



M 2022

U. PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

ESTUDO DA IMPLEMENTAÇÃO DE ESPECTROFOTÓMETRO SEM CONTACTO NO CONTROLO DE QUALIDADE DE PRODUTOS DE PINTURA

CARLA ALEXANDRA VALPAÇOS BATISTA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química

Estudo da Implementação de Espectrofotómetro sem Contacto no Controlo de Qualidade de Produtos de Pintura

Dissertação de Mestrado

de

Carla Alexandra Valpaços Batista

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A. /Centro de I&D



CIN - CORPORAÇÃO INDUSTRIAL DO NORTE, S.A.

Orientador na FEUP: Doutora Ana Mafalda Vaz Martins Pereira
Coordenador na CIN: Doutora Ema Alvim



julho de 2022

Agradecimentos

Doutora Ana Mafalda Pereira deixo o meu especial agradecimento por todo o apoio, pela paciência, pela disponibilidade e por toda a ajuda.

À CIN-Corporação Industrial do Norte S.A, e especialmente à Doutora Ema Alvim por me ter acolhido tão bem, pelo acompanhamento e disponibilidade, pela confiança e pelo conhecimento que me transmitiu ao longo destes meses.

À Raquel agradeço o apoio e as partilhas ao longo destes 4 meses. À Marta um obrigada gigante pelas consultas, pelas pausas, pelas gargalhadas e pelas leituras astrológicas.

Não podia deixar de agradecer às minhas meninas da colorimetria: Paulinha, Cândida, Mimi, Teresa e Paula Raimundo obrigada pelas partilhas, pelos conselhos, pela alegria e por todo o apoio que me deram.

À D. Fátima, a minha Fatxinha, um beijo do tamanho do mundo.

Pela forma como fui recebida, pelas gargalhadas, conversas e pelas partilhas de vida agradeço ao Sr. Conde, ao Carlos Nunes, à Tia Sãozinha e ao Carlos Monteiro.

Aos meus amigos que estiveram sempre lá, especialmente aos 3 da vida airada que se aventuraram comigo em química. Aos que me levaram para o bailão ao fim de semana, são muito necessários.

Quem tem uma Joana tem o universo, e eu estou eternamente grata por ter a minha sempre a caminhar ao meu lado. Um brinde a nós.

À minha madrinha agradeço todo o apoio, por ter sido presença constante em cada degrau que subi na vida e por sempre acreditar em mim. A ti, ao tio Paulo e ao Rodrigo um obrigado por estarem sempre a torcer por mim.

À minha afilhada, Gabi: agradeço os abraços, as gargalhadas estridentes e a constante lembrança de que a vida é tão simples quanto o que nós fizemos dela. Espero poder ser exemplo e que olhes para mim com o mesmo amor com que olharei sempre para ti.

Ao meu pai um obrigada do tamanho do mundo que corres para me poder dar o que nunca tiveste e pelo orgulho que, muito à tua maneira, sempre demonstraste por mim.

À minha mãezinha do coração nunca poderei agradecer o suficiente. Obrigada pelo amor incondicional, pelo teu ombro, pelo teu abraço e por seres a mão que nunca me larga e deixa cair. Amo-te muito muito muito muito!

À minha irmã agradeço a paciência, a preocupação e o amor. Brilhas mais do que imaginas! E és a próxima, prepara-te!!

Por último, ao avô Lelo e à avó Cândida o maior obrigada de todos os tempos. Por serem pais, avós e uma perpétua lição de vida, de força, de trabalho, perseverança e amor, MUITO AMOR. A vossa Coquinhas é engenheira, e este trabalho é para vocês!!

A Doutora Ana Mafalda Pereira, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/00511/2020 e UIDP/00511/2020 (LEPABE), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Este trabalho foi financiado por: LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/00511/2020 e UIDP/00511/2020 (LEPABE) - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC); projeto PorphSol com a referência POCI-01-0145-ERDF-030357 - financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e com o apoio financeiro da FCT/MCTES (PIDDAC).



Para os meus avós.

Resumo

O presente projeto teve como objetivo estudar a viabilidade da implementação de um espectrofotómetro sem contacto para controlo de qualidade de produtos de pintura. Nomeadamente, de bases de tintas para sistemas tintométricos, ultrapassando as limitações associadas aos longos tempos de secagem de alguns produtos, e cuja aprovação é atualmente feita em película seca.

Para responder a este propósito, numa fase inicial foram recolhidas amostras de controlo de qualidade que foram posteriormente preparadas de forma a serem avaliadas usando um espectrofotómetro sem contacto. Mediram-se os valores de força corante, FC , e da diferença total de cor, ΔE , tanto para as amostras em película húmida como após secagem da película, permitindo, assim, a construção de gráficos que correlacionam tais variáveis. Estas correlações permitem prever os valores de força corante em fase seca, essencial na aprovação de produtos, a partir do correspondente valor em fase húmida. Foi estudado o comportamento de 15 produtos distintos e construídos os modelos de correlação, revelando, então, a existência de fortes relações de linearidade entre as medições em seco e em húmido.

De entre os produtos estudados, as regressões obtidas para as bases aquosas decorativas não se provaram linearmente confiáveis. No entanto, neste caso o tempo de secagem já não era fator limitante no controlo destes produtos visto que a sua secagem é bastante rápida.

Para os produtos que são controlados no laboratório de controlo de qualidade, esta metodologia apresenta a grande vantagem de tornar o processo de aprovação de produtos bastante mais célere e, mais importante ainda, evitar desperdício de materiais visto que para produtos bicomponente ficou provado ser desnecessária a adição do endurecedor para se poder estabelecer uma relação linear entre as medições em seco e em húmido. Contribuindo, assim, para um aumento dos indicadores de desempenho da CIN, ao nível da qualidade, produtividade e capacidade.

Palavras Chave:

Aprovação de Produtos de Pintura, Força Corante, Espectrofotómetro Sem Contacto, Correlação Linear.

Abstract

The present project aimed to study the feasibility of implementing a non-contact spectrophotometer for quality control of paint products. In particular, of paint bases for tintometric systems, overcoming the limitations associated with the long drying times of some products, and whose approval is currently performed on dry film.

To respond to this purpose, quality control samples were collected and then prepared to be evaluated using the non-contact spectrophotometer. The values of color strength, FC , and total color difference, ΔE , were measured in liquid and dry phase, allowing the construction of graphs that correlate such variables. These correlations allow to predict the values of color strength in the dry phase, essential for product approval, from the corresponding value in the wet phase. The behavior of 15 different products was studied and correlation models were built up to reveal the existence of strong linearity relationships between the dry and wet measurements. Regarding water-based decorative products, the obtained regressions did not prove to be linearly reliable. However, in this case, the drying time was no longer a limiting factor in the control of these products, as their drying is quite rapid.

For products that are controlled in the quality control laboratory, this methodology presents the great advantage of making the product approval process much faster and, more importantly, avoiding waste of materials since for two-component products it has been proved to be unnecessary to add hardener in order to establish a linear relationship between dry and wet measurements. Contributing to the increase of the company's performance indicators, in terms of quality, productivity and capacity.

Keywords:

Paint Products Approval, Color Strength, Non-contact Spectrophotometer, Linear Correlation

Declaração

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

A handwritten signature in black ink, reading 'Carla Batista', with a stylized, cursive script.

Carla Alexandra Valpaços Batista

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Organização da Dissertação	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Tintas	3
2.1.1	Formulação de uma Tinta	3
2.1.2	Pigmentos	5
2.1.3	Bases e Pastas Corantes	6
2.1.4	Dióxido de Titânio	7
2.1.5	Secagem e Formação de Película	8
2.2	Colorimetria	8
2.2.1	Perceção da Cor	8
2.2.2	Sistema de Especificação da Cor	9
2.2.3	Tolerância de Cor	12
2.2.4	Instrumentos de Medição de Cor	13
2.3	Relação Entre Variáveis	14
2.3.1	Correlação e Modelo de Regressão Linear	14
2.3.2	Minitab	16
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Instrumentação	17
3.1.1	Espectrofotómetro Sem Contacto MetaVue VS3200	17
3.1.2	Espectrofotómetro com Esfera Integradora Ci4200	18
3.2	Avaliação de Bases	19
3.2.1	Produtos Base Solvente	19
3.2.2	Produtos Base Aquosa	20
4	Resultados e Discussão	22

4.1	Avaliação do Produto de Base Solvente Monocomponente ISQ1	22
4.1.1	Força Corante	22
4.1.2	Diferença de Cor	26
4.2	Avaliação do Produto de Base Solvente Bicomponente PSP2	29
4.3	Avaliação do Produto de Base Aquosa Monocomponente DWA	33
4.4	Avaliação do Produto de Base Aquosa Bicomponente FWE	36
4.5	Avaliação do Produto de Estufa ISQ2	40
4.6	Avaliação de Produtos Aquosos Decorativos	42
4.7	Tabela Resumo das Equações	47
5	Conclusões	49
6	Avaliação do Trabalho Realizado	50
6.1	Objetivos Realizados	50
6.2	Proposta de Trabalho Futuro	50
6.3	Apreciação Final	50
7	Referências	51
Apêndice A - Teste ao desvio padrão para leituras a 9, 6 e 4 mm.		1
Apêndice B - Avaliação de produtos de base solvente		4
B.1	Produto ISP1	4
B.2	Produto ISP2	6
B.3	Produto ISP3	8
B.4	Produto PSP1	10
B.5	Produto PSA	12
B.6	Produto FSP	13
B.7	Tabela Resumo das Equações	15
Apêndice C - Avaliação de produtos de base aquosa		16
C.1	Produto FWA	16
C.2	Produto DWV2	17
C.3	Produto DWV3	19

C.4	Tabela Resumo das Equações	21
Apêndice D -	Equações Gerais	22

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - a) Absorção de luz por uma partícula de pigmento; b) Eficiência de absorção da luz em função do tamanho da partícula de pigmento.[10].....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 2 - Estrutura cristalina tetragonal do dióxido de titânio de tipo rutilo.[14].....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 3 - Dispersão da luz branca através de um prisma de vidro (adaptada de [17]).</i>	<i>9</i>
<i>Figura 4 - Fontes primárias do sistema CIE (adaptada de [20]).....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 5 - Diagrama de cromaticidade.[21].....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 6 - Espaço de cor CIELAB (adaptada de [24]).....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 7 - Esfera de tolerância teórica CIELAB.[10].....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 8 - Diagrama de blocos dos subsistemas dos componentes que constituem um espectrofotômetro para medição de cor (adaptado de [11]).</i>	<i>14</i>
<i>Figura 9 - Geometrias de iluminação 45°/0° e 0°/45° (adaptado de [11]).</i>	<i>14</i>
<i>Figura 10 - Espectrofotômetro sem contacto MetaVue VS3200.[31]</i>	<i>17</i>
<i>Figura 11 - Espectrofotômetro com esfera integradora Ci4200.[32].....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 12 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para a FC em Seco vs. Húmido 1 minuto após o espalhamento do produto ISQ1.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 13 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e previsão para a FC em Seco vs. Húmido para 3 minutos após o espalhamento do produto ISQ1.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 14 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC para 1) 1 minuto e 2) 3 minutos após o espalhamento do produto ISQ1.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 15 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão entre medições de FC em Húmido para 3 vs. 1 minutos e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 16 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 17 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para ΔE Seco vs. Húmido para 1) 1 minuto e 2) 3 minutos após o espalhamento do produto ISQ1.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 18 - Representação gráfica dos resíduos referentes à ΔE para 1) 1 minuto e 2) 3 minutos após o espalhamento do produto ISQ1.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 19 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de ΔE em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.</i>	<i>28</i>

Figura 20 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão entre medições de ΔE em Húmido para 3 vs. 1 minutos e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.	29
Figura 21 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e previsão para a FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto PSP2.	30
Figura 22 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.	31
Figura 23 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e previsão para a FC em Seco vs. Húmido 2C após o espalhamento do produto PSP2.	31
Figura 24 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.	32
Figura 25 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.	33
Figura 26 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para a FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto DWA.	34
Figura 27 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.	35
Figura 28 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.	35
Figura 29 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e previsão para a FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto FWE.	36
Figura 30 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.	37
Figura 31- Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e previsão para a FC em Seco vs. Húmido 2C após o espalhamento do produto FWE.	38
Figura 32 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.	39
Figura 33 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.	39
Figura 34 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para a FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto ISQ2.	40
Figura 35 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.	41
Figura 36 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.	42
Figura 37 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para a FC em Seco vs. Húmido para 1 minuto após o espalhamento do produto DWV1.	43
Figura 38 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.	43
Figura 39 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para a FC em Seco vs. Húmido para 3 minutos após o espalhamento do produto DWV1.	44

<i>Figura 40 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 41 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para a FC em Húmido para 3 vs. 1 minutos e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 42 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para a FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.</i>	<i>46</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Especificações técnicas do espectrofotómetro sem contacto MetaVue VS3200.[31].....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 2 - Especificações técnicas do espectrofotómetro com esfera integradora Ci4200.[32]</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 3 - Informações relativas aos ensaios com produtos de base solvente.....</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 4 - Informações relativas aos ensaios com produtos de base aquosa.</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 5 - Dados estatísticos dos modelos referentes à FC em Seco vs. Húmido para 1 e 3 minutos após o espalhamento do produto ISQ1.</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 6 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Ci4200 após o espalhamento do produto ISQ1.</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 7 - Dados estatísticos do modelo referente à ΔE em Seco vs. Húmido para 1 e 3 minutos após o espalhamento do produto ISQ1.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 8 - Dados estatísticos do modelo referente à ΔE em Seco vs. Ci4200 após o espalhamento do produto ISQ1.</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 9 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto PSP2.....</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 10 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido 2C após o espalhamento do produto PSP2.</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 11 - Dados estatísticos do modelo referentes à FC em Seco vs. Ci4200 após o espalhamento do produto PSP2.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 12 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto DWA.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 13 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Ci4200 após o espalhamento do produto DWA.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 14 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto FWE.</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 15 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido 2C após o espalhamento do produto FWE.</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 16 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Ci4200 após o espalhamento do produto FWE.</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 17 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto ISQ2.</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 18 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Ci4200 após o espalhamento do produto ISQ2.</i>	<i>42</i>

<i>Tabela 19 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido 1 minuto após o espalhamento do produto DWV1.</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 20 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido 3 minutos após o espalhamento do produto DWV1.</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 21 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Húmido para 3 vs. 1 minutos após o espalhamento do produto DWV1.</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 22 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Ci4200 após o espalhamento do produto DWV1.</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 23 - Equações obtidas na análise dos produtos ISQ1, PSP2, DWA, FWE e ISQ2.</i>	<i>47</i>

Notação e Glossário

Lista de variáveis

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

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
ϵ	Erro aleatório
σ	Desvio padrão para as medições da mesma carta de contraste
σ_1	Desvio padrão global

Lista de Siglas

CIE	<i>Commission Internationale d'Eclairage</i>
CIELAB	Espaço de cores definido pela CIE baseado nas coordenadas L , a e b
CIN	Corporação Industrial do Norte, S.A
CVP	Concentração volumétrica de pigmento
IC	Intervalo de confiança
IP	Intervalo de previsão
OF	Ordem de fabrico
RGB	Sistema de cores aditivas: <i>red</i> , <i>green</i> , <i>blue</i>

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O presente projeto foi desenvolvido na CIN-Corporação Industrial do Norte, S.A, mais concretamente no Laboratório de Colorimetria do Centro de Investigação e Desenvolvimento (I&D), e teve como principal objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para aprovação de bases de tinta em fase líquida empregando a técnica de espectrofotometria de absorção num espectrofotómetro sem contacto.

O controlo de qualidade das bases é de extrema importância visto este ser o produto mais produzido e comercializado, e sendo que baixos níveis de qualidade se refletiriam tanto na reputação como na faturação da empresa.

As amostras recolhidas para controlo são comparadas com um padrão, havendo limites de tolerância estabelecidos para a sua aprovação. Mantendo-se, então, a consistência e a precisão para que o produto reúna as condições necessárias para comercialização.

A seleção do padrão é importante pois este deve corresponder à formulação que idealmente se pretende obter em todos os fabricos. Assim, recorrendo à espectrofotometria de absorção são obtidos os valores das coordenadas de cor L , a e b e da força corante, quer do padrão quer das amostras em análise. Posteriormente, é efetuada uma análise comparativa dos resultados.

A partir da diferença entre os valores das coordenadas de cor do padrão e da amostra, ΔL , Δa e Δb , a diferença de cor total, ΔE , é calculada, e juntamente com o valor da força corante, é decidida a aprovação da amostra. Feita esta análise, é de esperar que esteja garantida a consistência e precisão da formulação dos diferentes lotes produzidos e a satisfação dos clientes.

Com o presente projeto ambiciona-se uma otimização ao nível do controlo de qualidade, dado que atualmente todas as análises acima referidas são feitas em fase seca e o tempo de secagem dos diferentes produtos se torna limitante. O que se faz, presentemente, é aplicar uma mistura da base com corante preto, num rácio volúmico normalizado na empresa, numa carta de contraste e, após a secagem da película, avaliar os parâmetros requeridos para aprovação. A otimização que se pretende agora passa por testar uma metodologia, previamente desenvolvida para a aprovação de pastas corantes em húmido, para que a aprovação das bases produzidas possa ser feita em fase líquida, transpondo o entrave que representam os diferentes tempos de secagem dos produtos.

Por forma a ver concretizada a otimização pretendida, começou por se testar se a metodologia anteriormente desenvolvida para as pastas corantes seria exequível quando analisadas as bases. Tendo em conta a semelhança em termos físicos entre as bases e as pastas corantes, não houve

problemas em manter o método de espalhamento da amostra em carta de contraste seguido de leitura no espectrofotómetro sem contacto.

Posto isto, e atendendo a que este método de leitura é adequado, puderam estabelecer-se correlações entre os valores medidos na película em fase líquida e em fase seca para que pudesse ser estabelecida uma relação direta e rápida entre as medições em fase líquida e a base de dados e parâmetros já estabelecidos na empresa para o controlo em seco.

Em suma, a futura implementação do método de leitura em fase líquida no espectrofotómetro sem contacto levará a uma diminuição, muitas vezes significativa, do tempo de resposta dos laboratórios de controlo de qualidade à produção, e, consequentemente, levando a uma melhoria dos indicadores de desempenho da empresa.

1.2 Apresentação da Empresa

A CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A., é uma empresa portuguesa com mais de 100 anos de experiência cuja aposta contínua na inovação tem permitido que se posicione como líder no mercado das tintas e vernizes na Península Ibérica e que os seus produtos cheguem a mais de 40 países de Europa, Américas, Ásia e África.

Assim, a CIN dispõe de sete centros de Investigação e Desenvolvimento próprios em Portugal, Espanha e França, que contam com cerca de 150 técnicos. O presente projeto foi desenvolvido no centro de I&D localizado na sede da empresa, na Maia.

Com a atividade centrada na construção civil, indústria e proteção anticorrosiva, os três principais segmentos de mercado, a produção e comercialização dos produtos é assegurada por 10 fábricas e 126 lojas próprias e distribuidores espalhadas entre Portugal, Espanha, França, Turquia, Bélgica, Luxemburgo, Suíça, Polónia, Angola e Moçambique.

A unidade de negócio dedicada à construção civil abrange tintas e vernizes para edifícios e é a mais representativa entre os três segmentos de mercado tomando 53% do volume total de negócios, tendo alcançado em 2020 o valor de 120 milhões de euros.

Revestimentos industriais é a unidade de negócio que produz e comercializa tintas em pó para proteção e acabamento de metal e tintas líquidas para as mais diversas aplicações industriais. A CIN Indústria serve diversos setores nos quais se incluem os componentes para edifícios, veículos comerciais e industriais ou as embalagens de vidro e plástico. Esta unidade industrial representou, em 2020, 34% da faturação da CIN.

No que respeita à proteção anticorrosiva, os produtos que saem da CIN são empregues em vários setores como edifícios e infraestruturas, instalações industriais e de extração, petrolíferas, indústria do gás e da energia, bem como indústria alimentar. Esta unidade de negócio representa 13% do negócio global da empresa.[1]

1.3 Organização da Dissertação

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

No capítulo 1, Introdução, é abordado o tema do trabalho desenvolvido e uma breve apresentação da empresa em que o trabalho é desenvolvido.

No capítulo 2, Contexto e Estado da Arte, é apresentada toda a base teórica necessária para o desenvolvimento do projeto, abordando conceitos fundamentais sobre formulação de tintas, e em específico, sobre bases e os seus principais componentes, abordando também o conceito de cor e as diferentes variáveis que a descrevem.

No capítulo 3, Materiais e Métodos, é dado a conhecer o equipamento utilizado durante o projeto e as suas especificações, assim como a metodologia empregue para a realização dos ensaios.

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

No capítulo 5, Conclusões, apresentam-se as principais conclusões retiradas ao longo do trabalho e da análise dos dados obtidos.

No capítulo 6, Avaliação do trabalho realizado, apresentam-se as conclusões relativas aos objetivos do trabalho cumpridos, sugerem-se trabalhos a realizar futuramente que complementam o presente projeto e, por fim, uma apreciação pessoal sobre o trabalho desenvolvido.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Tintas

É comum as tintas serem classificadas em dois grupos distintos: tintas decorativas e tintas industriais.

São consideradas tintas decorativas aquelas que são aplicadas como materiais de revestimento para fins protetores e decorativos e são usadas no interior e exterior de estruturas como casas, escritórios e fábricas. Os diferentes tipos de tintas utilizadas em decoração podem ser agrupados nas seguintes categorias gerais:

- ✓ Tintas para exteriores para madeira
- ✓ Tintas para interiores para gesso
- ✓ Tintas para exteriores para cimento e betão
- ✓ Tintas para pavimentos de madeira e betão[2]

As tintas industriais são essenciais na proteção e decoração de uma multiplicidade de objetos produzidos atualmente. Existem diversos tipos destas tintas e foram desenvolvidas formulações específicas para satisfazer requisitos como o método de aplicação, o tempo de secagem e as características de revestimento final que se pretendem obter. Estes produtos são aplicados numa grande variedade de substratos e, além disso, são normalmente secos a temperaturas elevadas sob condições de secagem forçada ou em estufa.[2]

Os diferentes tipos de tintas industriais podem também ser agrupados na seguinte forma:

- ✓ Vernizes transparentes para metais e madeira
- ✓ Tintas brancas para mobiliário e eletrodomésticos
- ✓ Tintas coloridas para automóveis, mobiliário metálico e ferramentas
- ✓ Tintas para as indústrias metalomecânica e metalográfica
- ✓ Tintas para plásticos
- ✓ Tintas para tecidos
- ✓ Tintas para papel
- ✓ Tintas especializadas, incluindo rugosas, marteladas, multicoloridas e quebradiças

2.1.1 Formulação de uma Tinta

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

A formulação de uma tinta pode variar tendo em vista a finalidade para que o produto será utilizado: pode ser requerido para mitigar problemas estéticos, de proteção, ou ambos. O substrato em que a tinta é aplicada é um fator importante, assim como considerações ambientais, de segurança e de saúde, que têm vindo a ser extremamente influentes nos mais recentes desenvolvimentos de produtos de pintura. Tudo isto é avaliado e uma boa relação custo-benefício torna-se imperativa num mercado mundial cada vez mais competitivo.[4]

Existem duas categorias distintas que classificam os diferentes constituintes de uma tinta quanto à sua composição: extrato seco e veículo volátil. As cargas, pigmentos, ligantes e alguns aditivos caem na categoria de extrato seco. Por outro lado, os solventes, diluentes e outros aditivos são classificados como componentes do veículo volátil. Importa perceber que todos estes componentes interagem química e fisicamente, havendo uma interdependência entre os constituintes de ambas as categorias.[5,6]

Extrato Seco

Pigmento é o nome dado às substâncias sólidas, finamente divididas, que são dispersas na tinta com o objetivo de lhe conferir cor, opacidade e/ou outras características especiais como a proteção anticorrosiva e resistência a intempéries.[7] Quimicamente, os pigmentos podem ser classificados como orgânicos, quando a molécula constituinte é orgânica, ou inorgânicos, como é caso dos óxidos e sais metálicos e dos ácidos inorgânicos.[6]

As cargas podem ser definidas como um componente inerte em forma de partículas de tamanho variável cujo propósito é modificar certas propriedades como o brilho, a sedimentação, a viscosidade, a resistência à abrasão, comportamento anticorrosivo, a permeabilidade da película, ou ainda para baixar custos de formulação. É corrente usar-se como cargas carbonato de cálcio, barita (sulfato de bário), talco (silicato de magnésio hidratado), caulino (silicato de alumínio), entre outros.[6,4]

Ligantes são estruturas macromoleculares cuja função é assegurar a coesão da tinta e a formação da película. Os ligantes de maior massa molecular são, por exemplo, o nitrato de celulose e copolímeros de cloreto de vinilo; os ligantes de menor massa molecular são, por exemplo, resinas alquídicas, fenólicas e epoxídicas.[5,6] Atualmente, os ligantes empregues são maioritariamente resinas sintéticas alquídicas ou epoxídicas. A maioria dos ligantes sintéticos são macios e flexíveis, o que permite conferir boa elasticidade, resistência ao impacto e melhorar a aderência às superfícies.[5]

Veículo Volátil

Os solventes consistem em substâncias geralmente em estado líquido à temperatura ambiente, voláteis e que apresentam a capacidade de dissolver componentes ligantes sólidos de alta viscosidade, melhorando a estabilidade e homogeneidade da tinta. Aquando da aplicação da

tinta, é muitas vezes necessária a adição de diluentes para um ajuste da viscosidade do produto. A definição de diluente difere da de solvente pelo facto de que um diluente pode ser total ou parcialmente miscível com os ligantes.

