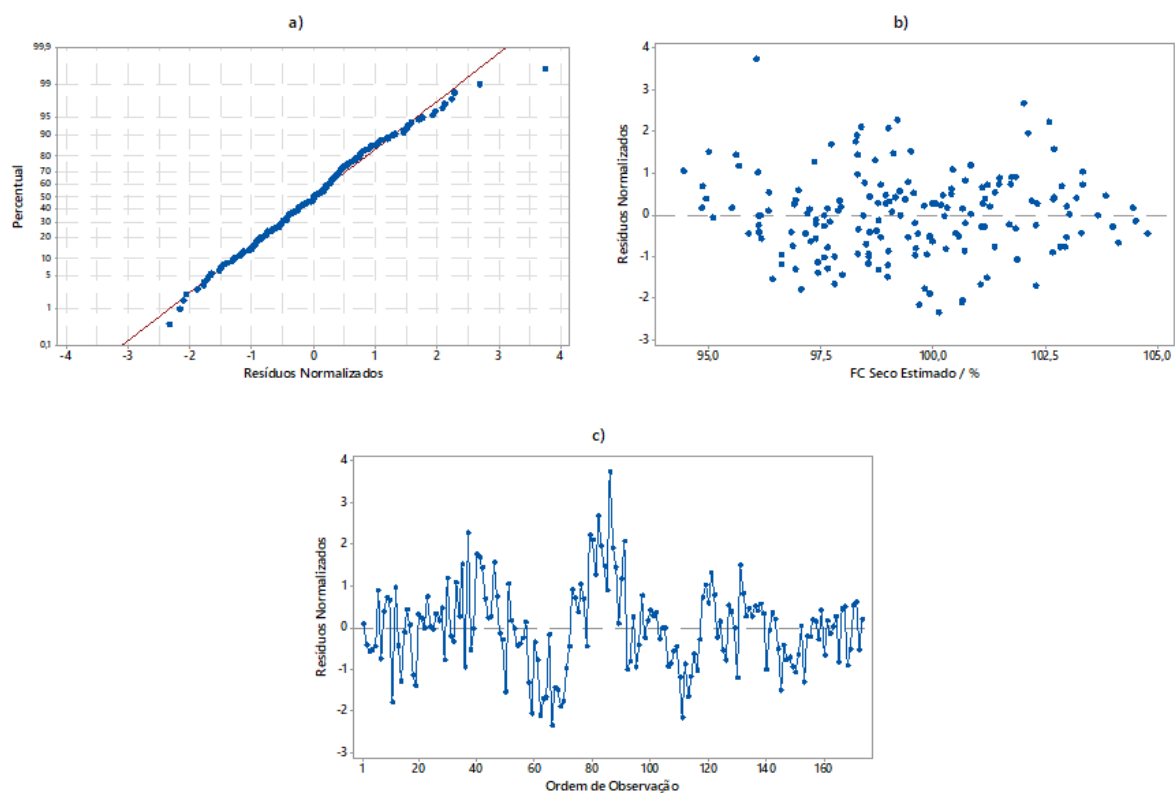


Figura 19 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para o modelo global.

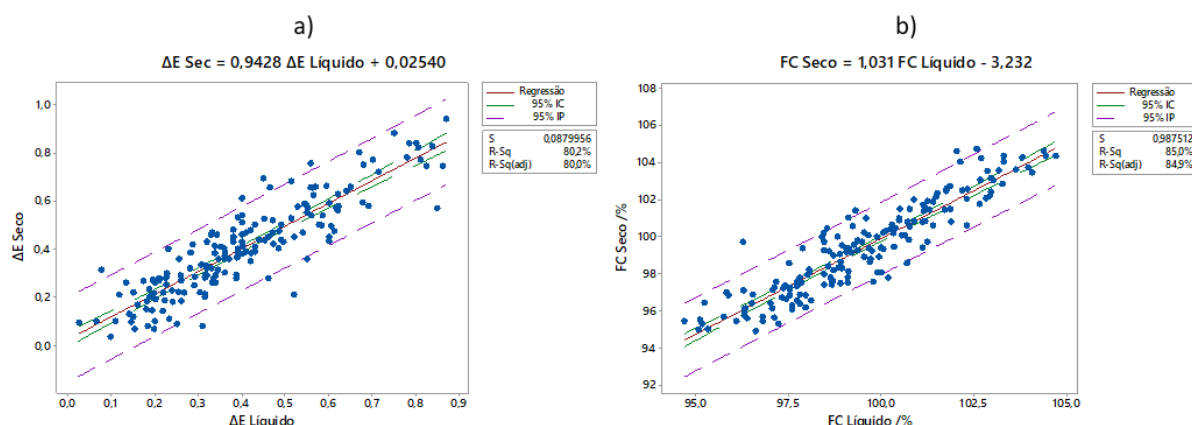


Figura 20 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes ao modelo global.

Para ambos os modelos globais, ΔE e FC , os valores do coeficiente de correlação e valor- p indicam que existe uma forte relação linear entre os valores lidos da película em fase líquida e seca. O valor de R é estatisticamente significativo, uma vez que o valor- p é inferior ao valor de significância utilizado 0,05. A análise dos gráficos de resíduos nada indica que as pressuposições do modelo sejam contrariadas, uma vez que na Figura 18 a) os pontos do gráfico encontram-se muito próximos da linha reta, o que não contraria o pressuposto da normalidade dos erros, na Figura 18 b) os pontos do gráfico encontram-se igualmente dispersos em torno do eixo OX sem ser reconhecível qualquer padrão, o que não invalida a hipótese dos erros aleatórios apresentarem média zero e variância constante, e na Figura 18 c) não é reconhecível qualquer relação entre os resíduos e a ordem de observação, o que não invalida a premissa dos erros aleatórios serem independentes. A mesma conclusão é retirada para o modelo FC . Na Figura 20 a) e b) estão representados os intervalos de confiança e de previsão para ΔE e FC , respetivamente. Os intervalos de confiança são representados por uma linha tracejada verde e os de previsão por uma linha tracejada roxa.

A aprovação de cores em fase líquida torna-se mais prática e versátil com o auxílio do modelo global. Para suportar a sua utilização realizou-se uma comparação dos intervalos de confiança referentes ao declive e à ordenada na origem das regressões obtidos para as diferentes pastas corantes analisadas e para o modelo global - Figuras 21 e 22.

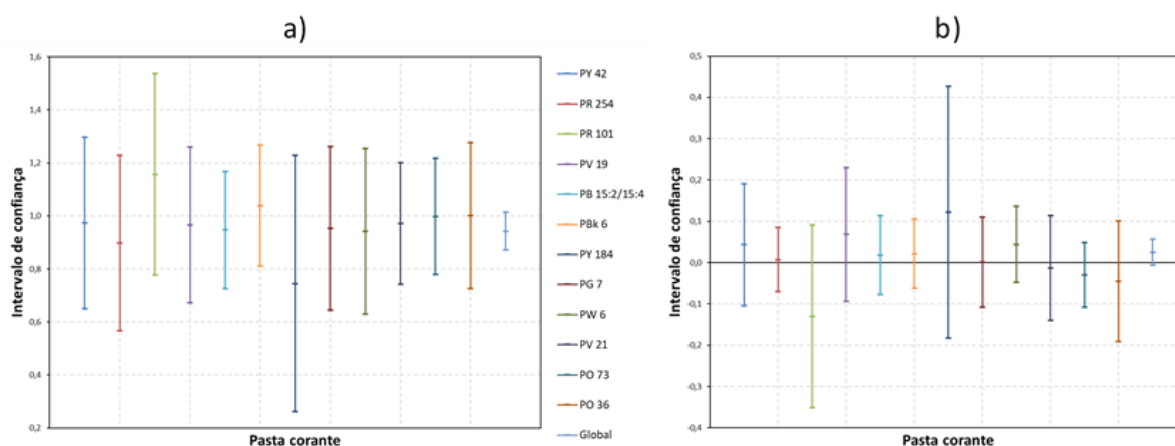


Figura 21 - Intervalos de confiança obtidos para os coeficientes de regressão do modelo de ΔE a) declive e b) ordenada na origem, para cada pasta corante e para o modelo global.

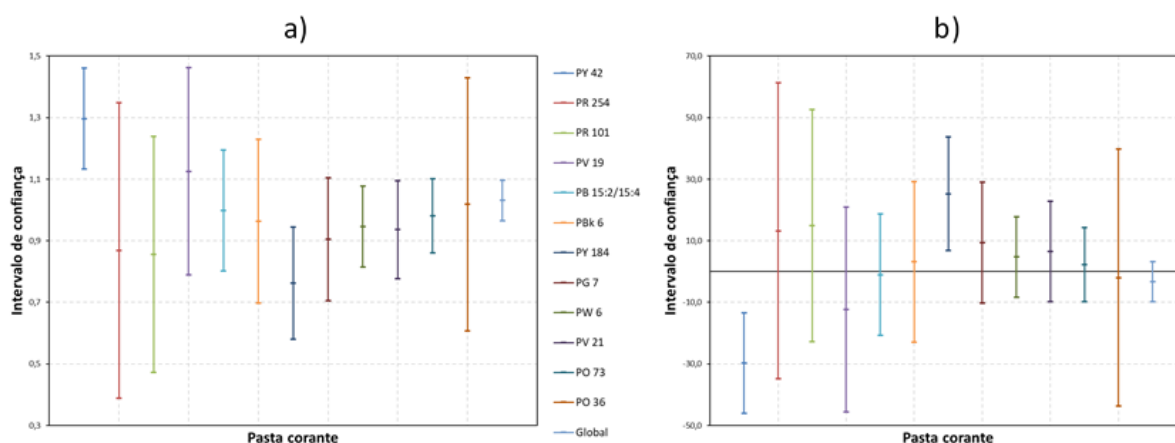


Figura 22 - Intervalos de confiança obtidos para os coeficientes de regressão do modelo de FC a) declive e b) ordenada na origem, para cada pasta corante e para o modelo global.

A Figura 21 mostra que os intervalos de confiança, quer para o declive, quer para a ordenada na origem, contêm uma gama de valores comum a todos, logo não são significativamente diferentes. Podemos então concluir que o modelo global consegue representar o comportamento das diferentes pastas corantes sendo deste modo possível a sua utilização para avaliar esta propriedade colorimétrica. A partir da Figura 22 podemos retirar conclusões similares, uma vez que apenas o intervalo de confiança dos valores de coeficientes de regressão das pastas amarelas PY42 e PY184 se encontram desfasados da gama de valores comum aos restantes.

