INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Melhoria das Metodologias de Controlo de Qualidade de Cor na TMG Automotive

ANA RITA FERNANDES ALMEIDA
Julho de 2023

POLITÉCNICO
DO PORTO

ISEP INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO P.PORTO

Melhoria das Metodologias de Controlo de Qualidade de Cor na TMG Automotive

Ana Rita Fernandes Almeida (1180518)

Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, área de especialização Energia e Biorrefinaria

Orientação:

Jessica Rocha – TMG Automotive

Paulo Silva – ISEP

Co-orientação:

José Luís Lamego – TMG Automotive

Julho 2023

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer à TMG Automotive, na pessoa do Doutor César Águia, diretor do departamento IDI, pela oportunidade de realizar o meu estágio no Laboratório de Cores.

À Engenheira Helena Monteiro, coordenadora do Laboratório de Cores, agradeço o acolhimento e toda a simpatia demonstrada.

À minha orientadora na empresa, Jessica Rocha, pelo acompanhamento e por todos os conhecimentos técnicos e científicos que me transmitiu. Pela ajuda e sugestões ao longo do trabalho e por toda a amizade e preocupação.

Ao José Luís Lamego, co-orientador na empresa, pela aposta na inovação, pela sua disponibilidade e toda a prontidão em responder às minhas dúvidas.

A todos os colaboradores da TMG Automotive com quem tive o prazer de trabalhar, o meu obrigado. Em particular, aos colegas do Laboratório de Cores: Soraia Vaz, João Silva, Adriana Ferreira, Luís Silva, Ana Abreu, Sónia Ribeiro, Tiago Pinto, Filipa Veloso e Filipa Andrade. Um agradecimento especial à Marisa Matos, por tudo o que me ensinou sobre o estudo de cores, pela experiência que me transmitiu a nível laboral e pessoal, pelos conselhos e pela amizade. Ao André Silva, agradeço tudo o que me ensinou sobre o processo de controlo de cor. À Catarina Sousa, antiga colega do ISEP, agradeço a simpatia e todos os conselhos.

À minha orientação do Instituto Superior de Engenharia do Porto, na pessoa do Doutor Paulo Silva, pela enorme paciência e dedicação. Agradeço a exigência que me transmitiu desde o início, que me levou a melhorar cada vez mais o meu trabalho, as ideias e as sugestões. Para além disso, por todo o acompanhamento e prontidão em dar resposta às minha dúvidas de forma rápida e eficaz.

Um agradecimento muito especial aos meus pais, Carla Fernandes e Paulo Almeida, e à minha irmã, Sara Almeida, que apoiam incondicionalmente as minhas escolhas e estão presentes em todos os momentos da minha vida!

Resumo

A presente dissertação teve como principal objetivo a melhoria do controlo de cor implementado na TMG Automotive. Numa fase inicial, realizou-se uma série de estudos preliminares, de modo a compreender a metodologia de controlo de cor atualmente implementada no Laboratório de Cores e identificar as suas limitações. Posteriormente, avaliaram-se dois novos métodos para o controlo de cor, medição de cor em húmido e em linha.

Os estudos preliminares permitiram concluir que o processo de elaboração de um filme em laboratório apresenta variáveis que podem influenciar as coordenadas de cor, tais como o papel, a repetibilidade entre filmes e as variáveis relacionadas com a utilização do filmógrafo (posição, velocidade e força). A metodologia de medição de cor em húmido seria uma vantagem, pelo facto de se obterem diretamente as coordenadas de cor de uma pasta, sem a necessidade de se elaborar um filme em laboratório. Contundo, os testes desenvolvidos mostraram que o equipamento, que está a ser adaptado ao processo produtivo da TMG Automotive, ainda não atinge os níveis de reprodutibilidade necessários ao controlo da cor impostos pela empresa.

A metodologia de medição de cor em linha fornece as coordenadas de cor de um artigo à medida que este é produzido na etapa de recobrimento, uma vez que o equipamento de medição de cor se encontra incorporado na própria linha de produção, permitindo aos Coloristas controlar a cor de forma mais rápida e eficaz. Verificou-se que o dispositivo é capaz de distinguir cores, pois observou-se uma relação com o espetrofotómetro do laboratório. No entanto, os resultados obtidos mostram que, o equipamento ainda não possui as características necessárias para medir de forma reprodutível a cor dos artigos com a exatidão e a precisão exigidas pela empresa para o controlo da cor.

O trabalho desenvolvido permitiu verificar que as metodologias de medição de cor em húmido e em linha são promissoras e têm como principais vantagens a minimização do tempo gasto no controlo e no acerto de cor. Sugere-se que no futuro, em parceria com o fornecedor dos equipamentos, se continue a avaliar estas novas metodologias, inovadoras para a TMG Automotive.

Palavras-Chave: PVC, recobrimento, cor, pigmento, espetrofotómetro, medição de cor em linha, medição de cor em húmido

Abstract

The present dissertation has as main goal the improvement of the colour control implemented in TMG Automotive. In an initial phase, preliminary studies carried out to understand the colour control methodology currently implemented in *Laboratório de Cores* and to identify its limitations. Then, two new methods for colour control were evaluated, wet colour measurement and in-line colour measurement.

With the preliminary studies it was conclude that the production of a film in the laboratory presents variables related to the colour control method that can influence the colour coordinates, such as the paper, the repeatability between films and the variables imposed on the use of the filmography (position, velocity, and force). For this reason, the wet colour measurement methodology would be an advantage, because the colour coordinates of a paste can be obtained directly, without need to make a film in the laboratory. However, the tests presented showed that the equipment, which is being adapted to TMG Automotive's production process, still does not reach the reproducibility levels required for colour control imposed by the company.

The in-line colour measurement methodology provides the colour coordinates of an article as it is produced in the coating step, as the colour measurement equipment is incorporated into the production line itself, allowing *Coloristas* to control the colour faster and more effectively. It was verified that the device is capable of distinguishing colours, as a relationship with the spectrophotometer in the laboratory was observed. However, the results obtained show that the equipment does not yet have the necessary characteristics to reproducibly measure the colour of articles with the exactitude and precision required by the company for colour control.

This work allowed verifying that wet and in-line colour measurement methodologies are promising and have as their main advantages the minimization of time spent in colour control. It is suggested that in the future, that in partnership with the equipment supplier, these new methodologies, innovative for TMG Automotive, continue to be evaluated.

Keywords: PVC, coating, pigment, spectrophotometer, in-line colour measurement, wet colour measurement

Índice

1. Introdução 1
1.1. Enquadramento do trabalho 1
1.2. Estrutura da dissertação 2
2. Apresentação da empresa – TMG Automotive 3
2.1. Descrição do processo produtivo 4
3. Estado da arte 7
3.1. Pele Artificial 7
3.1.1. Introdução aos Polímeros 8
3.1.2. Policloreto de vinilo 9
3.1.3. Recobrimento 13
3.2. Pigmentos 17
3.2.1. Dispersão de pigmentos 19
3.3. Cor e colorimetria 21
3.3.1. Coordenadas da cor 24
3.3.2. Medição de cor 25
3.4. Qualidade da cor 27
3.4.1. Medição de cor em húmido 28
3.4.2. Medição de cor em linha 29
4. Descrição Experimental 33
4.1. Material e Equipamento 33
4.2. Produção de um filme de PVC em laboratório 34
4.2.1. Produção de uma pasta mãe 34
4.2.2. Produção de um empastado 35
4.3. Estudos preliminares 36
4.4. Medição de cor em húmido 39
4.5. Medição de cor em linha 39
5. Resultados e Discussões 41
5.1. Estudos Preliminares – pastas 41
5.1.1. Repetibilidade da cor 41
5.1.2. Reprodutibilidade da cor 43
5.1.3. Papel novo vs. papel queimado 44
5.1.4. Efeito da utilização repetida do papel queimado nas coordenadas de cor 46

5.1.5. Filmógrafo 47
5.2. Medição de cor em húmido 49
5.3. Medição de cor em linha 52
6. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros 69
Bibliografia 73
Anexos 75
Anexo A. Estudos preliminares 75
Anexo B. Medição de cor em húmido 81
Anexo C. Medição de cor em linha 85
Anexo D. Comparação entre duas médias experimentais 86