Os aditivos podem contribuir tanto para o extrato seco como para o veículo volátil por serem tendencialmente agrupados pela função que desempenham e não pela sua composição química. São produtos utilizados em pequenas quantidades com a finalidade de acrescentar características positivas e valorativas ao produto final, bem como facilitar o fabrico, a aplicação e até melhorar a estabilidade da tinta na embalagem e evitar defeitos que possam aparecer na secagem da película. Bactericidas, fungicidas e algicidas, agentes anti-pele, estabilizadores, agentes tixotrópicos e anti-sedimento, agentes anti-espuma, secantes, molhantes e dispersantes são alguns dos aditivos mais empregues atualmente.[5,6]

Os agentes secantes atuam essencialmente na aceleração do processo de secagem de resinas alquídicas. Os agentes molhantes e dispersantes são essencialmente tensioativos que atuam no pigmento de forma a prevenir a floculação e criação de agregados de pigmento, resultando num produto final homogéneo.[6]

2.1.2 Pigmentos

O propósito principal dos pigmentos é fornecer cor e opacidade a uma tinta. No entanto, podem também contribuir para a sua durabilidade e resistência à corrosão e facilitam, ainda, o controlo de outras propriedades da película, tais como nível de brilho, resistência ao impacto, permeabilidade e aderência.[7]

As dimensões comuns das partículas de pigmento podem variar de 0,1 a 2,0 μm . [5] Podendo, no entanto, ser maiores no caso de cargas granulares para tintas texturizadas, sendo que na maior parte das aplicações é utilizado um diâmetro máximo de 25 μm . Os pigmentos podem ser introduzidos sob a forma de pó seco ou sob a forma de pasta ou polpa e, independentemente da forma física, o principal objetivo no processo de formulação e fabrico da tinta é assegurar que estes estejam dispersos, humedecidos e estabilizados, para evitar a floculação na lata ou durante o processo de secagem.[8]

A concentração volumétrica de pigmento, CVP, é um conceito importante para que a formulação de uma tinta seja estável e as suas características estejam otimizadas. Define-se como sendo a razão expressa em percentagem entre o volume de sólidos (de que são exemplo os pigmentos) e o volume total de matéria não volátil presentes num produto de pintura.[3] Para produtos com alto brilho é expectável um CVP baixo, enquanto os primários e subcapas apresentarão um valor de CVP muito mais elevado, de até 90%. [9]

Os vários pigmentos disponíveis são normalmente distinguidos como pigmentos brancos, pigmentos coloridos, anticorrosivos e cargas, podendo também ser classificados de acordo com

a sua origem química como pigmentos orgânicos, inorgânicos, metálicos ou organometálicos. De longe, o pigmento mais utilizado é o dióxido de titânio, por ser também aquele mais amplamente empregue na formulação de bases para sistemas tintométricos.[5,8]

2.1.3 Bases e Pastas Corantes

Um sistema tintométrico consiste na mistura de tintas embaladas e com um enchimento prévio de acordo com cada produto, chamadas bases, com pastas corantes para obtenção de cor. Atualmente, a cor da maioria das tintas provém de dispersões de pigmentos, e quando as suas especificações são rigorosamente controladas, podem ser usadas em sistemas tintométricos, e são designadas geralmente por pastas de cor em vez de dispersões de pigmentos. Podem conter pigmentos, resina, aditivos e solventes na sua composição e são fabricados com o máximo desenvolvimento e resistência da cor.

As bases de tintas ao terem um grau de enchimento pré-definido acabam por determinar o volume máximo de pastas corantes que pode ser adicionado. Podem ser classificadas como transparentes, intermédias ou brancas, sendo que o aquilo que demarca a diferença entre elas é a quantidade de pigmento, geralmente dióxido de titânio. Bases transparentes não possuem pigmentos e por isso não têm opacidade, ao passo que as bases brancas possuem a maior quantidade de pigmento, seguindo-se as intermédias. É de notar que a compatibilidade com a base que se pretende colorir deve ser testada, de forma a evitar que ocorram fenómenos como floculação, flutuação de cor, alteração nos tempos de secagem, perda de brilho, ou mesmo diminuição da resistência química e mecânica. Desta forma, quando uma pasta corante é completamente compatível com a base, a cor que se desenvolve é homogénea e não deve haver sinais de que algum dos fenómenos enunciados tenha ocorrido.[10]

Força corante

A característica que descreve uma das mais importantes qualidades dos pigmentos é a força corante, *FC*, e que se refere essencialmente à medida da capacidade de um pigmento transmitir a sua cor quando misturado com uma base branca. É indicativo de quantas partes de pigmento branco são necessárias para se conseguir obter uma determinada intensidade de cor; sendo que, geralmente, quanto maior for a necessidade de partes de branco maior será o poder corante do pigmento.[6]

A força corante está então relacionada com a capacidade de absorção da luz que os pigmentos dispersos na tinta apresentam e o conhecimento das suas propriedades de absorção e dispersão permite prever a sua cor.[11] A Figura 1a) representa uma partícula de pigmento e serve para exemplificar que, aquando da incidência de luz na partícula, as moléculas que se encontram à superfície absorvem essa luz, ao passo que as que se encontram no interior não participam nessa interação. Este raciocínio rapidamente permite que se perceba que o tamanho das partículas de pigmento influenciará na força corante de uma tinta em que esteja disperso. A

Figura 1b) relaciona a eficiência de absorção face ao tamanho da partícula de pigmento, sendo que o aumento do tamanho das partículas contribui para uma diminuição da força corante, uma vez que a quantidade de luz absorvida também diminui.[12]

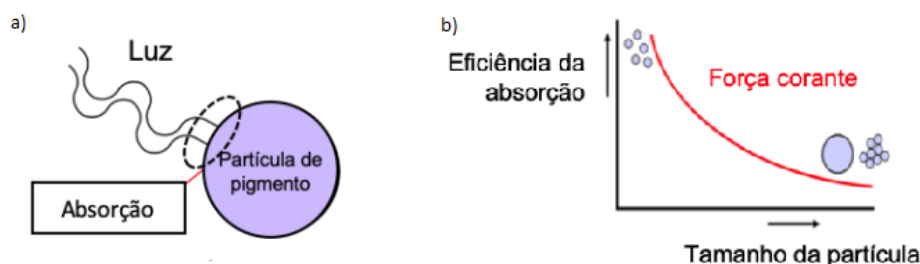


Figura 1 - a) Absorção de luz por uma partícula de pigmento; b) Eficiência de absorção da luz em função do tamanho da partícula de pigmento.[10]

2.1.4 Dióxido de Titânio

O pigmento branco mais vastamente utilizado atualmente é o dióxido de titânio, também conhecido como óxido de titânio (IV), e que pertence à família dos óxidos metálicos de transição.[13] É de notar que o pigmento existe em duas formas cristalinas diferentes: rutilo e anatase. Contudo, o tipo rutilo, representado na Figura 2, é muito mais comum para aplicações em tintas uma vez que possui muitas das propriedades idóneas exigidas a um pigmento branco. Apresenta uma ótima cor branca e uma resistência muito elevada aos solventes orgânicos, à maioria dos químicos, e ao calor. Contudo, é o seu elevado índice de refração que permite a produção de tintas de revestimento altamente opacas. Com uma durabilidade elevada, é resistente a atmosferas industriais.[8,13] Mais ainda, o equilíbrio entre a dispersão das partículas e a sua durabilidade permite que seja empregue tanto em tintas à base de água como em produtos de base solvente que requeiram estufagem.[9]

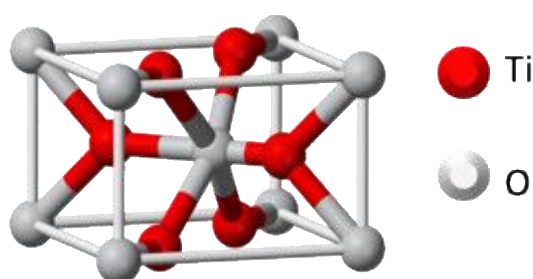


Figura 2 - Estrutura cristalina tetragonal do dióxido de titânio de tipo rutilo.[14]

Note-se que enquanto os pigmentos coloridos são comparados entre si pela sua força tintorial, no caso dos pigmentos brancos compara-se a quantidade de pigmento necessária para produzir uma igual profundidade de cor quando usado com uma quantidade padrão de pigmento colorido.

2.1.5 Secagem e Formação de Película

A secagem e formação de película das tintas é uma importante etapa na aplicação destes produtos. Assim, o processo de mudança do estado líquido, em que os produtos são aplicados, para o estado sólido é complexo, e está relacionado principalmente com o ligante. O ligante é responsável por envolver partículas de pigmento, cargas e aditivos, de modo a obter uma película seca, dura e contínua. São os ligantes, ou resinas, que determinam o mecanismo responsável pela formação da película.[15]

Os mecanismos de secagem podem ser classificados como físicos ou químicos. Os mecanismos físicos compreendem a secagem física por evaporação de solventes, mecanismo mais simples, ou a secagem física por coalescência, comum em produtos baseados em polímeros dispersos em água.[5,15] Exemplo de secagem química é a ocorrência de reação de oxidação, comum em resinas alquídicas, e que se baseia no facto de a resina absorver oxigénio do meio e formar uma rede polimérica que se estende através de toda a espessura da camada. Outro mecanismo de secagem química assenta em reações de polimerização e que podem ocorrer sob ação de calor, de um catalisador, de um endurecedor e, ainda, por ação da humidade do ar.[5,15]

Após a aplicação da tinta, existe uma diferença de cor notória entre a película húmida e a seca. Isto acontece porque há uma alteração na estrutura dos produtos durante o processo de secagem, ocorrendo a perda de componentes voláteis e/ou reações químicas, que provocam variações no reflexo da luz difusa. Nos produtos aquosos mate esta mudança de cor é bastante perceptível, muito em função do curto tempo de secagem.[10]

2.2 Colorimetria

Colorimetria resulta da síntese de duas palavras: *color* e *metrein*, palavra gregas que significam “cor” e “medida”. Trata-se da ciência de medir a cor e tem por objetivo quantificar e descrever a percepção humana da cor, tirando partido de modelos matemáticos e da comparação a padrões de referência e tornando a análise o mais objetiva possível.[11]

2.2.1 Percepção da Cor

A percepção das cores é algo complexa e há vários fatores que afetam o seu julgamento. Uma das teorias mais bem aceites relativa à percepção da cor é a teoria tricromática, inicialmente proposta por Thomas Young em 1801, e mais tarde universalmente adaptada, e que postula três tipos de recetores de cor no olho humano. Parte então do princípio de que estes três tipos de

recetores, também chamados cones, têm sensibilidades máximas nas regiões do azul, verde e vermelha do espectro, com respetivos picos de absorção a cerca de 445, 535 e 565 nm.

A teoria tricromática explica que a visão cromática resulta da intensidade relativa da resposta dos três referidos cones, e que a igual estimulação dos três dá a percepção da cor branca.[16] Assim, quando uma fonte luminosa incide num objeto, parte da radiação é absorvida por ele e a restante é transmitida ou refletida. É esta parte da radiação que será recebida pela retina e interpretada pelo cérebro, dando a informação acerca da cor do objeto.

A experiência levada a cabo por Isaac Newton permitiu visualizar o desdobramento da luz branca nas diferentes cores do espectro, correspondentes a diferentes comprimentos de onda, quando se faz incidir um feixe de luz branca num prisma de vidro, como pode ser observado na Figura 3.

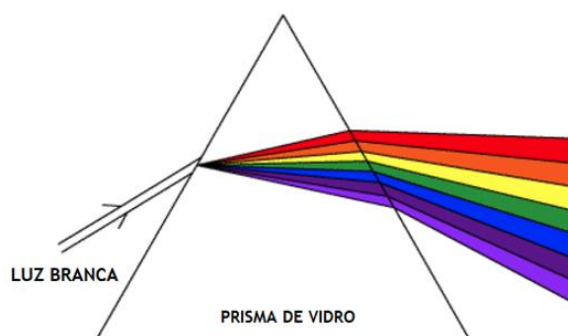


Figura 3 - Dispersão da luz branca através de um prisma de vidro (adaptada de [17]).

As diferentes fontes luminosas são um outro fator que também influencia a percepção da cor, isto porque um mesmo objeto quando submetido a diferentes fontes de luz pode apresentar alterações na sua cor. De forma a uniformizar as medições consideram-se iluminantes padronizados: luz do dia (D65), lâmpadas de filamento de tungsténio (A) e lâmpadas fluorescentes (F).[18] Apesar dos esforços para que haja menor subjetividade possível, a percepção da cor é sempre influenciada pelo tipo de luz incidente, pela geometria dos objetos e também pelo olho do observador.

2.2.2 Sistema de Especificação da Cor

Grassman, Guild e Wright estipularam que devia ser possível imitar a luz de qualquer cor combinando três fontes primárias de luz adequadas. Assim, provaram que a sensação provocada por qualquer cor poderia obter-se com combinações adequadas de três cores primárias: vermelho, verde e azul.[18,19]

Tendo por base o trabalho destes três cientistas, a *Commission Internationale de l'Éclairage*, CIE, entidade responsável pelas recomendações de colorimetria, criou um sistema internacional de medida de cor.

Sistema XYZ

Um sistema tristímulo é aquele que define uma cor recorrendo a três coordenadas. Até ser desenvolvido o sistema CIELAB, era empregue o sistema de cores aditivas RGB, a partir do qual foram deduzidas as coordenadas X, Y e Z que são a base para o sistema da CIE. As coordenadas X, Y e Z permitem então localizar as cores num espaço de cor empregando coordenadas tridimensionais de forma independente do equipamento usado e das capacidades de observação de um indivíduo; e daí ser um sistema de confiança para uso industrial. [18,19]

A fonte primária X caracteriza-se por duas bandas, sendo a mais intensa na zona do vermelho do espectro e a menos intensa na zona do azul, representando a sensibilidade do olho humano ao vermelho-púrpura. A fonte Y apresenta um máximo na zona do verde e, para além de representar a sensibilidade do olho humano ao verde, representa ainda a luminosidade da cor. A fonte Z é a fonte primária caracterizada por uma banda com máximo na zona do azul e representativa da sensibilidade do olho humano ao azul. Estas bandas encontram-se representadas na Figura 4. [18]

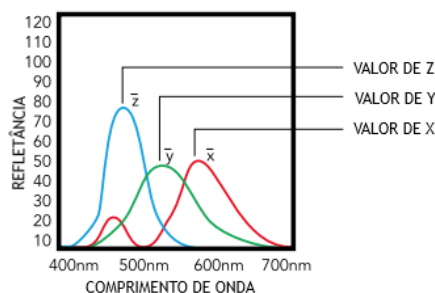


Figura 4 - Fontes primárias do sistema CIE (adaptada de [20]).

Partindo dos valores tristímulos X, Y e Z é possível calcular as coordenadas x e y que permitem localizar uma cor num plano bidimensional chamado diagrama de cromaticidade, representado na Figura 5. [19]

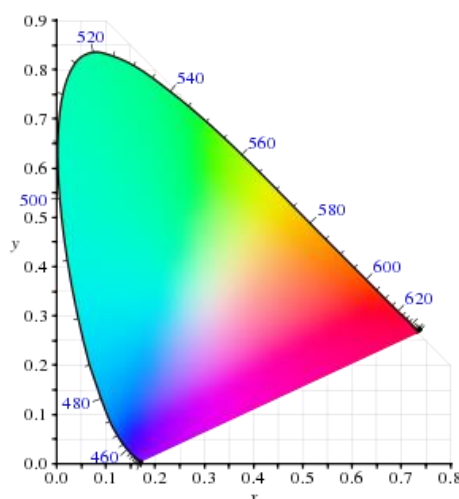


Figura 5 - Diagrama de cromaticidade.[21]

A saturação das cores diminui com o afastamento aos limites do diagrama, tornando-se consequentemente mais acromáticas, estando o branco no centro. A zona inferior esquerda corresponde aos comprimentos de onda do azul, a inferior direita aos vermelhos e a zona superior aporta os comprimentos de onda dos verdes. A linha reta que limita a parte inferior do diagrama diz respeito aos magentas e púrpuras saturados.[18]

A limitação deste diagrama prende-se pela falta de uniformidade da distribuição de cores no plano, havendo mais sensibilidade a variações de cor em diferentes zonas do diagrama, sendo, portanto, difícil estabelecer confiança para que este sistema por si só seja empregue a nível industrial.[18,20]

Sistema CIELAB

Para que se cumprisse o objetivo de desenvolver um sistema de padrões de comunicação de cores repetíveis, e de modo a serem usadas por fabricantes de tintas, tintas de impressão e corantes, a CIE tomou por base o sistema XYZ e tornou-o num espaço uniforme por forma a construir uma estrutura universal para correspondência de cores.[20] Outra barreira importante de transpor seriam os problemas de diferença de cor, quantificar essa diferença, exprimi-la e perceber quais os valores aceitáveis. Assim, nasce o espaço CIE 1976 ou espaço CIELAB. Uma estrutura tridimensional do espaço de cor, bem equilibrada, com as coordenadas a , b e L , e que se baseia na teoria que uma cor não pode ser vermelha e verde ao mesmo tempo, bem como, não pode ser também azul e amarela simultaneamente. A coordenada a define o eixo vermelho/verde, a coordenada b define o eixo amarelo/azul e a coordenada L refere-se ao eixo da luminosidade. A Figura 6 ajuda a perceber visualmente a representação deste espaço de cor.[18,22,23]

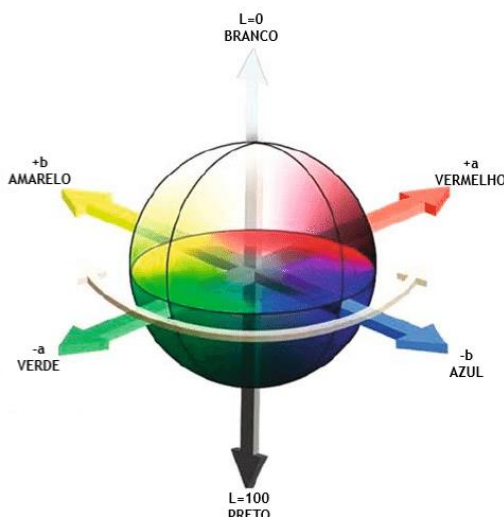


Figura 6 - Espaço de cor CIELAB (adaptada de [24]).

Para o valor de $L = 0$ está-se perante um branco perfeito, e para um $L = 100$ perante um preto perfeito. No eixo a , valores negativos correspondem a tonalidades esverdeadas e valores positivos a tons avermelhados. No eixo b segue-se a mesma lógica sendo que para valores negativos está-se perante tons azulados e para valores positivos tons mais amarelos.

O sistema CIELAB tem como maior vantagem o facto de a diferença de cor resultante poder ser dividida nas componentes de luminosidade, saturação e tonalidade. Esta disposição de espaço de cor permite então calcular, para além da diferença de cor total, ΔE , a diferença destes parâmetros entre duas medições.[22]

A variável ΔE pode ser calculada de acordo com a equação abaixo, onde os valores de ΔL , Δa e Δb são calculados a partir da diferença entre o valor da coordenada cromática da amostra e do padrão.[18]

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

Se $\Delta L > 0$ a amostra é mais clara do que o padrão, e se $\Delta L < 0$ a amostra é mais escura;

Se $\Delta a > 0$ a amostra é mais vermelha que o padrão, e se $\Delta a < 0$ a amostra é mais verde que o padrão;

Se $\Delta b > 0$ a amostra é mais amarela que o padrão, e se $\Delta b < 0$ a amostra é mais azul que o padrão.

2.2.3 Tolerância de Cor

Em contexto industrial, é comum que de fabrico para fabrico possam existir ligeiras diferenças durante o processo produtivo levando a pequenas alterações na cor final do produto. Para que estas diferenças de cor não se tornem consideráveis, é importante que se estabeleçam limites

de tolerância nos parâmetros de aceitação de cor. A tolerância de diferença de cor baseia-se na comparação das medições de várias amostras com os dados de um padrão conhecido.

A Figura 7 representa a esfera de tolerância teórica de cor segundo o sistema CIELAB. Os valores que se encontram no interior da esfera são considerados aceitáveis e aqueles que se encontram fora são inaceitáveis.[23]

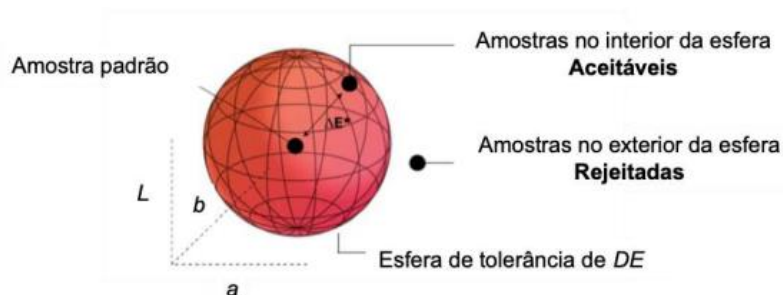


Figura 7 - Esfera de tolerância teórica CIELAB.[10]

Uma esfera de tolerância de cor pode apresentar diferentes tamanhos tendo em conta as especificações solicitadas pelo cliente em relação ao limite de tolerância de cor.

2.2.4 Instrumentos de Medição de Cor

Quando se avalia visualmente uma cor há vários fatores que podem interferir como a percepção, a posição da amostra, a distância, o ângulo e o tipo de fonte de luz. Não descurando que há sempre alguma subjetividade que acresce a estes fatores.[11]

Os instrumentos de medição de cor, à semelhança do olho humano, recebem e filtram os comprimentos de onda da luz refletida por um determinado objeto, diferindo apenas na sensibilidade e capacidade de os transformar em valores numéricos que constroem aquilo que se designa de dados espectrais que compõem a curva correspondente à “impressão digital” da cor.[25]

O espectrofotômetro é o instrumento de medição mais frequentemente usado para medição de cor. A Figura 8 esquematiza os seus principais componentes: uma fonte de radiação com condições geométricas de iluminação estabelecidas, uma amostra, alguns meios de dispersão de luz, um detetor e um sistema de processamento de sinal que o converte em espectro valores e numéricos adequados para análise.[11,20]

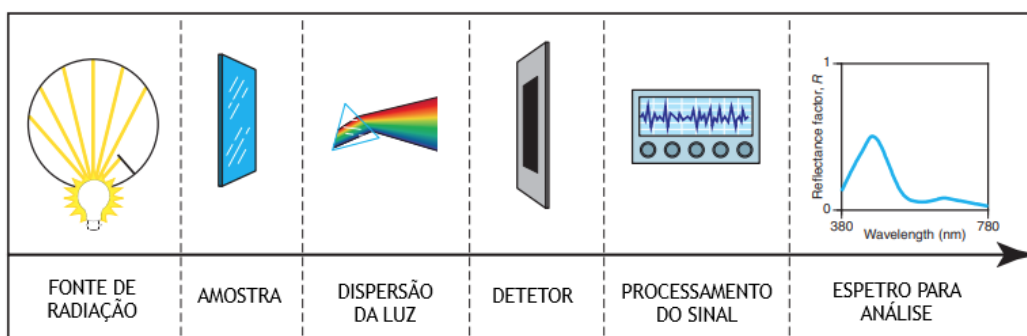


Figura 8 - Diagrama de blocos dos subsistemas dos componentes que constituem um espectrofotômetro para medição de cor (adaptado de [11]).

De acordo com a geometria de medição, há atualmente três tipos de espectrofotômetros principais para aplicações industriais: os tradicionais de $0^\circ/45^\circ$ ou $45^\circ/0^\circ$, com esfera integradora ou $d/8^\circ$ e multi-ângulo ou MA. Ao longo deste projeto foi usado um espectrofotômetro classificado como $45^\circ/0^\circ$, e em que o primeiro valor se refere ao ângulo de iluminação e o segundo ao de visualização tal como está ilustrado na Figura 9.

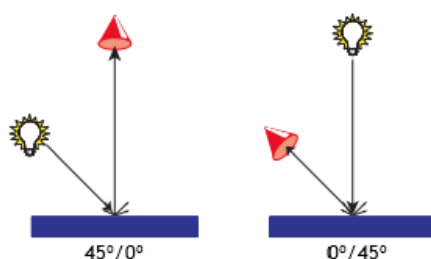


Figura 9 - Geometrias de iluminação $45^\circ/0^\circ$ e $0^\circ/45^\circ$ (adaptado de [11]).

Estes instrumentos captam principalmente informação de cor, sendo capazes de quantificar os atributos da cor como o L , a e b e em alguns casos são capazes de capturar dados de aparência, tal como o brilho.

Outros instrumentos utilizados na medição da cor são os colorímetros que apesar de desempenharem um papel útil, são incapazes de fornecer os mesmos dados de cor que um espectrofotômetro.[20]

2.3 Relação Entre Variáveis

2.3.1 Correlação e Modelo de Regressão Linear

A regressão linear é uma técnica de modelização na qual o valor esperado de uma variável dependente é modelado como uma combinação linear de um conjunto de variáveis explicativas. A regressão linear simples, que é fácil de analisar e aplicável numa grande variedade de

situações, refere-se a um modelo de regressão com apenas uma variável independente. Este modelo de regressão linear está intimamente relacionado com o cálculo de um coeficiente de correlação para medir o grau de associação entre duas variáveis, R . [26,27]

A equação abaixo descreve este modelo de regressão.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \epsilon$$

onde $\beta_0 + \beta_1 x$ representa a parte determinista do modelo que especifica que para qualquer valor da variável independente, x , a média da população da variável dependente ou de resposta, y , é descrita por essa função de linha reta. Seguindo a usual notação para a representação geral de uma linha reta, o parâmetro β_0 , a intercepção, é o valor da média da variável dependente quando x é zero, e o parâmetro β_1 , a inclinação, é a alteração da média da variável dependente associada a uma alteração da unidade em x . Estes parâmetros são frequentemente designados por coeficientes de regressão. De notar que a intersecção pode não ter uma leitura prática nos casos em que x não pode tomar um valor zero. [26,28]

No modelo linear descrito, a parte aleatória do modelo, explica a variabilidade das respostas sobre a média. Assume-se então que os termos de erro têm um zero médio e uma variância constante. Para fazer inferências estatísticas, também se faz a suposição de que os erros apresentam uma distribuição normal.

Para além de inferências sobre os parâmetros do modelo de regressão, interessa também saber até que ponto o modelo estima bem o comportamento da variável dependente. Por outras palavras, pretende-se ter informação sobre a fiabilidade da estimativa da regressão da variável dependente. Neste contexto, existem duas inferências diferentes, mas relacionadas:

- 1) Inferências sobre a resposta média: relaciona-se com a forma como o modelo estima a média da população condicional para qualquer valor x especificado.
- 2) Inferências sobre a previsão: relaciona-se com a capacidade de o modelo prever o valor da variável de resposta, y , para uma única observação futura escolhida aleatoriamente com um valor especificado da variável independente x . [26]

Os limites de previsão para uma resposta futura podem ser desenhados em torno de uma reta de regressão ajustada de forma semelhante aos limites de confiança para a mesma reta de regressão. As bandas de previsão são sempre mais largas do que as bandas de confiança, e de forma semelhante também são mais estreitas no valor médio da variável x e tornam-se mais largas em direcção aos limites do conjunto de dados. [29,27]

Importa também mencionar a chamada probabilidade de significância ou valor- p , que representa o grau de raridade de um resultado, partindo do princípio que a hipótese nula é verdadeira. Os valores de p mais pequenos tendem a desacreditar a hipótese nula e a apoiar a hipótese de estudo. De forma simples, o valor- p indica o grau de raridade do resultado do teste

observado quando combinado com todos os resultados de testes potencialmente mais desviantes.[27]

2.3.2 Minitab

O Minitab é um programa de análise estatística produzido pela Minitab Inc. Apresenta uma gama de funções de apresentação de dados, incluindo gráficos de dispersão, gráficos matriciais, histogramas, gráficos de pontos e outros, assim como permite gestão de dados, controlo de qualidade, elaboração de experiências, estatística básica, regressões e ANOVA, análise de confiança e previsão entre outras funcionalidades. Para além disso, o Minitab tem uma plataforma funcional, simples, dinâmica e intuitiva.[30]

Este software foi usado para o tratamento e análise estatística dos diferentes produtos estudados neste projeto de investigação.

3 Materiais e Métodos

3.1 Instrumentação

3.1.1 Espectrofotômetro Sem Contacto MetaVue VS3200

O espectrofotômetro utilizado neste trabalho é o MetaVue VS3200 da marca X-Rite, apresentado na Figura 10. Trata-se de um espectrofotômetro sem contacto que permite analisar tanto amostras em fase líquida como amostras sólidas e aplicações secas.



Figura 10 - Espectrofotômetro sem contacto MetaVue VS3200.[31]

Na Tabela 1 são apresentadas as especificações técnicas do equipamento.