Os intervalos de confiança obtidos para o declive e para a ordenada na origem do modelo global de ΔE e FC contêm uma gama mais reduzida de valores em comparação aos intervalos de confiança para cada pasta corante. Podemos então concluir que a utilização do modelo global é uma forma mais precisa de prever o comportamento de cada pasta corante a partir dos valores obtidos em fase líquida, uma vez que o erro associado aos coeficientes de

regressão é menor. Desta forma, determinou-se as equações matemáticas que representam os modelos de previsão de cor em fase seca. A Equação 3 traduz o modelo de previsão da diferença de cor total e a Equação 4 o da força corante.

$$\Delta E_{Seco} = 0,943 \Delta E_{Líquido} + 0,025 \quad (3)$$

$$FC_{Seco} = 1,031 FC_{Líquido} - 3,232 \quad (4)$$

Posteriormente procedeu-se à análise de oito amostras: três pastas corantes de cor preta, duas de cor verde, duas de cor branca e uma de cor laranja. Foram realizadas leituras de ΔE e FC em fase líquida, logo após a aplicação, e em fase seca. As equações do modelo global foram utilizadas para prever os valores em fase seca a partir dos valores em fase líquida. Na Tabela 9 estão representados os resultados obtidos do cálculo do desvio absoluto, entre os valores previstos e os obtidos experimentalmente para as diferentes pastas.

Tabela 9 - Desvios absolutos entre a previsão pelo método global e as leituras experimentais referentes a ΔE e FC , e valores de ΔL , Δa , Δb e ΔFC em fase líquida.

Pasta Corante	$ \Delta E_{Medido} - \Delta E_{Previsto} $	$ FC_{Medido} - FC_{Previsto} / \%$	ΔL	Δa	Δb	$\Delta FC / \%$
PBk6	0,10	0,34	0,13	0,06	0,06	-1,11
	0,08	0,39	0,05	0,05	0,03	-0,22
	0,03	0,81	0,15	0,03	-0,11	-0,89
PG7	0,05	0,63	0,30	0,33	-0,15	-2,83
	0,09	0,75	-0,19	-0,14	-0,09	1,25
PW6	0,07	0,86	-0,11	0,00	0,13	-0,65
	0,06	0,70	-0,15	0,05	0,10	-0,71
PO73	0,12	0,88	-0,17	0,16	0,05	2,62

Pela análise da Tabela 9 observa-se que o desvio máximo para ΔE foi de 0,12. Uma diferença desta grandeza é impercetível visualmente, o que indica uma excelente previsão. Este resultado suporta a utilização do modelo global de diferença de cor para previsão do comportamento das pastas corantes em fase seca a partir dos respetivos valores lidos em fase líquida.

Em relação à FC , o desvio máximo foi de 0,88 %, que se considera aceitável uma vez que uma diferença desta magnitude não é percetível ao olho humano. Este resultado também favorece a utilização do modelo global para a previsão de valores FC em fase seca.

Os valores de ΔL , Δa , Δb e ΔFC encontram-se dentro dos limites de tolerância previamente definidos para cada uma das pastas corantes.

A aplicação do modelo apenas foi testada em oito casos práticos. Contudo há um forte indício de que o controlo das sete pastas corantes analisadas possa passar a ser realizado em fase líquida com auxílio das equações do modelo global ΔE e FC , visto que a análise estatística do modelo valida o comportamento linear entre a fase líquida e a seca, o intervalo de confiança indica uma precisão na previsão dos valores em fase seca, e os resultados obtidos para os desvios aos valores experimentais são aceitáveis e traduzem diferenças impercetíveis ao olho humano.

5 Conclusões

O presente projeto teve como objetivo aperfeiçoar a metodologia para a aprovação de cor em fase líquida concebida no trabalho anteriormente realizado. Deste modo o modelo obtido torna-se mais versátil na previsão de valores em fase seca, passando a representar com sucesso doze pastas corantes. Ao nível de controlo de qualidade o tempo de resposta será menor para as pastas corantes em causa, visto que deixa de existir a limitação associada ao tempo de secagem.

O estudo foi realizado usando pastas corantes de uso industrial que apresentam um tempo de secagem ao toque de 5 horas e uma secagem em profundidade de 24 horas. Deste modo, a avaliação em fase seca apresenta tempos de resposta bastante mais longos em comparação à avaliação pelo modelo global. As amostras utilizadas foram preparadas a partir de ordens de fabrico aprovadas pelo controlo de qualidade de diferentes pastas corantes e foram comparadas com as respetivas amostras de referência.

Com auxílio do espectrofotómetro sem contacto realizou-se as leituras dos valores de diferença total de cor, ΔE , e de força corante, FC , logo após as aplicações em carta de contraste. Após a secagem das películas realizou-se outra leitura. Com os dados obtidos para ΔE e FC , na fase líquida e seca, foram concebidos modelos para cada uma das pastas corantes que relacionam ΔE_{Seco} e $\Delta E_{Líquido}$ e FC_{Seco} e $FC_{Líquido}$, visto que estes são os principais parâmetros que devem ser avaliados no processo de aprovação de cor. Para as pastas corantes estudadas a relação entre os valores em fase líquida e em fase seca foi representada através de modelos lineares. Posteriormente juntou-se ao modelo global concebido no trabalho anteriormente realizado os dados obtidos neste estudo de forma a criar um modelo global ainda mais versátil. Deste modo, esta metodologia de aprovação em fase líquida passa a poder ser utilizada no controlo de doze pastas corantes.

Em suma, o presente projeto desenvolvido na CIN-Corporação Industrial do Norte S.A., deu seguimento ao projeto anteriormente realizado de um método de aprovação de cor que beneficia na rapidez de resposta comparativamente ao processo atualmente utilizado e que produz resultados admissíveis, uma vez que as diferenças obtidas são impercetíveis ao olho humano

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O presente projeto teve como objetivo a continuação do desenvolvimento da metodologia para aprovação de cor em fase líquida concebida no projeto anteriormente realizado. Este estudo foi realizado para pastas corante de uso industrial. Foi possível determinar modelos que permitem o controlo da diferença de cor total e da força corante em fase líquida para as pastas corantes analisadas. Também foi possível aprimorar o modelo global anteriormente concebido de forma a que este se tornasse mais versátil, podendo agora prever o comportamento em fase seca de mais sete pastas corantes. Deste modo, consideram-se cumpridos os objetivos propostos.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Fez-se um breve estudo onde se realizaram vários ensaios da pasta corante PY184, com e sem a adição de pasta preta para verificar se o controlo desta pasta poderia passar a ser realizada sem a adição da pasta preta. No entanto, os valores de ΔE e FC obtidos nas leituras do mesmo ensaio na fase líquida e seca para ambas as situações, são significativamente diferentes. Desta maneira concluiu-se que o controlo da pasta PY184 teria de continuar a ser realizado com a adição da pasta preta.

Também se realizou algumas leituras a pré-amostras com o objetivo de verificar se os modelos preveriam valores aceitáveis para o comportamento em fase seca de produtos não aprovados. Obtiveram-se valores aceitáveis na previsão de valores de FC , mas não na previsão de valores ΔE . Contudo, os modelos foram criados para representar o comportamento de amostras aprovadas e não de pré-amostras, pelo que os valores de ΔL , Δa , Δb e ΔFC não se encontravam dentro dos limites de tolerância estabelecidos. Apesar de preverem valores FC aceitáveis, não podemos concluir que sejam confiáveis uma vez que o modelo não foi concebido para prever valores em fase seca de amostras cujos valores de ΔL , Δa , Δb e ΔFC se encontrem fora dos limites de tolerância determinados e estaríamos a fazer uma extrapolação de uma correlação. No entanto, deve ser realizado um estudo mais aprofundado para desenvolver uma metodologia capaz de fazer a previsão de valores em fase seca para tornar mais rápida e prática a resposta do controlo de qualidade ao nível dos acertos a fazer aos produtos para que estes se encontrem dentro dos limites de aprovação e serem deste modo aprovados.

6.3 Apreciação Final

O projeto desenvolvido é empreendedor uma vez que o controlo de todos os produtos é realizado após a sua secagem completa. Com esta nova metodologia o controlo de produtos passa a ser mais rápido, fácil e prático. Contudo, deverão ser conduzidos estudos posteriores para outros produtos de forma a que esta metodologia possa ser utilizada para o controlo de mais produtos.

A realização deste projeto foi gratificante visto que me permitiu desenvolver um tema que me suscitou interesse. Também contribuiu bastante para a obtenção de experiência ao nível de trabalho em ambiente empresarial.

7 Referências

1. CIN, S.A., Disponível em: <https://cin.com/corporate/pt/> (acedido em dezembro 2020).
2. Moreira, L., *Desenvolvimento de uma metodologia para a aprovação de cor em fase líquida*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2020
3. The Essential Chemical Industry - online. Disponível em <https://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/paints.html> (acedido a dezembro de 2020).
4. Norma ISO 4618, *Paints and varnishes - Terms and definitions*, 2014.
5. Freitag, W., Stoye, D. *Paints, Coatings and Solvents*. Wiley-VCH, 2 ed., Weinheim, Alemanha, 1998.
6. Nogueira, J.L. *Noções Básicas de Tintas e Vernizes*. Ed.Autor, Vol. 1, Porto, Portugal, 2008.
7. Associação Portuguesa de Tintas. Disponível em: <http://www.ap tintas.pt/composicao.aspx> (acedido em dezembro de 2020).
8. Documento Técnico CIN, S.A., *Curso Geral de Tintas*, 2019.
9. Documento Técnico CIN, S.A., *Manual de Indústria*, 2009.
10. Brittanica. Disponível em: <https://www.britannica.com/technology/pigment> (acedido em dezembro de 2020).
11. Ciência e Tecnologia da Borracha. Disponível em: <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/pigmentos-corantes/> (acedido em dezembro de 2020).
12. Royal Talens. Disponível em: <https://www.royaltalensnorthamerica.com/blog/2019/11/25/what-is-tinting-strength> (acedido em dezembro 2020).
13. Optical Properties of Pigments: Absorption and Scattering. Disponível em: <https://knowledge.ulprospector.com/5871/pc-pigment-optical-properties-absorption-scattering/> (acedido em dezembro 2020).
14. Associação Portuguesa de Tintas. Disponível em: <http://www.ap tintas.pt/formacaoPelícula.aspx> (acedido em dezembro 2020).
15. 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.

16. Nogueira, J.L. *Noções Básicas de Tintas e Vernizes*. Ed.Autor, Vol. 3, Porto, Portugal, 2008.
17. Documento Técnico CIN, S.A., *Manual de Colorimetria - Afinação de cor*, 2016.
18. Norma NP EN ISO 11664-2, *Colorimetria Parte 2: Iluminantes normalizados da CIE*, 2016.
19. UX Collective. Disponível em: <https://brasil.uxdesign.cc/psicologia-das-cores-n%C3%A3o-%C3%A9-o-que-voc%C3%AA-esta-pensando-619ca796c336> (acedido em janeiro de 2021).
20. Documento Técnico X-Rite, *The Color Guide and Glossary*, E.U.A.
21. Óptica e teoria da cor. Disponível em: <http://anarocha-optica.blogspot.com/2011/01/o-cie-definiu-em-1931-tres-outras-cores.html> (acedido em janeiro de 2021).
22. Konica Minolta Sensing Americas. Disponível em: <https://sensing.konicaminolta.us/br/blog/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/> (acedido em janeiro de 2021).
23. Konica Minolta Sensing Americas. Disponível em: <https://sensing.konicaminolta.us/br/blog/geometrias-de-medicao-dos-instrumentos-de-medicao-de-cor/> (acedido em janeiro de 2021).
24. Manual de Utilizador X-Rite, *MetaVue VS3200 Spectrophotometer*.
25. Sensor Instruments. Disponível em: <https://sensorinstruments.de/whatiswhat.php?subpage=11&language=pt> (acedido em janeiro de 2021).
26. Montgomery D., Runger G. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. John Wiley & Sons, Danvers, EUA, 2003.
27. Hayter, A., *Probability and Statistics for Scientists and Engineers*. 4th ed. Brooks/Cole, Boston, 2012.
28. Minitab 17 Statistical Software (2010). [Software de computador]. State College, PA: Minitab, Inc. Disponível em: www.minitab.com (acedido em novembro de 2020).
29. X-Rite. Disponível em: <https://www.xrite.com/categories/benchtop-spectrophotometers/metavue-family/metavue-vs3200> (acedido em janeiro de 2021).
30. Documento Técnico CIN, S.A., *Norma de Inspeção e Ensaio*, 2018.