Índice de Figuras

Figura 2.1 História da TMG 3
Figura 2.2 Clientes da TMG Automotive 3
Figura 2.3 Certificações da TMG Automotive 4
Figura 2.4 Esquema do processo produtivo da TMG Automotive 5
Figura 2.5 Estrutura típica de um artigo processado por: (A) recobrimento (B) extrusão 5
Figura 3.1 Distribuição do mercado global de pele artificial por setor 7
Figura 3.2 Estrutura química do MVC e da unidade repetitiva do polímero de PVC 10
Figura 3.3 Processo de polimerização de PVC em emulsão 11
Figura 3.4 Misturador de: (A) altas velocidades (B) baixas velocidades com movimento planetário 13
Figura 3.5 Processo de recobrimento a nível industrial 14
Figura 3.6 Mecanismo de plastificação do PVC 14
Figura 3.7 Configurações da faca em relação ao substrato 15
Figura 3.8 Ilustração dos processos de recobrimento por imersão e de recobrimento por spray 17
Figura 3.9 Dispersão de pigmentos e Solubilização de corantes 17
Figura 3.10 Etapas da dispersão e estabilização dos pigmentos 20
Figura 3.11 Ilustração de um agitador de Cowles, à esquerda, e de um moinho tricilíndrico, à direita 20
Figura 3.12 Mecanismos de estabilização por repulsão electroestática e de impedimento estérico 21
Figura 3.13 Regiões do espetro eletromagnético 22
Figura 3.14 Esquematização da teoria de Kubelka-Munk 23
Figura 3.15 Diagrama do espaço de cor CIELAB 24
Figura 3.16 Esquematização do funcionamento típico de um espetrofotómetro 25
Figura 3. 17 Geometrias de medição de cor 45º/0º, 0º/45º e 45º/0º circunferencial 26
Figura 3.18 Geometrias de medição de cor d/8º e 8º/d, de acordo com os métodos SCI e SCE 27
Figura 3.19 Sistema de controlo de cor implementado na TMG Automotive 28
Figura 3.20 Implementação da medição em linha no processo de recobrimento 30
Figura 3.21 Diferença entre a metodologia de controlo de cor implementada na TMG Automotive e a medição de cor em húmido 29
Figura 4.1 Elaboração de um filme de PVC em laboratório 34
Figura 4.2 Procedimento efetuado para a produção de uma pasta mãe 35
Figura 4.3 Procedimento efetuado para a produção de um empastado 36
Figura 4.4 Local das leituras de cor realizadas: início (i), meio (m) e fim (f) de um filme 38
Figura 4.5 Ilustração de um papel novo (N) e um papel queimado (Q) 38
Figura 4.6 Instalação de medição de cor em húmido 39
Figura 4.7 Instalação da medição de cor em linha 40

Figura 5.1 Valor médio (3 medições de cor em cada filme) das diferenças de cor DL, Da e Db obtidas em 10 filmes produzidos com as pastas correspondentes às cores 4009A (vermelho), 7986A (preto) e 7089A (cinzento)..... 46
Figura 5.2 Coordenadas L*, a* e b* obtidas pela medição em linha(à esquerda) e pela medição em laboratório (à direita), para as OE: 659998 (2730B - bege), 524995 (3378A - castanho), 659750 (4851A – vermelho), 659751 (6600A - verde) e 659516 (7821B - preto), respetivamente. As duas tonalidades da mesma linha representam FA distintos. 54
Figura 5.3 Coordenadas L*, a* e b* obtidas pela medição em linha, para as OE: 659998 (2730B - bege), 524995 (3378A - castanho), 659750 (4851A – vermelho), 659751 (6600A - verde) e 659516 (7821B - preto), respetivamente. As duas tonalidades da mesma linha representam FA distintos. 56
Figura 5.4 Coordenadas L*, a* e b* obtidas na medição em linha para as OE 659177 (laranja), 659998 (azul) e 659999 (verde), do código estético 2730B (bege). As duas tonalidades da mesma linha representam FA distintos. 59
Figura 5.5 Coordenadas L*, a* e b* obtidas na medição em linha para as OE 525271 (laranja), 659612 (azul), 659613 (verde) e 659615 (cinzento), do código estético 7783A (preto). As duas tonalidades da mesma linha representam FA distintos. 60
Figura 5.6 Coordenadas L*, a* e b* obtidas na medição em linha para as OE 525171 (laranja), 525172 (azul), 525173 (cinzento), 525174 (verde), 525175 (amarelo) e 525176 (preto), do código estético 7986A (preto). As duas tonalidades da mesma linha representam FA distintos. 62
Figura 5.7 Coordenadas de L*, a* e b* obtidas pela medição em linha (azul) e em laboratório (laranja) 64
Figura 5.8 Correlação obtida para as coordenadas L*, a* e b*, que relaciona os valores obtidos em laboratório com a medição em linha 65
Figura 5.9 Correlação obtida para as coordenadas L*, a* e b*, que relaciona os valores obtidos em laboratório com a medição em linha, apenas para o preto 67

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 Propriedades mecânicas do PVC à temperatura ambiente 10
Tabela 3.2 Principais aditivos utilizados na formulação de uma pasta de PVC e respetiva função 12
Tabela 3.3 Perfis das facas mais utilizadas no recobrimento de pastas de PVC 16
Tabela 3.4 Comparação entre os pigmentos inorgânicos e orgânicos 18
Tabela 4.1 Material e equipamento utilizados no Laboratório de Cores 33
Tabela 4.2 Receitas de formulação das cores em estudo, valores em g 37
Tabela 5.1 Valor médio das diferenças de cor obtidas para cada código estético e respetivo desvio padrão 42
Tabela 5.2 Média (3 medições de cor) das diferenças de cor obtidas para cada código estético: 5 filmes 43
Tabela 5.3 Valor médio das diferenças de cor obtidas para cada código estético e respetivo desvio padrão 44
Tabela 5.4 Média (3 filmes, 9 medições) e respetivo desvio padrão obtidos para as diferenças de cor em papel novo (N) e em papel queimado (Q); valor de t experimental 45
Tabela 5.5 Influência do filmógrafo nas coordenadas de cor: média e desvio padrão .. 48
Tabela 5.6 Valor médio (26 determinações em 10 minutos) das coordenadas de cor obtidas em cada ensaio de medição de cor em húmido 50
Tabela 5.7 Valor médio (3 medidas no mesmo filme) e desvio padrão das coordenadas de cor obtidas em cada ensaio de medição de cor em seco 51
Tabela 5.8 Valor mínimo (min), máximo (max), mediana (med), média e desvio padrão para todos os FA das OE: 659998 (2730B - bege), 524995 (3378A - castanho), 659750 (4851A – vermelho), 659751 (6600A - verde) e 659516 (7821B - preto), (valores globais de cada OE a negrito) 57
Tabela 5.9 Valor mínimo (min), máximo (max), mediana (med), média e desvio padrão das OE: 1 – 659177; 2 – 659998; 3 - 659999 59
Tabela 5.10 Valor mínimo (min), máximo (max), mediana (med), média e desvio padrão das OE: 1 – 525271; 2 – 659612; 3 – 659613, 4 – 659615 61
Tabela 5.11 Valor mínimo (min), máximo (max), mediana (med), média e desvio padrão das OE: 1 – 525171; 2 – 525172; 3 – 525173, 4 – 525174; 5 – 525175; 6 – 525176 ... 62
Tabela 5.12 Equações de correlação para cada coordenada de cor e respetivo coeficiente de correlação 66
Tabela 5.13 Correlação das cores pretas - equações de correlação e respetivo coeficiente de correlação 67
Tabela A.1 Diferenças de cor obtidas para os filmes produzidos em papel novo e queimado 75
Tabela A.2 Diferenças de cor obtidas para os 5 filmes produzidos a partir da Pasta 1 de cada CE 76
Tabela A.3 Diferenças de cor obtidas para os filmes produzidos em papel novo a partir de pastas preparadas em diferentes dias 77
Tabela A.4 Diferenças de cor obtidas para 10 filmes consecutivos produzidos sobre o mesmo papel 78

Tabela A.5 Diferenças de cor obtidas para os filmes produzidos nas diferentes posições do filmógrafo 79
Tabela A.6 Diferenças de cor obtidas para os filmes elaborados fazendo variar a velocidade (lenta, média e rápida) e a força aplicada (muita e pouca) 80
Tabela B.1 Coordenadas de cor da pasta 1: bege e respetivo desvio padrão 81
Tabela B.2 Coordenadas de cor da pasta 2: castanho-escuro. 82
Tabela B.3 Coordenadas de cor da pasta 3: azul e respetivo desvio padrão 83
Tabela B.4 Medição de cor em seco a filmes produzidos a partir das pastas analisadas na medição de cor em húmido 84
Tabela C.1 Códigos estéticos (CE), ordens de execução (OE) e FA produzidos durante a análise de medição em linha 85
Tabela D.1 Valores críticos de t 86
Tabela D.2 Média, desvio padrão, s e | t | para os filmes produzidos em papel novo e em papel queimado 87
Tabela D.3 Média e desvio padrão dos filmes obtidos no estudo do filmógrafo: cores 7986A e 4009A 88
Tabela D.4 Valores de s e | t | obtidos no estudo do filmógrafo: cores 7986A e 4009A ..... .88

Lista de abreviaturas

a*: coordenadas vermelho/verde

b*: coordenadas amarelo/azul

CE: Códigos estéticos

COV's: Compostos orgânicos voláteis

Da: diferença de cor das coordenadas a*

Db: diferença de cor das coordenadas b*

DL: diferença de cor das coordenadas L*

FA: Rolos de artigo

L: coordenadas da luminosidade

MEK: Metiletilcetona

MVC: Monómero de cloreto de vinilo

OE: Ordens de execução

PUR: Poliuretano

PVC: Policloreto de vinilo

SCE: *Specular Component Excluded*

SCI: *Specular Component Included*

TMG Automotive: Têxtil Manuel Gonçalves Automotive

TPE: Elastómeros Termoplásticos

TPO: Elastómeros Termoplásticos Olefínicos

TPU: Elastómeros Termoplásticos de Poliuretano

UV: Ultravioleta

1. Introdução

Neste capítulo será feita uma introdução ao trabalho desenvolvido na Têxtil Manuel Gonçalves Automotive (TMG Automotive). Assim, apresenta-se o enquadramento da dissertação, com o intuito de identificar as suas motivações e os seus objetivos.