Tabela 1 - Especificações técnicas do espectrofotômetro sem contacto MetaVue VS3200.[31]

Fonte de luz	LED de espectro integral
Área de medição / mm	2-12
Geometria de medição / °	45/0
Tempo de medição / s	<8
Faixa espectral / nm	400-700
Dimensão (c x l x a) / cm	24,76 x 18,03 x 18,41

O presente equipamento foi utilizado para efetuar medições em películas húmidas e em películas secas, em produtos de base solvente e em produtos de base aquosa. Decidiu-se que as primeiras avaliações seriam feitas em produtos de base solvente por apresentarem tempos de secagem da película mais longos, pois ultrapassar esta barreira representaria uma enorme vantagem para a empresa. Os produtos de base aquosa foram estudados de seguida.

Todas as amostras avaliadas foram comparadas com o respetivo padrão, preparado nas mesmas condições, e medidos em intervalos de tempo semelhantes: até 1 minuto após a aplicação na carta, 3 minutos após aplicação e, por fim, após secagem da película.

Foram medidas, para os diferentes intervalos de tempo, os valores das três coordenadas cromáticas, L , a e b , assim como a força corante, FC , e a diferença total de cor, ΔE . As correlações entre os valores obtidos para a FC e ΔE foram estabelecidas e recorreu-se ao software Minitab para elaborar uma análise estatística que aprove os modelos obtidos.

3.1.2 Espectrofotômetro com Esfera Integradora Ci4200

Foi também utilizado o espectrofotômetro com esfera integradora Ci4200, modelo encontrado em ambos os laboratórios de controlo de qualidade, e que se encontra representado na Figura 11.



Figura 11 - Espectrofotômetro com esfera integradora Ci4200.[32]

As especificações do equipamento apresentam-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Especificações técnicas do espectrofotômetro com esfera integradora Ci4200.[32]

Recetor	fotodiodos de silício aprimorados para o azul
Faixa de medição / %	0-200
Geometria de medição / °	d/8
Tempo de medição / s	≈2
Faixa espectral / nm	400-700
Dimensão (c x l x a) / cm	26,5 x 7,5 x 22,0

Este modelo de equipamento foi utilizado para fazer a análise das amostras após secagem da película, no respetivo laboratório de controlo de qualidade, por se tratar de um equipamento

que se utiliza no controlo e aprovação das bases. Posteriormente, encontrou-se uma correlação entre os valores de FC e ΔE obtidos para as medições em seco realizadas nos espectrofotómetros MetaVue VS3200 e Ci4200.

3.2 Avaliação de Bases

Para avaliar a conformidade e o desempenho de bases é importante seguir um padrão previamente estabelecido para produtos de base solvente e para produtos de base aquosa. Para as bases analisadas, e para todos os tipos de produto e diferentes ordens de fabrico, OF, foram preparadas misturas da base em análise e corante preto numa proporção de 98:2 v/v, respetivamente, e agitadas durante 10 minutos para homogeneização da cor. Posteriormente, foi possível estabelecer as correlações desejadas relacionando as medições em húmido e após secagem da película para as distintas bases estudadas.

Para facilitar a identificação dos produtos, e de modo a manter o sigilo requerido, foi adotada a nomenclatura que segue:

- I. A primeira letra refere-se ao mercado de destino do produto: industrial, I, protective, P, C-Floor, F, ou decorativo, D.
- II. A segunda letra é referente à natureza do produto: solvente, S, ou aquoso, W.
- III. A terceira letra é atribuída de acordo com o tipo de resina usada na formulação: acrílica, A, alquídica, Q, poliuretano, P, epoxídica, E, ou vinílica, V.

3.2.1 Produtos Base Solvente

Os produtos de base solvente foram os primeiros a ser avaliados por serem aqueles cujos tempos de secagem são mais elevados, apresentando maior inconveniente quando comparados com os produtos de base aquosa. Foram avaliadas diferentes amostras correspondentes a várias OF para cada produto na proporção de volume descrita acima, preparando-se 50 mL de mistura para cada amostra avaliada.

A Tabela 3 resume as principais informações sobre os ensaios levados a cabo.

Tabela 3 - Informações relativas aos ensaios com produtos de base solvente.

Produto	Nº de OF avaliadas
ISP1	14
PSA	9
ISQ2	9
ISQ1	8
PSP1	8
PSP2	12
ISP3	8
FSP	3
ISP2	6

As amostras foram aplicadas em cartas de contraste, com uma espessura húmida de 200 µm, sendo a análise efetuada nos intervalos de tempo descritos na secção 3.1.1. e em ambos os espectrofotómetros descritos na secção 3.1.

3.2.2 Produtos Base Aquosa

Os produtos de base aquosa foram avaliados de forma semelhante aos de base solvente tanto a nível de percentagens volúmicas para a mistura da base com a pasta corante preta, como a nível de intervalos de tempo de medição e espessura da película aplicada.

Na Tabela 4 estão resumidas as informações sobre os ensaios realizados.

Tabela 4 - Informações relativas aos ensaios com produtos de base aquosa.

Produto	Nº de OF avaliadas
DWV2	12
DWV3	4
DWV1	4
FWA	4
FWE	6
DWA	6

Tal como para as amostras de produtos de base solvente, as amostras acima foram aplicadas em cartas de contraste, com uma espessura húmida de 200 μm , sendo a análise efetuada nas condições descritas na secção 3.1.1. e em ambos os espectrofotómetros descritos na secção 3.1.

4 Resultados e Discussão

A avaliação da força corante e da diferença de cor dos 15 produtos avaliados foi feita seguindo a metodologia testada e aprovada para avaliação de pastas corantes no decorrer de estágios curriculares anteriormente realizados no departamento de colorimetria da CIN. Assim, as misturas para avaliação seguiram a norma interna da empresa para determinação de forças corantes de bases e aplicadas com uma espessura de 200 μm em cartas de contraste.

De forma a otimizar as condições de medição foi feito um breve teste ao desvio padrão entre as leituras de três cartas espalhadas para uma ordem de fabrico, selecionada ao acaso, para diferentes áreas de medição selecionadas no espectrofotómetro: 9, 6 e 4 mm. Assim sendo, mediu-se cinco vezes a FC e ΔE para mesma carta, conduzindo a um total de 15 medições para a ordem de fabrico em estudo e para cada área selecionada. No Apêndice A apresentam-se as tabelas referentes a este teste. Concluiu-se que para a área de medição de 6 mm havia um menor desvio padrão entre as medições para cada carta e um menor desvio padrão global, sendo então esta a área de medição adotada doravante neste projeto de investigação.

Para todos os produtos foi avaliada a correlação entre as medições de FC em húmido e em seco, bem como a correlação entre os valores de FC em húmido e em húmido com adição do endurecedor no caso dos produtos bicomponente. Foi também avaliada a linearidade da relação entre a medição feita no espectrofotómetro sem contacto e no espectrofotómetro com esfera integradora localizado no respetivo laboratório de controlo de qualidade de cada produto.

Para além do já mencionado, foi feita ainda a regressão entre valores obtidos a cerca de 1 e 3 minutos após o espalhamento na carta de contraste de forma a verificar a linearidade.

A diferença de cor, ΔE , foi também estudada e foi feita uma análise estatística semelhante à realizada para a FC . Sendo o ΔE um parâmetro de pouco relevo aquando da aprovação de bases, no controlo final, será apenas apresentado esse estudo a título de exemplo para o produto ISQ1, bem como a relação entre as medições a 1 e 3 minutos.

A análise estatística referente aos produtos ISP1, ISP2, ISP3, PSP1 e PSA encontra-se no Apêndice B.

4.1 Avaliação do Produto de Base Solvente Monocomponente ISQ1

4.1.1 Força Corante

Relativamente ao produto ISQ1, uma base industrial alquídica com aspeto de película brilhante, foi obtida a regressão linear entre os valores de FC em seco e em húmido para 1 minuto, Figura 12, e para 3 minutos, como representado na Figura 13.

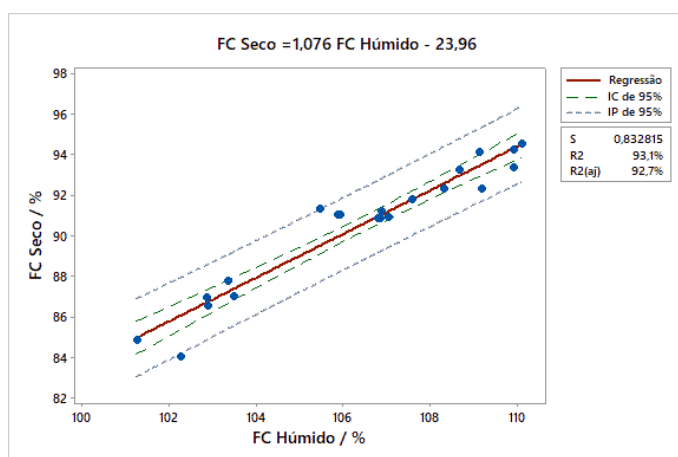


Figura 12 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para a FC em Seco vs. Húmido 1 minuto após o espalhamento do produto ISQ1.

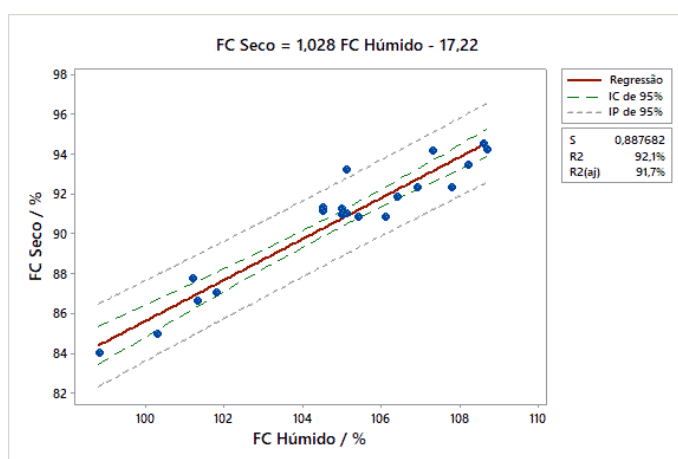


Figura 13 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e previsão para a FC em Seco vs. Húmido para 3 minutos após o espalhamento do produto ISQ1.

A análise das Figura 12 e Figura 13 permite constatar que para um intervalo de confiança, IC, de 95% a reta de regressão linear simples se encontra dentro da banda de confiança definida pelas linhas a verde. Além disso, para um igual valor de confiança, pode verificar-se que em ambos os casos os valores obtidos se encontram dentro do intervalo de previsão, IP, de valores futuros delimitada pelas linhas a cinzento.

Tabela 5 - Dados estatísticos dos modelos referentes à FC em Seco vs. Húmido para 1 e 3 minutos após o espalhamento do produto ISQ1.

Tempo / min	R	Valor-p
1	0,964	<0,001
3	0,959	<0,001

Partindo do pressuposto que a relação para ambos os tempos de análise segue um modelo de regressão linear, avaliando os valores obtidos para os coeficientes de correlação é possível concluir, para 1 e 3 minutos, a existência de uma forte relação linear, $R > 0,5$, entre a força corante medida em húmido com a medida após secagem da película. O valor- p , resultante do teste de hipóteses, vem corroborar esta conclusão uma vez que para ambas as situações é bastante inferior a 0,05.

A premissa de que os erros seguem uma distribuição normal com média zero e variância constante deve ser validada para provar a adequação do modelo aos dados experimentais. Assim, fez-se uma análise dos resíduos cuja representação gráfica se encontra na Figura 14.

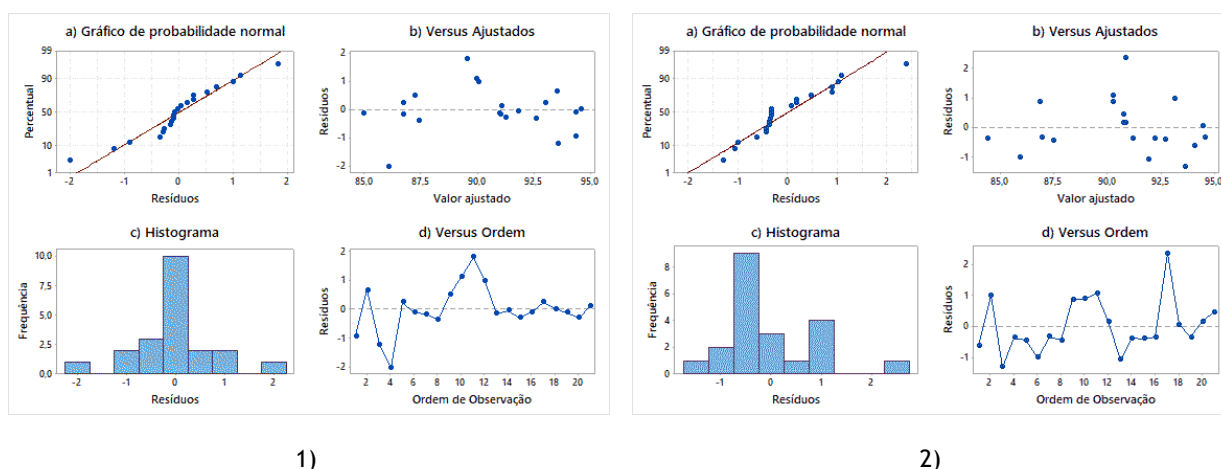


Figura 14 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC para 1) 1 minuto e 2) 3 minutos após o espalhamento do produto ISQ1.

Para verificar se os erros seguem uma distribuição normal atende-se às Figura 14.1)a) e Figura 14.2)a), que representam a distribuição de probabilidade normal dos resíduos. Sendo que os pontos em ambos os gráficos se encontram aproximadamente sobre as linhas retas, traçadas a vermelho, conclui-se que a validação do pressuposto.

Deve provar-se também o pressuposto de que os erros são independentes, apresentam média nula e variância constante. Assim, olhando para os gráficos das Figura 14.1)b) e Figura 14.2)b) é possível validar os resultados visto que há uma distribuição aleatória dos pontos em torno do

eixo Ox, correspondente ao resíduo nulo. Além disso, atendendo aos gráficos d) da Figura 14 é possível verificar que os resíduos normalizados em função da ordem são também aleatórios, não mostrando uma dependência com a ordem em que os ensaios foram realizados.

Esta análise permite atestar que existe uma relação linear com valor estatístico significativo entre as medições de *FC Seco* e *FC Húmido* para ambos os casos. Deste modo, através das respetivas equações que descrevem os modelos, resumidas na Tabela 23 da secção 4.7, é possível prever, de forma confiável, os valores de *FC Seco* partindo dos valores medidos em fase líquida. Pode, então, aprovar-se uma amostra que entre para controlo de qualidade num intervalo de tempo inferior a 20 minutos, desde que se inicia a preparação da amostra até obtenção de um resultado, ultrapassando a limitação que é o tempo de secagem.

Foi também feito o estudo da relação entre ambas as medições realizadas com a película húmida para 1 minuto e 3 minutos, sendo a Figura 15 a sua representação gráfica.

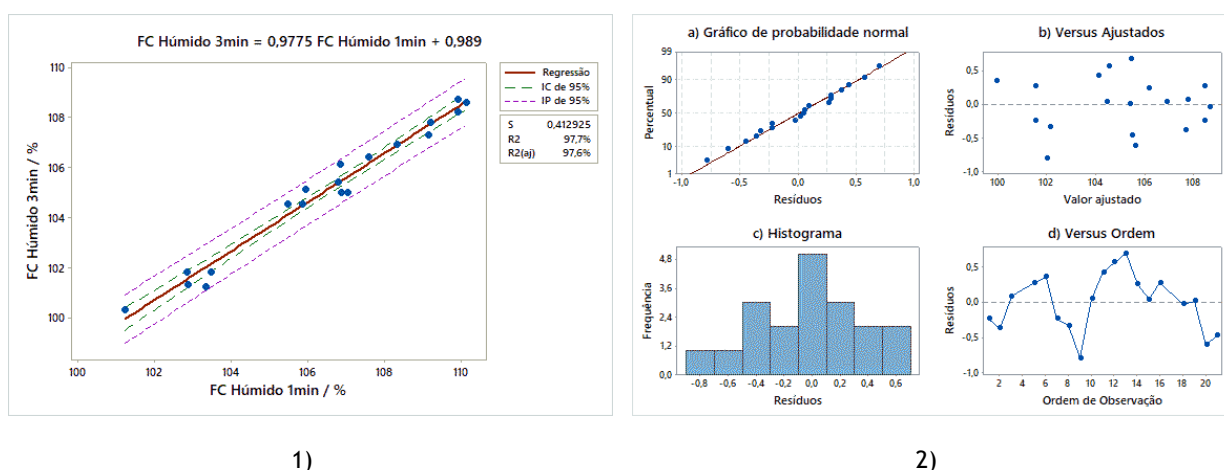


Figura 15 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão entre medições de *FC em Húmido* para 3 vs. 1 minutos e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Tal como era previsível, a relação entre as análises realizadas a 1 e a 3 minutos parece seguir uma tendência linear, ideia fortalecida pelo valor do coeficiente de determinação, R^2 , elevado. A Figura 15.2) corrobora essa ideia apresentando-se uma boa distribuição dos erros. Assim sendo, e tendo em conta que esta tendência se repete para os restantes produtos em estudo, doravante serão apresentados os resultados referentes à avaliação feita a cerca de 3 minutos após o espalhamento. Esta decisão prende-se pelo facto deste intervalo de tempo se apresentar como mais fiel ao que poderá ser praticado a nível de laboratório de controlo de qualidade.

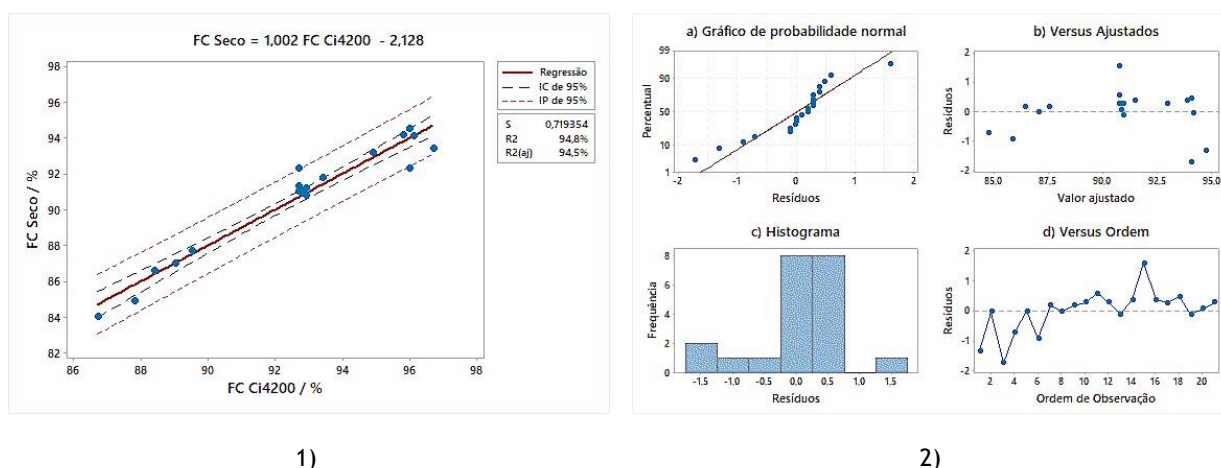


Figura 16 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Foi também efetuada a análise da relação entre as medições realizadas no espectrofotômetro sem contacto MetaVue e no espectrofotômetro com esfera integradora Ci4200 que se encontra no laboratório de controlo de qualidade. A leitura da Figura 16.1), referente à representação gráfica da reta de regressão e dos respetivos intervalos de confiança e de previsão, mostra que existirá uma relação linear entre as variáveis. Os pontos obtidos encontram-se dentro dos intervalos de previsão, e grande parte deles encontra-se dentro dos limites de confiança.

A análise da Figura 16.2), representativa da respetiva distribuição de resíduos, vem corroborar esta hipótese de que existe uma correlação linear.

Tabela 6 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Ci4200 após o espalhamento do produto ISQ1.

R	0,988
Valor-p	<0,001

Os valores obtidos para o coeficiente de correlação e para o valor-p vêm reforçar que a equação, apresentada na Tabela 23 da secção 4.7, é válida e pode ser aplicada.

4.1.2 Diferença de Cor

À semelhança do que foi estudado para a FC, também foi obtida a regressão linear entre o valor de ΔE em seco e ΔE em húmido para 1 e 3 minutos após o espalhamento do produto de base solvente monocomponente ISQ1. Na Figura 17 são apresentadas as respetivas linhas de tendência bem como os intervalos de confiança e de previsão.

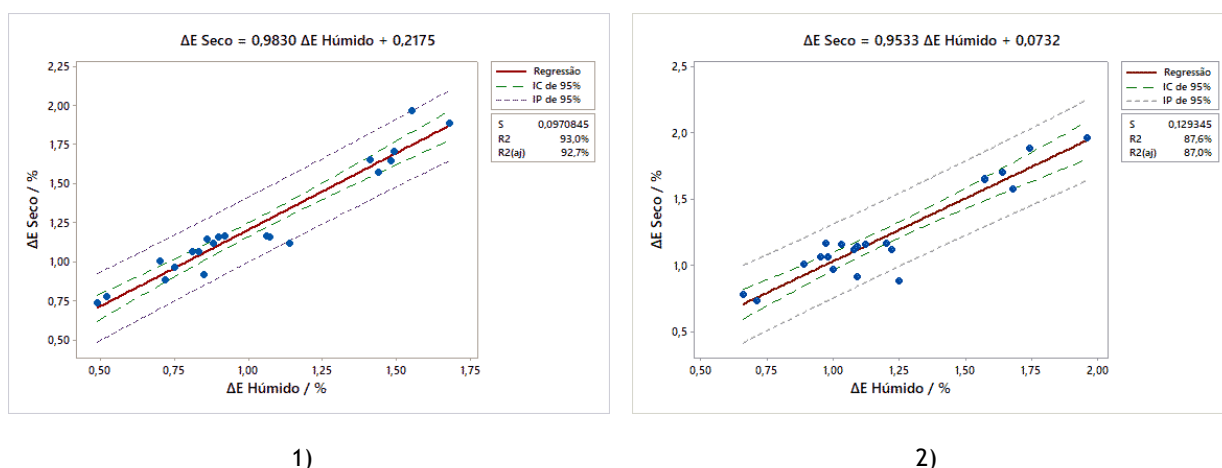


Figura 17 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para ΔE Seco vs. Húmido para 1) 1 minuto e 2) 3 minutos após o espalhamento do produto ISQ1.

Em ambos os casos são observadas linhas que seguem uma tendência linear. Os pontos encontram-se satisfatoriamente limitados pelo intervalo de confiança e entre os limites de previsão. Atendendo à Tabela 7, onde são apresentados os valores do coeficiente correlação R e valor- p , a presunção de linearidade é reforçada para ambos os tempos de medição.

Tabela 7 - Dados estatísticos do modelo referente à ΔE em Seco vs. Húmido para 1 e 3 minutos após o espalhamento do produto ISQ1.

Tempo / min	R	Valor- p
1	0,964	<0,001
3	0,936	<0,001

Resta, então, verificar a distribuição dos erros para ambas as regressões para que se possa comprovar estatisticamente a fiabilidade das equações obtidas. A Figura 18 diz respeito à representação gráfica dos resíduos para os modelos de regressão referentes à ΔE em Seco e em Húmido para 1 e 3 minutos.

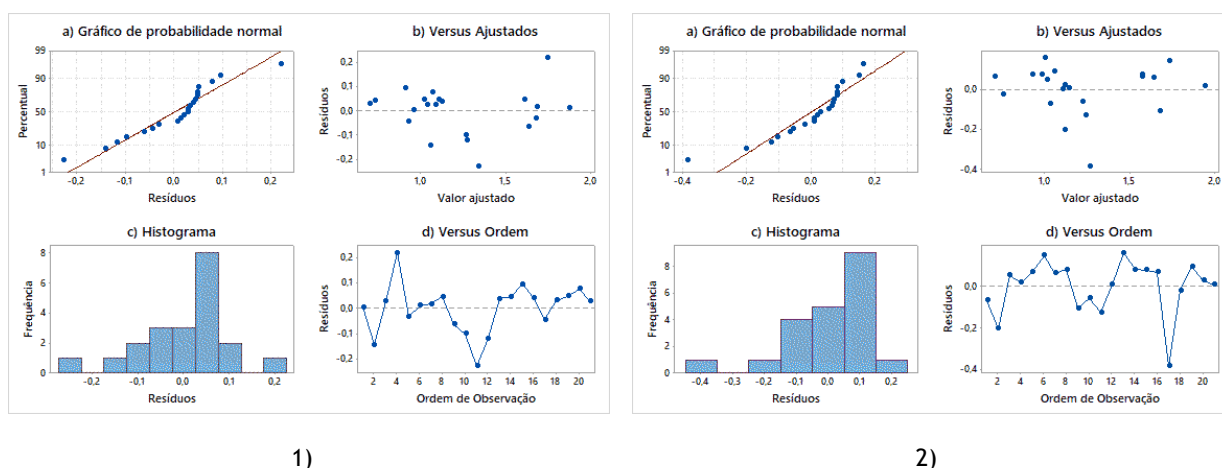


Figura 18 - Representação gráfica dos resíduos referentes à ΔE para 1) 1 minuto e 2) 3 minutos após o espalhamento do produto ISQ1.

Tal como se previa, tanto os gráficos da Figura 18.1) – referentes à regressão para as medições a 1 minuto – como os gráficos da Figura 18.2) – referentes às medições efetuadas a 3 minutos –, existe uma distribuição de resíduos que corrobora as premissas que permitem afirmar a legitimidade de uma regressão linear.

Tal como para a FC , foi avaliada a relação entre as medições efetuadas no espectrofotómetro sem contacto MetaVue e as efetuadas no espectrofotómetro Ci4200. Na Figura 19 apresenta-se a linha de tendência obtida e o gráfico de distribuição de resíduos que permite avaliar a legitimidade da regressão.

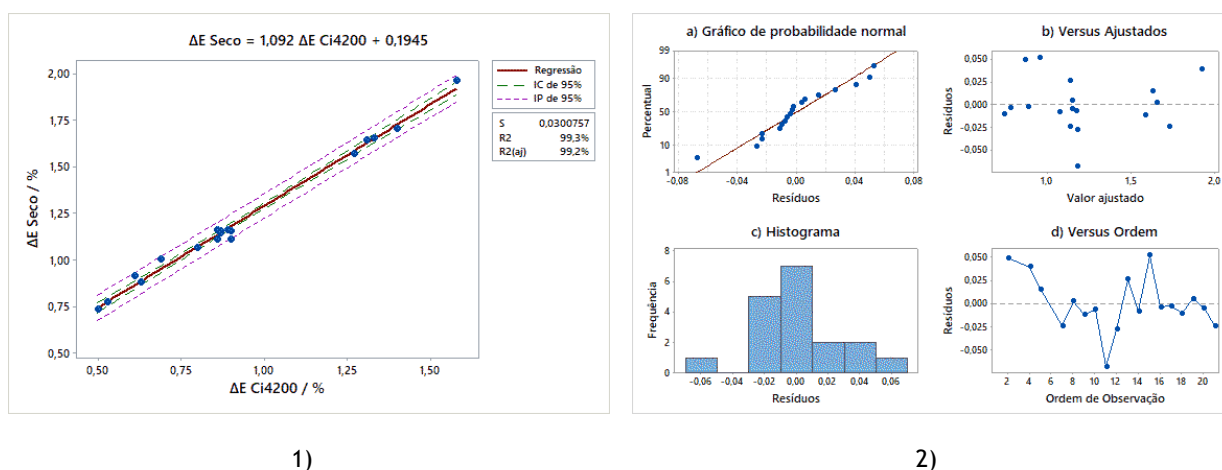


Figura 19 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de ΔE em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Na Tabela 8 são apresentados os valores obtidos de R e valor- p para a regressão acima.