Apêndice A - Avaliação de pastas corantes

A.1 Medições de ΔE e FC

Na Tabela A.1 estão representados os valores de ΔE e FC obtidos para as sete pastas analisadas através das leituras realizadas à mesma película em fase líquida e em fase seca.

Tabela 10 - Valores de ΔE e FC obtidos para as pastas corantes avaliadas nas leituras da película em fase líquida e seca.

Pasta Corante	Película Líquida		Película Seca	
	ΔE	$FC / \%$	ΔE	$FC / \%$
PBk6	0,19	98,45	0,15	99,74
	0,48	96,52	0,47	96,42
	0,61	95,88	0,47	96,82
	0,19	99,11	0,23	101,04
	0,34	97,95	0,41	96,82
	0,07	99,70	0,10	98,81
	0,39	97,08	0,29	97,15
	0,45	96,80	0,69	95,69
	0,40	97,01	0,41	96,42
	0,20	98,60	0,07	99,23
	0,56	96,30	0,62	95,85
	0,55	95,74	0,58	95,69
	0,32	99,26	0,21	99,57
	0,15	98,89	0,07	99,06
	0,10	99,48	0,04	99,74
	0,32	97,73	0,33	97,32
	0,51	96,30	0,53	96,09
	0,22	97,73	0,28	97,56
	0,19	98,45	0,27	97,40

	0,14	100,75	0,13	99,83
	0,56	96,37	0,65	95,61
	0,56	96,09	0,66	95,45
	0,51	96,80	0,68	95,45
	0,08	99,78	0,31	97,56
	0,12	99,11	0,21	98,14
	0,33	97,95	0,47	96,17
	0,31	98,67	0,33	97,40
	0,34	97,44	0,46	96,66
	0,34	97,73	0,38	96,58
	0,53	101,77	0,58	102,63
	0,82	103,31	0,75	104,03
	0,58	102,67	0,50	103,03
	0,86	103,31	0,74	104,34
	0,42	102,86	0,48	103,53
	0,49	104,71	0,43	104,34
	0,56	102,58	0,76	104,75
PY184	0,52	98,53	0,21	100,48
	0,59	97,51	0,66	98,59
	0,78	102,04	0,84	104,64
	0,48	102,13	0,40	104,03
	0,46	99,22	0,65	100,57
	0,36	101,86	0,30	102,73
	0,81	96,26	0,77	99,71
	0,85	98,44	0,57	100,19
	0,19	101,12	0,21	100,80
PG7	0,25	101,25	0,36	101,91
	0,33	96,29	0,28	97,09

	0,47	97,17	0,42	97,58
	0,42	98,83	0,38	100,00
	0,25	99,54	0,22	100,22
	0,22	101,72	0,14	101,46
	0,31	97,80	0,28	97,79
	0,33	99,54	0,26	98,92
	0,28	97,80	0,38	96,88
	0,55	96,54	0,57	96,88
	0,59	95,17	0,54	95,31
	0,36	96,35	0,40	96,13
	0,20	99,09	0,22	97,79
	0,23	95,23	0,11	96,47
	0,23	98,69	0,30	97,58
	0,45	95,33	0,53	95,04
	0,28	97,11	0,32	97,28
	0,32	101,30	0,33	101,45
	0,18	100,00	0,18	99,42
	0,39	101,24	0,28	99,71
	0,57	96,32	0,66	95,71
	0,40	102,93	0,38	102,19
PW6	0,17	98,63	0,27	97,82
	0,13	98,69	0,26	97,64
	0,30	101,88	0,22	100,81
	0,03	100,06	0,09	99,36
	0,23	97,36	0,28	97,22
	0,29	97,11	0,42	95,65
	0,18	100,77	0,08	100,52
	0,23	97,54	0,25	97,16

	0,19	98,08	0,20	98,12
	0,24	100,71	0,23	100,79
	0,39	103,96	0,37	103,72
	0,54	102,68	0,59	103,09
PV21	0,60	104,08	0,49	103,47
	0,62	104,39	0,57	104,61
	0,62	104,45	0,58	104,36
	0,84	100,89	0,83	100,85
	0,34	100,06	0,31	100,24
	0,35	100,77	0,36	101,52
	0,58	102,32	0,50	102,58
	0,20	100,29	0,19	100,67
PO73	0,26	100,12	0,18	100,30
	0,15	99,65	0,10	100,06
	0,55	103,17	0,55	103,58
	0,22	99,36	0,19	99,82
	0,29	102,20	0,28	102,51
	0,31	100,35	0,20	99,47
	0,81	102,80	0,82	104,27
	0,32	100,47	0,29	100,89
	0,68	102,66	0,59	101,78
PO36	0,26	100,64	0,29	100,06
	0,45	101,41	0,44	101,90
	0,27	100,47	0,22	101,01
	0,60	102,96	0,43	102,44
	0,71	102,96	0,72	103,17

A.2 Avaliação de PY184

Nas Figuras A.2.1 à A.2.4 encontram-se as representações gráficas obtidas para a correlação entre os valores ΔE e FC para a película em fase líquida e em fase seca alusivas à pasta corante PY184, a representação dos resíduos para verificar se o modelo linear se adequa aos dados experimentais, e os intervalos de confiança e de previsão, obtidos com auxílio do programa estatístico *Minitab*.

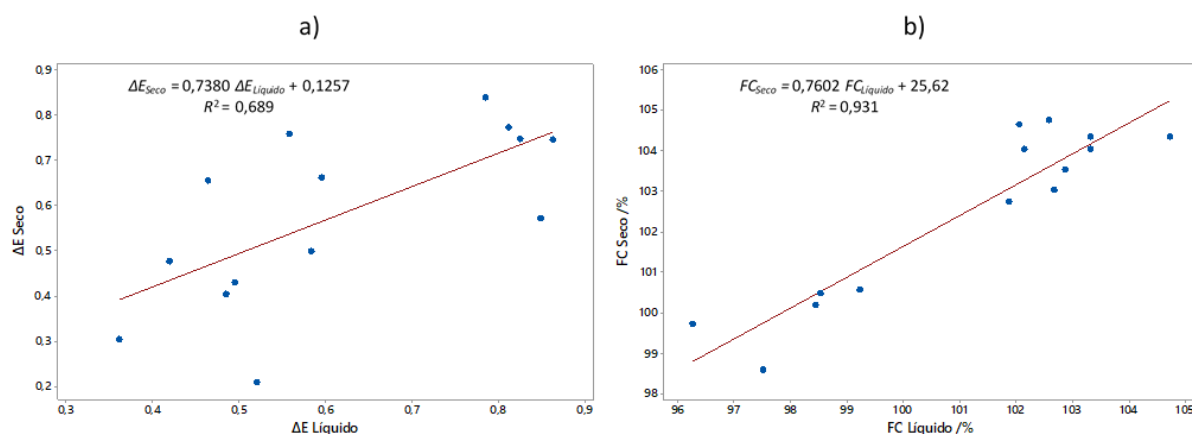


Figura 23 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para a pasta PY184, referente a a) ΔE e b) FC , e respetivas equações que descrevem os modelos.

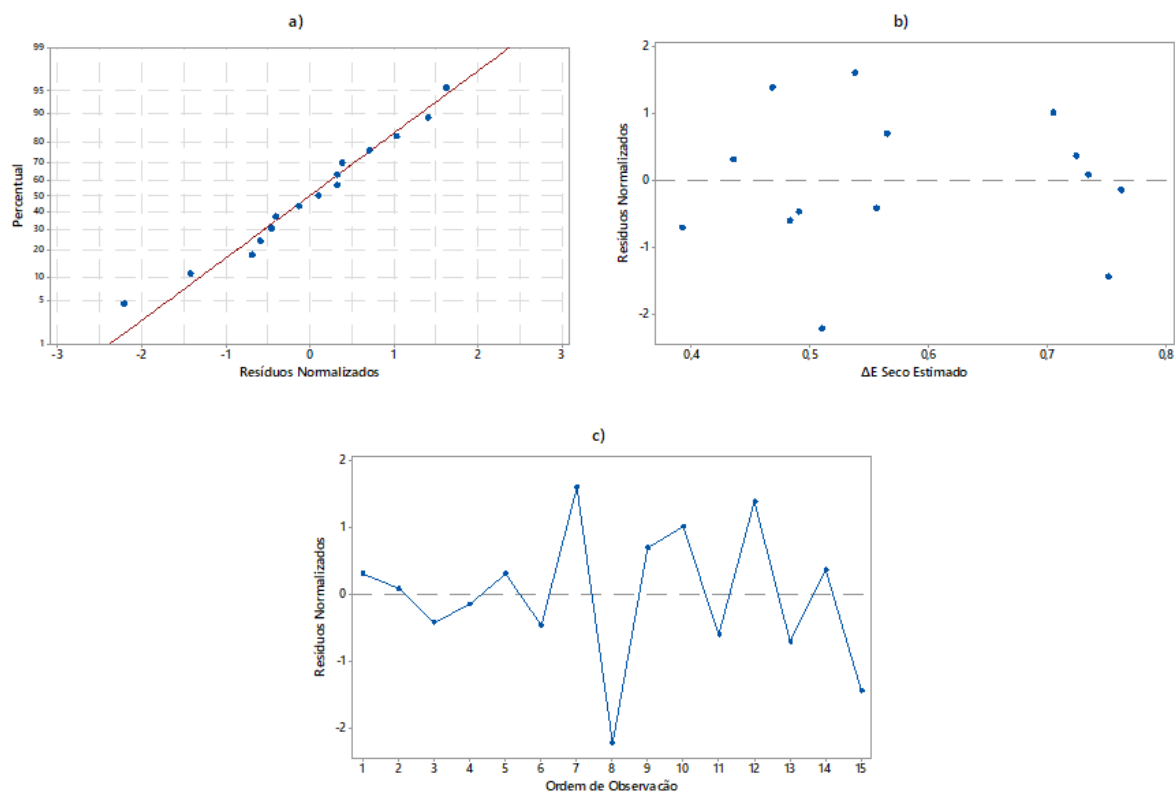


Figura 24 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para a pasta corante PY184.