1.1. Enquadramento do trabalho

O trabalho desenvolvido na empresa TMG Automotive, em associação com o Instituto Superior de Engenharia do Porto, surge no âmbito da finalização do Mestrado em Engenharia Química. O seu principal objetivo é otimizar o controlo de qualidade da cor dos artigos produzidos na TMG Automotive, pela implementação de um processo de leitura de cor mais robusto e reprodutível.

A qualidade de um artigo é percecionada desde logo pelo seu aspeto visual e, por isso, a cor, o seu desenvolvimento e o seu controlo nos processos produtivos de série são extremamente importantes. Ao longo de cada etapa do processo produtivo da TMG Automotive, é efetuado o controlo de cor de uma amostra. O processo implementado na empresa consiste na leitura de cor da amostra através de um espetrofotómetro, com o intuito de verificar se as suas coordenadas se encontram dentro dos limites estabelecidos. Caso isso não aconteça, os analistas do Laboratório de Cores, conhecidos como Coloristas, devem efetuar o acerto da cor, até se atingirem os valores pretendidos.

Devido à elevada exigência da qualidade da cor dos materiais usados no interior do automóvel, começam a surgir novos métodos de controlo que pretendem melhorar o processo de controlo de cor, atuando na redução do tempo gasto na análise da cor do artigo e no tempo necessário para realizar um acerto de cor. Por esta razão, neste trabalho pretende-se avaliar duas potenciais alternativas ao atual processo de controlo de cor implementado na TMG Automotive:

- ✓ Desenvolver uma metodologia para a medição de cor em húmido, que se baseia num equipamento capaz de efetuar a leitura de cor das pastas usadas na etapa de recobrimento.
- ✓ Implementar a medição de cor em linha pela incorporação de um equipamento de leitura de cor no processo de recobrimento. Esta metodologia permitirá a leitura de cor em contínuo. Desta forma, o processo de controlo torna-se mais rápido, porque deixa de ser necessário retirar uma amostra ao longo da produção de cada artigo e

levá-la ao laboratório, e sustentável, na medida em que se deixam de gerar resíduos derivados da amostragem.

1.2. Estrutura da dissertação

Esta dissertação é constituída por 6 capítulos: Introdução; Apresentação da empresa; Estado da Arte; Descrição Experimental; Resultados e Discussões; Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.

O **capítulo 1** descreve o enquadramento e as motivações que levaram à realização deste projeto, evidenciando os seus principais objetivos.

No **capítulo 2** é feita a apresentação da empresa, TMG Automotive, e a descrição do respetivo processo produtivo.

O **capítulo 3** diz respeito aos conceitos teóricos relacionados com a dissertação. Realiza-se uma breve introdução aos polímeros, onde se realça o PVC por ser o maior foco do trabalho. Então, é aprofundado o processamento empregue na empresa para a produção de artigos derivados de PVC, o recobrimento. Ainda neste tópico, são abordados os pigmentos e a produção de empastados. Por fim, são evidenciados todos os pormenores relevantes para o estudo da cor de um artigo, apresentando-se o método de leitura de cor implementado na TMG e os métodos que serão desenvolvidos, medição em linha e em húmido.

No **capítulo 4** é realizada toda a descrição experimental, onde se expõem os materiais e métodos utilizados ao longo do trabalho.

No **capítulo 5** encontram-se os resultados obtidos e desenvolvem-se as respetivas discussões.

Por fim, o **capítulo 6** mostra as conclusões do projeto e apresenta propostas para um trabalho futuro.

2. Apresentação da empresa – TMG Automotive

A TMG Automotive é uma indústria dedicada à investigação, desenvolvimento e produção de tecidos plastificados para interiores automóveis. Esta empresa integra o grupo Têxteis Manuel Gonçalves S.A., uma empresa familiar privada fundada em 1937 [1]. No cronograma da **Figura 2.1**, são mencionados os principais marcos da história da TMG, desde a sua fundação.

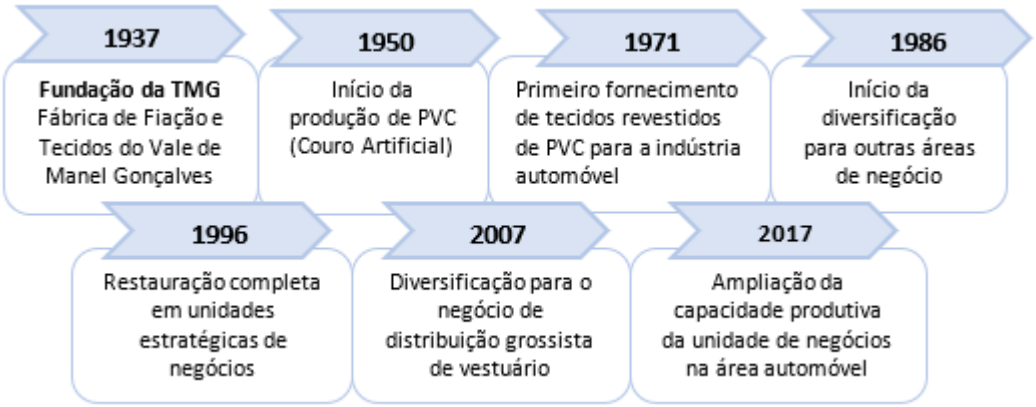

Figura 2.1 História da TMG *[1]*

Desde 1971, a TMG Automotive fornece as principais OEM (*Original Equipment Manufacturers*), sendo atualmente o 2.º maior fornecedor da Europa. Os seus clientes estão situados em diversas partes do mundo e incluem algumas das marcas mais conhecidas do ramo automóvel, tais como, BMW, Daimler, Volvo, Opel, Toyota, Jaguar e Porsche, **Figura 2.2** [2].

Figura 2.2 Clientes da TMG Automotive *[2]*

Neste momento, a empresa possui duas unidades de produção: TMG Automotive 1 - Guimarães; TMG Automotive 2 - Famalicão. A nível internacional, a TMG tem parcerias na América do Norte com a Haartz Corporation, desde 2012, e na China, onde

formalizou a TMG Shanghai em 2015 e adquiriu, em 2020, uma participação social significativa na HaartzMinth (Ningbo) Automotive Ltd. [2].

Desde o início, a TMG tenta atender com qualidade às exigências do mercado, respeitando as normas de proteção ambiental e de segurança. A empresa é reconhecida por diversas certificações e acreditações que ainda se mantêm atualmente, **Figura 2.3**:

– **EN ISO 9001:** Gestão da Qualidade. Auditorias regulares de qualidade a clientes, motivaram a TMG Automotive a ser certificada por esta norma em 1992;

– **EN ISO 14001:** Sistema de Gestão Ambiental, em 2006;

– **NP 4457:** Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação, em 2007;

– **IATF 16949**: Norma de gestão da qualidade, reconhecida mundialmente para a indústria automóvel, em 2016 [2].

Figura 2.3 Certificações da TMG Automotive *[2]*

2.1. Descrição do processo produtivo

A TMG Automotive produz pele artificial para a aplicação no interior automóvel, particularmente em painéis de instrumentos, portas, bancos, entre outros. Estes produtos derivam de três principais polímeros: policloreto de vinilo (PVC); elastómeros termoplásticos (TPE); poliuretano (PUR). Cada polímero apresenta propriedades específicas, por isso, a escolha da matriz polimérica principal é feita de acordo com a aplicação final do produto. À matriz são adicionados plastificantes, fibras têxteis que podem variar desde poliéster a algodão reciclado e espumas flexíveis [2]. O processo produtivo da unidade industrial é esquematizado na **Figura 2.4**.

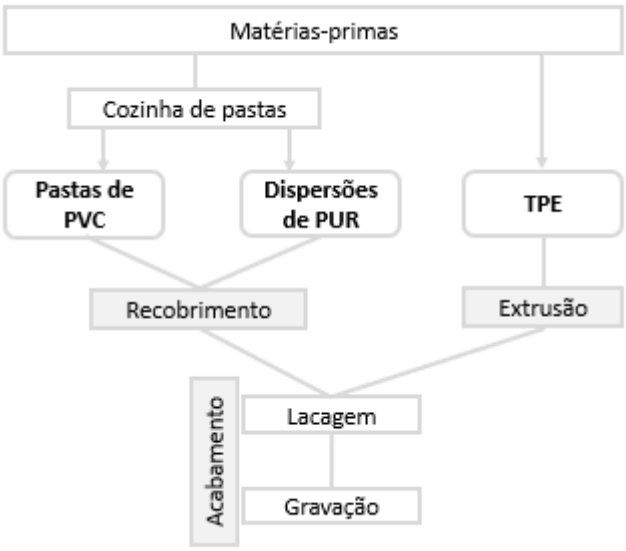

Figura 2.4 Esquema do processo produtivo da TMG Automotive *[3]*

De acordo com o tipo de polímero, o processamento da pele artificial pode ser realizado por recobrimento ou por extrusão. O recobrimento exige uma etapa adicional para a preparação das matérias-primas e é aplicado, maioritariamente, às pastas de PVC e a uma pequena percentagem de dispersões de PUR. Por sua vez, o processo de extrusão é aplicado diretamente aos elastómeros termoplásticos, fornecidos na forma granulada de olefinas termoplásticas (TPO) ou poliuretanos termoplásticos (TPU) [3]. Na **Figura 2.5**, apresenta-se a estrutura típica dos artigos processados por recobrimento e por extrusão.