Tabela 8 - Dados estatísticos do modelo referente à ΔE em Seco vs. Ci4200 após o espalhamento do produto ISQ1.

R	0,996
Valor-p	<0,001

Avaliando os gráficos da Figura 19, pode afirmar-se com confiança que a reta apresentada em 1) segue uma tendência linear forte, corroborada tanto pelos valores da Tabela 8 como pela distribuição de resíduos apresentada em 2).

Posto isto, também para a diferença de cor se pode afirmar que é válida a técnica empregue com o espectrofotômetro sem contacto e que as equações obtidas são aplicáveis.

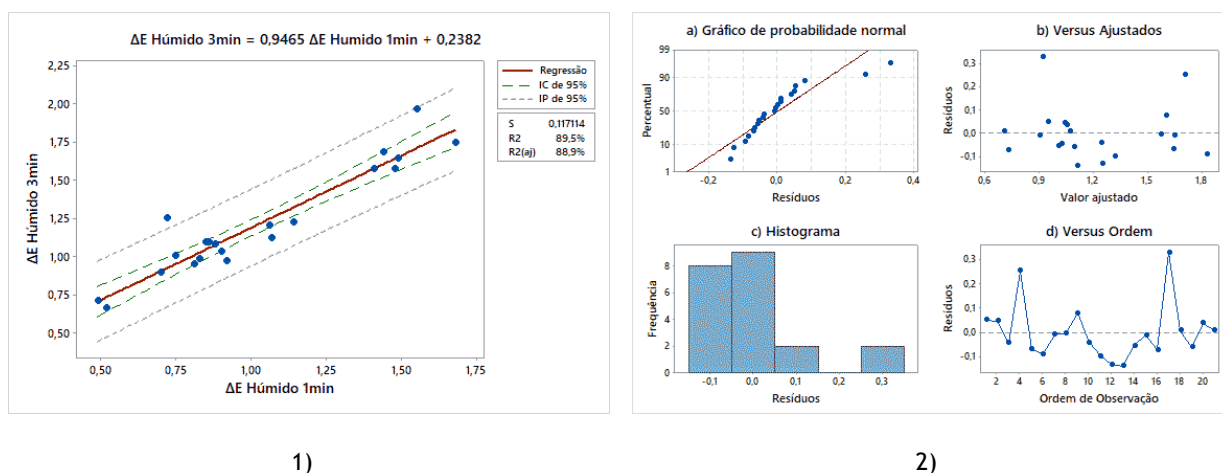


Figura 20 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão entre medições de ΔE em Húmido para 3 vs. 1 minutos e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Também a regressão entre os valores obtidos para as medições em húmido para 1 e para 3 minutos é descrita pelo modelo linear, tal como se pode observar pelos gráficos 1) e 2) da Figura 20. Assim sendo, fortalece-se a ideia de que é seguro e confiável que análise de ΔE possa ser efetuada e validada após 3 minutos do espalhamento.

4.2 Avaliação do Produto de Base Solvente Bicomponente PSP2

Para o produto PSP2, um esmalte de poliuretano acrílico curado com isocianatos alifáticos, serão apenas apresentados os resultados relativos à avaliação da FC, bem como a sua análise estatística. Note-se que, tal como referido anteriormente, a regressão entre os valores em seco e em húmido apresentadas correspondem às medições feitas a 3 minutos após espalhamento na

carta de contraste. Na Figura 21 apresenta-se a relação entre os dados obtidos para as medições em seco e em húmido.

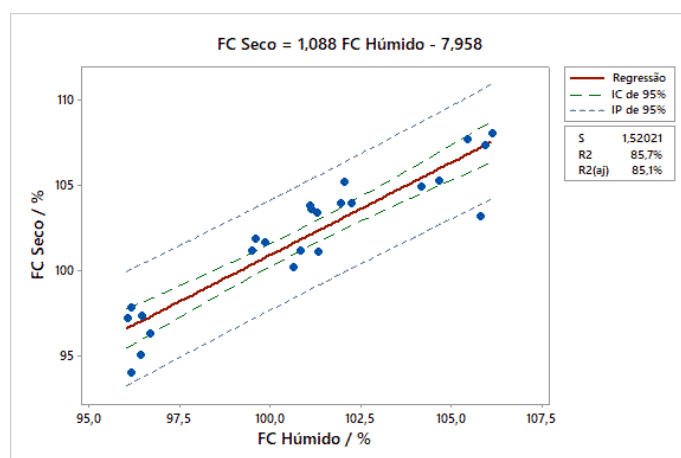


Figura 21 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e previsão para a FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto PSP2.

O gráfico acima, Figura 21, é indicativo de uma regressão linear. Os pontos experimentais são limitados pelo intervalo de previsão e pelo intervalo de confiança, embora neste último caso existam pontos além do limite. No entanto, os valores obtidos para o coeficiente de correlação R e para o valor- p , Tabela 9, fortalecem a premissa de correlação linear entre as variáveis.

Tabela 9 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto PSP2.

R	0,926
Valor-p	<0,001

A análise da distribuição dos resíduos, apresentada na Figura 22, é aqui importante para a verificação dos pressupostos que provam a linearidade de uma regressão. Apresenta-se uma distribuição normal dos erros, uma boa distribuição em torno da média zero, eixo Ox, com variância praticamente nula e independência dos dados obtidos quanto à ordem em que foram analisados. É, portanto, seguro afirmar que a equação que descreve a correlação entre as medidas Seco e Húmido, apresentada na Figura 21, é válida e aplicável.

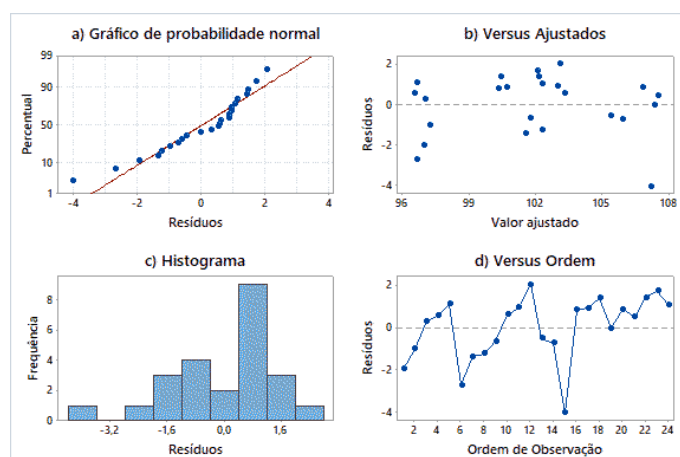


Figura 22 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.

Sendo o produto PSP2 bicomponente, ou seja, a incorporação de um endurecedor é necessária para que o produto possa secar completamente, torna-se imprescindível estudar se existe uma relação entre a FC medida na película húmida da mistura dos dois componentes e a película seca. Assim, a mistura entre a resina e o endurecedor será referida como "Húmido 2C", referência aos 2 componentes, e a película seca é referida como "Seco", conforme anteriormente. Esta relação é apresentada na Figura 23, bem como os respetivos intervalos de confiança e previsão.

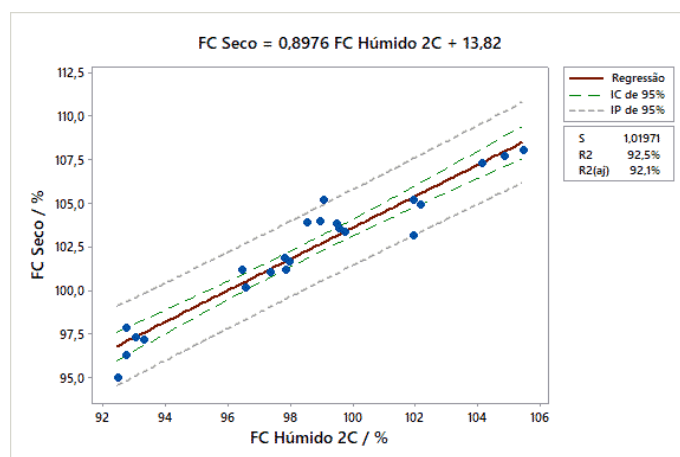


Figura 23 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e previsão para a FC em Seco vs. Húmido 2C após o espalhamento do produto PSP2.

Por análise do gráfico é possível perceber que grande parte dos pontos obtidos experimentalmente se encontram dentro do intervalo de confiança de 95%, sendo ainda que todos eles se encontram entre os limites de previsão. Os valores obtidos para o coeficiente de

correlação R e para o valor- p , explicitados na Tabela 10, são também indicativos da existência de uma boa relação de linearidade entre as variáveis.

Tabela 10 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido 2C após o espalhamento do produto PSP2.

R	0,962
Valor-p	<0,001

Posto isto, resta analisar os gráficos representativos da distribuição de resíduos referentes à regressão linear estimada. Na Figura 24 apresentam-se os 4 gráficos que permitem a validação das premissas de linearidade.

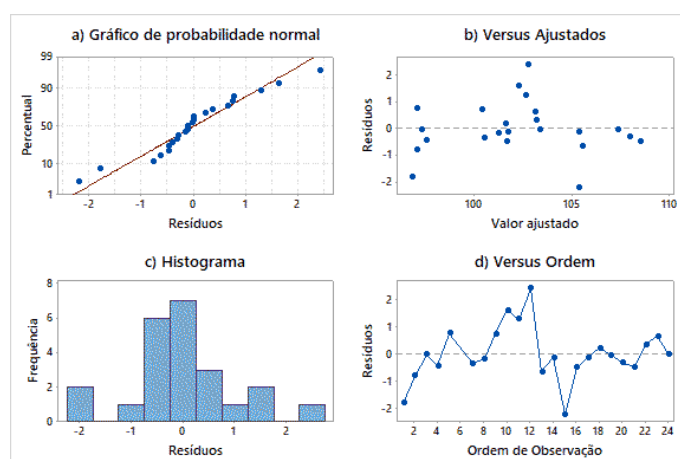


Figura 24 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.

Pode considerar-se que existe uma distribuição normal dos erros, Figura 24a), e a proposição de que estes são independentes da ordem de análise e se distribuem em torno do eixo Ox , representativo da média nula, com variância constante é também validada.

Pode-se afirmar de forma segura que a equação que relaciona as variáveis Seco e Húmido 2C é estatisticamente válida e passível de ser aplicada no âmbito do controlo de qualidade.

Tal como para o produto ISQ1, também foi testada a relação entre as medições efetuadas no espectrofotómetro sem contacto MetaVue e as efetuadas no espectrofotómetro localizado no laboratório de controlo de qualidade, Ci4200.

Na Figura 25 são apresentados os gráficos da regressão entre as variáveis Seco e Ci4200 e da respetiva distribuição de resíduos a ela associados.

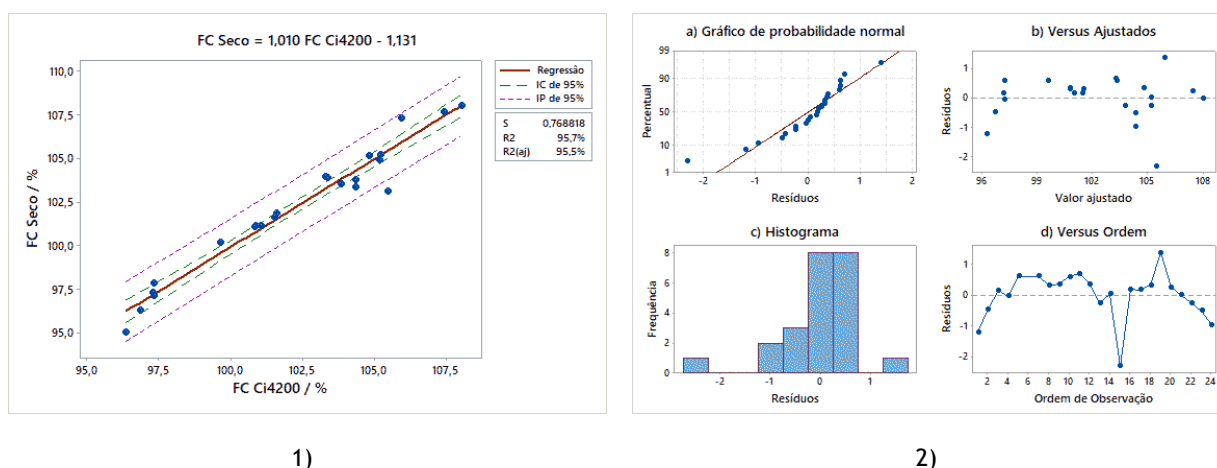


Figura 25 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

A leitura da Figura 25.1) mostra que existirá uma relação linear entre as variáveis. Os pontos estão dentro dos intervalos de confiança e de previsão, salvo no caso de um ponto que se apresenta fora do limite inferior de previsão, e que não deverá pôr em causa a validade da equação. A análise da Figura 25.2) corrobora a hipótese de linearidade, e pode afirmar-se que a equação descreve eficazmente a correlação entre os valores medidos em ambos os espectrofotómetros.

Os valores dos parâmetros estatísticos R e valor- p apresentam-se na Tabela 11, e são bastante elucidativos da adequação do modelo linear.

Tabela 11 - Dados estatísticos do modelo referentes à FC em Seco vs. Ci4200 após o espalhamento do produto PSP2.

R	0,978
Valor-p	<0,001

4.3 Avaliação do Produto de Base Aquosa Monocomponente DWA

O produto DWA, um acrílico mate para uso decorativo, foi avaliado tal os produtos anteriores, obtendo-se a relação entre medições em seco e em húmido, Figura 26, e a relação entre as medições efetuadas nos dois espectrofotómetros disponíveis para este trabalho.

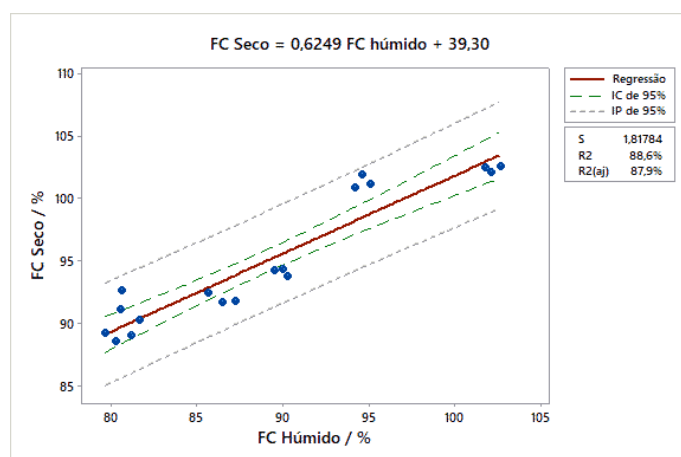


Figura 26 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para a FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto DWA.

A Figura 26 sugere que existe uma relação linear entre os valores de *FC* obtidos com a película húmida e após secagem da mesma. A validade desta observação deve, novamente, ser comprovada fazendo uma análise estatística.

Tabela 12 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto DWA.

R	0,941
Valor-p	<0,001

Supondo que a linha de tendência representada na Figura 26 é representativa de uma correlação linear entre as variáveis, foram avaliados o valor do coeficiente de correlação *R* e o valor-*p*. Assim, atendendo à Tabela 12, verifica-se que *R* é superior a 0,5 e o valor-*p* inferior a 0,05, provando-se, então o pressuposto.

Para consolidar este argumento é importante avaliar a distribuição dos erros e reiterar que estes são independentes e seguem uma distribuição normal com média zero e variância constante. Na Figura 27 está a representação gráfica desses erros. É possível notar-se uma distribuição normal dos erros sendo que os pontos se encontram distribuídos aproximadamente sobre uma linha reta. Atendendo à representação resíduos ajustados, valida-se que há uma distribuição aleatória dos pontos em torno do eixo *Ox*, resíduo nulo, e a representação dos resíduos ordenado permite concluir também a independência quanto à ordem de análise das amostras.

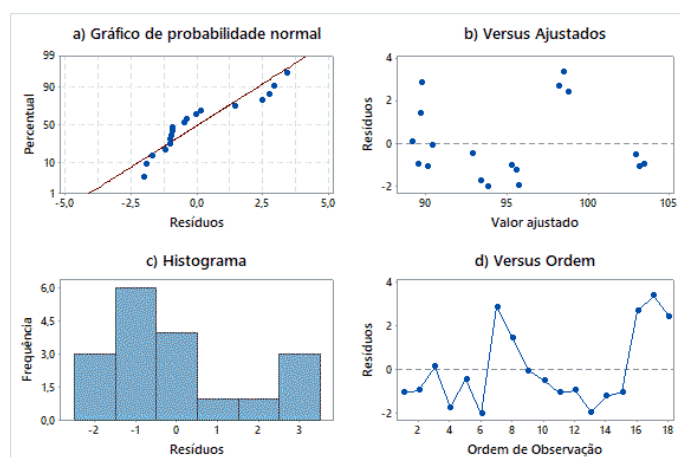


Figura 27 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.

A equação que relaciona medições em seco e em húmido para o produto DWA é estatisticamente válida e adequada.

Provou-se também a linearidade entre os valores obtidos nas medições para as amostras secas em ambos os espectrofotómetros usados ao longo do desenvolver do projeto, o espectrofotómetro sem contacto e o localizado no laboratório de controlo de qualidade. A Figura 28 representa a regressão e os resíduos para essas medições.

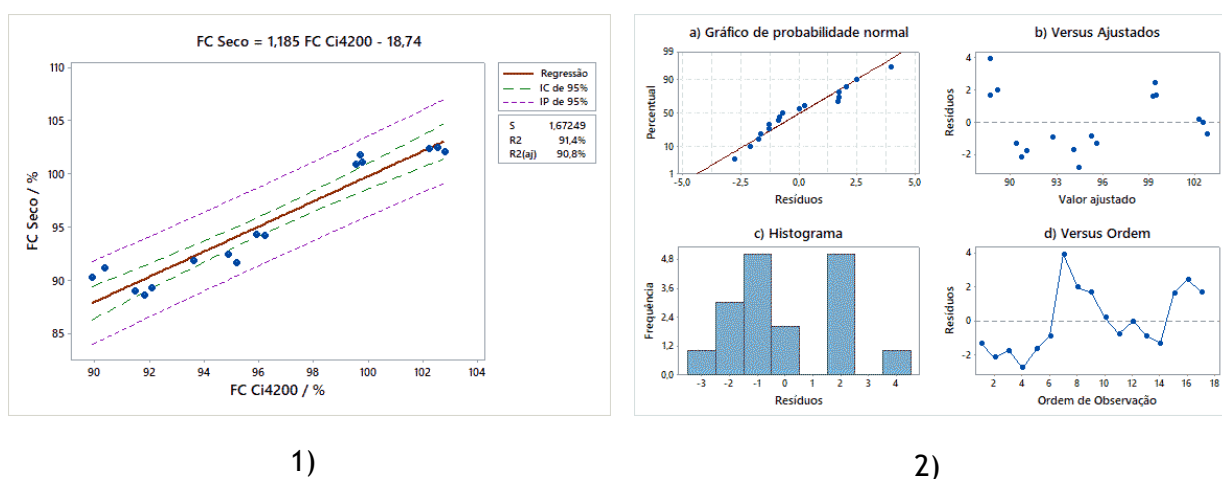


Figura 28 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Uma breve análise da Figura 28.1) permite pressupor uma relação linear entre as variáveis e na Tabela 13 apresentam-se os valores de R e valor- p , que reiteram este pressuposto.

Tabela 13 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Ci4200 após o espalhamento do produto DWA.

R	0,956
Valor-p	<0,001

Consultando a Figura 28.2) onde se apresentam os gráficos relativos à distribuição dos resíduos, é possível confirmar os pressupostos acima enunciados sendo que há uma distribuição quase linear da probabilidade e os resíduos seguem uma distribuição completamente aleatória, e desordenada, em torno do eixo representativo da média nula. Assim, também, a equação que relaciona as medições em seco, nos dois espectrofotômetros, é válida e pode ser aplicada se necessária.

4.4 Avaliação do Produto de Base Aquosa Bicomponente FWE

O produto FWE, um revestimento epóxi para pavimentos com acabamento acetinado, foi submetido a uma análise em tudo semelhante às anteriores. A relação entre os valores obtidos em seco e em húmido encontra-se representada na Figura 29, bem como os respetivos intervalos de confiança e de previsão.

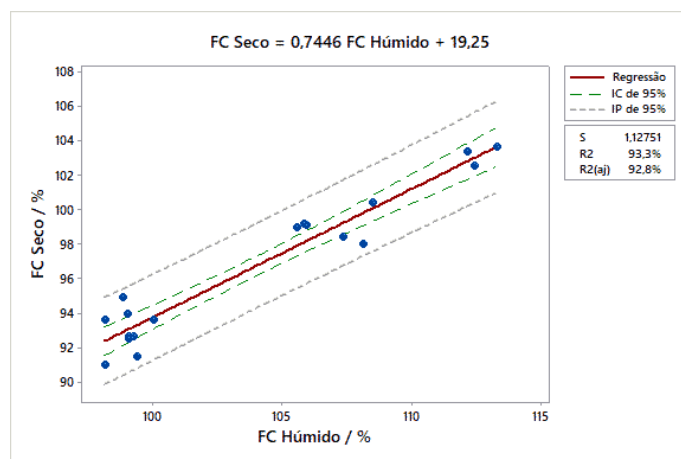


Figura 29 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e previsão para a FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto FWE.

O gráfico acima permite sugerir que existe uma relação de linearidade entre os valores FC obtidos antes e após a secagem da película. A validade desta observação deve, também aqui, ser provada por meio de uma avaliação estatística. Os valores do coeficiente de correlação *R* e do valor-*p* encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto FWE.

R	0,966
Valor-p	<0,001

Atendendo aos valores obtidos, é possível concluir que ambos se enquadram nos limites estabelecidos e, por conseguinte, a regressão pode ser considerada linear.

Resta agora consolidar este argumento mostrando a independência dos erros e provando que estes seguem uma distribuição normal com média zero e variância constante. A Figura 30 é a representação gráfica da distribuição de resíduos.

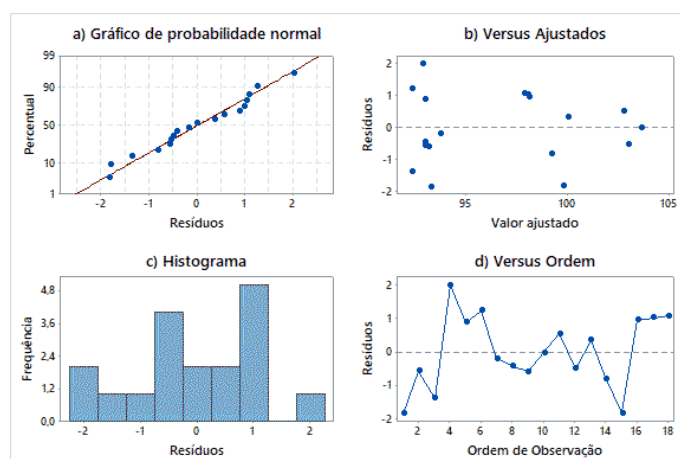


Figura 30 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.

A análise gráfica permite perceber que se cumpre a hipótese já referida de que os erros são variáveis aleatórias independentes que seguem uma distribuição normal, com média zero e variância constante. Assim sendo, a equação relativa a medições secas e húmidas para o produto FWE é estatisticamente válida e adequada.

O produto FWE é bicomponente e é de interesse estudar a relação entre a medição da película húmida, aquando da mistura de resina com o endurecedor, e da película seca. Assim, a película húmida aqui referida como "Húmido 2C" denota que há mistura dos dois componentes e a película seca é referida como "Seco", à semelhança dos casos anteriores. A relação entre os valores destas medições é ilustrada na Figura 31.

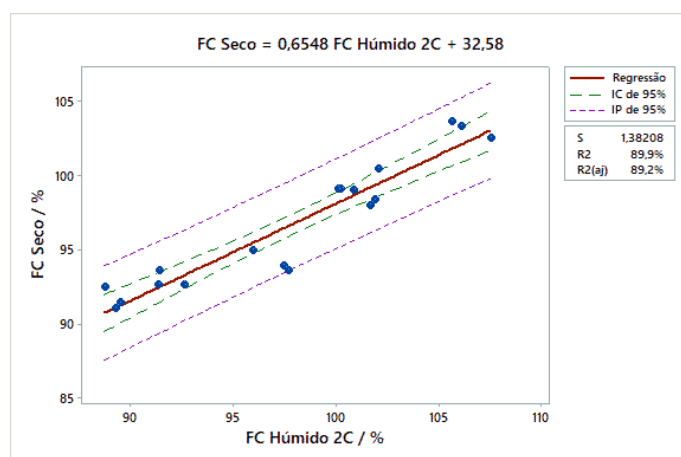


Figura 31- Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e previsão para a FC em Seco vs. Húmido 2C após o espalhamento do produto FWE.

A partir da análise gráfica pode verificar-se que existe, uma vez mais, uma tendência linear na relação entre a medição seca e a húmida com os dois componentes misturados. Além disso, parte considerável dos dados está dentro do limite de confiança de 95% e todos estão dentro dos limites de previsão calculados para a regressão em questão.

O valor- p e o coeficiente de correlação R , que descreve a tendência, podem ser encontrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido 2C após o espalhamento do produto FWE.

R	0,948
Valor-p	<0,001

Ambos os valores estão dentro dos limites estabelecidos para que se considere uma forte dependência linear entre as variáveis, $R > 0,5$ e valor- $p < 0,05$.

A Figura 32 apresenta a distribuição de resíduos para a correlação entre as variáveis Seco e Húmido 2C que permite validar o pressuposto de que a equação que traduz a regressão linear é estatisticamente credível e pode ser aplicada.

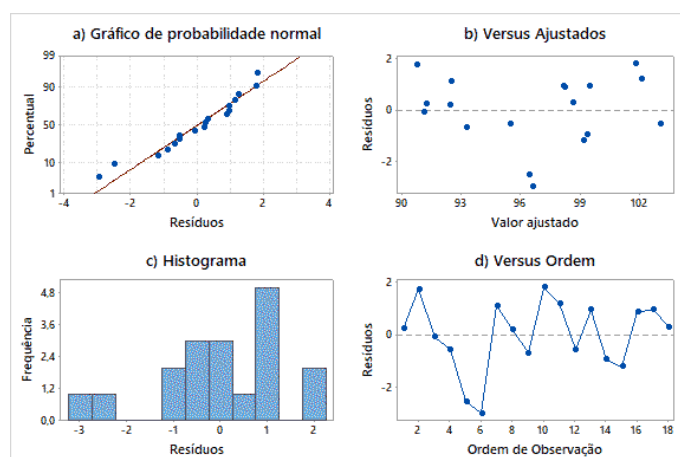


Figura 32 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.