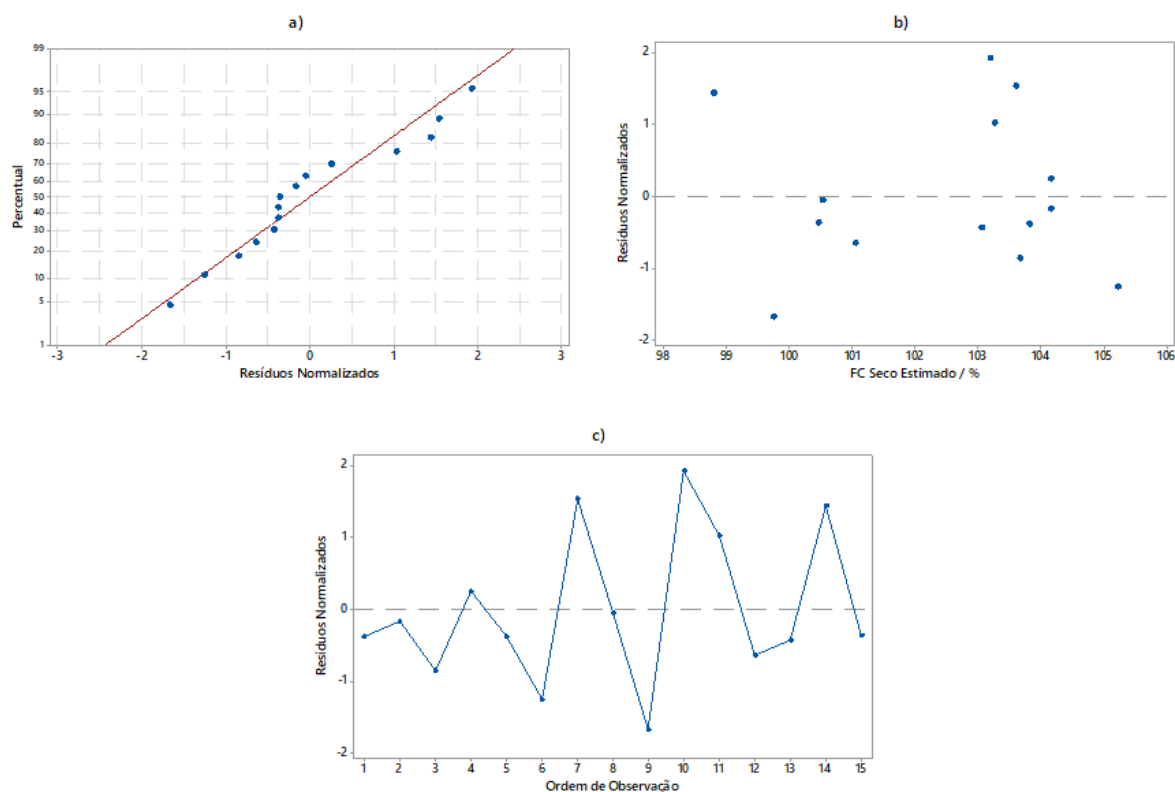


Figura 25 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta corante PY184.

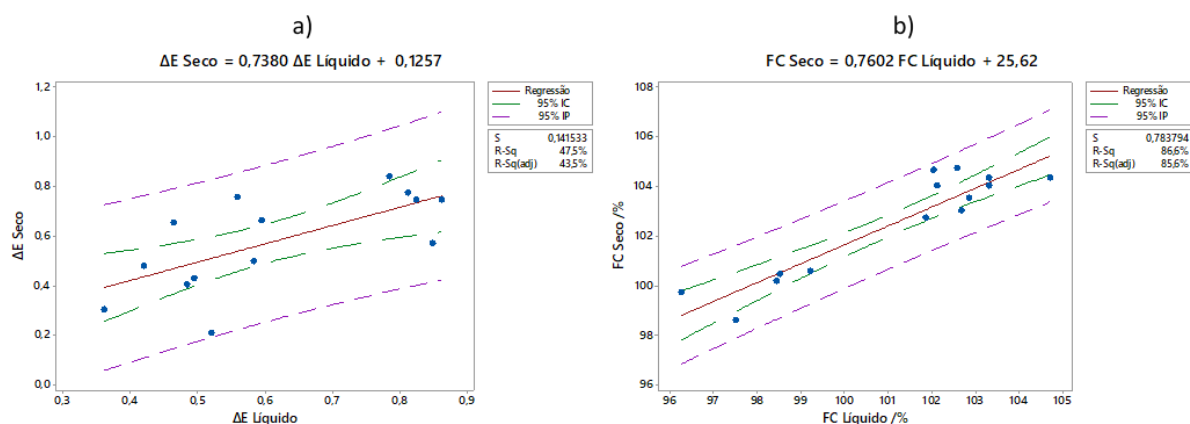


Figura 26 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes à pasta PY184.

A.3 Avaliação de PG7

Nas Figuras A.3.1 à A.3.4 encontram-se as representações gráficas obtidas para a correlação entre os valores ΔE e FC para a película em fase líquida e em fase seca alusivas à pasta corante PG7, a representação dos resíduos para verificar se o modelo linear se adequa aos dados experimentais, e os intervalos de confiança e de previsão.

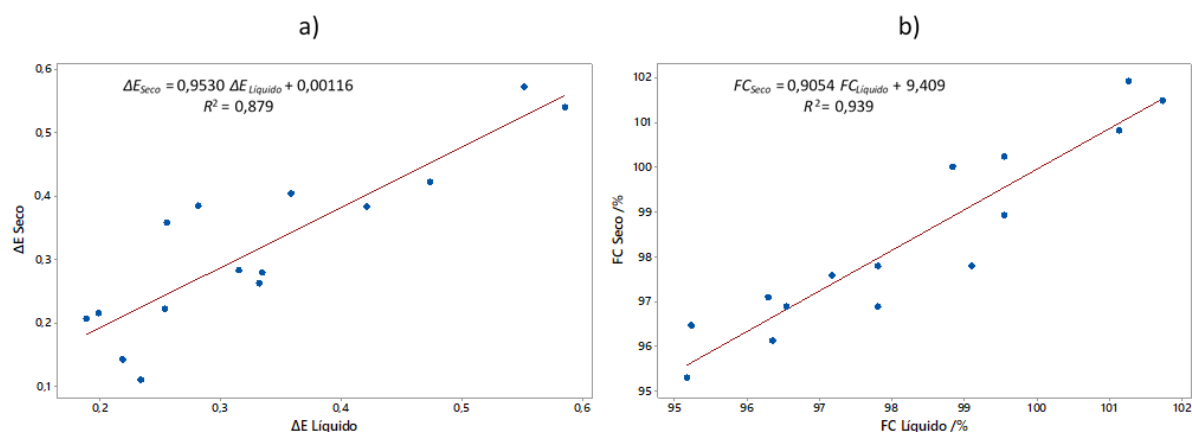


Figura 27 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para a pasta PG7, referente a a) ΔE e b) FC, e respetivas equações que descrevem os modelos.

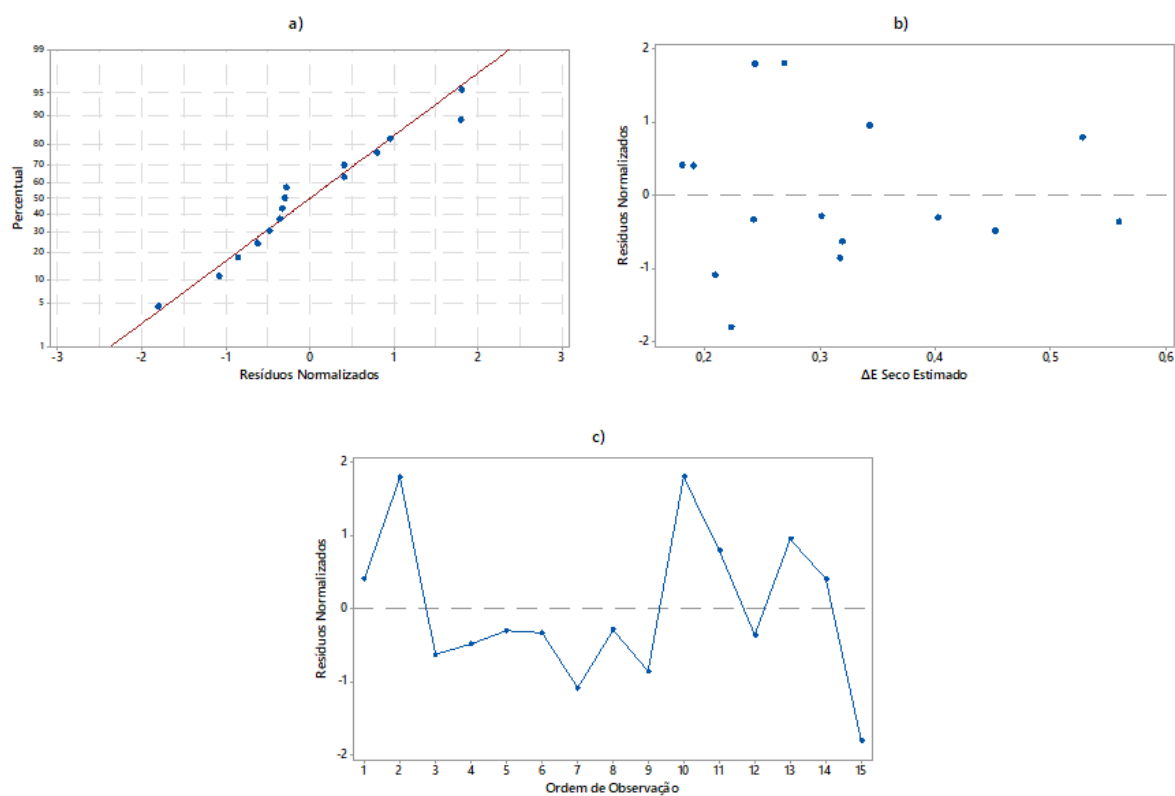


Figura 28 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para a pasta corante PG7.