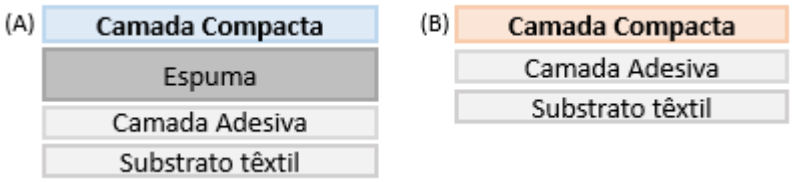

Figura 2.5 Estrutura típica de um artigo processado por: (A) recobrimento (B) extrusão *[3]*

A camada compacta constituída pela matriz polimérica, garante resistência mecânica, elasticidade e aparência à pele artificial. Pela adição de um adesivo, liga-se esta camada a um substrato têxtil, que tem a função de conceder integridade e estrutura ao artigo. No caso dos produtos de PVC e PUR, a estrutura do artigo pode ainda ser realçada por uma camada adicional de espuma, tipicamente da mesma origem polimérica da camada compacta [4].

O acabamento do artigo é efetuado de acordo com o pedido do cliente e pode passar pelas etapas de lacagem e gravação. A lacagem tem como objetivo conferir brilho

ao produto, aumentando a sua durabilidade, pelo aumento da resistência à radiação UV, à abrasão e a agentes químicos. O processo de gravação pretende simular a textura de pele natural ao artigo [3].

3. Estado da arte

O Estado da Arte pretende transmitir toda a informação necessária para a compreensão do processamento de um artigo de pele artificial e do método de controlo da cor. Assim, ao longo deste capítulo são abordados temas como polímeros, recobrimento, pigmentos e colorimetria.

3.1. Pele Artificial

As empresas começam cada vez mais a preocupar-se com a produção mais sustentável e socialmente responsável, por isso, a pele artificial tem sido uma alternativa ao couro natural.

Comparativamente ao couro natural, a pele artificial é produzida de forma mais simples e com menores custos. Consiste num material polimérico capaz de se assemelhar ao couro natural e possui boa aparência e durabilidade [5].

Para além da indústria automóvel, o calçado, a mobiliária e o vestuário são algumas das áreas que se destacam pela produção de pele artificial. Em 2021, o setor do calçado foi o que mais se destacou no mercado global, sendo o automóvel a ocupar a segunda posição, **Figura 3.1** [6].

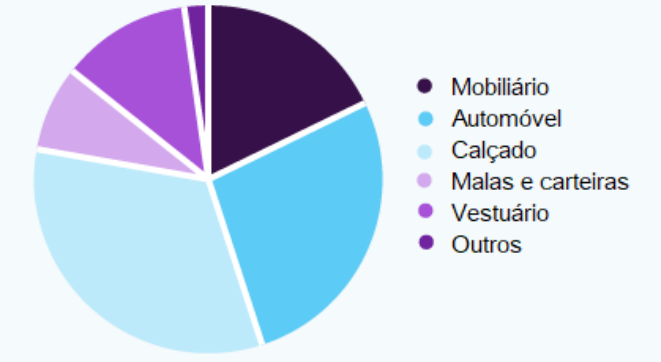

Figura 3.1 Distribuição do mercado global de pele artificial por setor *[6]*

Ao nível do setor automóvel, a utilização de materiais poliméricos tem sido cada vez mais aplicada nos veículos. A simplicidade do processo de transformação em peças com geometrias complexas, a redução do peso que proporciona a diminuição do consumo de combustível e o aumento da eficiência energética, constituem algumas das vantagens dos materiais plásticos. Além disso, a melhor aparência desenvolvida pelo novo design, a manutenção mais simples, a minimização de gases com efeito de estufa, a segurança e o conforto, a durabilidade e as resistências à corrosão, a fraturas e à radiação UV, são outros fatores que explicam o uso de polímeros na indústria automóvel [7].

Os matérias plásticos podem derivar de inúmeros tipos de polímeros e são encontrados em diversas partes do automóvel, como por exemplo, estofos dos assentos, painéis de instrumentos, painéis de portas e revestimentos de volante [7].

Tal como evidenciado no Capítulo 2, os polímeros PVC, PUR e TPE, são as matérias-primas usadas no processo produtivo da TMG Automotive. Ao longo desta dissertação, o foco serão os artigos produzidos por recobrimento, onde se destaca o PVC.

3.1.1. Introdução aos Polímeros

Os polímeros são moléculas de cadeia longa composta por unidades repetidas unidas por ligações covalentes, denominadas monómeros. Quando estas unidades são do mesmo tipo, o polímero é denominado homopolímero. No caso em que o polímero é constituído por duas ou mais unidades de diferentes monómeros, formam-se os copolímeros. A composição química destes compostos baseia-se em carbono, hidrogénio e em outros elementos não-metálicos. Geralmente, apresentam como principais caraterísticas: baixa densidade e elevada flexibilidade [8].

Quanto à sua origem, os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Os naturais derivam das plantas e dos animais, como é o caso da madeira, borracha, algodão, lã, couro e seda. Outros polímeros naturais estão presentes e são essenciais nos processos biológicos e fisiológicos dos seres vivos, nomeadamente, proteínas, enzimas, amidos e celulose. Os polímeros sintéticos são produzidos a partir de moléculas orgânicas e representam muitos dos plásticos, borrachas e materiais fibrosos úteis nos dias de hoje [8].

Relativamente ao seu comportamento mecânico, podem ser classificados como termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros:

- Vários termoplásticos são considerados materiais relativamente moles e dúcteis, que têm a capacidade de amolecer durante o aquecimento e endurecer quando arrefecidos, sem a perda significativa das suas propriedades. Este processo pode ser considerado reversível. Quando se aplica uma dada tensão, o aumento da temperatura provoca a diminuição da força das ligações secundárias, o que facilita o movimento relativo das cadeias adjacentes. A degradação é irreversível quando se aumenta a temperatura do polímero termoplástico até ao ponto em que as vibrações moleculares se tornam violentas o suficiente e quebram as ligações covalentes principais. A maioria dos

polímeros lineares ou ligeiramente ramificados com cadeias flexíveis são termoplásticos;

- Os polímeros termoendurecíveis não têm a capacidade de amolecer com a aplicação de calor, pelo contrário, tornam-se permanentemente duros. Comparativamente aos termoplásticos, são geralmente mais duros, mais fortes e mais frágeis, apresentando melhor estabilidade dimensional. Quando se inicia o tratamento térmico, dá-se a formação de ligações covalentes cruzadas entre cadeias moleculares adjacentes, de forma a resistir aos movimentos vibracionais e rotacionais a temperaturas elevadas. O rompimento das ligações cruzadas e a degradação do polímero só acontece pelo aquecimento a temperaturas excessivas. Pertencem à classe dos termoendurecíveis a maioria dos polímeros com ligações cruzadas ou em rede;
- Os elastómeros são capazes de retomar elasticamente a sua forma original, após grandes níveis de deformação, como acontece com as molas. Quando não estão sujeitos a nenhum tipo de tensão, apresentam uma estrutura amorfa, composta por cadeias moleculares altamente dobradas e torcidas. Pela aplicação de uma carga de tração, a deformação elástica provoca o desenrolar destas cadeias e alonga-as na direção da tensão. No momento em que se liberta esta força, as cadeias voltam à sua forma inicial enrolada. Por vezes são introduzidas ligações cruzadas através de uma reação química irreversível a temperatura elevada. Este comportamento foi inicialmente aplicado a borracha natural. Hoje em dia é possível sintetizar elastómeros com uma vasta gama de propriedades [8].

3.1.2. Policloreto de vinilo

O PVC é considerado um dos plásticos mais versáteis da atualidade, devido à sua capacidade de assumir diferentes comportamentos, o que permite a sua aplicação desde a construção civil até à produção de filmes para embalagens, indústria automóvel ou cabos elétricos [3].

Relativamente a outros tipos de polímeros, o PVC apresenta um elevado tempo de vida, superior a 40 anos, e uma boa relação qualidade/preço. Quando aplicado na forma rígida, o PVC possui como vantagens a elevada resistência à tração, a agentes químicos e às reações climatéricas adversas. Por sua vez, no formato flexível, a elevada elasticidade é a sua principal caraterística promissora. No entanto, tal como todos os materiais, o PVC também possui as suas desvantagens, nomeadamente, a limitação no processamento, devido à sua baixa estabilidade térmica [3].

O PVC é um polímero sintético obtido a partir do monómero de cloreto de vinilo (MVC), **Figura 3.2**, é um homopolímero e pertente à família dos termoplásticos [9].

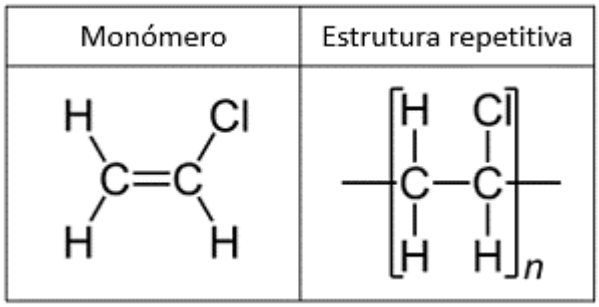

Figura 3.2 Estrutura química do MVC e da unidade repetitiva do polímero de PVC *[9]*

O PVC possui uma estrutura amorfa e apresenta uma temperatura de transição vítrea de 87 ºC. Ao ultrapassar a temperatura de transição vítrea, o polímero passa de uma estrutura sólida e rígida, para um estado de plástico. A temperatura de fusão, encontra-se por volta dos 212 ºC, um valor considerado elevado, que se pode dever à presença da ligação polar C-Cl, que fortalece as ligações intramoleculares [8]. A polaridade desta ligação aumenta a afinidade com diversos aditivos e até mesmo com outros polímeros. Esta ligação é também responsável por conferir ao PVC resistência à chama, permitindo a sua aplicação em cabos elétricos, revestimentos domésticos e na indústria automóvel [7].

As propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas através de muitos dos parâmetros usados para caraterizar os metais, tais como, o módulo de elasticidade, o limite de resistência à tração e as resistências ao impacto e à fadiga [8]. A **Tabela 3.1** apresenta algumas das propriedades mecânicas do PVC à temperatura ambiente.

Tabela 3.1 Propriedades mecânicas do PVC à temperatura ambiente *[8]*

Densidade relativa	1,30 - 1,58
Módulo de tração [GPa]	2,40 - 4,10
Limite de resistência à tração [MPa]	40,7 - 51,7
Limite de escoamento [MPa]	40,7 - 44,8
Alongamento na fratura (%)	40,0 – 80,0

O polímero de PVC pode ser obtido por polimerização em suspensão, em emulsão ou micro-suspensão. A TMG Automotive recorre a PVC resultante da polimerização em

emulsão [9]. Na **Figura 3.3**, apresenta-se um exemplo do diagrama de processo da polimerização em emulsão.

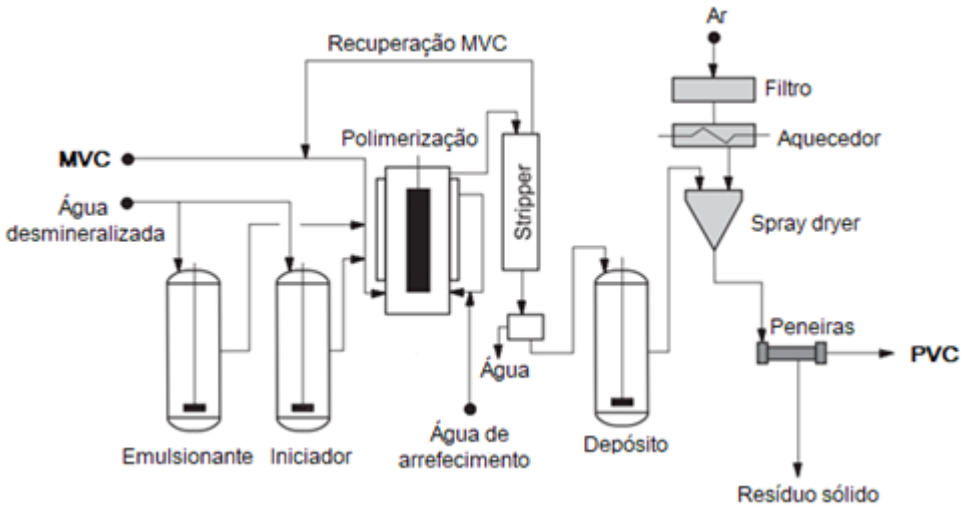

Figura 3.3 Processo de polimerização de PVC em emulsão *[9]*

A polimerização em emulsão ocorre num reator perfeitamente agitado. À entrada, o MVC é disperso, na forma líquida, numa fase aquosa juntamente com um agente emulsionante e um iniciador. O emulsionante tem como função controlar a distribuição do tamanho de partículas, já o iniciador é adicionado para promover a polimerização pelo mecanismo de reações em cadeia via radicais livres [9].

A reação de polimerização é fortemente exotérmica, por esse motivo, realiza-se a remoção do calor libertado pela reação, através de um sistema de encamisamento. A temperatura de reação é selecionada tendo em conta o peso molecular pretendido para o produto final. Geralmente, usam-se temperaturas entre 40 e 60 ºC e pressões entre 0,4 e 10 atm [9].

Desta reação de polimerização, forma-se como produto final, uma emulsão estável do polímero, que segue para uma coluna de desabsorção, onde se recupera o MVC, que é novamente integrado no processo. A resina de PVC é obtida pela introdução da restante emulsão num sistema *spray dryer*, em que o tamanho das partículas é controlado pelas condições de secagem e pelo posterior processo de moagem, que serve para eliminar partículas e aglomerados mais grosseiros. A taxa de conversão do MVC em PVC encontra-se por volta dos 85-95% [9].

As diversas propriedades dos materiais de PVC, desde a rigidez à flexibilidade, ou da transparência à opacidade, devem-se à incorporação de aditivos às resinas de PVC.

Estes compostos químicos desempenham o papel de alterar as caraterísticas do material, determinando o seu desempenho enquanto produto final [10]. Na **Tabela 3.2** estão indicados os principais aditivos usados na formulação de uma pasta de PVC, bem como a respetiva função.

Tabela 3.2 Principais aditivos utilizados na formulação de uma pasta de PVC e respetiva função *[9]*

Aditivo	**Função**
Plastificante	aumento da flexibilidade
Estabilizante	inibir reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes
Carga	reduzir os custos e alterar as propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas
Agente de expansão	formação da estrutura celular, com consequente redução da densidade
Pigmento	dar cor ao material
Retardante de chama	modificação das caraterísticas de inflamabilidade

A mistura da resina do polímero com todos os seus aditivos é efetuada por agitação em misturadores, de altas ou baixas velocidades, que se assemelham a tradicionais batedeiras, **Figura 3.4**. As cubas e as ferramentas de mistura são por norma de aço inoxidável ou cromadas, para facilitar a limpeza e evitar a degradação do polímero [9].

Os misturadores de altas velocidades possuem uma pá de mistura, que se desloca para cima ou para baixo consoante a necessidade. A pá exerce o seu movimento giratório por ação de um motor elétrico, capaz de atingir altas velocidades. A libertação de calor proveniente do cisalhamento da pasta é a principal limitação deste tipo de misturador, visto que, pode provocar o seu envelhecimento prematuro [9]. Nos misturadores de baixas velocidades não ocorre o aquecimento excessivo da pasta e consegue-se obter uma homogeneização eficiente, porém, exigem tempos de mistura superiores. Estes tipos de misturadores podem ter um movimento planetário, para pastas sensivelmente viscosas, ou um movimento com duplas pás em Z, usado em receitas altamente viscosas [9]. Na TMG Automotive as pastas são preparadas em misturadores de altas velocidades.

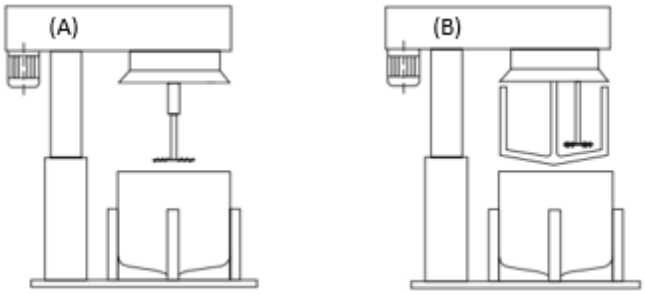

Figura 3.4 Misturador de: (A) altas velocidades (B) baixas velocidades com movimento planetário *[9]*

A presença de ar na pasta leva à formação de poros que podem provocar defeitos e alterar as propriedades do produto final, como a redução da capacidade mecânica. Por este motivo, os misturadores são equipados com vácuo, de forma a eliminar o ar retido durante o processo de preparação da pasta [9].

Após a etapa de misturação, podem surgir alguns aglomerados que são excluídos por filtração. Este processo ocorre por ação da gravidade e consiste na passagem da pasta pelos orifícios de uma malha, que retêm os aglomerados e ainda pequenas impurezas [3]. Na TMG Automotive a etapa de filtração só acontece quando a cor de uma pasta se encontra dentro dos limites estabelecidos e de seguida, esta passa por um processo de vácuo, para que se elimine toda a presença de ar.

3.1.3. Recobrimento

O recobrimento é a técnica mais utilizada no processamento de pastas de PVC. Além da produção de pele artificial, usada na indústria automóvel, este tipo de processamento dá origem a produtos como lonas, papéis de parede, pisos e algumas fitas adesivas [9].

Um processo típico de recobrimento baseia-se na deposição da pasta sobre um substrato, geralmente tecido ou papel, que segue para um forno, onde sofre os processos de gelificação e fusão, formando-se uma camada compacta sobre o suporte. Após a sua passagem por uma unidade de arrefecimento, o artigo está pronto a ser embobinado [9].

Uma linha de produção pode possuir mais do que uma unidade de recobrimento. A **Figura 3.5,** mostra uma unidade de recobrimento com três camadas.