Novamente, verifica-se a tendência dos pontos sobre a linha desenhada a vermelho, nota-se uma boa distribuição aleatória em torno do eixo Ox e pode dizer-se que os pontos não seguem nenhuma tendência segundo a ordem de observação.

A avaliação da relação entre as medições levadas a cabo nos dois espectrofotómetros usados durante o projeto também foi feita para este produto. As mesmas cartas de contraste foram então avaliadas no espectrofotómetro MetaVue e no espectrofotómetro Ci4200, e os resultados são apresentados graficamente na Figura 33.1). Os gráficos da distribuição de resíduos correspondente são mostrados na Figura 33.2).

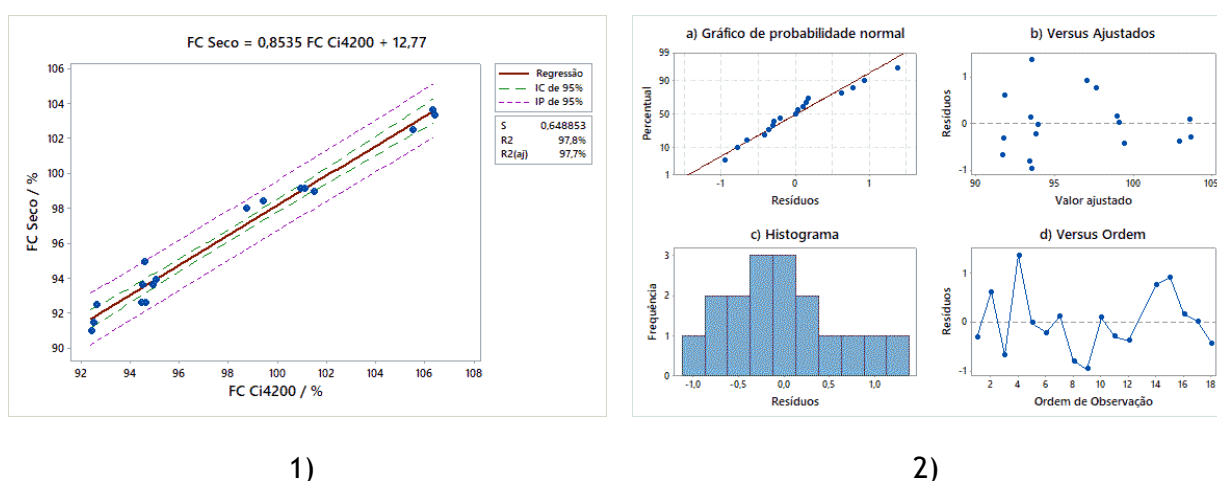


Figura 33 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

É sugerido pelos gráficos da Figura 33 que existe uma forte relação linear entre as duas variáveis. Também os valores de R e valor- p apresentados na Tabela 16 fortalecem essa ideia uma vez que obedecem aos limites designados.

Tabela 16 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Ci4200 após o espalhamento do produto FWE.

R	0,989
Valor-p	<0,001

Neste caso, à semelhança dos anteriores, os pressupostos estabelecidos quanto aos erros são cumpridos. A análise da Figura 33.2) possibilita corroborar a independência dos erros, provando que estes seguem uma distribuição normal e verificando a distribuição dos resíduos em torno da média nula. Por conseguinte, a equação que traduz esta regressão linear é válida e fiável.

4.5 Avaliação do Produto de Estufa ISQ2

O produto ISQ2 é formulado com resinas alquídicas e amínicas e diferencia-se dos anteriores por ser um termoendurecível, ou seja, necessita de estufagem para secar. A análise estatística feita aos dados obtidos para este produto foi em tudo semelhante à realizada para os restantes produtos monocomponentes. Na Figura 34 está representada a reta que relaciona as variáveis *FC Seco* e *FC Húmido*, medidas 3 minutos após espalhamento na carta de contraste, bem como os respetivos limites de confiança e de previsão.

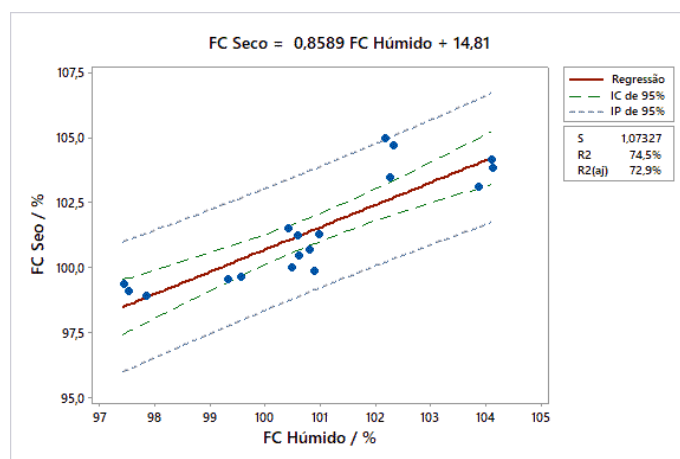


Figura 34 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para a FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto ISQ2.

Uma primeira análise sugere que os pontos obtidos seguem uma regressão linear, apesar de existirem alguns pontos fora dos limites para o intervalo de confiança de 95%. Avaliando os valores obtidos para o coeficiente *R* e para o valor-*p* apresentados na Tabela 17 também estes apontam para uma linearidade na reta de tendência.

Tabela 17 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido após o espalhamento do produto ISQ2.

R	0,863
Valor-p	<0,001

Assim sendo, resta fazer uma análise aos gráficos de distribuição dos resíduos referentes a esta correlação. Na Figura 35 são apresentadas as representações gráficas dessa distribuição.

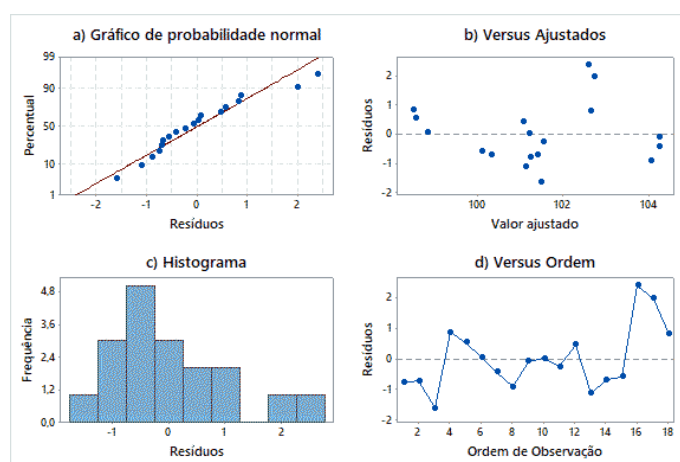


Figura 35 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.

A observação gráfica dos resíduos demonstra que os erros são variáveis aleatórias independentes da ordem de medição e que seguem uma distribuição normal, têm média zero e variância constante, de modo que a equação obtida é estatisticamente válida e adequada.

A relação entre os valores obtidos nas medições dos dois espectrofotômetros empregues durante o trabalho foi também estudada para este produto e os resultados referentes à linha de tendência e respetiva distribuição de resíduos encontram-se ilustrados na Figura 36.

Seguindo a tendência dos produtos anteriores, também aqui se pode considerar existir uma correlação linear entre as variáveis *FC Seco* e *FC Ci4200*. Os valores encontram-se entre os limites de previsão e tendencialmente entre ou perto dos limites de confiança traçados. A distribuição de resíduos valida a teoria de regressão linear sendo que se poderá considerar a equação presente na Figura 36.1) válida.

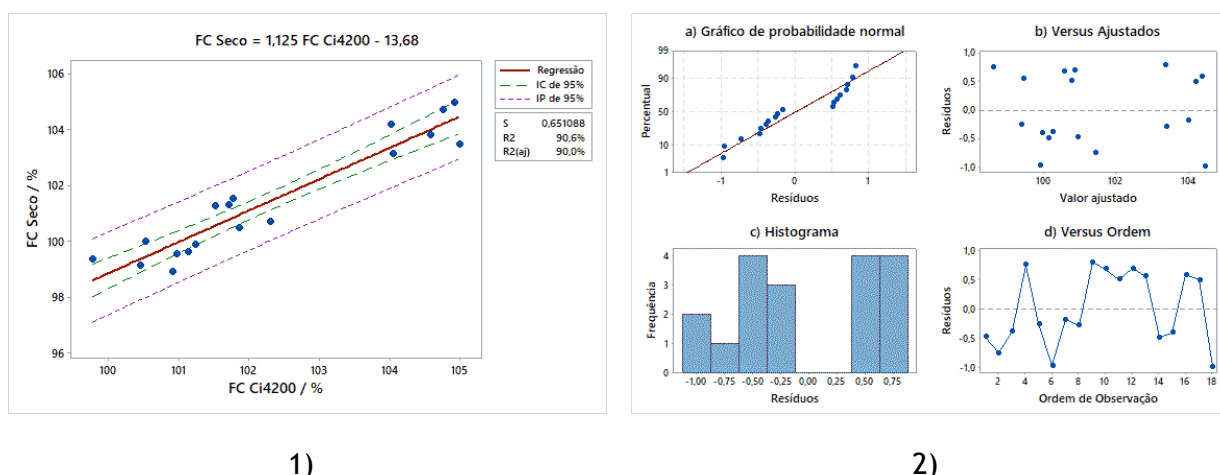


Figura 36 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Atendendo aos valores obtidos na Tabela 18, também o coeficiente de correlação R e o valor- p são também consistentes com esta afirmação.

Tabela 18 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Ci4200 após o espalhamento do produto ISQ2.

R	0,951
Valor- p	<0,001

4.6 Avaliação de Produtos Aquosos Decorativos

De forma a tentar perceber se a técnica de espectrofotometria sem contacto poderia ser aplicada a produtos aquosos decorativos, esta foi testada para os produtos mais vendidos com estas características. Os resultados obtidos para o produto DWV1 encontram-se abaixo e os obtidos para os restantes produtos aquosos estão expressos graficamente no Apêndice C.

Na Figura 37 e na Figura 38 estão representados os resultados obtidos para a regressão entre os valores da película em seco e em húmido para o primeiro minuto após espalhamento do produto, bem como os respetivos resíduos.

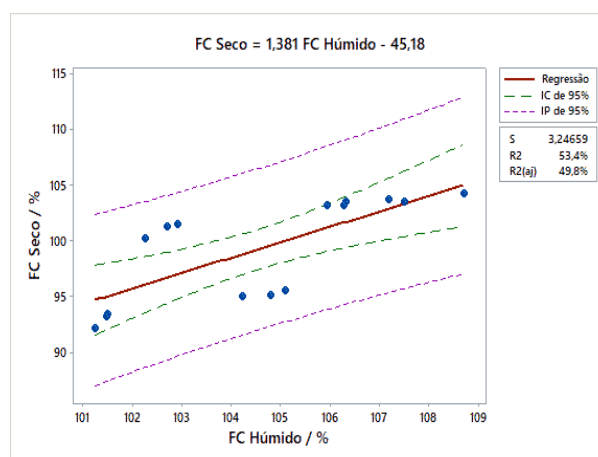


Figura 37 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para a FC em Seco vs. Húmido para 1 minuto após o espalhamento do produto DWV1.

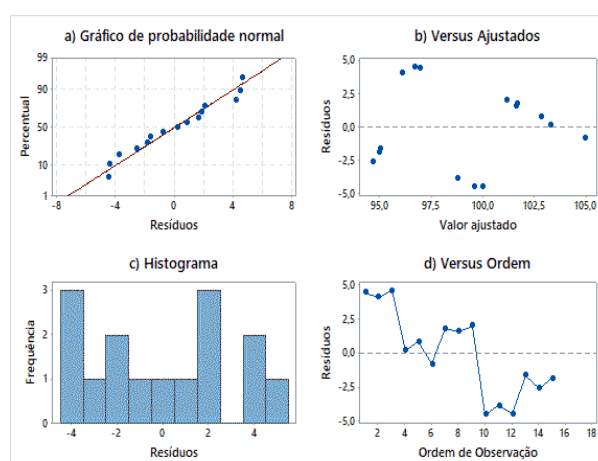


Figura 38 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.

Na Tabela 19 encontram-se os valores do coeficiente de correlação R e do valor- p referentes a esta regressão.

Tabela 19 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido 1 minuto após o espalhamento do produto DWV1.

R	0,73
Valor- p	0,002

A análise das figuras acima, juntamente com os valores presentes na Tabela 19, permitem validar estatisticamente a equação que advém da regressão efetuada.

A mesma análise foi efetuada após 3 minutos do espalhamento e foi construída uma correlação entre dados obtidos. A Figura 39 representa graficamente essa correlação e a Figura 40 a respetiva distribuição de resíduos.

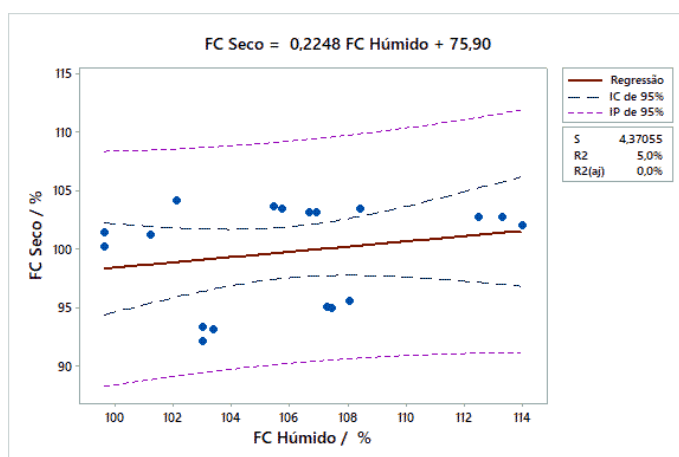


Figura 39 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para a FC em Seco vs. Húmido para 3 minutos após o espalhamento do produto DWV1.

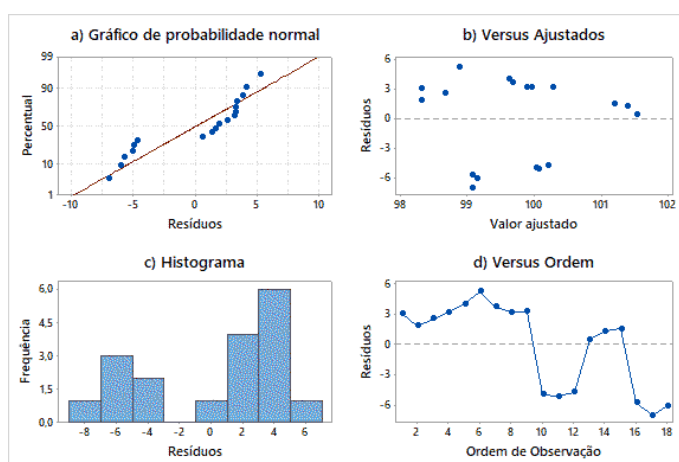


Figura 40 - Representação gráfica dos resíduos referentes à FC.

A Tabela 20 apresenta os valores referentes ao coeficiente de correlação R e ao valor- p para a correlação da Figura 39.

Tabela 20 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Húmido 3 minutos após o espalhamento do produto DWV1.

R	0,07
Valor- p	0,374

Neste caso, o valor do coeficiente de correlação encontra-se muito abaixo do admissível para que se possa considerar que exista linearidade na regressão. Atendendo à Figura 39 pode também perceber-se que uma grande parte dos dados obtidos se encontra fora dos limites de confiança para a regressão, o que vem corroborar a ideia de que a tendência não é linear.

Foi avaliada também a correlação entre dos dados obtidos para as medições a 1 e a 3 minutos em húmido, de forma a perceber se haveria alguma relação de linearidade ao longo do tempo.

Na Figura 41 encontra-se a representação gráfica de correlação obtida, bem como a distribuição dos erros dessa mesma regressão.

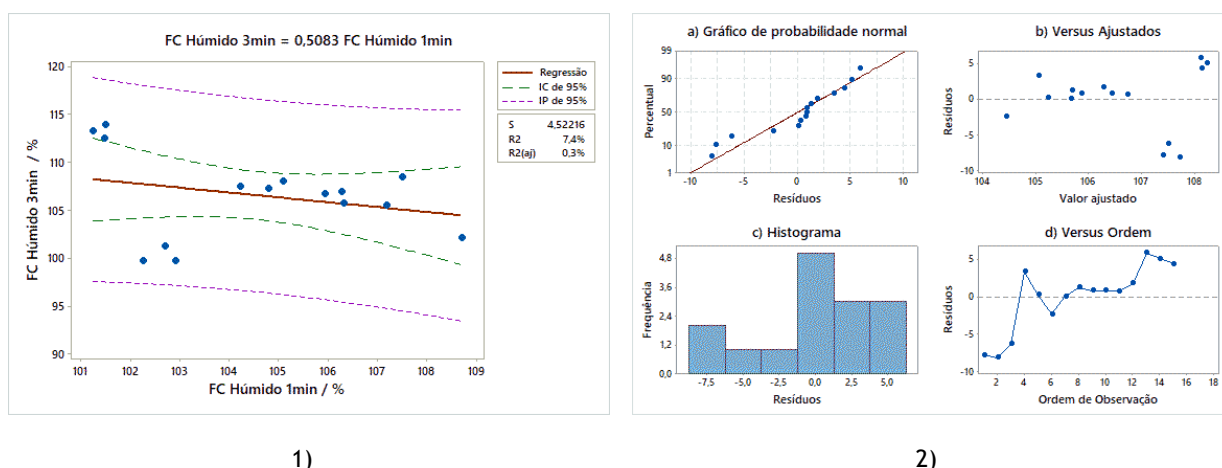


Figura 41 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para a FC em Húmido para 3 vs. 1 minutos e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Atendendo ao gráfico da Figura 41.1) pode observar-se a existência de muitos pontos fora dos limites para o intervalo de confiança estabelecido. Também na Figura 41.2) se observa uma distribuição dos resíduos em torno da média nula cuja variância não se apresenta constante.

Tabela 21 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Húmido para 3 vs. 1 minutos após o espalhamento do produto DWV1.

R	0,27
Valor-p	0,326

O valor para o coeficiente de correlação, R , apresentado na Tabela 21, vem corroborar a ideia de que não existe uma relação linear entre as medições efetuadas a 1 e a 3 minutos.

Tal como para os produtos avaliados anteriormente, no que respeita às medições nos dois espectrofotómetros, pode afirmar-se novamente que existe uma forte relação linear entre as medições, representada na Figura 42.

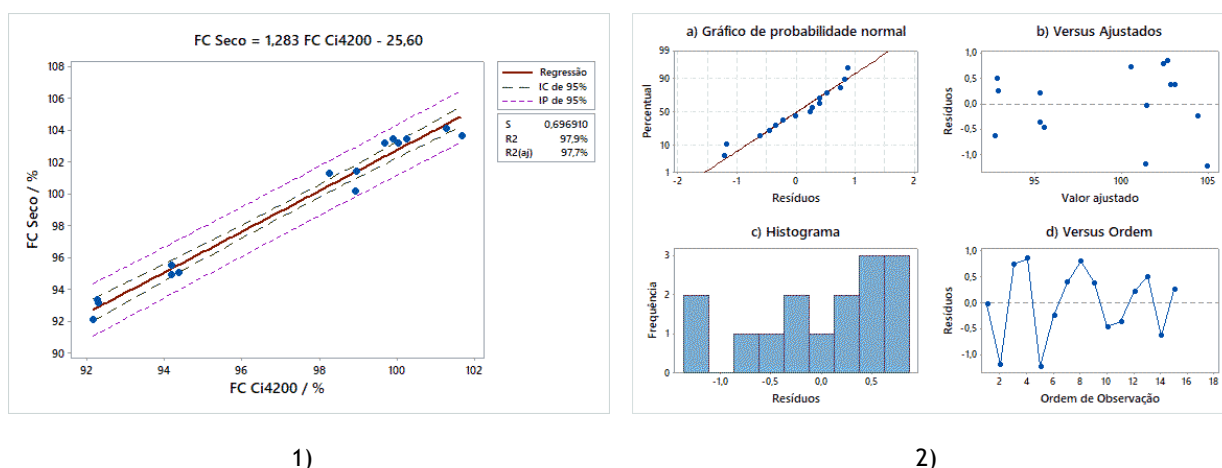


Figura 42 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão para a FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Segundo análise dos gráficos acima, pode considerar-se existir uma correlação linear entre as variáveis FC Seco e FC Ci4200. Os valores encontram-se entre os limites de previsão e tendencialmente entre ou perto dos limites de confiança traçados. A distribuição de resíduos valida a teoria de regressão linear sendo que se poderá considerar a equação presente na Figura 42.1) válida.

Atendendo aos valores obtidos na Tabela 22, também o coeficiente de correlação R e o valor- p estão consistentes com esta afirmação.

Tabela 22 - Dados estatísticos do modelo referente à FC em Seco vs. Ci4200 após o espalhamento do produto DWV1.

R	0,98
Valor- p	<0,001

Salienta-se que devido às características destes produtos, em particular, os curtos tempos de secagem e de esta ocorrer à temperatura ambiente, os resultados obtidos não puderam ser validados estatisticamente com um grau de segurança elevado. Pelo que a aplicação das equações obtidas, apresentadas na Tabela C.4 do Apêndice C, não é recomendável para efeitos de controlo de qualidade.

Porém, este facto não constitui um obstáculo ao objetivo principal deste trabalho. Uma vez que, sendo o controlo destes produtos já bastante célere, uma considerável melhoria em termos de tempos de resposta do laboratório de controlo à produção não seria notada.

4.7 Tabela Resumo das Equações

Na Tabela 23 encontram-se resumidas as equações obtidas após o tratamento dos dados para os produtos ISQ1, PSP2, DWA, FWE e ISQ2.

Tabela 23 - Equações obtidas na análise dos produtos ISQ1, PSP2, DWA, FWE e ISQ2.

Produto	Equação
ISQ1	$FC\ Seco = 1,028\ FC\ Húmido - 17,22$
	$FC\ Húmido\ 3min = 0,9775\ FC\ Húmido\ 1min + 0,989$
	$FC\ Seco = 1,002\ FC\ Ci4200 - 2,128$
PSP2	$FC\ Seco = 1,088\ FC\ Húmido - 7,958$
	$FC\ Seco = 0,8976\ FC\ Húmido\ 2C + 13,82$
	$FC\ Seco = 1,010\ FC\ Ci4200 - 18,74$
DWA	$FC\ Seco = 0,649\ FC\ Húmido + 39,30$
	$FC\ Seco = 1,185\ FC\ Ci4200 - 18,74$
FWE	$FC\ Seco = 0,7446\ FC\ Húmido + 19,25$
	$FC\ Seco = 0,6548\ FC\ Húmido\ 2C + 32,58$
	$FC\ Seco = 0,8535\ FC\ Ci4200 + 12,77$
ISQ2	$FC\ Seco = 0,8589\ FC\ Húmido + 14,81$
	$FC\ Seco = 1,125\ FC\ Ci4200 - 13,68$

As equações relativas aos restantes produtos encontram-se resumidas na Tabela B.7 do Apêndice B e na Tabela C.4 do Apêndice C.

Para além das equações resumidas na tabela supramencionada, foi efetuada uma breve análise aos dados e obtiveram-se três equações gerais que relacionam as medições em seco e em húmido. Sendo que: i) a primeira foi obtida recorrendo aos dados dos produtos da Tabela 23; ii) a segunda obteve-se com os dados dos produtos de base solvente; iii) na terceira foram empregues os dados dos produtos de base aquosa, à exceção dos DWV1, DWV2 e DWV3. No Apêndice D encontram-se as representações gráficas, as respetivas equações e o estudo da análise do erro relativo.

É de notar, no entanto, que a equação geral obtida em i) não deverá ser aplicada por não ser válida estatisticamente, dado que o coeficiente de correlação da regressão se encontra abaixo do limite estatístico estabelecido.

5 Conclusões

O presente projeto teve como objetivo testar e implementar uma metodologia para aprovação de bases para sistemas tintométricos em fase líquida. A principal finalidade deste estudo seria ao nível do controlo de qualidade, permitindo uma melhoria no tempo de resposta do laboratório à equipa de produção, uma vez que o tempo de secagem dos produtos constitui uma limitação a essa resposta.

O estudo foi levado a cabo utilizando tintas para as várias áreas de aplicação, tentando promover a mais ampla variedade de produtos testados, e foram preparadas amostras de diferentes ordens de fabrico e previamente aprovadas pelo controlo de qualidade. Os padrões foram seleccionados de acordo com as características registadas no controlo de qualidade.

Recorrendo ao espectrofotómetro sem contacto mediram-se os valores de FC , e também de ΔE , em fase líquida. Posteriormente, realizaram-se leituras da mesma aplicação para a película húmida e para a película após secagem. Com os resultados desta análise construíram-se modelos que relacionam as variáveis FC Seco, FC Húmido, FC Húmido 2C e FC Ci4200, bem como as inerentes a ΔE , sendo que a força corante é determinante para a aprovação dos produtos no controlo de qualidade. Para os produtos analisados a relação entre o comportamento em fase líquida e na película seca, bem como a relação entre as medições efetuadas em ambos os espectrofotómetros, foi descrita através de modelos lineares.

Esta metodologia para a aprovação de bases foi realizada em produtos de um componente e em produtos de dois componentes, que requerem um endurecedor para que haja uma secagem completa do produto. No caso deste último, foi possível provar que é possível estabelecer uma relação linear entre o valor medido quando apenas a resina é controlada e o valor da película seca, evitando-se, assim, a mistura dos dois componentes e, consequentemente, economizando tempo e matéria-prima. Para todos os produtos controlados no laboratório de controlo de qualidade foi possível estabelecer uma relação de linearidade entre as medições em seco e em húmido, pelo que as equações obtidas podem ser aplicadas.

No caso dos produtos decorativos de base aquosa não foi possível estabelecer uma correlação linear entre os dados obtidos para seco e para húmido, pelo que não fará sentido a aplicação das equações obtidas. Neste caso, tendo em conta que o tempo de secagem já é suficientemente rápido, o investimento no novo equipamento e a transição de método de controlo não seriam vantajosos.

Chegou-se então à conclusão de que o presente projeto desenvolvido na CIN-Corporação Industrial do Norte S.A, inicia a implementação de um novo método de aprovação de bases que pode ser realizado num curto período de tempo e que contribui de modo significativo para a melhoria dos parâmetros operacionais da empresa.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

O presente projeto destinou-se a estudar a implementação de um espectrofotómetro sem contacto no controlo de qualidade dos produtos de pintura, neste caso de bases para sistemas tintométricos. O novo método desenvolvido foi testado para 15 produtos diferentes e através da análise estatística dos dados obtidos foi possível construir modelos que permitem o controlo da força corante em fase líquida, cumprindo-se, assim, o objetivo proposto.

6.2 Proposta de Trabalho Futuro

A fim de otimizar ainda mais o processo, sugere-se testar a possibilidade de controlo de qualidade dos produtos numa fase intermédia do processo de produção. Sendo que alguns produtos são feitos de matérias-primas que não podem passar por determinados processos na cadeia de produção, será vantajoso fazer-se as correções necessárias estrategicamente antes dessas etapas.