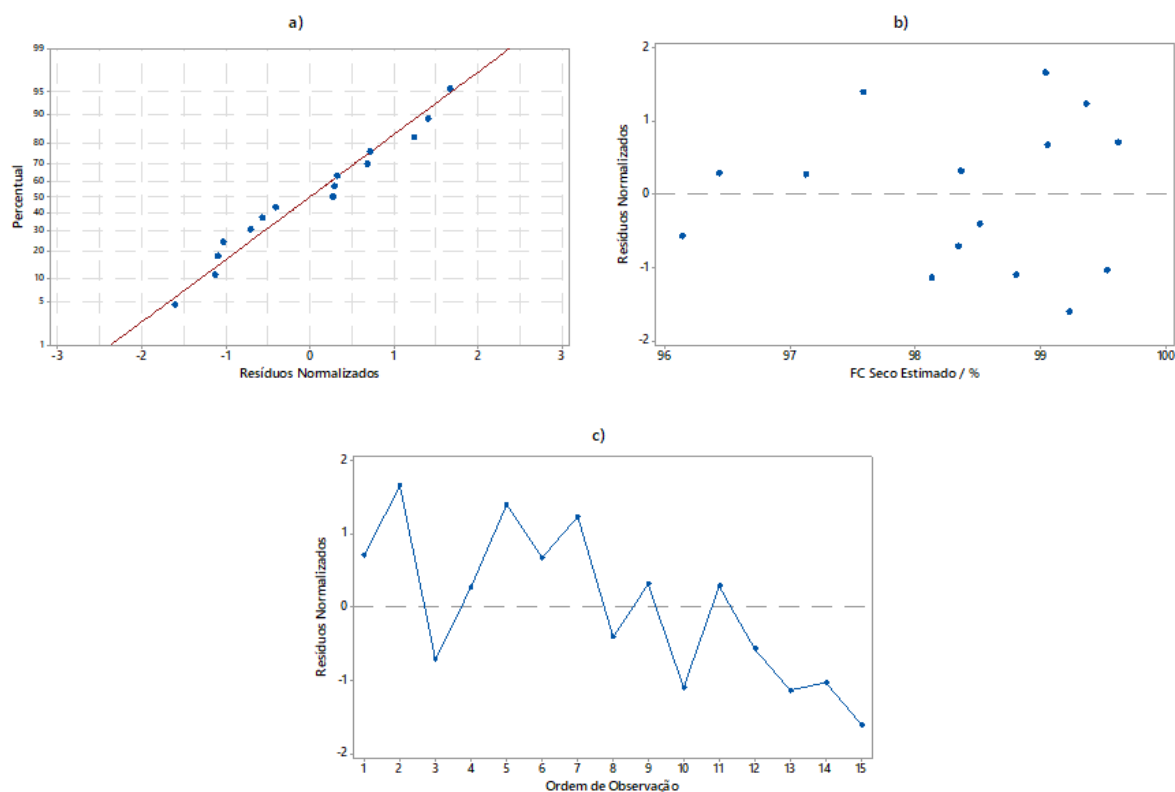


Figura 29 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta corante PG7.

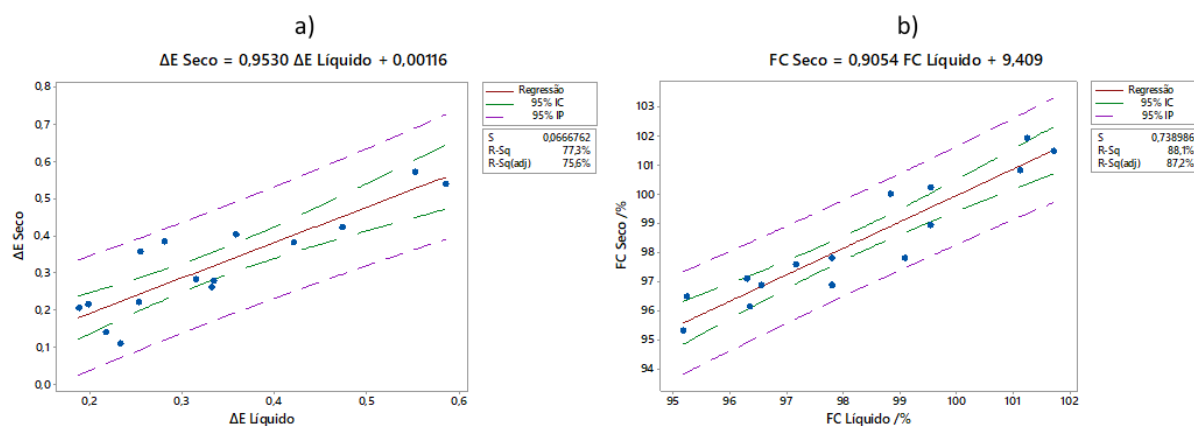


Figura 30 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes à pasta PG7.

A.4 Avaliação de PBk6

Nas Figuras A.4.1 à A.4.4 encontram-se as representações gráficas obtidas para a correlação entre os valores ΔE e FC para a película em fase líquida e em fase seca alusivas à pasta corante PBk6, a representação dos resíduos para verificar se o modelo linear se adequa aos dados experimentais, e os intervalos de confiança e de previsão.

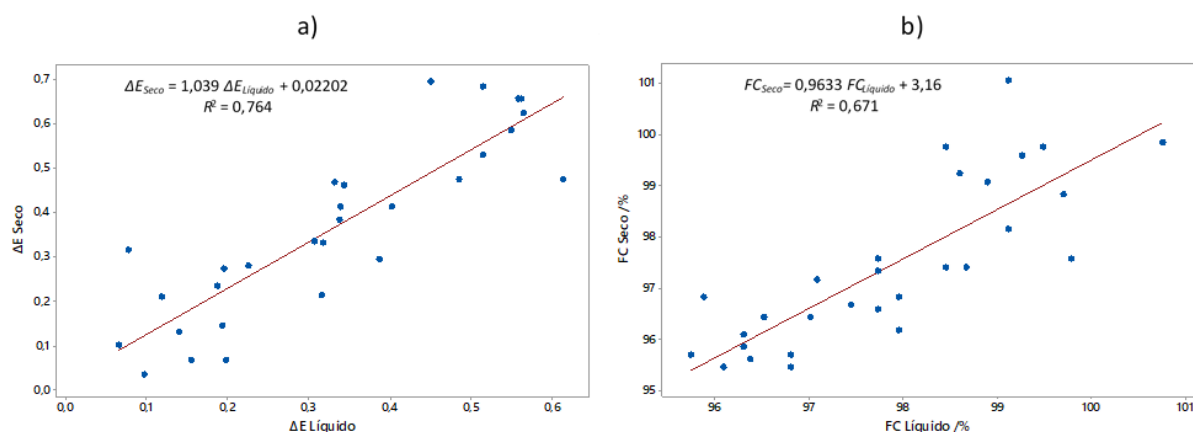


Figura 31 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para a pasta PBk6, referente a a) ΔE e b) FC, e respetivas equações que descrevem os modelos.

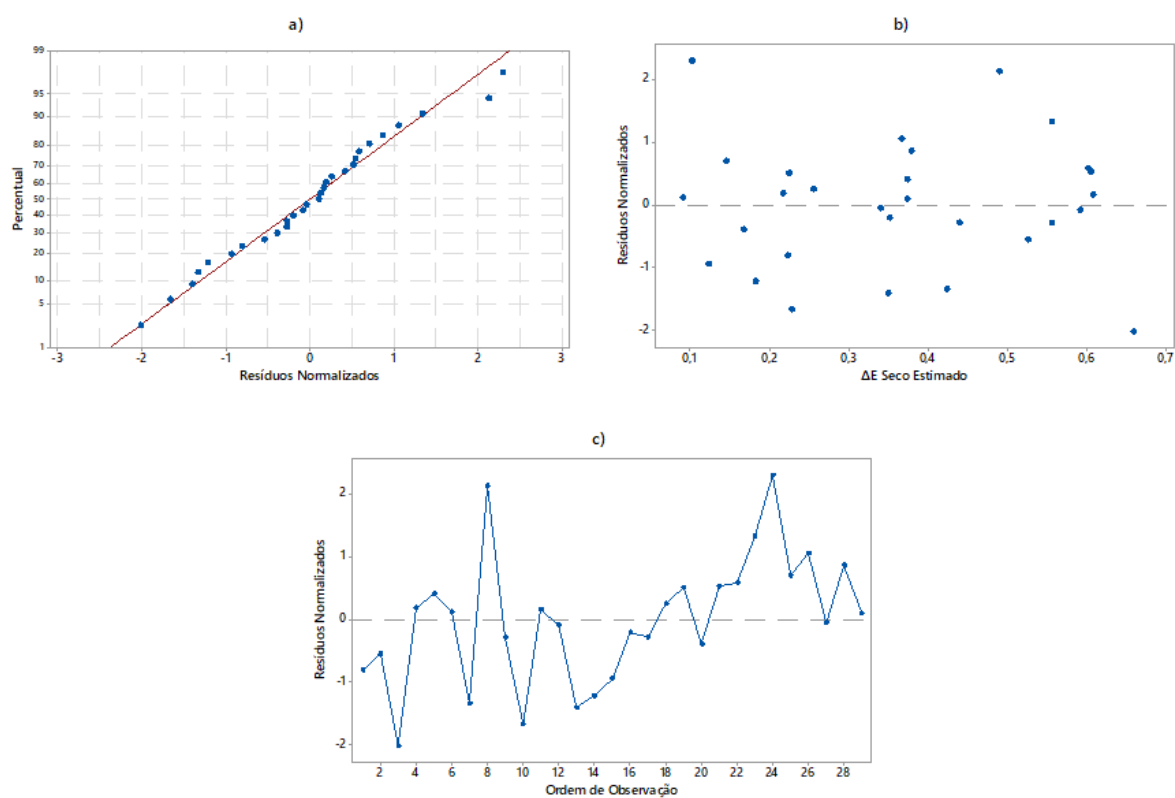


Figura 32 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para a pasta corante PBk6.

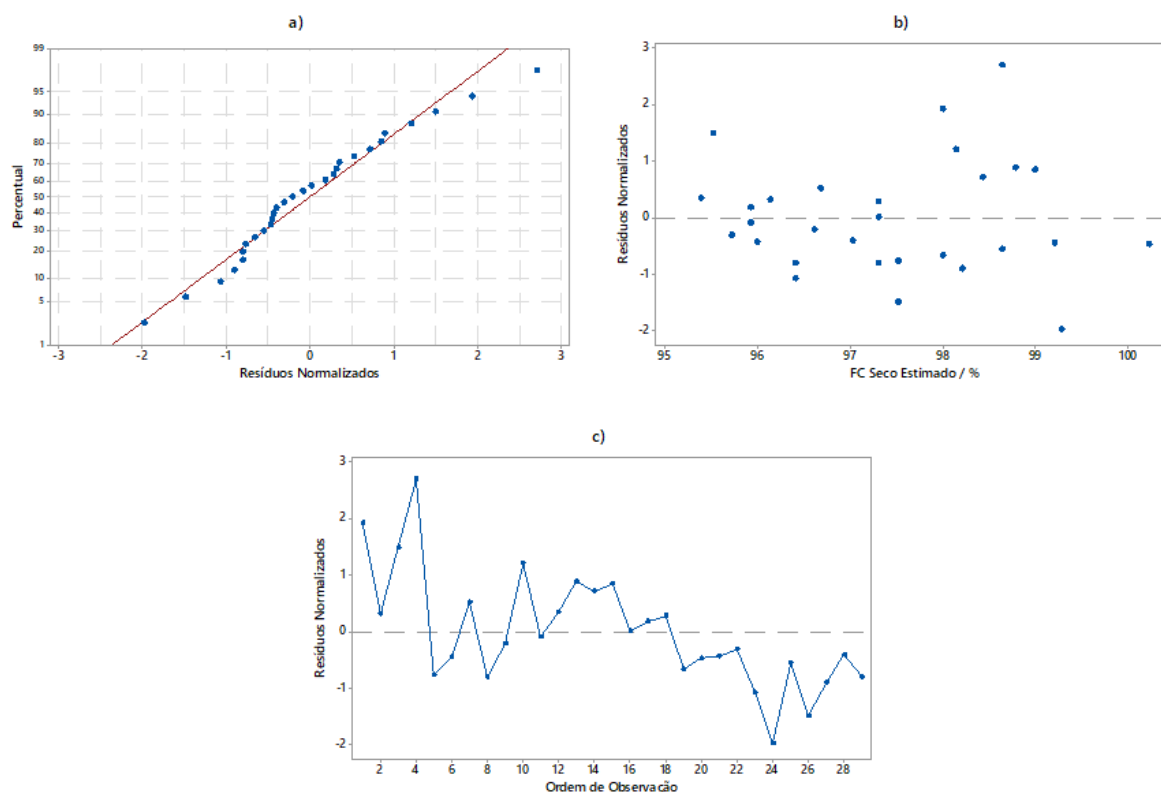


Figura 33 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta corante PBk6.