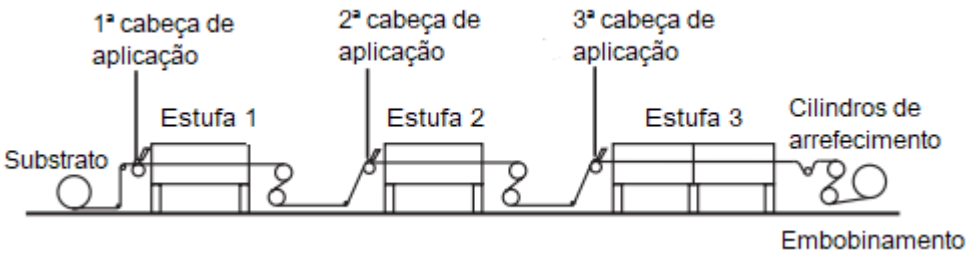

Figura 3.5 Processo de recobrimento a nível industrial *[9]*

A pasta é colocada em excesso sobre o substrato e a sua deposição é impulsionada pelo movimento de uma faca. Esta pode variar desde um perfil mais líquido a um perfil mais viscoso, no entanto, idealmente, deve apresentar baixa viscosidade sob altas taxas de cisalhamento, para facilitar a sua deposição uniforme ao longo do suporte.

Posteriormente à fase de deposição, o filme é introduzido numa estufa, onde pelo aumento da temperatura ocorrem os processos de gelificação e fusão, ilustrados pela **Figura 3.6**.

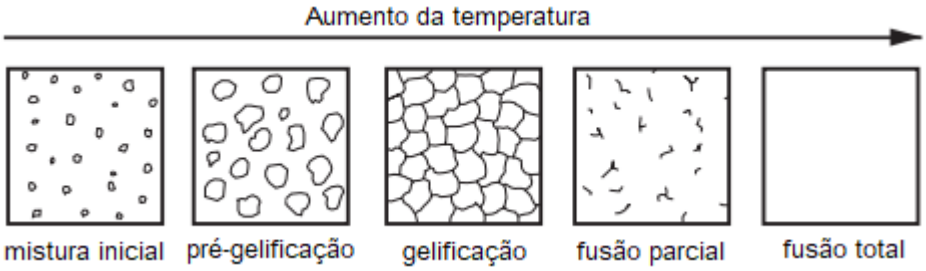

Figura 3.6 Mecanismo de plastificação do PVC *[3] [9]*

Ao longo da deposição no substrato e da sua passagem pela faca, a **mistura inicial** encontra-se à temperatura ambiente e as partículas de PVC estão dispersas no plastificante. Nesta etapa, ocorre a absorção do plastificante à superfície da resina de PVC. Quando se faz aumentar a temperatura até aos 55 ºC, aproximadamente, inicia-se a etapa de **pré-gelificação**, onde o plastificante se difunde pelos poros do PVC. A total absorção do plastificante, indica a conclusão do processo de **gelificação** e ocorre por volta dos 80 ºC. Com o consecutivo aumento da temperatura, chega-se à **fusão parcial** da mistura, 140 ºC, onde ainda se evidenciam algumas fronteiras entre as partículas. A mistura só atinge um perfil homogéneo na fase de **fusão total**, sensivelmente aos 165 ºC. De referir que as temperaturas evidenciadas podem variar de acordo com o tipo de resina e aditivos introduzidos na formulação da pasta [3].

Após o arrefecimento do filme, existe o aumento da resistência química e mecânica do material, proporcionado pelo aumento das forças de Van der Waals. Deste modo, o produto final está pronto a ser utilizado [9].

A espessura do filme é regulada pela configuração da faca e pela sua distância entre o substrato. Estes fatores afetam também a velocidade de recobrimento, que pode variar de 5 a 30 m/min [9]. A configuração da faca relativamente ao substrato pode apresentar as formas evidenciadas na **Figura 3.7**.

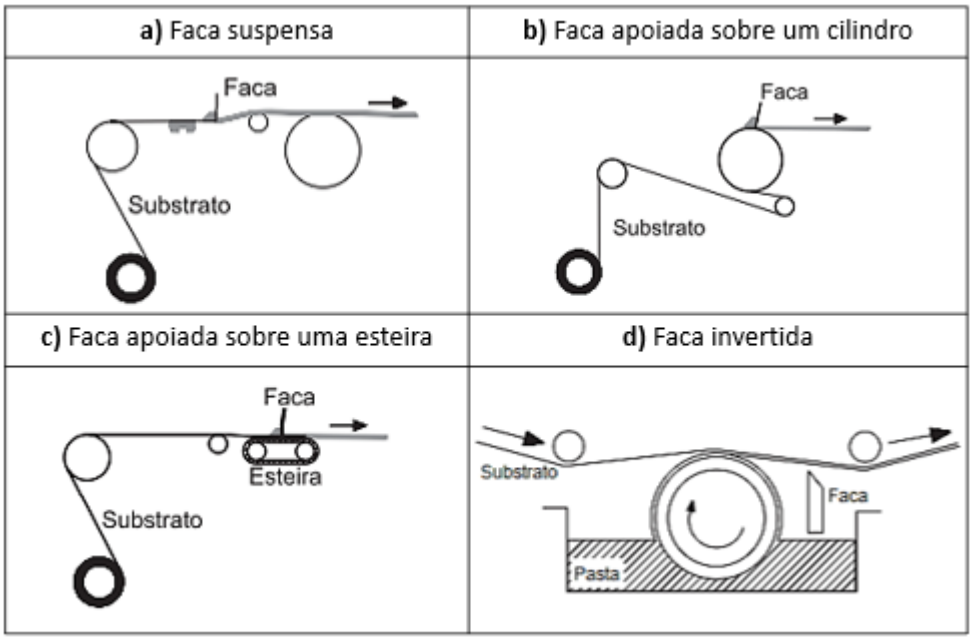

Figura 3.7 Configurações da faca em relação ao substrato *[9]*

Das quatro alternativas propostas, a posição da faca suspensa é a mais simples e baseia-se numa faca apoiada sobre o substrato, que consoante a força aplicada exerce o processo de recobrimento. A ausência de um suporte sob a faca pode gerar tensões mais inconstantes e relativamente altas sobre o substrato, sendo esta a principal limitação deste tipo de configuração. O formato da faca invertida é semelhante ao da faca suspensa, a diferença está na sua posição, que neste caso se encontra abaixo do substrato. No caso de a faca estar apoiada num cilindro, de borracha ou aço, a espessura da pasta é regulada pela tensão da faca sobre o mesmo. Quando o substrato é especialmente frágil, usa-se o formato da faca apoiada sobre uma esteira de borracha, que garante o apoio do substrato na direção da faca. No entanto, este tipo de arranjo exige o cuidado de controlar a tensão e a velocidade da esteira, que têm um efeito considerável na espessura da camada [9].

O perfil da faca é outra das variáveis que influencia o processo de recobrimento. Na **Tabela 3.3** é possível observar os perfis das facas mais utilizadas no recobrimento de pastas de PVC e perceber em que substrato devem ser usadas, com que tipo de configuração e qual a espessura resultante da sua aplicação.

Tabela 3.3 Perfis das facas mais utilizadas no recobrimento de pastas de PVC *[9]*

Perfil da faca	Substrato e configuração da faca	Espessura da camada
	Tecido: Faca suspensa ou sobre um cilindro ou uma esteira	Leve
	Tecido pesado: faca sobre uma esteira Papel: faca sobre um cilindro de metal	Leve
	Papel: faca sobre um cilindro de metal	Adequada para diferentes faixas de gramagem
	Tecido: faca sobre um cilindro de borracha ou uma esteira	Pesada
	Tecido: faca sobre um cilindro de borracha ou uma esteira	Pesada (adequada para pastas pesadas e espessas)

As propriedades da pasta, a escolha do perfil e da posição da faca, a tensão e a velocidade do substrato, são alguns dos fatores que devem ser devidamente controlados ao longo do processo de recobrimento, para evitar possíveis defeitos no artigo final potenciados por desvios na espessura do filme, na gramagem e no grau de penetração da pasta sobre o substrato [9].

Todavia, algumas das falhas que podem aparecer no produto final não estão diretamente ligadas aos parâmetros do processo, como é o caso dos riscos e das bolhas. Os riscos resultam do arraste de partículas grosseiras pela faca, que se devem à errada filtração da pasta. No que diz respeito às bolhas, estas podem aparecer à superfície ou no interior da camada compacta e podem estar associadas ao bombeamento da pasta ou à sua acumulação na faca, que pode causar o aprisionamento de ar. Outros defeitos passíveis de ocorrer em processos de recobrimento são furos e cavidades. Estas expansões podem ser impulsionadas pela evaporação excessiva das substâncias voláteis da pasta ou pela humidade presente no substrato [9].

A metodologia de recobrimento evidenciada ao longo do texto é a aplicada na TMG Automotive, no entanto, existem outras técnicas de recobrimento usadas no processamento de produtos à base de pastas de PVC, nomeadamente, o recobrimento por

imersão e o recobrimento por spray, **Figura 3.8**. O primeiro processo baseia-se na imersão de uma peça num reservatório de pasta que se agarra às paredes do artigo, em função da sua viscosidade e do tempo de imersão. O segundo caso consiste na aplicação da pasta através de um orifício de pequenas dimensões, sob a ação de ar altamente pressurizado. Esta técnica é geralmente aplicada em materiais com geometrias complexas, sendo crucial a utilização de pastas com baixas viscosidades, para não promover acumulações à saída do orifício, que poderão provocar uma deposição pouco uniforme sobre o substrato [3].