6.3 Apreciação Final

O projeto desenvolvido mostrou potencial em termos de controlo de qualidade, apresentando uma solução inovadora e vantajosa para a empresa, uma vez que até agora era necessário esperar que os produtos estivessem completamente secos antes de poderem ser aprovados. A nova metodologia é mais rápida e simples, sendo que para os produtos bicomponente provou-se ainda ser desnecessário misturar os dois constituintes.

A nível pessoal, este trabalho permitiu-me ter um primeiro contacto com o ambiente empresarial, promovendo a minha autonomia, persistência e sentido crítico.

7 Referências

1. Deloitte & Associados. *Relatório & Contas*; 2020.
2. Payne H. *Tecnología de Pinturas*. Editorial Blume; 1973.
3. Norma NP EN ISO 4618. *Tintas e Vernizes Termos e Definições.*; 2012.
4. Lambourne R. Paint composition and applications - a general introduction. In: Lambourne R, Strivens T., eds. *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*. 2 ed. Woodhead Publishing Limited; 1999:1-18.
5. Stoye D., Huls A. Introduction. In: Stoye D, Freitag W, eds. *Paints, Coatings and Solvents*. 2 ed. Wiley; 1998.
6. Nogueira JL. *Noções Básicas de Tintas e Vernizes: Volume 1.*; 2008.
7. SpecialChem. Selecting Pigments for Paints, Coatings and Inks. Consultado a 20 de maio de 2022. https://coatings.specialchem.com/selection-guide/pigments?fbclid=IwAR3UicREpoPEs8X_So7Q9xS8qLp2uXaqd_u5CTfz8CO01RzZ1UxsLIPfWCQ
8. Woodbridge R. Raw Materials. In: Woodbridge R, ed. *Principles of Paint Formulation*. ; 1991:38-53.
9. Abel AG. Pigments for paint. In: Lambourne R, Strivens TA, eds. *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*. 2 ed. Elsevier; 1999:91-165.
10. Brito Moreira L. Dissertação de Mestrado: Desenvolvimento de uma metodologia para aprovação da cor em fase líquida. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2020.
11. Berns RS. Numerical Color Specification: Colorimetry. In: Billmeyer and Saltzman's, ed. *Principles of Color Technology*. 4 ed. Wiley; 2019:51-84.
12. Beetsma J. Optical Properties of Pigments: Absorption and Scattering. Prospector. Published 2017. Consultado a 17 de maio de 2022. <https://knowledge.ulprospector.com/5871/pc-pigment-optical-properties-absorption-scattering/>
13. Haider AJ., Jameel ZN., Al-Hussaini IHM. Review on: Titanium dioxide applications. *Energy Procedia* 157 2019:17-29.
14. Mills B. Titanium(IV) oxide. Published 2007. Consultado a 20 de maio de 2022. https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide#/media/File:Rutile-unit-cell-3D-balls.png

15. Documento Técnico CIN SA. *Manual de Indústria.*; 2016.
16. Nassau K. The perception of colour. Consultado a 14 de maio de 2022. <https://www.britannica.com/science/color/The-perception-of-colour>
17. Baba S. Is Rainbow Formed Due to Diffraction? Published 2019. Consultado a 23 de maio de 2022. <https://student-baba.com/is-rainbow-formed-due-to-diffraction/>
18. Nogueira JL. *Noções Básicas de Tintas e Vernizes: Volume 3.*; 2008.
19. Ohta N, Robertson AR. *Colorimetry - Fundamentals and Applications*. In: Kriss MA, ed. John Wiley & Sons, Inc.; 2006.
20. Goldstein RE. A Guide to Understanding Color. In: Goldstein, Ronald E. Chu, Stephen J. Lee, Ernesto A. Stappert CFJ, ed. *Esthetics in Dentistry*. Vol 18. 3 ed. John Wiley & Sons, Inc.; 2018:270-94.
21. CIE 1931 color space chromaticity diagram. Published 2009. Consultado a 27 de maio de 2022. https://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space#/media/File:CIE1931xy_blank.svg
22. Hempelmann U, Buxbaum G, Volz HG. Introduction. In: Buxbaum G, Pfaff G, eds. *Industrial Inorganic Pigments*. 3 ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005:1-50.
23. x-rite. Color Communication. In: *The Color Guide and Glossary*. 1 ed. X-rite; 2013:1-19.
24. Singh B., Parwate DV., Shukla SK. Radiosterilization of fluoroquinolones and cephalosporins: assessment of radiation damage on antibiotics by changes in optical property and colorimetric parameters. *AAPS PharmSciTech* 10 2009:34-43.
25. Hunt RW., Pointer MR. Light Sources. In: Kriss MA, MacDonald LW, eds. *Measuring Colour*. 4 ed. John Wiley & Sons, Ltd; 2011.
26. Sa P., Freund RJ., Wilson WJ. Simple Linear Regression: Linear Regression With One Independent Variable. In: Singer T, ed. *Regression Analysis: Statistical Modeling of a Response Variable*. 2 ed. Elsevier; 2006:35-68.
27. Hayter A. Simple Linear Regression and Correlation. In: Taylor M, Walsh S, eds. *Probability and Statistics*. 4 ed. Brooks/Cole; 2012:543-607.
28. Montgomery DC, Runger GC. Simple Linear Regression and Correlation. In: Anderson W, Welter J, eds. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. 3 ed. John Wiley & Sons, Inc.; 2003:372-400.
29. Witte R, Witte J. Estimation (Confidence Intervals). In: Hoffman G, Visentim V, eds. *Statistics*. 11 ed. John Wiley & Sons, Inc.; 2017:221-231.
30. Minitab L. Minitab Features. Published 2022. Consultado a 10 de junho de 2022.

<https://www.minitab.com/en-us/products/minitab/features/>

31. x-rite. *MetaVue VS3200 Spectrophotometer User Manual.*; 2019.
32. x-rite. *Ci4200/Ci4200UV Spectrophotometer User Guide.*; 2016.

Apêndice A - Teste ao desvio padrão para leituras a 9, 6 e 4 mm.

Tabela A. 1 - Teste de desvio padrão para FC e ΔE a 4 mm.

4 mm							
Carta de contraste	FC	σ	σ_1	Carta de constaste	ΔE	σ	σ_1
1	112,15	0,62		1	1,99	0,08	
	112,40				2,17		
	112,09				2,01		
	112,08				1,99		
	110,83				2,02		
2	109,56	0,18	1,32	2	1,58	0,02	0,24
	109,38				1,56		
	109,56				1,59		
	109,80				1,61		
	109,37				1,56		
3	109,31	0,14		3	1,56	0,02	
	108,98				1,51		
	109,01				1,53		
	109,08				1,53		
	109,23				1,54		

Tabela A. 2 - Teste de desvio padrão para FC e ΔE a 6 mm.

6 mm							
Carta de contraste	FC	σ	σ_1	Carta de constaste	ΔE	σ	σ_1
1	112,43	0,09		1	2,04	0,05	
	112,33				2,09		
	112,20				2,14		
	112,26				2,14		
	112,30				2,15		
2	109,90	0,09	1,24	2	1,59	0,01	0,26
	109,97				1,61		
	110,00				1,62		
	109,99				1,61		
	109,79				1,60		
3	109,75	0,14		3	1,59	0,02	
	109,48				1,55		
	109,57				1,56		
	109,56				1,56		
	1019,81				1,60		

Tabela A. 3 - Teste de desvio padrão para FC e ΔE a 9 mm.

9 mm							
Carta de contraste	FC	σ	σ_1	Carta de constaste	ΔE	σ	σ_1
1	112,34	0,12		1	2,03	0,03	
	112,32				2,03		
	112,57				2,09		
	112,26				2,02		
	112,46				2,04		
2	109,74	0,39	1,58	2	1,59	0,07	0,27
	109,60				1,57		
	109,93				1,60		
	109,01				1,46		
	109,17				1,47		
3	109,38	0,48		3	1,54	0,08	
	109,57				1,56		
	109,10				1,47		
	108,49				1,39		
	108,56				1,40		

Apêndice B - Avaliação de produtos de base solvente

B.1 Produto ISP1

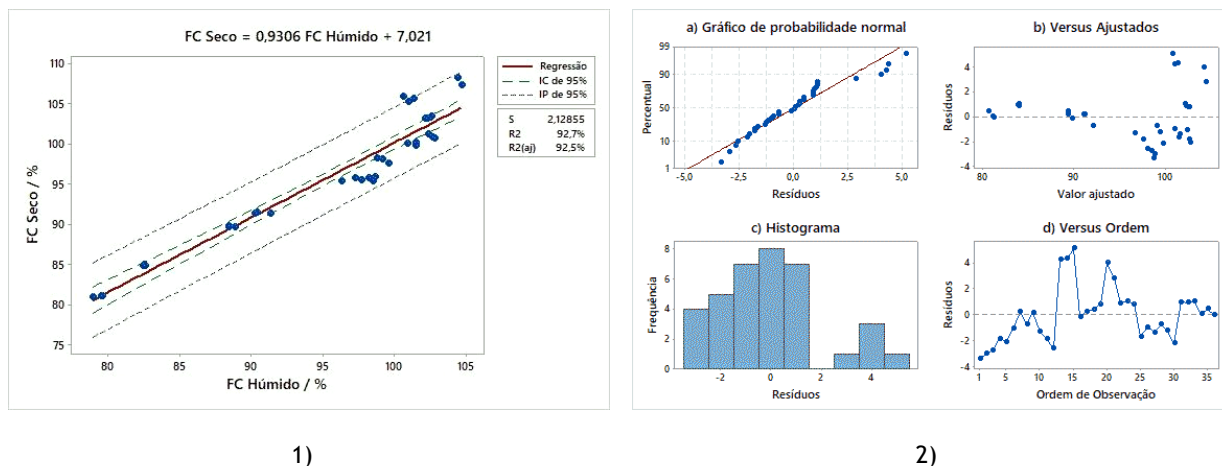


Figura B.1. 1- 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

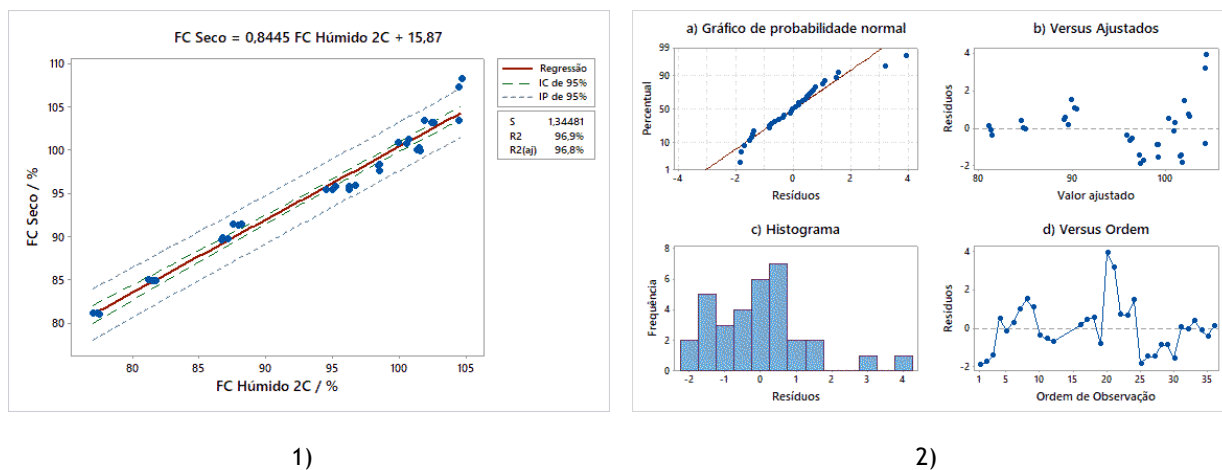


Figura B.1. 2 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido 2C e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

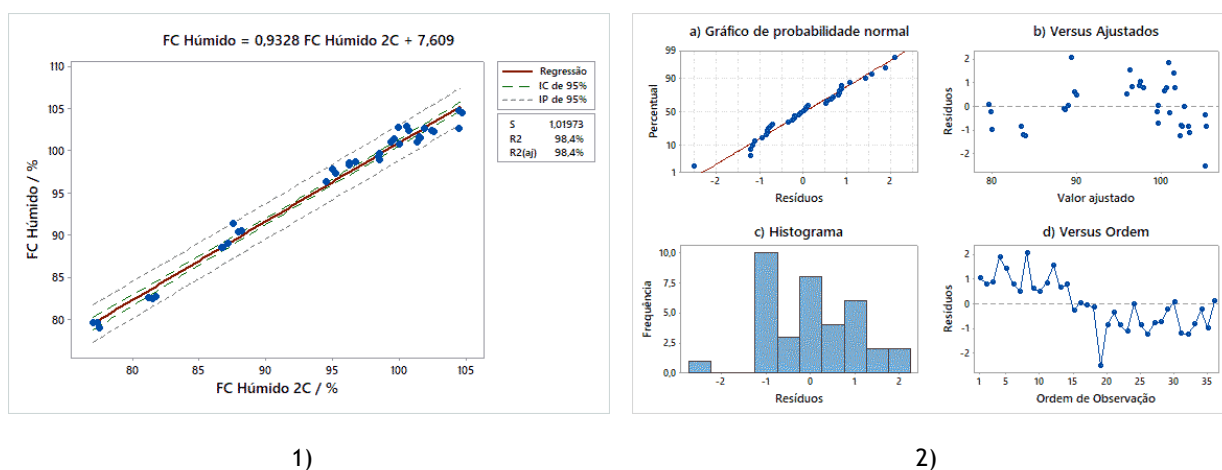


Figura B.1. 3 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Húmido vs. Húmido 2C e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

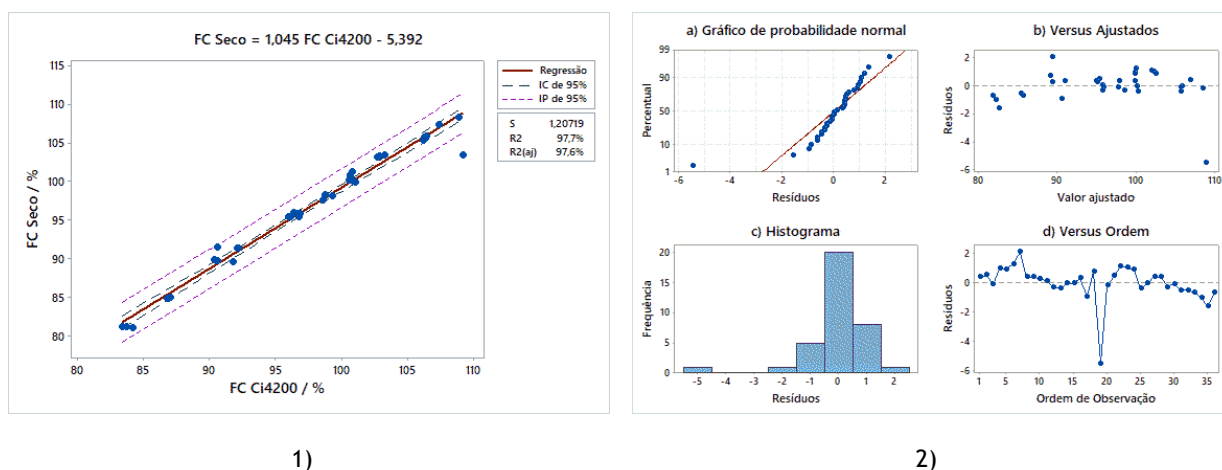


Figura B.1. 4 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Tabela B. 1 - Dados estatísticos referentes aos modelos de FC para produto ISP1.

Figura	R	Valor-p
B.1.1	0,963	
B.1.2	0,984	
B.1.3	0,992	<0,001
B.1.4	0,988	

B.2 Produto ISP2

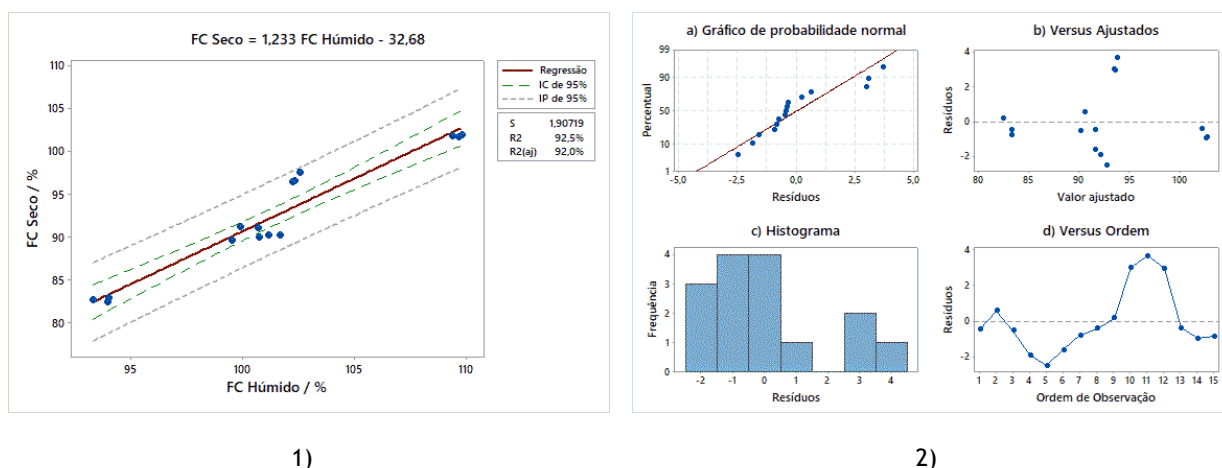


Figura B.2. 1 - 1) Retas de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

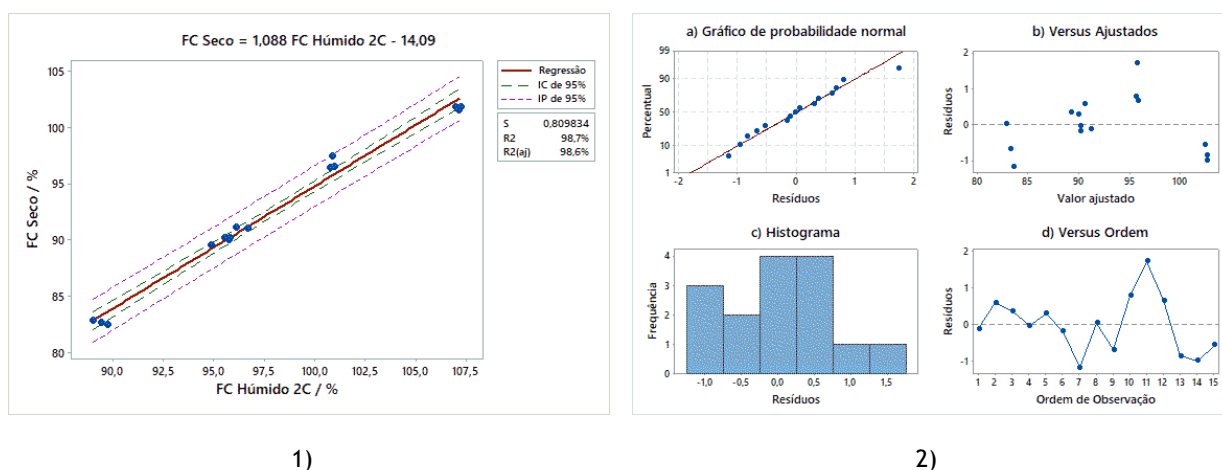


Figura B.2. 2 - 1) Retas de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido 2C e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

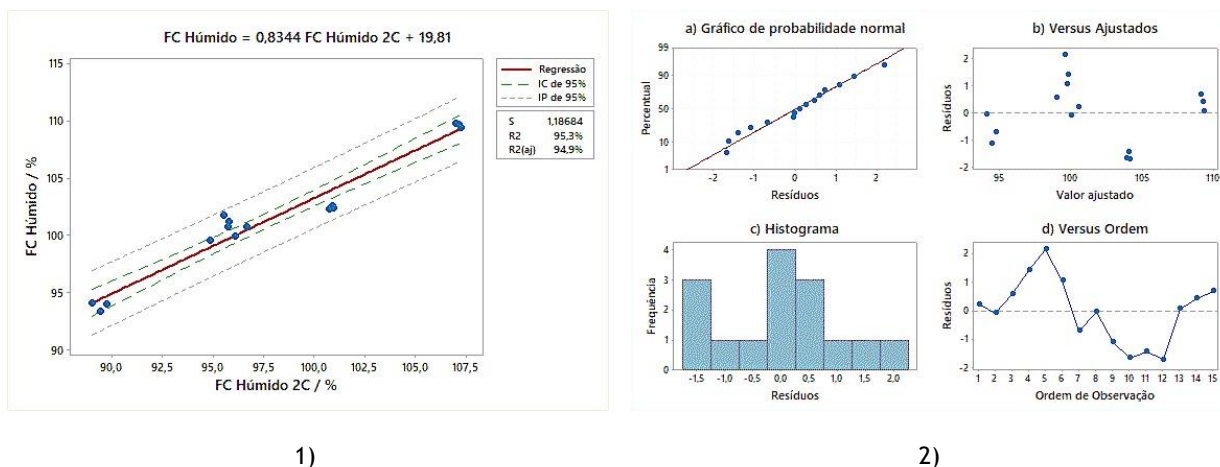


Figura B.2. 3 - 1) Retas de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Húmido vs. Húmido 2C e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

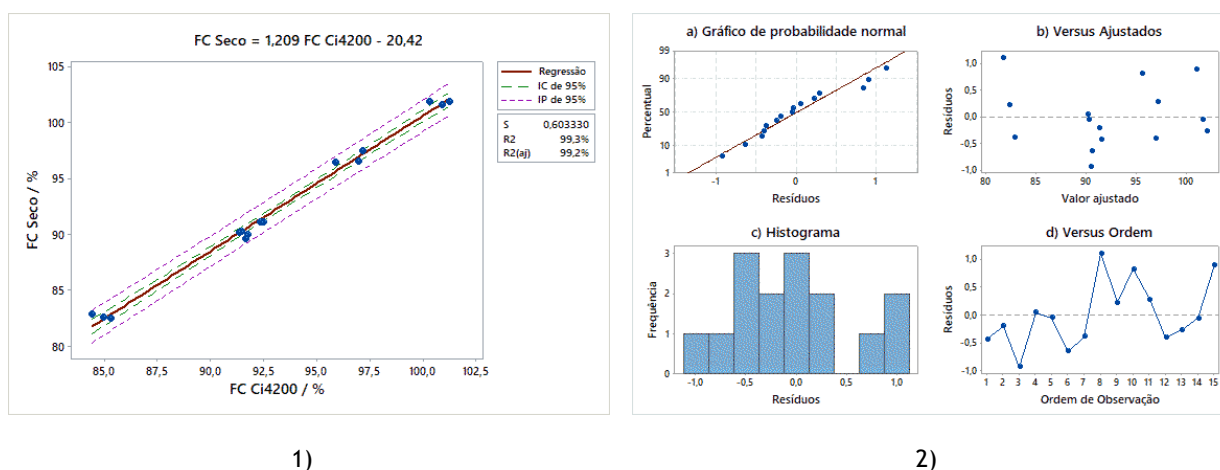


Figura B.2. 4 - 1) Retas de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Tabela B. 2 - Dados estatísticos referentes aos modelos de FC para produto ISP2.

Figura	R	Valor-p
B.2.1	0,962	
B.2.2	0,993	
B.2.3	0,976	<0,001
B.2.4	0,996	

B.3 Produto ISP3

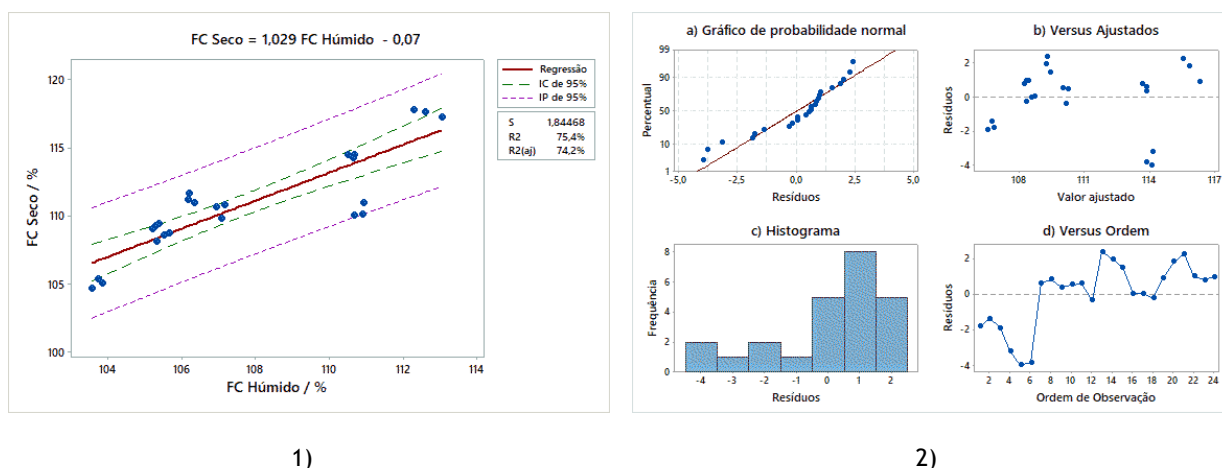


Figura B.3. 1 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

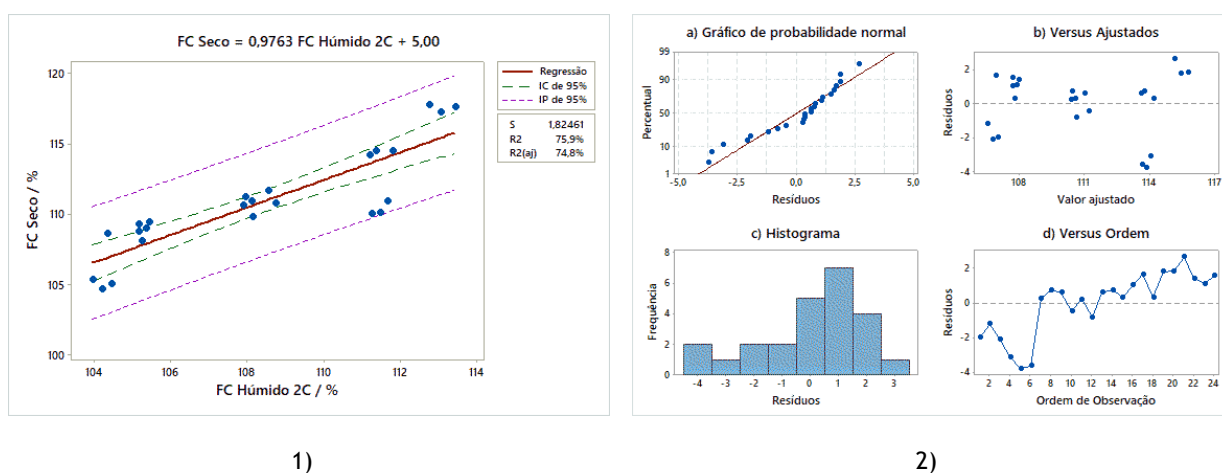


Figura B.3. 1 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido 2C e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

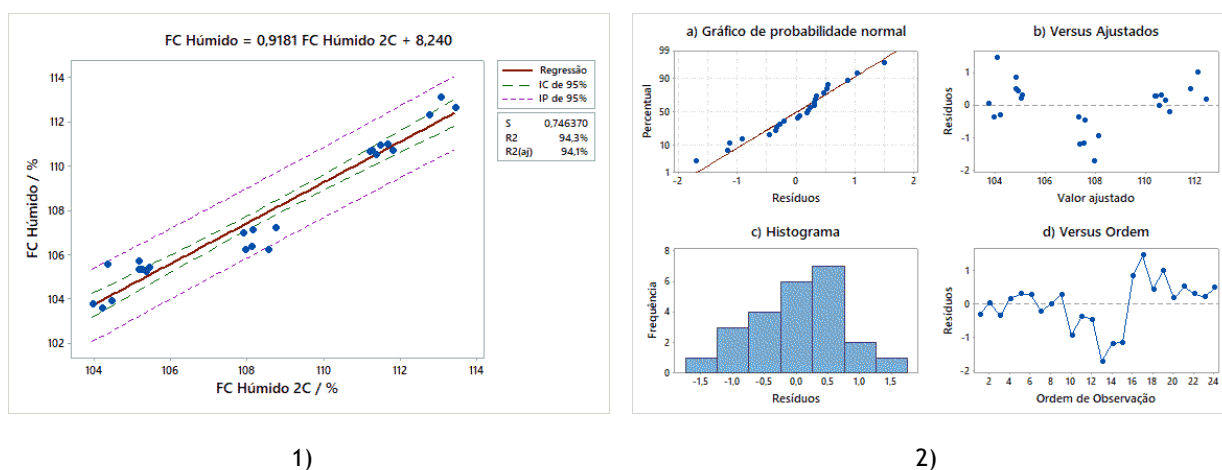


Figura B.3. 2 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Húmido vs. Húmido 2C e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

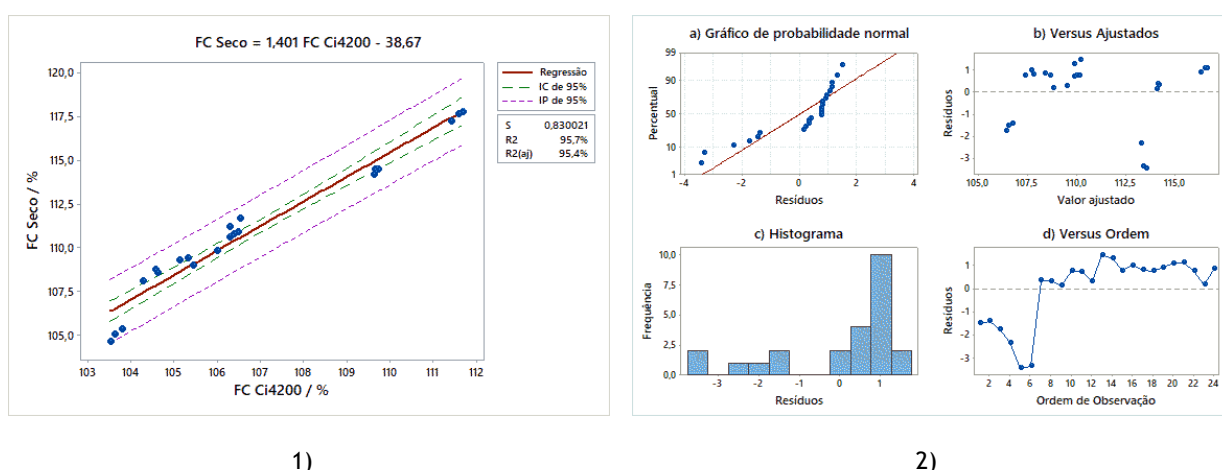


Figura B.3. 3 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Tabela B. 3 - Dados estatísticos referentes aos modelos de FC para produto ISP3.