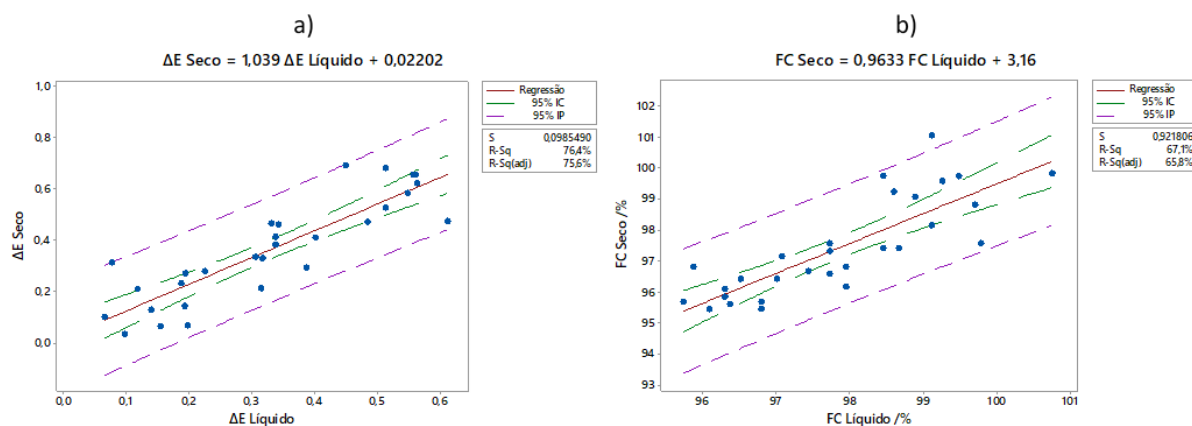


Figura 34 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes à pasta PBk6.

A.5 Avaliação de PV21

Nas Figuras A.5.1 à A.5.4 encontram-se as representações gráficas obtidas para a correlação entre os valores ΔE e FC para a película em fase líquida e em fase seca alusivas à pasta corante PV21, a representação dos resíduos para verificar se o modelo linear se adequa aos dados experimentais, e os intervalos de confiança e de previsão.

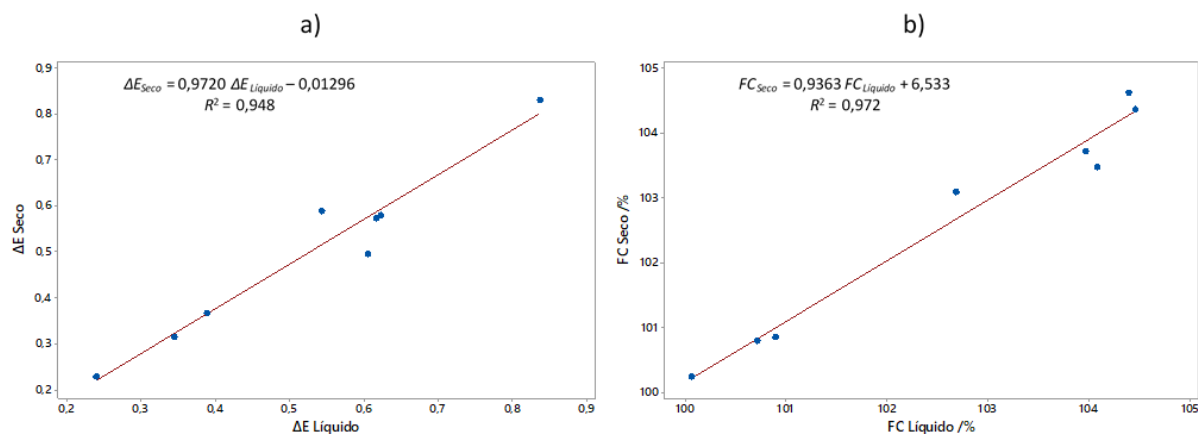


Figura 35 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para a pasta PV21, referente a a) ΔE e b) FC, e respetivas equações que descrevem os modelos.

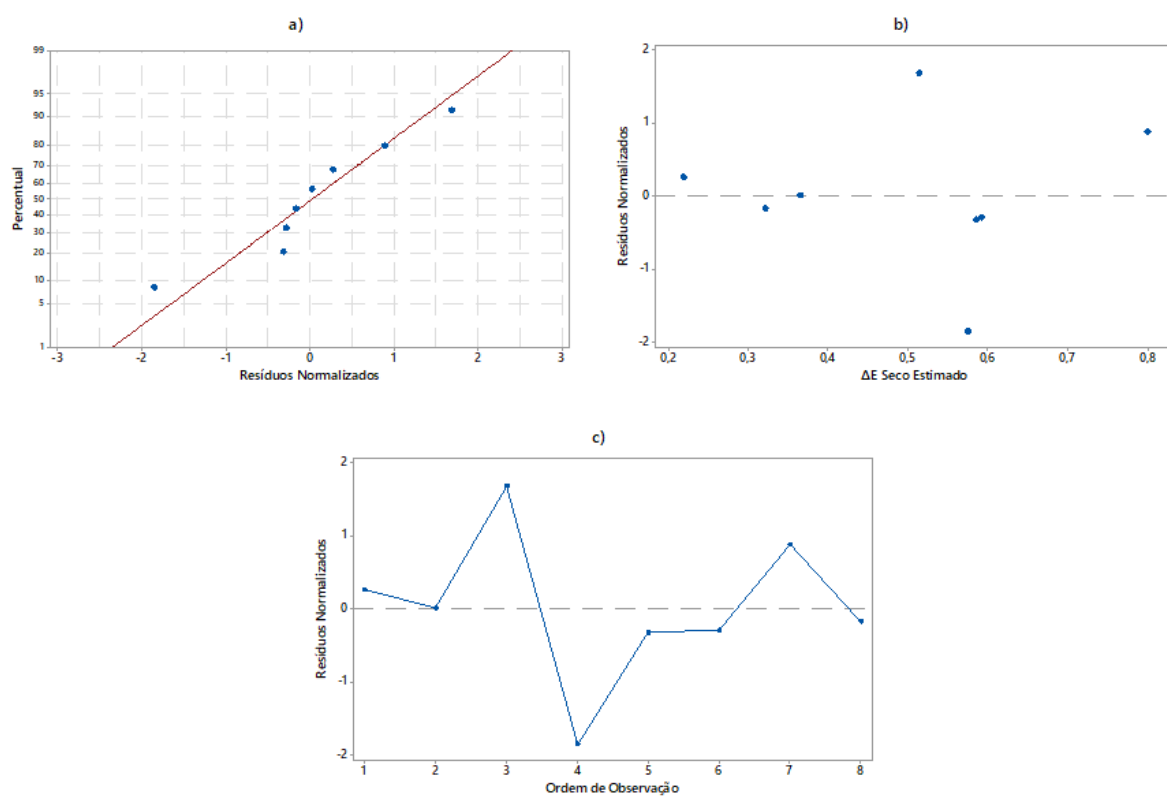


Figura 36 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para a pasta corante PV21.

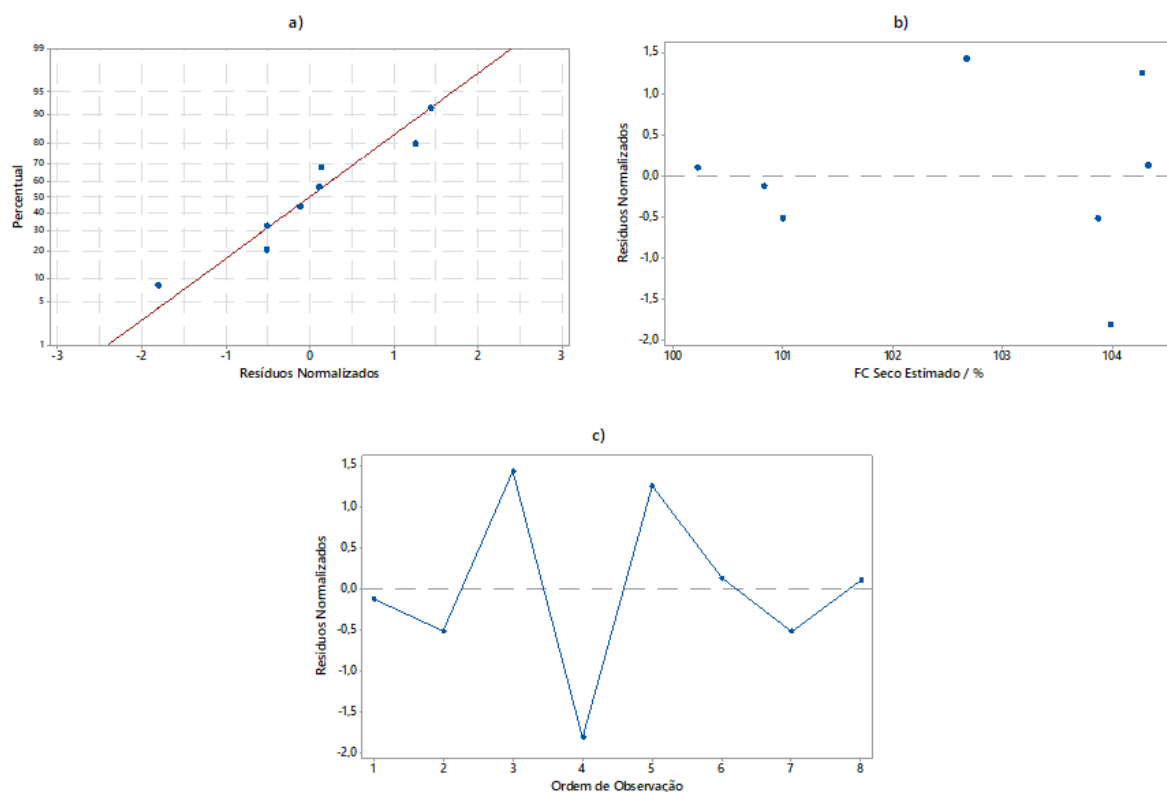


Figura 37 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta corante PV21.