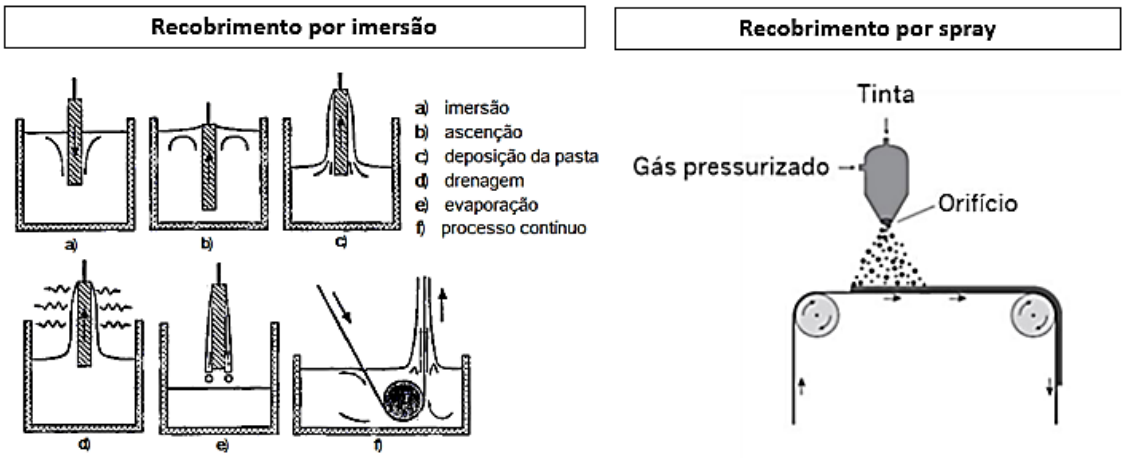

Figura 3.8 Ilustração dos processos de recobrimento por imersão e de recobrimento por spray *[3]*

3.2. Pigmentos

O pigmento é o aditivo responsável pela cor do artigo. Muitas vezes, comparam-se estes aditivos aos corantes, que desempenham a mesma função, porém, distinguem-se pela maneira de incorporação na matriz polimérica. Enquanto os pigmentos são compostos insolúveis que se encontram dispersos, os corantes são solúveis no meio de aplicação, **Figura 3.9** [11].

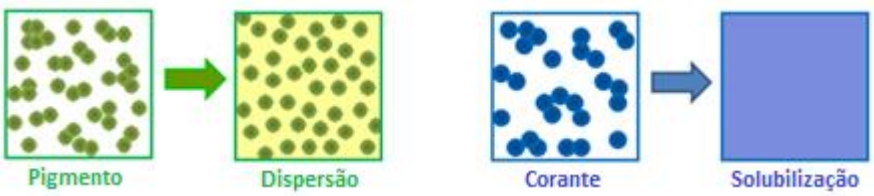

Figura 3.9 Dispersão de pigmentos e Solubilização de corantes *[12]*

De modo geral, os pigmentos podem ser classificados de acordo com a sua natureza química, em orgânicos e inorgânicos, ou tendo em conta a sua origem, natural ou sintética [11].

Os pigmentos inorgânicos apresentam como principais qualidades elevada estabilidade da cor, resistência à luz e excelente poder de cobertura. Pertencem a esta classe, essencialmente, óxidos, hidróxidos de ferro, silicatos, sulfatos, sulfuretos e carbonatos. Por sua vez, os pigmentos orgânicos encontram-se divididos em dois grandes grupos, pigmentos azo e policíclicos. Em relação aos inorgânicos, estes pigmentos oferecem cores mais puras e uma força corante mais elevada, no entanto, apresentam um baixo poder de dispersão da luz [11]. Na **Tabela 3.4** apresentam-se algumas das diferenças entre os pigmentos inorgânicos e orgânicos.

Tabela 3.4 Comparação entre os pigmentos inorgânicos e orgânicos *[12]*

Caraterística	**Inorgânicos**	**Orgânicos**
Dimensão da partícula	maior	menor
Superfície específica	menor	maior
Tipo de superfície	hidrofílica	hidrofóbica
Brilho	menor	maior
Opacidade/Transparência	opacos	transparentes
Resistência à luz	maior	menor
Resistência térmica	maior	menor
Resistência química	menor	maior
Toxicidade	Vários pigmentos tóxicos	Geralmente baixa toxicidade
Custo	menor	maior

Os pigmentos utilizados na formulação de um material polimérico devem assumir determinadas propriedades que permitam obter um produto que satisfaça o pedido do cliente em termos de tonalidade, brilho e grau de opacidade. É ainda de notar que, o pigmento deve assegurar a estabilidade da cor quando o artigo é sujeito à ação da luz, da temperatura ou de meios químicos circundantes [13].

A tonalidade de um pigmento está relacionada com os comprimentos de onda que não são absorvidos, mas sim refletidos pelo revestimento pigmentado quando sofre a incidência de um feixe de luz e depende, fundamentalmente, da sua estrutura química. Deste modo, pode classificar-se um pigmento em função da sua cor em branco, preto ou colorido. Os pigmentos brancos evidenciam-se pela excelente dispersão da luz, contrariamente aos pretos, que se caraterizam pela elevada absorção da mesma. Já os

pigmentos coloridos apresentam capacidade seletiva de absorção e dispersão da luz, pois, refletem o comprimento de onda respetivo à sua cor e absorvem os restantes [11].

Quando um objeto é incidido por diferentes fontes luminosas, a sua cor pode variar significativamente. Por essa razão, existem iluminantes padronizados para especificar os espaços de cor, usados para expressar numericamente uma cor. A TMG Automotive utiliza no Laboratório de Cores três iluminantes:

- **Iluminantes D65:** representa a luz média do dia, onde se inclui a região ultravioleta. Possui uma temperatura de cor de, aproximadamente, 6500 K.

- **Iluminante A:** diz respeito às lâmpadas de tungsténio. Este iluminante tem uma cor amarelada e avermelhada e a sua temperatura de cor ronda os 2856 K;

- **Iluminante TL84:** é um iluminante fluorescente, de banda estreita, que simula a típica iluminação de um escritório/loja. A sua temperatura de cor é de 4100 K [14].

Quando a cor de duas amostras parece igual sob determinada iluminação, mas diferente sob outra, dá-se o fenómeno de metamerismo. Este é um critério bastante relevante nas indústrias que trabalham com a qualidade da cor, como é o caso dos setores têxtil e automóvel. O espetrofotómetro é capaz de fornecer o valor de metamerismo entre uma amostra e o seu padrão [14]. Na indústria automóvel definiu-se que, para uma cor ser aprovada, o valor de metamerismo deve ser inferior a 0,30.

3.2.1. Dispersão de pigmentos

No que diz respeito à morfologia, o pigmento pode encontrar-se sob a forma de partículas primárias, agregadas ou aglomeradas. Contudo, em termos comerciais, o pigmento não é fornecido na forma de partículas primárias, porque durante o seu processo de fabrico tem tendência a formar agregados e aglomerados [11].

Para alcançar as qualidades ótimas de um pigmento é crucial efetuar um processo de dispersão, que consiste em desintegrar as partículas agregadas e aglomeradas, de modo a obter uma suspensão de partículas primárias com distribuição e tamanho uniforme. Outro fator relevante é a estabilização do meio, alcançada através de agentes dispersantes que impedem a floculação das partículas, isto é, que as partículas primárias voltem a formar aglomerados [11].

O processo de dispersão do pigmento em meio líquido é dividido em três etapas: molhamento, quebra dos aglomerados e estabilização, **Figura 3.10** [13]. Na TMG

Automotive, ao produto final da dispersão e estabilização do pigmento é dado o nome de empastado.

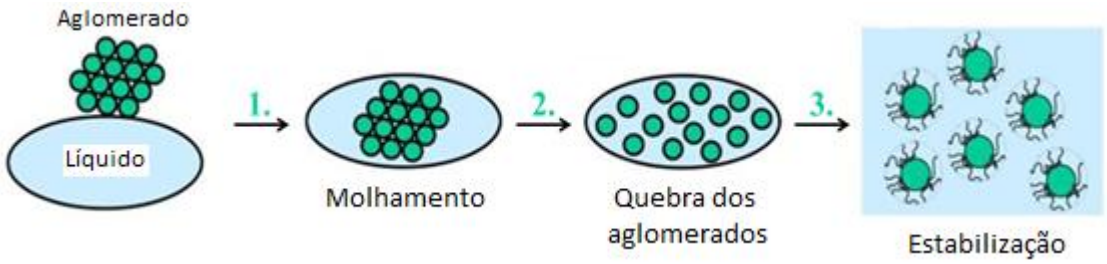

Figura 3.10 Etapas da dispersão e estabilização dos pigmentos *[13]*

O processo de dispersão inicia-se pelo contacto entre o pigmento em pó e a fase líquida, que penetra os poros das partículas e transforma a interface sólido/gás numa interface sólido/líquido. O sucesso do molhamento está associado à tensão superficial da fase líquida, que deve ser inferior à energia livre de superfície do pigmento. Assim sendo, é possível facilitar a fase de molhamento, pela adição de dispersantes à fase líquida, que reduzem a tensão superficial da fase líquida [13].

Na segunda fase do processo dá-se a quebra dos aglomerados por ação mecânica, onde estes são reduzidos a partículas de pequena dimensão. O agitador de *Cowles* é um dos equipamentos mais utilizados nesta etapa. Todavia, quando se pretende obter um maior grau dispersão das partículas do pigmento, é aconselhável a utilização de um moinho de esferas, um moinho tricilíndrico ou uma extrusora [13]. Na **Figura 3.11** encontram-se as ilustrações de um agitador de *Cowles* e de um moinho tricilíndrico, que são os equipamentos utilizados na TMG Automotive.