Figura	R	Valor-p
B.3.1	0,868	
B.3.2	0,871	
B.3.3	0,971	
B.3.4	0,978	<0,001

B.4 Produto PSP1

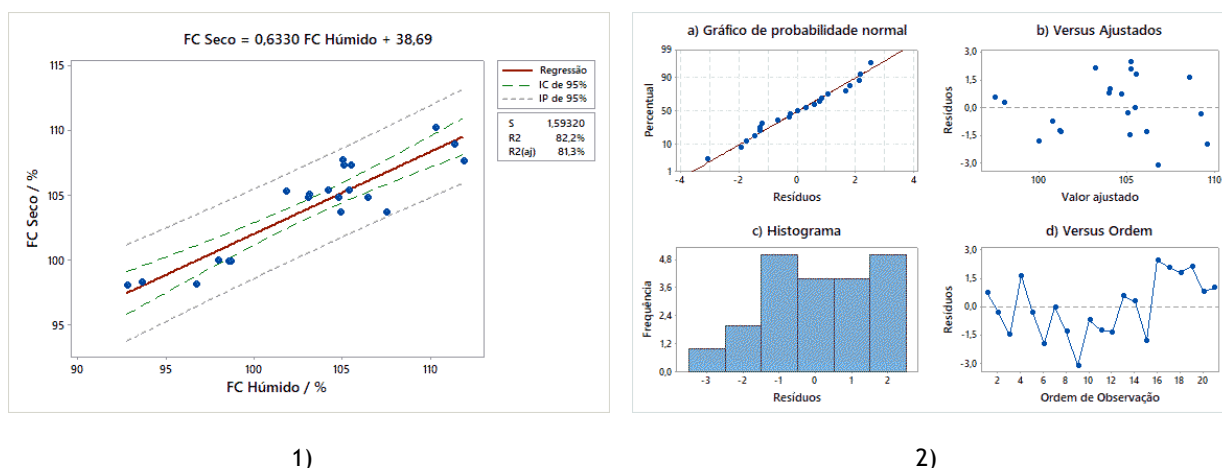


Figura B.4. 1 - 1) Retas de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

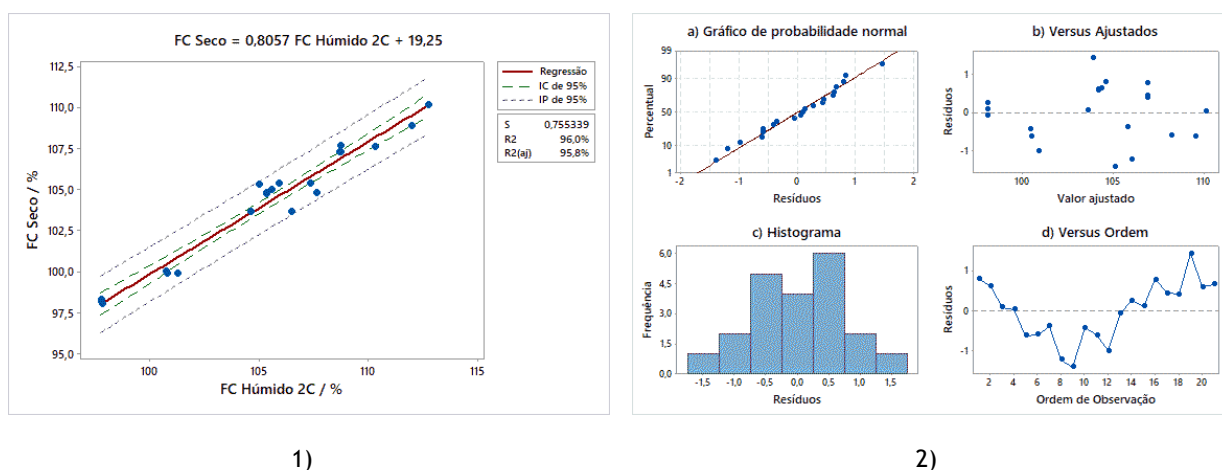


Figura B.4. 2 - 1) Retas de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido 2C e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

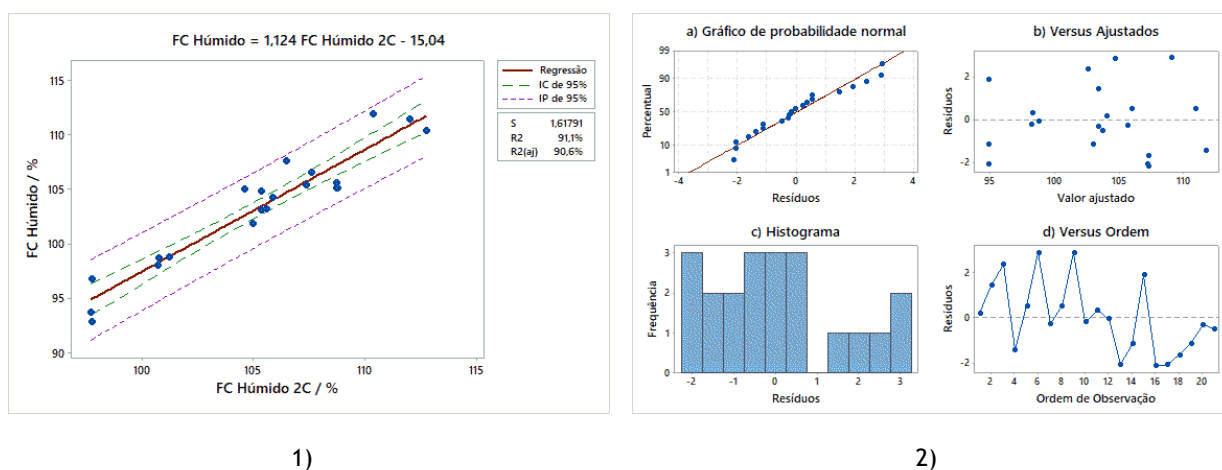


Figura B.4. 3 - 1) Retas de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Húmido vs. Húmido 2C e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

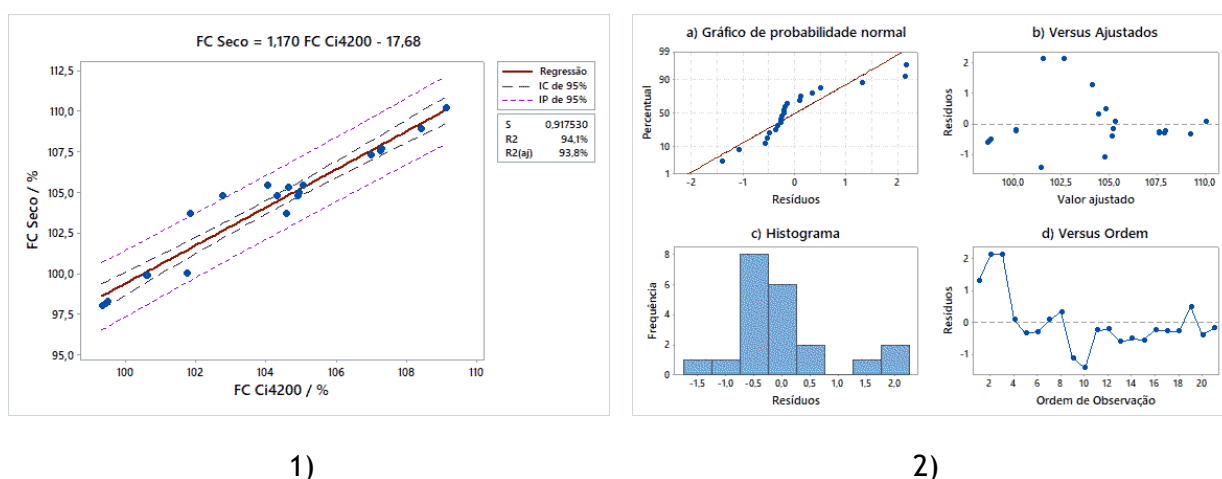


Figura B.4. 4 - 1) Retas de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Tabela B. 4 - Dados estatísticos referentes aos modelos de FC para produto PSP1.

Figura	R	Valor-p
B.4.1	0,907	<0,001
B.4.2	0,980	
B.4.3	0,954	
B.4.4	0,970	

B.5 Produto PSA

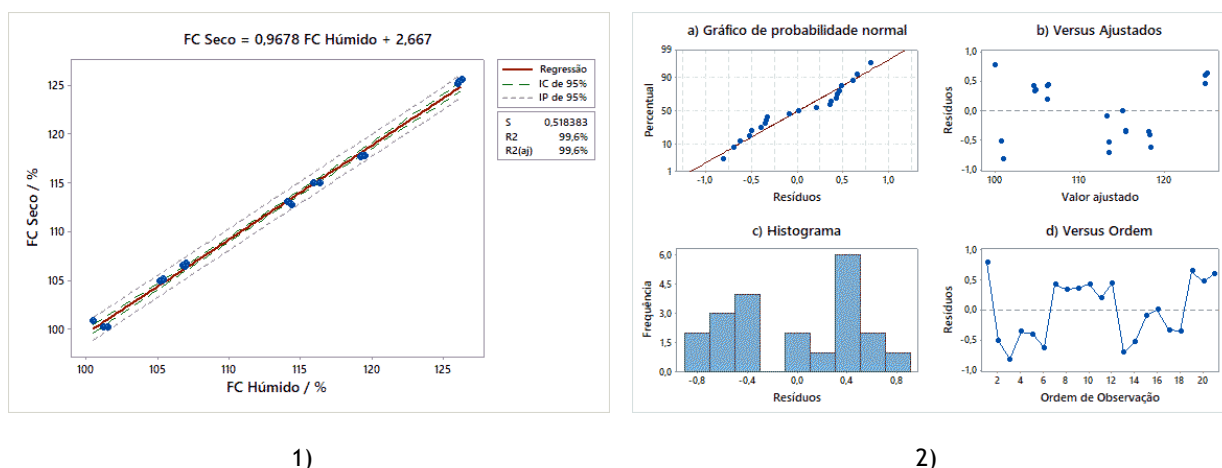


Figura B.5. 1 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

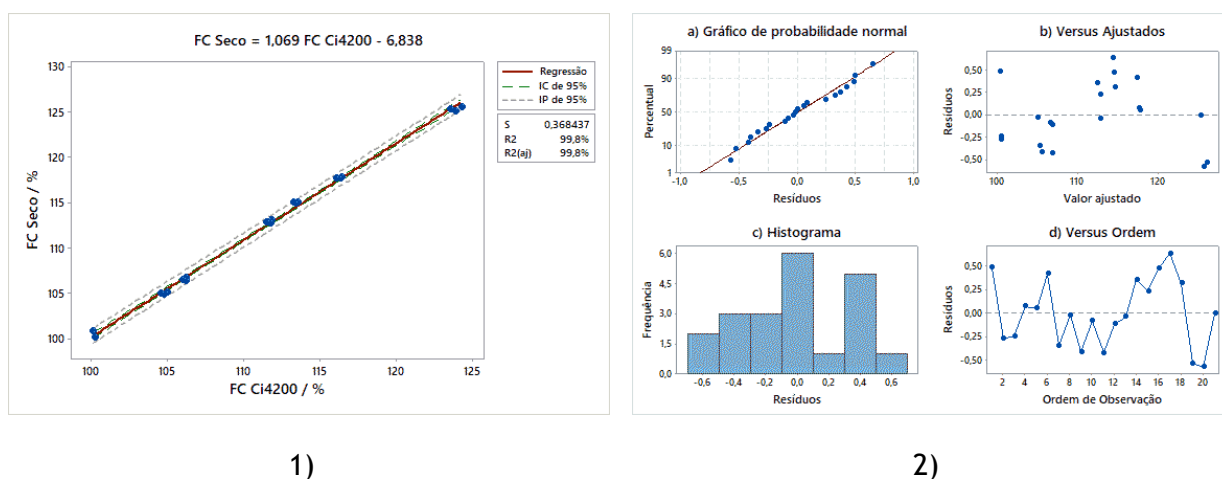


Figura B.5. 2 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Tabela B. 5 - Dados estatísticos referentes aos modelos de FC para produto PSA.

Figura	R	Valor-p
B.5.1	0,998	<0,001
B.5.2	0,999	

B.6 Produto FSP

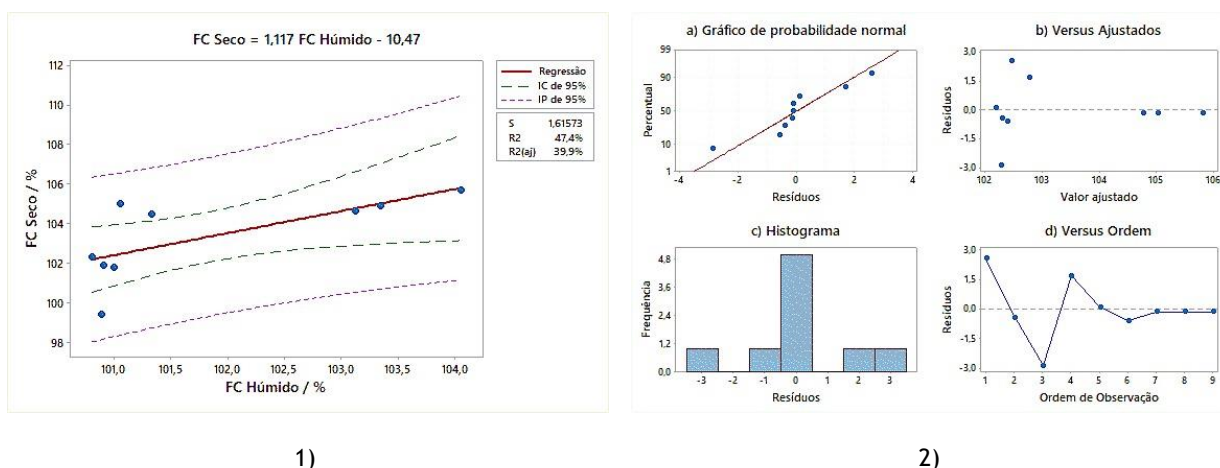


Figura B.6. 1 - Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

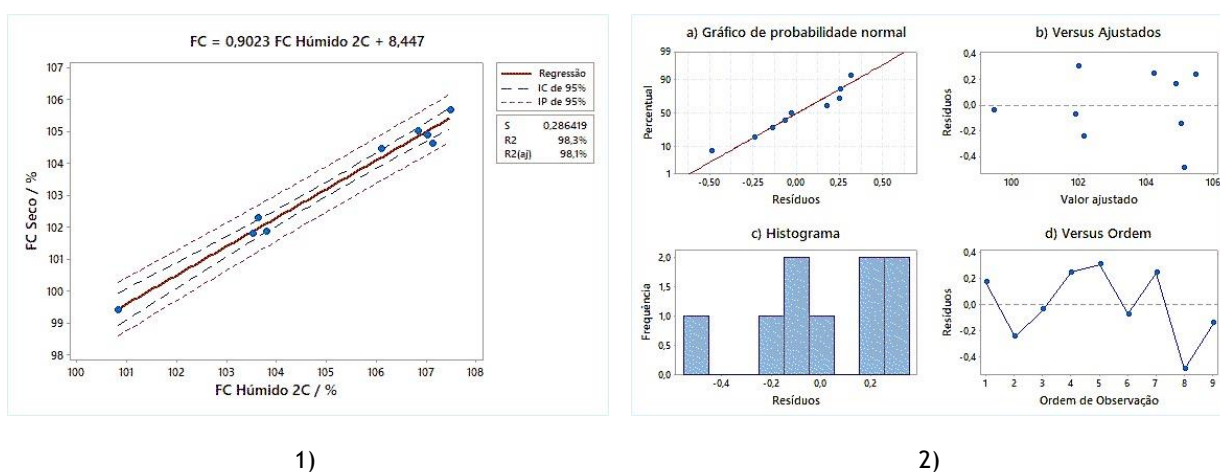


Figura B.6. 2 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido 2C e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

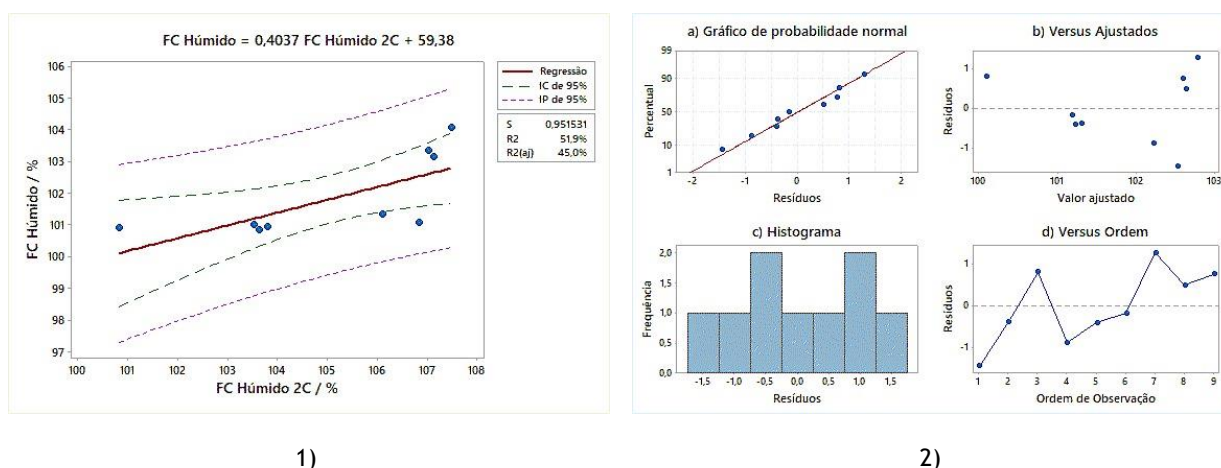


Figura B.6. 3 - 1) Retas de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Húmido vs. Húmido 2C e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

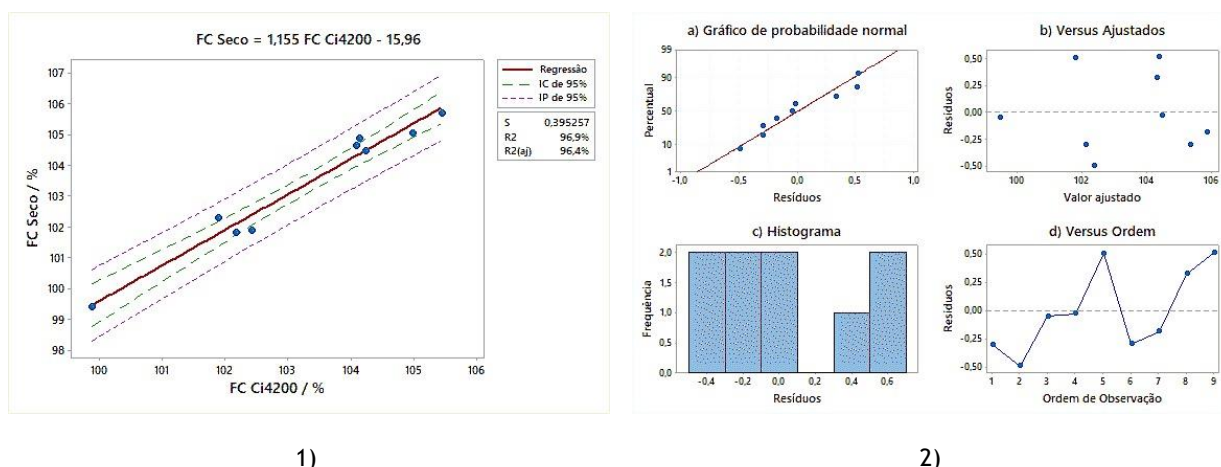


Figura B.6. 4 - 1) Retas de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Tabela B. 6 - Dados estatísticos referentes aos modelos de FC para produto FSP.

Figura	R	Valor-p
B.6.1	0,688	0,040
B.6.2	0,991	<0,001
B.6.3	0,720	0,029
B.6.4	0,984	<0,001

B.7 Tabela Resumo das Equações

Tabela B. 7 - Tabela resumo das equações referentes aos produtos ISP1, ISP2, ISP3, PSP1, PSA e FSP.

Produto	Equação
ISP1	$FC\ Seco = 0,9306\ FC\ Húmido - 7,021$
	$FC\ Seco = 0,8445\ FC\ Húmido\ 2C + 15,87$
	$FC\ Húmido = 0,9328\ FC\ Húmido\ 2C + 7,609$
	$FC\ Seco = 1,045\ FC\ Ci4200 - 5,392$
ISP2	$FC\ Seco = 1,233\ FC\ Húmido - 32,68$
	$FC\ Seco = 1,088\ FC\ Húmido\ 2C - 14,09$
	$FC\ Húmido = 0,8344\ FC\ Húmido\ 2C + 19,81$
	$FC\ Seco = 1,209\ FC\ Ci4200 - 20,42$
ISP3	$FC\ Seco = 1,029\ FC\ Húmido - 0,07$
	$FC\ Seco = 0,9763\ FC\ Húmido\ 2C + 5,00$
	$FC\ Húmido = 0,9181\ FC\ Húmido\ 2C + 8,240$
	$FC\ Seco = 1,401\ FC\ Ci4200 - 38,67$
PSP1	$FC\ Seco = 0,6330\ FC\ Húmido + 38,69$
	$FC\ Seco = 0,8057\ FC\ Húmido\ 2C + 19,25$
	$FC\ Húmido = 1,124\ FC\ Húmido\ 2C + 15,04$
	$FC\ Seco = 1,170\ FC\ Ci4200 - 17,68$
PSA	$FC\ Seco = 0,9678\ FC\ Húmido + 2,667$
	$FC\ Seco = 1,069\ FC\ Ci4200 - 6,838$
FSP	$FC\ Seco = 1,117\ FC\ Húmido - 10,47$
	$FC\ Seco = 0,9023\ FC\ Húmido\ 2C + 8,447$
	$FC\ Húmido = 0,0437\ FC\ Húmido\ 2C + 59,38$
	$FC\ Seco = 1,155\ FC\ Ci4200 - 15,96$

Apêndice C - Avaliação de produtos de base aquosa

C.1 Produto FWA

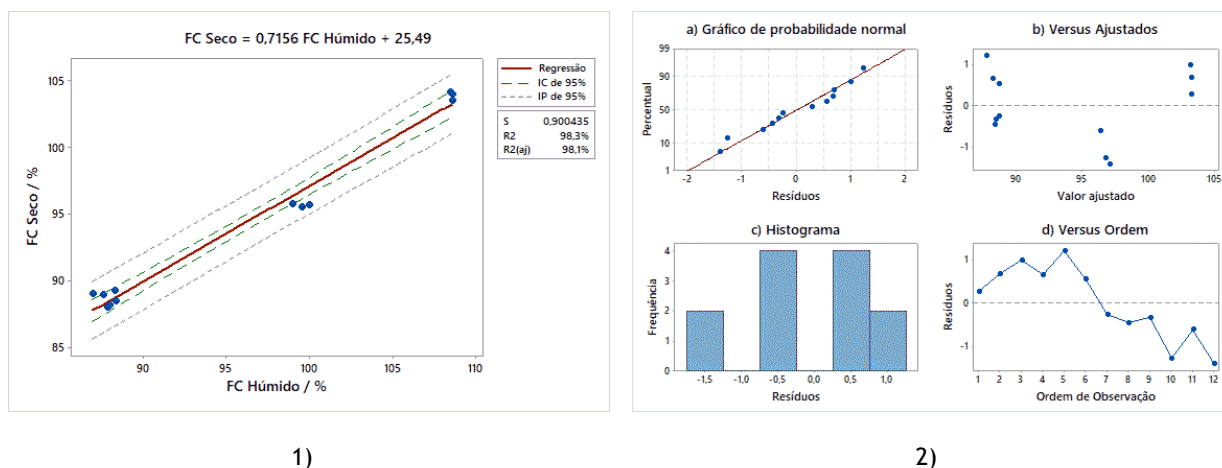


Figura C.1. 1 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

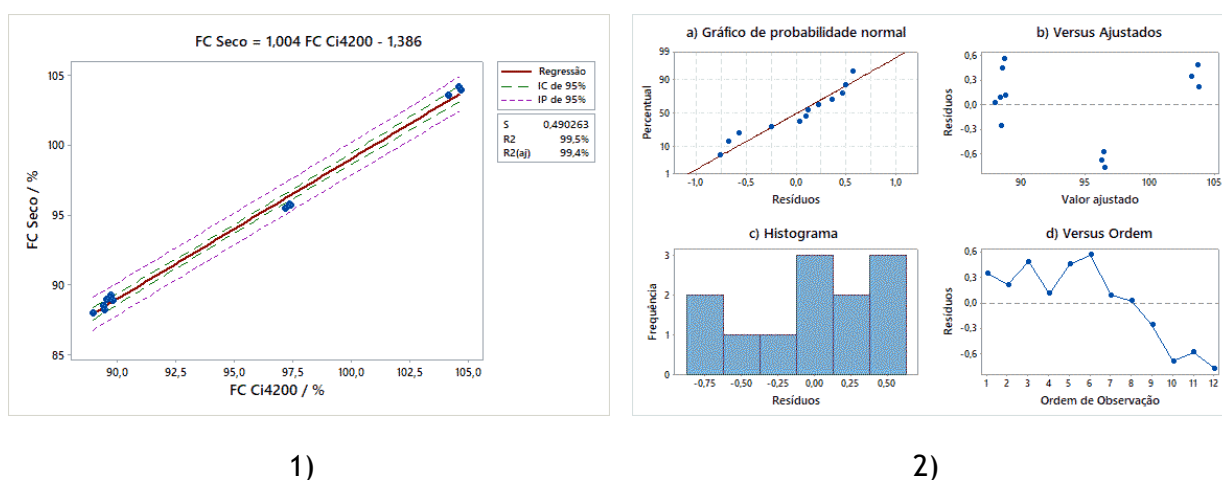


Figura C.1. 2 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Tabela C. 1 - Dados estatísticos referentes aos modelos de FC para produto FWA.