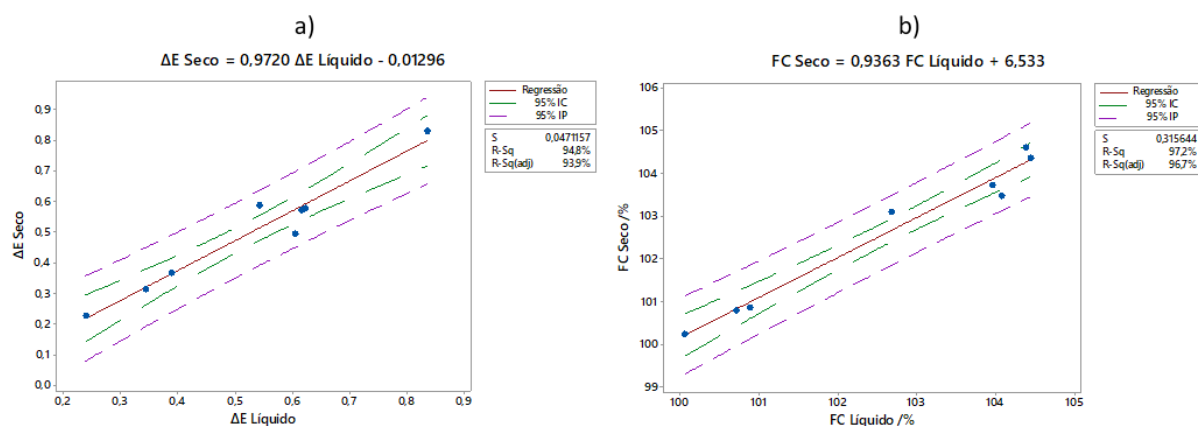


Figura 38 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes à pasta PV21.

A.6 Avaliação de P073

Nas Figuras A.6.1 à A.6.4 encontram-se as representações gráficas obtidas para a correlação entre os valores ΔE e FC para a película em fase líquida e em fase seca alusivas à pasta corante P073, a representação dos resíduos para verificar se o modelo linear se adequa aos dados experimentais, e os intervalos de confiança e de previsão.

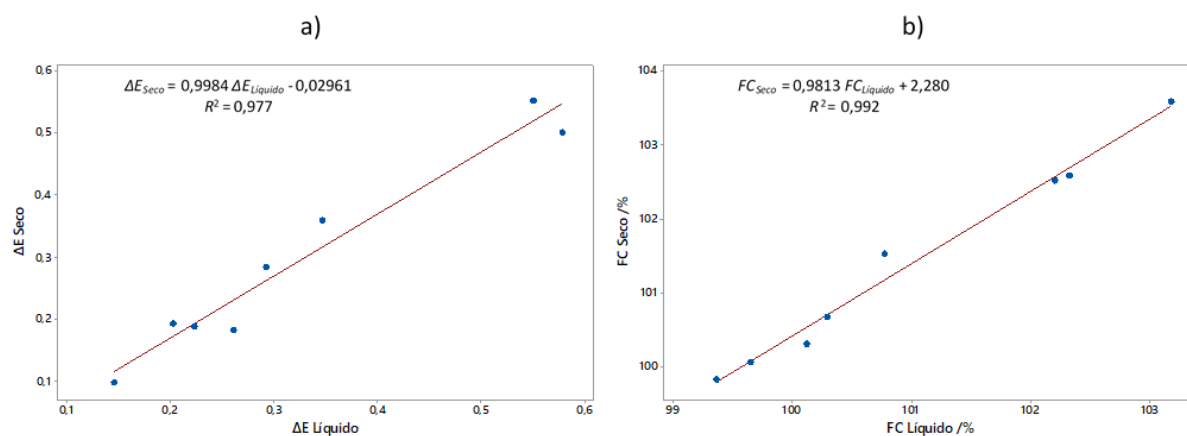


Figura 39 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para a pasta P073, referente a a) ΔE e b) FC, e respetivas equações que descrevem os modelos.

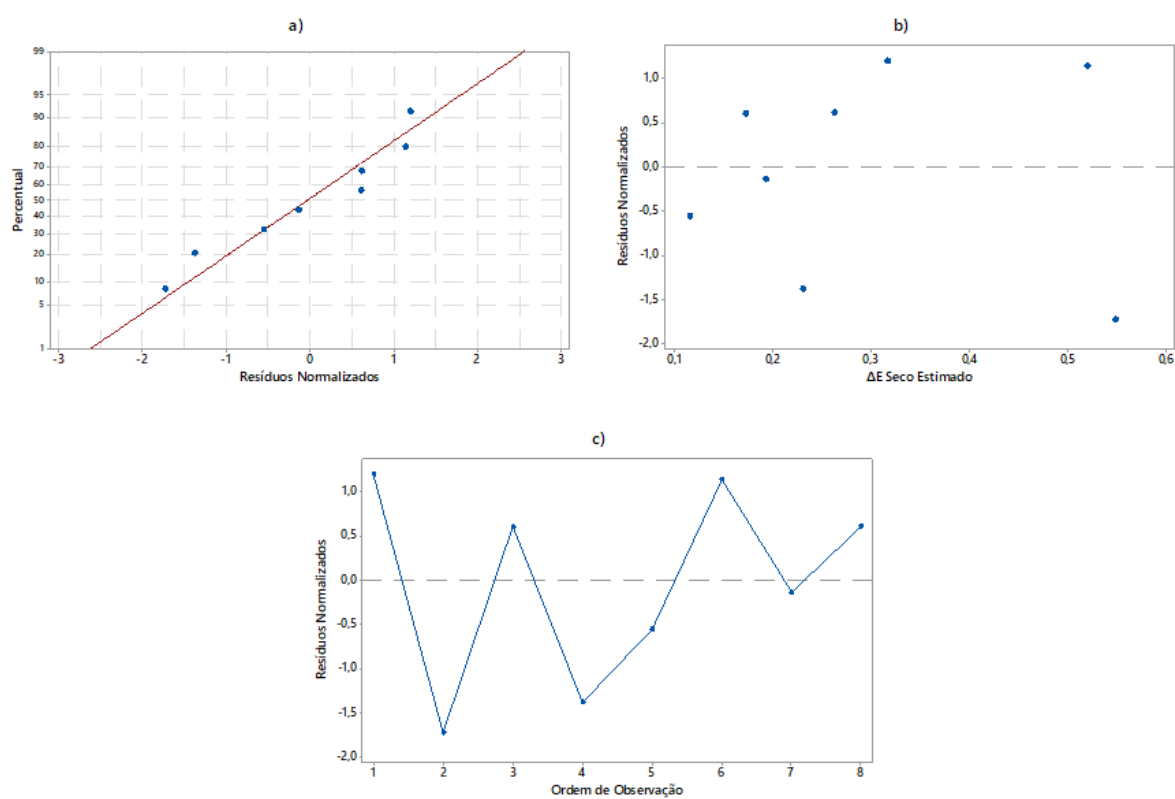


Figura 40 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para a pasta corante P073.

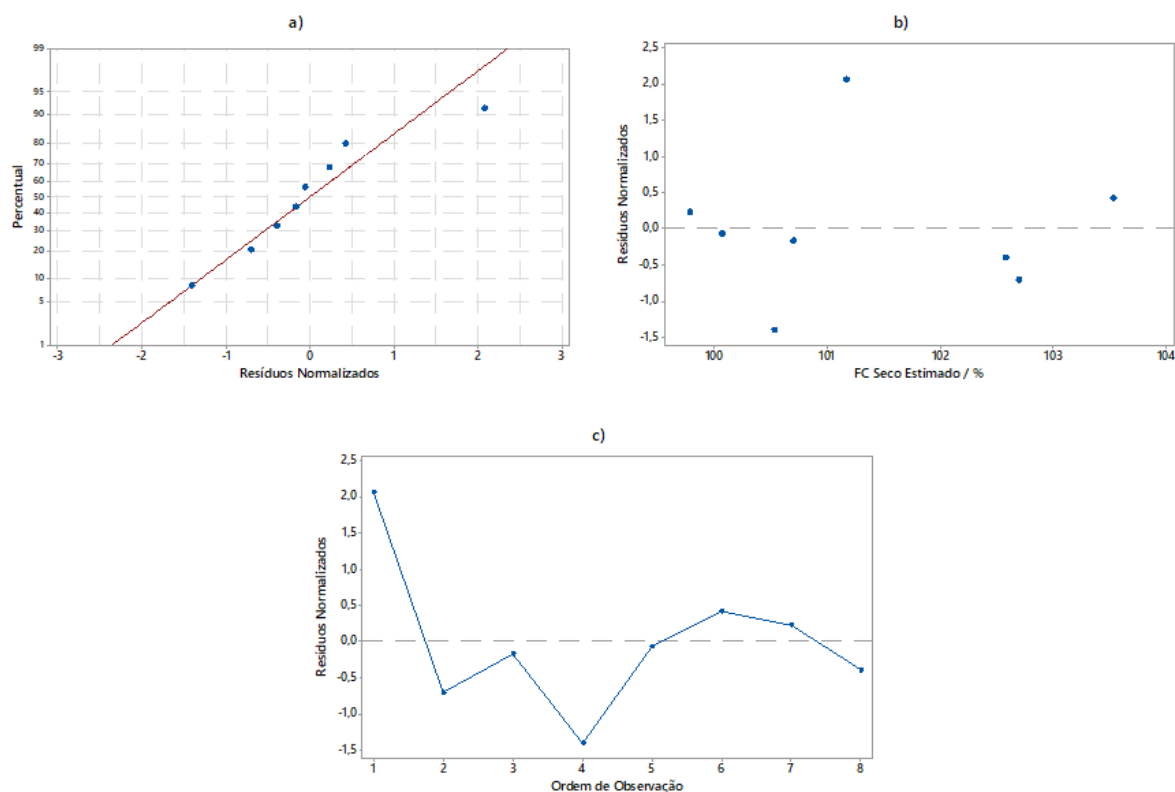


Figura 41 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta corante P073.

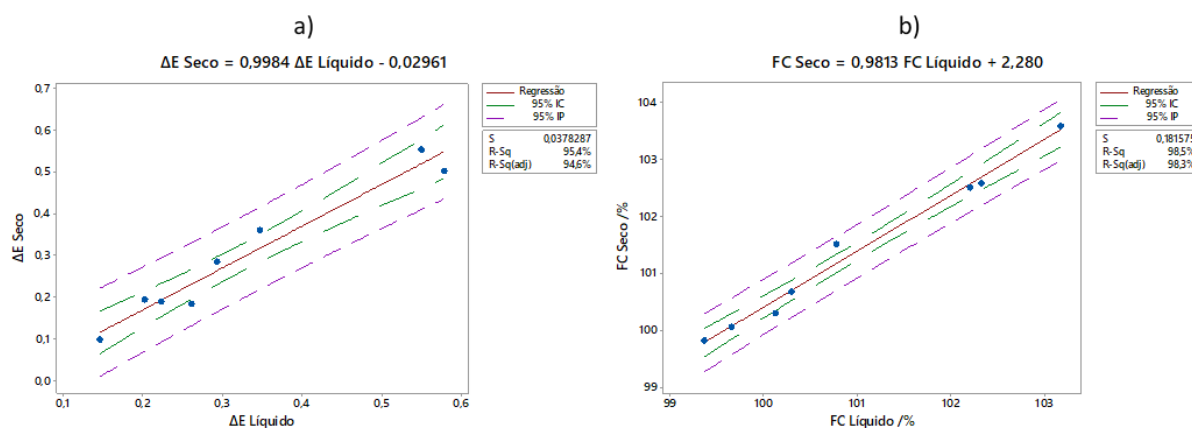


Figura 42 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes à pasta P073.