Figura	R	Valor-p
C.1.1	0,991	<0,001
C.1.2	0,997	

C.2 Produto DWV2

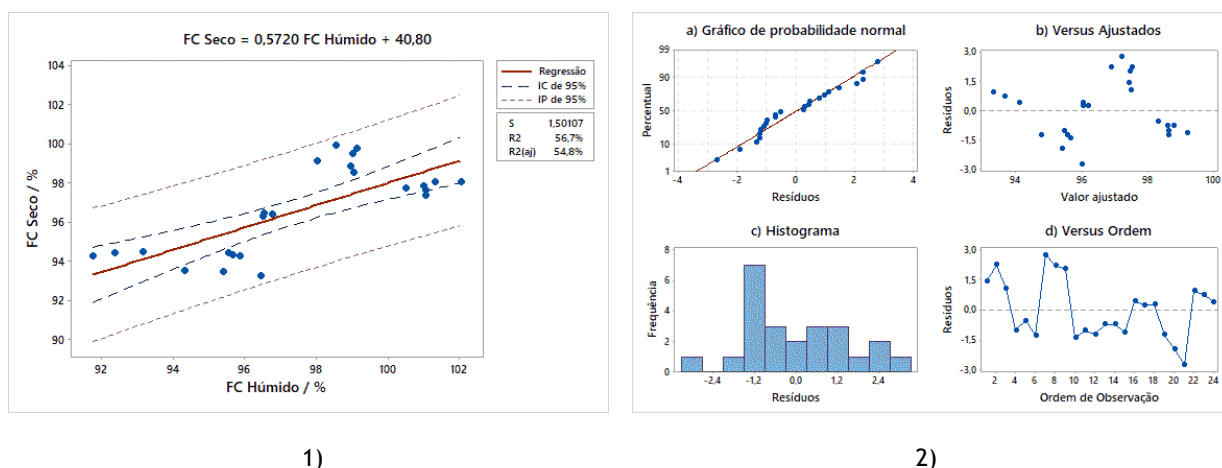


Figura C.2. 2 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido para 1 minuto após o espalhamento e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

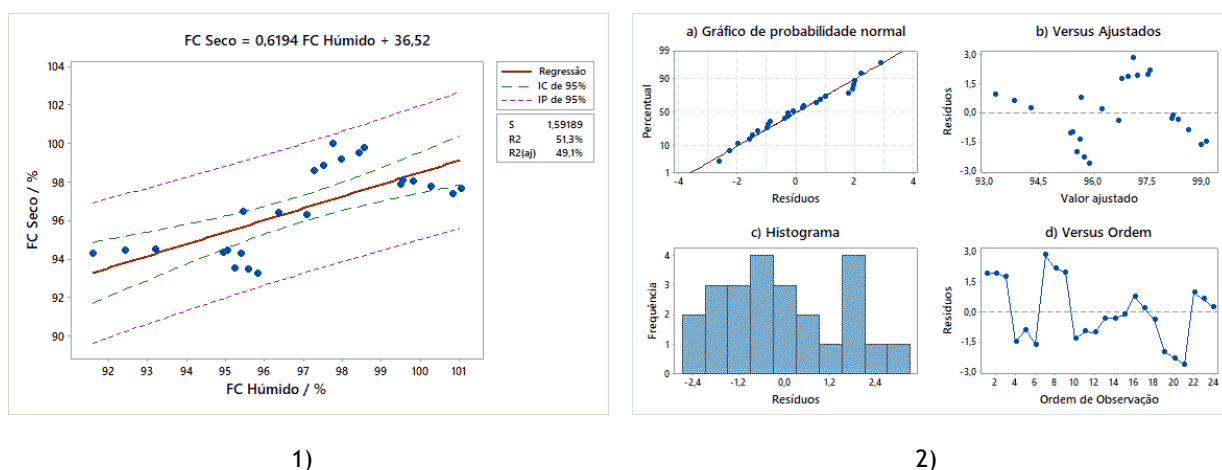


Figura C.2. 2 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido para 3 minutos após o espalhamento e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

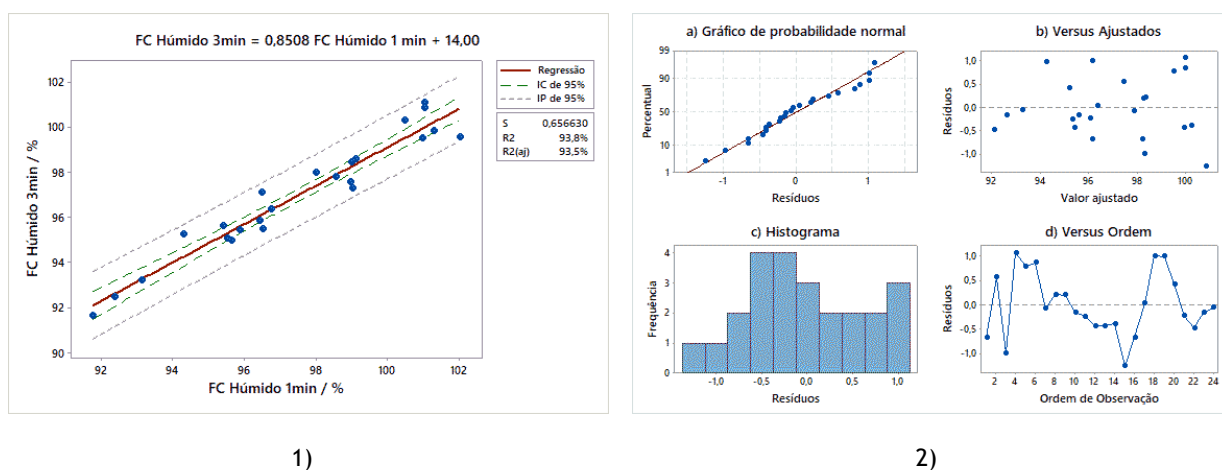


Figura C.2. 3 - 1) Retas de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Húmido para 3 vs. 1 minutos e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

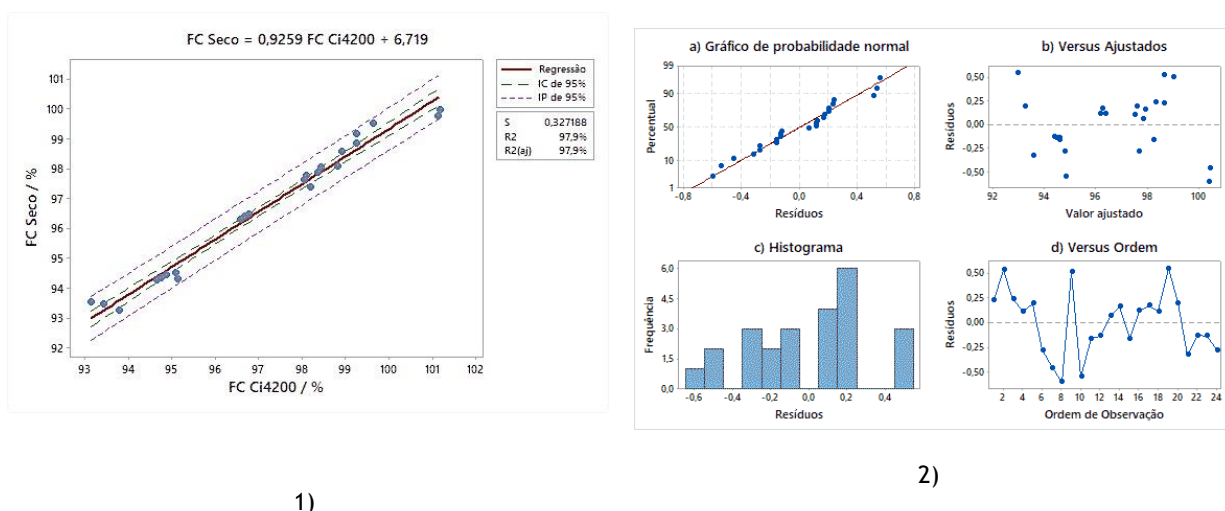


Figura C.2. 4 - 1) Retas de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Tabela C. 2 - Dados estatísticos referentes aos modelos de FC para produto DWV2.

Figura	R	Valor-p
C.2.1	0,753	
C.2.2	0,716	
C.2.3	0,989	
C.2.4	0,989	<0,001

C.3 Produto DWV3

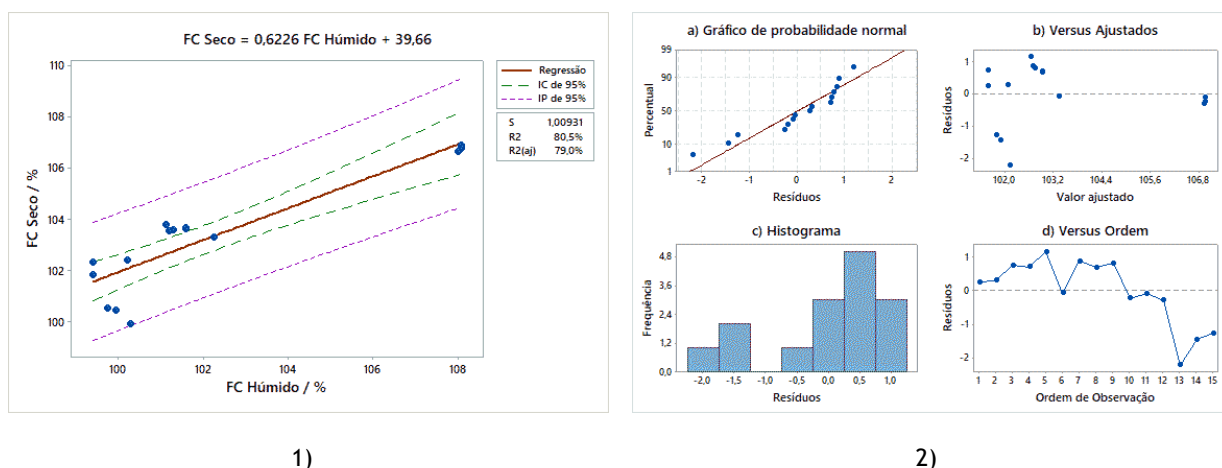


Figura C.3. 1 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido para 1 minuto após o espalhamento e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

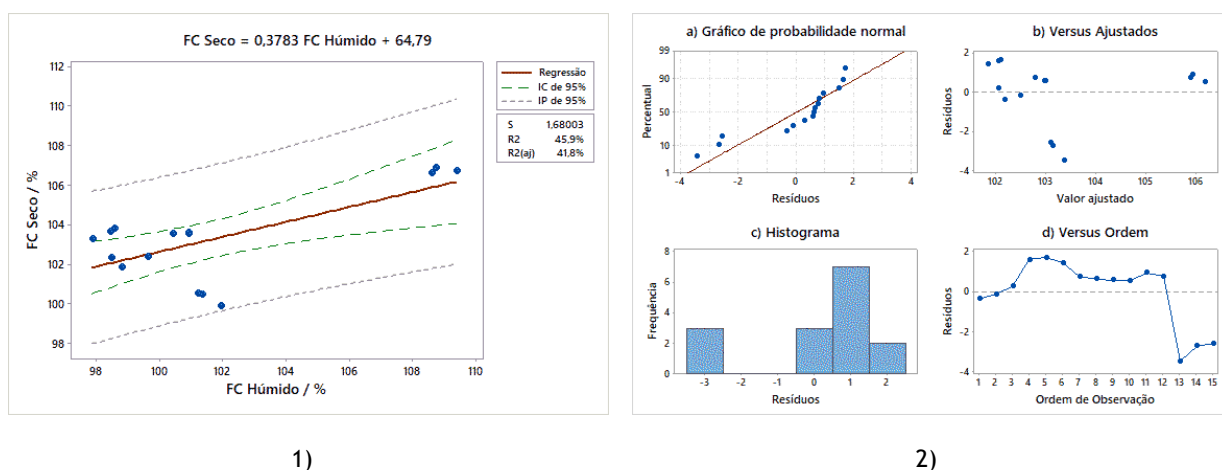


Figura C.3. 2 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido para 3 minutos após o espalhamento e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

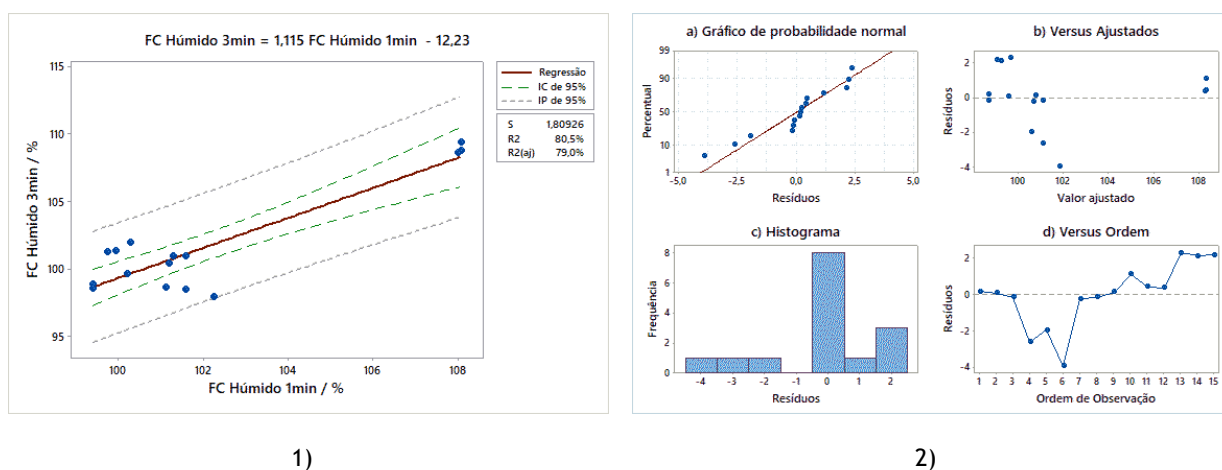


Figura C.3. 3 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Húmido para 3 vs. 1 minutos e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

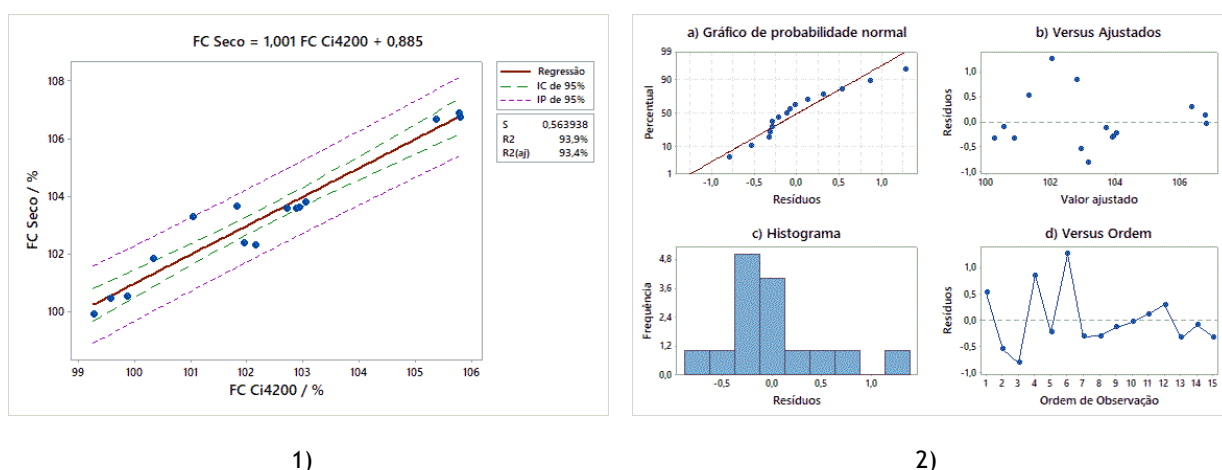


Figura C.3. 4 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Ci4200 e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Tabela C. 3 - Dados estatísticos referentes aos modelos de FC para produto DWV3.

Figura	R	Valor-p
C.3.1	0,897	<0,001
C.3.2	0,677	0,005
C.3.3	0,897	<0,001
C.3.4	0,969	<0,001

C.4 Tabela Resumo das Equações

Tabela C. 4 - Tabela resumo das equações referentes aos produtos FWA, DWV1, DWV2 e DWV3.

Produto	Equação
FWA	$FC\ Seco = 0,7156\ FC\ Húmido + 25,49$
	$FC\ Seco = 1,004\ FC\ Húmido - 1,386$
DWV1	$FC\ Seco = 1,318\ FC\ Húmido\ 1min - 45,18$
	$FC\ Seco = 0,2248\ FC\ Húmido\ 3min + 75,90$
	$FC\ Húmido\ 3min = 0,5083\ FC\ Húmido\ 1min$
	$FC\ Seco = 1,283\ FC\ Ci4200 - 25,60$
DWV2	$FC\ Seco = 0,5720\ FC\ Húmido\ 1min + 40,80$
	$FC\ Seco = 0,6194\ FC\ Húmido\ 3min + 36,52$
	$FC\ Húmido\ 3min = 0,8508\ FC\ Húmido\ 1min + 14,00$
	$FC\ Seco = 0,9259\ FC\ Ci4200 + 6,719$
DWV3	$FC\ Seco = 0,6226\ FC\ Humido\ 1min + 39,66$
	$FC\ Seco = 0,3783\ FC\ Húmido\ 3min + 64,79$
	$FC\ Húmido\ 3min = 1,115\ FC\ Húmido\ 1min - 12,23$
	$FC\ Seco = 1,001\ FC\ Ci4200 + 0,885$

Apêndice D - Equações Gerais

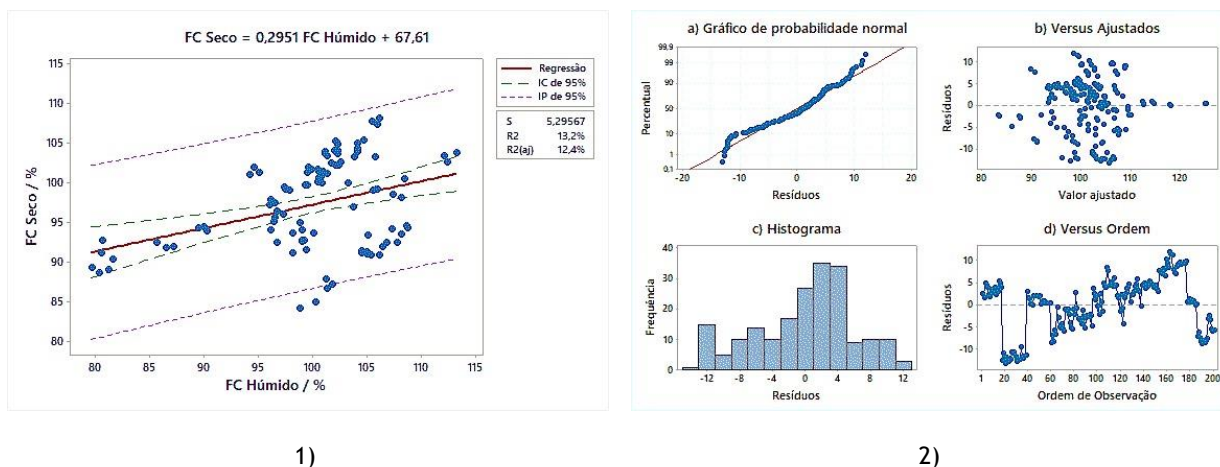


Figura D. 1 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido geral e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

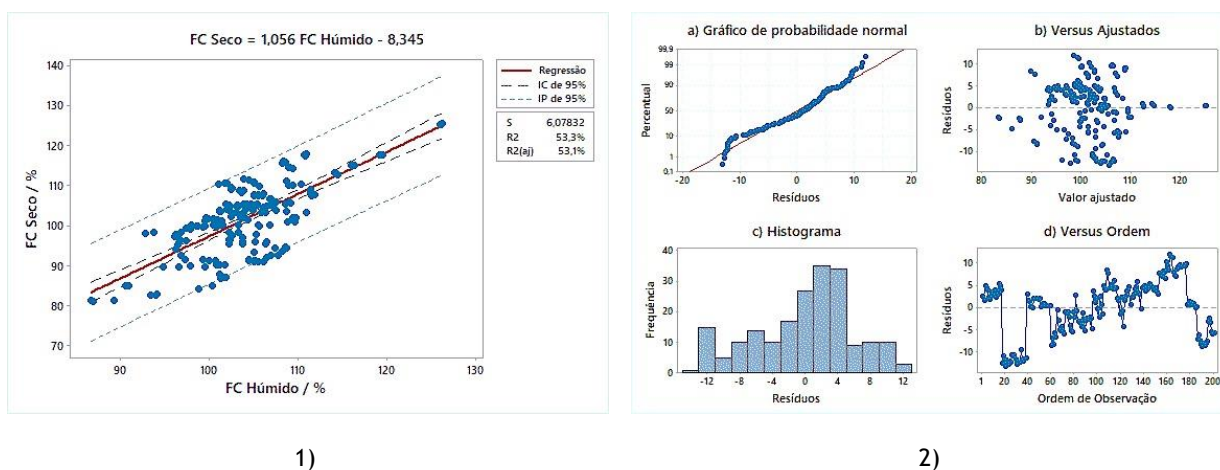


Figura D. 2 - 1) Reta de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido para produtos de base solvente e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

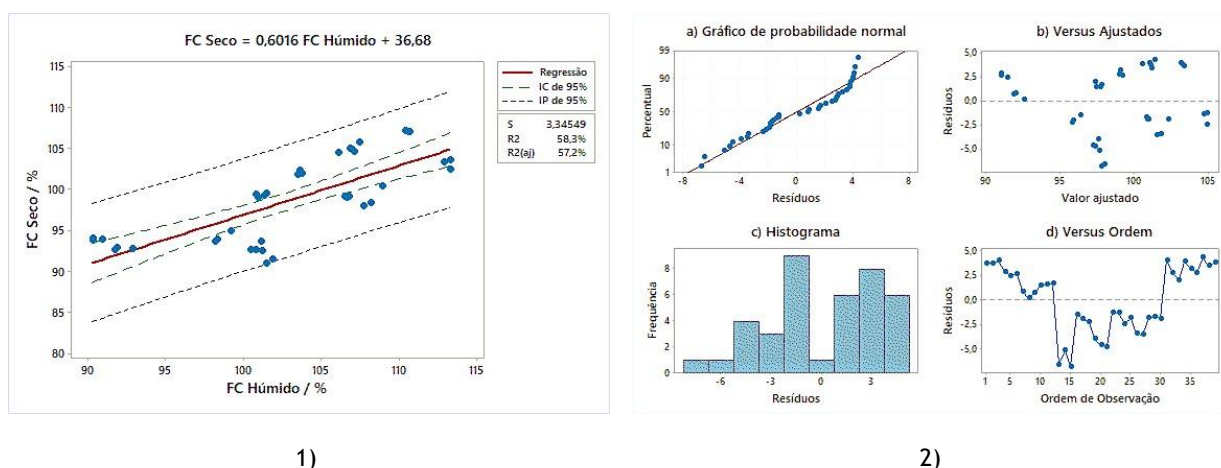


Figura D. 3 - 1) Retas de regressão e gama de intervalos de confiança e de previsão de FC em Seco vs. Húmido para produtos de base aquosa e 2) distribuição dos resíduos referentes à regressão linear estimada.

Tabela D. 1 - Dados estatísticos referentes aos modelos de FC para os três modelos.

Figura	R	Valor-p
D.1	0,363	
D.2	0,730	<0,001
D.3	0,764	

Tabela D. 2 - Tabela resumo das equações gerais.

	Equação
Geral	$FC\ Seco = 0,2951\ FC\ Húmido + 67,61$
Base Solvente	$FC\ Seco = 1,056\ FC\ Húmido - 8,345$
Base Aquosa	$FC\ Seco = 0,6016\ FC\ Húmido + 36,68$

Tabela D. 3 - Erro relativo para aplicação da Equação Geral de Produtos de Base Solvente.

Produto	Erro Relativo Médio	Erro Relativo Médio
	Equação do Produto	Equação Geral
	$\bar{\epsilon}_r / \%$	$\bar{\epsilon}_r / \%$
ISP1	2,58	3,89
ISP2	1,48	7,08
ISP3	1,25	4,84
ISQ1	0,74	13,05
ISQ2	0,78	3,23
PSP1	1,24	0,49
PSP2	1,17	1,16
PSA	0,41	1,02

Tabela D. 4 - Erro relativo para aplicação da Equação Geral de Produtos de Base Aquosa.

Produto	Erro Relativo Médio	Erro Relativo Médio
	Equação do Produto	Equação Geral
	$\bar{\epsilon}_r / \%$	$\bar{\epsilon}_r / \%$
FWE	0,95	2,71
FWA	0,77	1,22
DWA	2,59	4,92