A.7 Avaliação de P036

Nas Figuras A.7.1 à A.7.4 encontram-se as representações gráficas obtidas para a correlação entre os valores ΔE e FC para a película em fase líquida e em fase seca alusivas à pasta corante P036, a representação dos resíduos para verificar se o modelo linear se adequa aos dados experimentais, e os intervalos de confiança e de previsão.

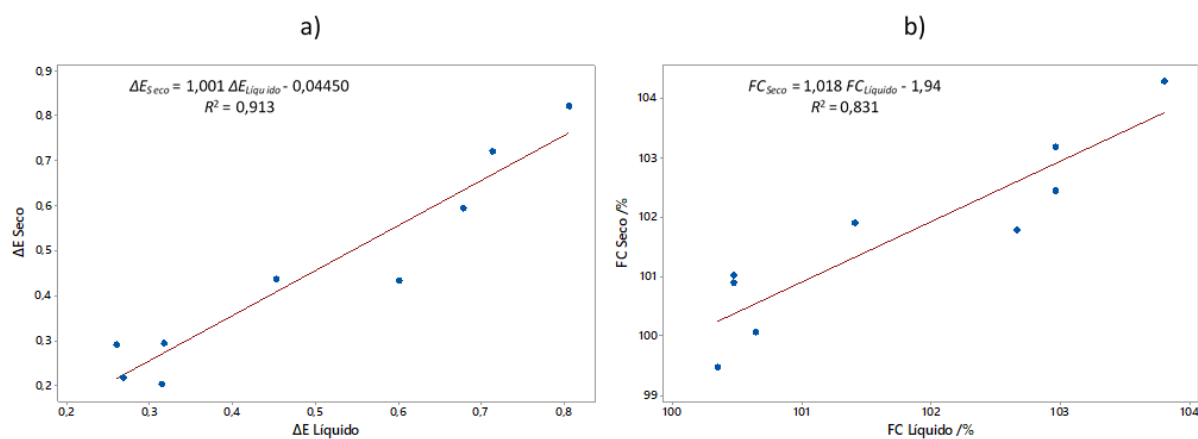


Figura 43 - Correlação entre a película em fase líquida e seca para a pasta PO36, referente a a) ΔE e b) FC, e respetivas equações que descrevem os modelos.

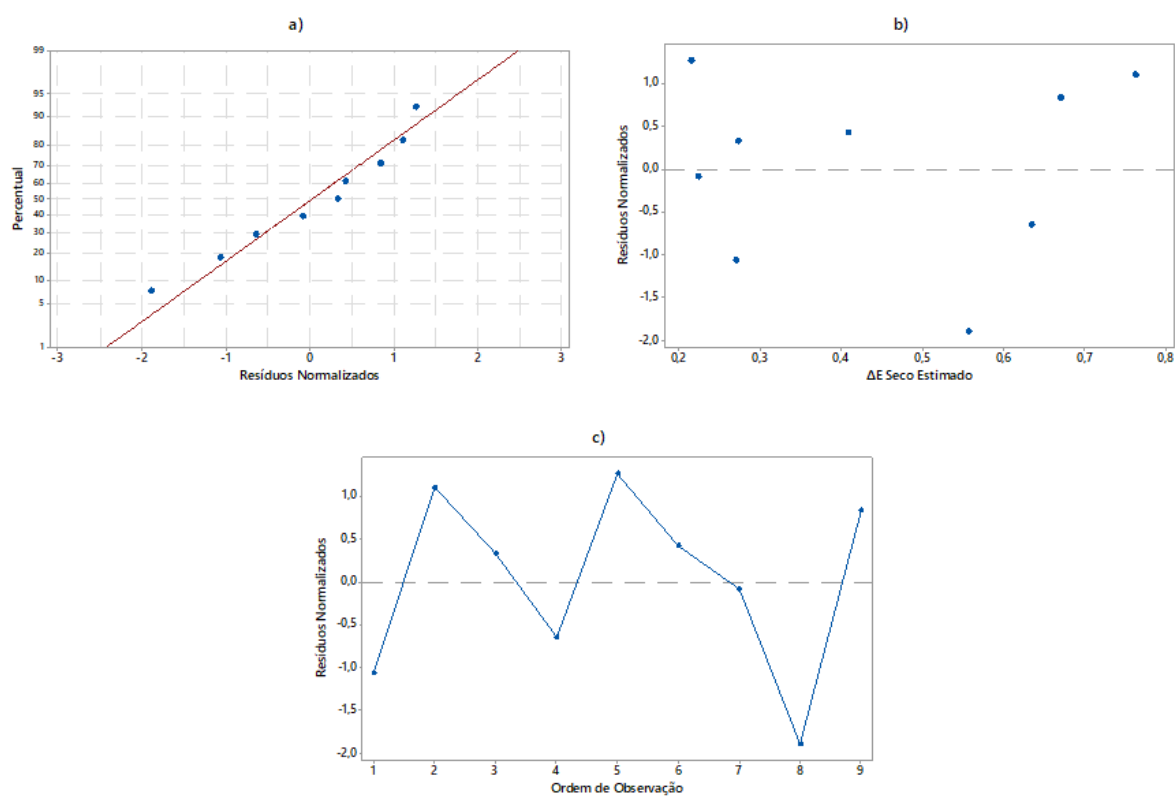


Figura 44 - Representação gráfica dos resíduos referentes a ΔE para a pasta corante PO36.

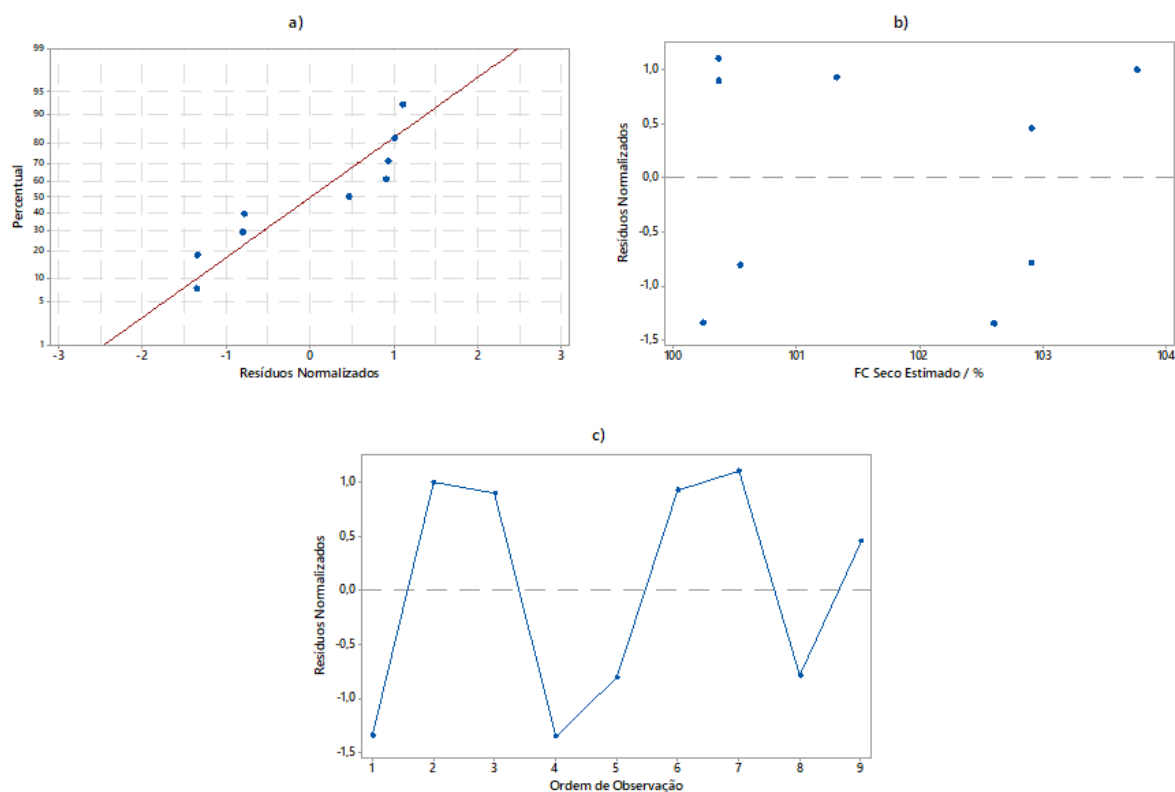


Figura 45 - Representação gráfica dos resíduos referentes a FC para a pasta corante PO36.

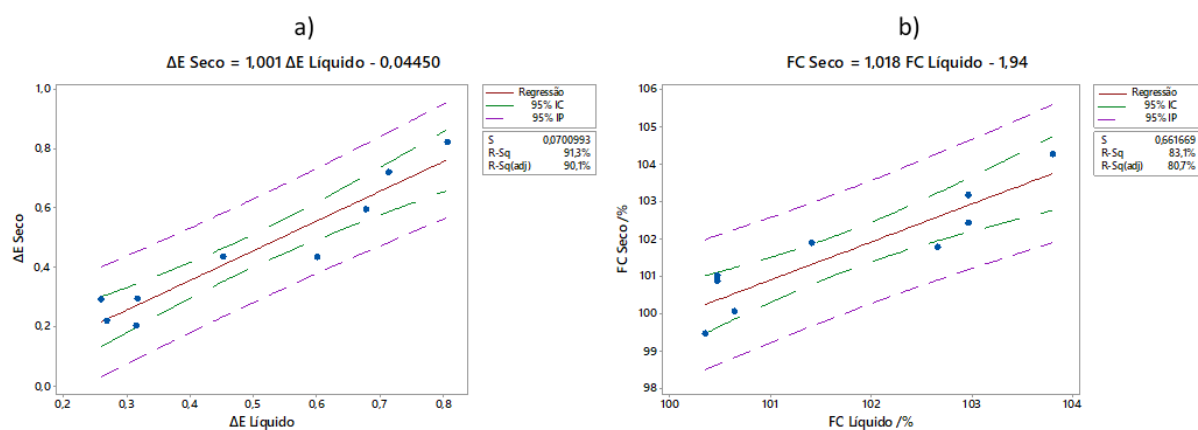


Figura 46 - Linha de regressão e a gama de intervalos de confiança e de previsão para a) ΔE e b) FC referentes à pasta PO36.