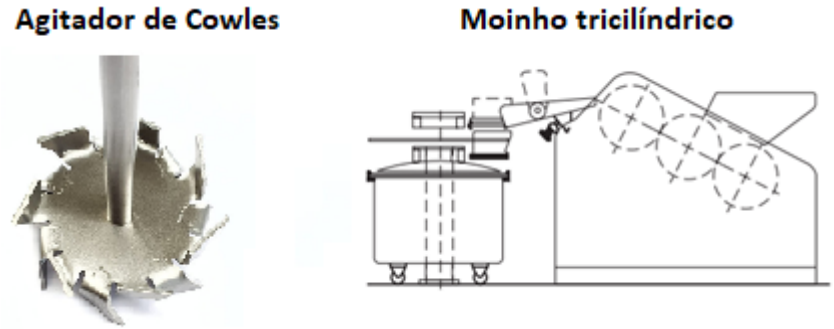

Figura 3.11 Ilustração de um agitador de *Cowles*, à esquerda, e de um moinho tricilíndrico, à direita *[15] [9]*

Por fim, na 3ª etapa pretende-se assegurar a estabilidade da dispersão do pigmento, de forma a evitar o processo de floculação. Para isso, adicionam-se dispersantes à mistura que adsorvem na superfície do pigmento e separam as partículas por mecanismos de

repulsão electroestática e/ou impedimento estérico, **Figura 3.12**. No mecanismo de repulsão electroestática, o dispersante dissocia-se em aniões adsorvidos na superfície do pigmento e, catiões que formam uma nuvem difusa móvel ao redor da partícula. A dupla camada eletrostática estabiliza as partículas contra a floculação por repulsão. O impedimento estérico está relacionado com a natureza química do dispersante, que possui um grupo compatível com o plastificante e um outro grupo compatível com o pigmento, formando-se uma espécie de barreira à volta de cada partícula, que previne a aproximação entre partículas [13].

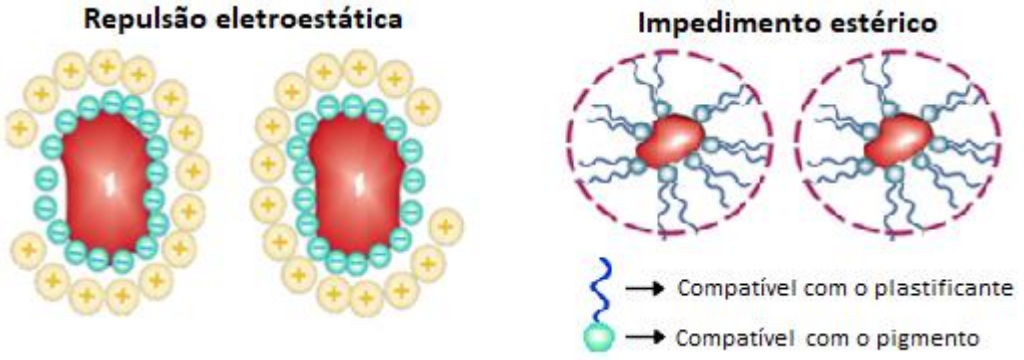

Figura 3.12 Mecanismos de estabilização por repulsão electroestática e de impedimento estérico *[13]*

3.3. Cor e colorimetria

A qualidade de um artigo é desde logo percecionada pelo seu aspeto visual. A perceção da cor é considerada uma questão subjetiva, pois, cada indivíduo interpreta uma cor de forma diferente, o que, a nível industrial, pode originar problemas, normalmente dispendiosos para as empresas. Por este motivo, a cor deve ser especificada de forma objetiva, uniforme e padronizada, através de números, que reflitam parâmetros como luminosidade, tonalidade e saturação [16].

Quando uma fonte luminosa incide sobre um determinado objeto, parte da radiação é absorvida por ele e a restante é transmitida ou refletida. A perceção visual de uma cor resulta de um feixe de luz refletido por um dado objeto, que representa todos os comprimentos de onda não absorvidos pelo mesmo. Um feixe de luz pode decompor-se em todas as cores do espetro visível (≅400-700 nm), **Figura 3.13**. O branco é considerado a sobreposição de todas as cores primárias (vermelho, amarelo e azul), enquanto o preto corresponde à ausência de todas as cores [16].

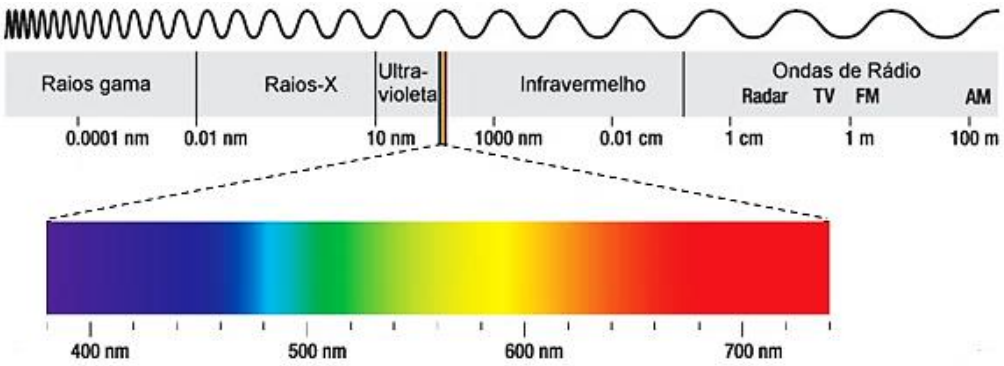

Figura 3.13 Regiões do espetro eletromagnético *[17]*

A cor é definida por três parâmetros específicos:

- **Matriz ou tonalidade** – representa o comprimento de onda dominante, atribuído pela perceção visual do indivíduo;
- **Luminosidade ou brilho** – permite distinguir uma cor clara de escura, através da sua intensidade luminosa, que emite mais ou menos luz. O branco corresponde a uma alta luminosidade, já o preto, a uma baixa luminosidade;
- **Saturação ou vivacidade** – descreve a pureza espetral da cor. Uma alta saturação diz respeito a uma cor bem definida e, pelo contrário, uma baixa saturação representa uma cor indefinida, onde se encontra o branco no limite [16].

A colorimetria é o ramo da ótica que se dedica ao estudo das cores, define os seus parâmetros e desenvolve métodos para as quantificar, medir e analisar. No que diz respeito à análise química, a colorimetria baseia-se na medição da concentração de um soluto presente numa solução. Para isso, faz-se passar um feixe de luz por uma solução, que irá absorver uma parte da radiação e transmitir a restante [13].

As propriedades de absorção e dispersão da luz visível definem a cor de um dado material. Enquanto a absorção converte os feixes de luz em calor, a dispersão modifica a sua direção. De maneira a determinar o coeficiente de absorção através da medição da refletância difusa, surgiu a teoria de Kubelka-Munk, **Figura 3.14**, que se baseia no princípio da aditividade entre as propriedades óticas dos diversos componentes presentes numa determinada solução [13].

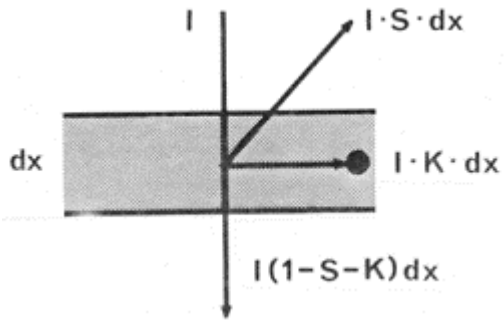

Figura 3.14 Esquematização da teoria de Kubelka-Munk *[13]*

Um feixe de luz, *I*, penetra uma camada de um material opaco colorido, com espessura *dx*. A estas duas variáveis são proporcionais as frações absorvidas (*I·K·dx*), parcialmente dispersas (*I·S·dx*) e parcialmente transmitidas [*I*(*1-S-K*)·*dx*]. Assim, o fator de refletância espetral, *R*, de um filme de espessura *x* e colocado sobre um fundo de refletância, R_G, é expresso pela **Equação 3.1** [13].

$$R = \frac{1-R_G(a-b\coth bSx)}{a-R_G+b\coth bSx} \quad \textbf{(3.1)}$$

Em que:

R_G – fator de refletância espetral do fundo;

K – coeficiente de absorção;

S – coeficiente de dispersão;

$\coth bSx$ – cotangente hiperbólica de *bSx*.

Os parâmetros a e b são determinados de acordos com as **Equações 3.2** e **3.3** [13].

$$a = 1 + \frac{K}{S} \quad \textbf{(3.2)}$$

$$b = \sqrt{a^2 - 1} \quad \textbf{(3.3)}$$

Para uma camada de espessura "infinita", isto é, uma camada que reflete ou absorve totalmente a luz, o fator de refletância é dado pela **Equação 3.4** [13].

$$R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(\frac{K}{S}\right)^2 + 2\left(\frac{K}{S}\right)} \quad \textbf{(3.4)}$$

Finalmente, resolvendo a equação anterior em função de $\boldsymbol{\frac{K}{S}}$, chega-se à familiar expressão de Kubelka-Munk, demonstrada pela **Equação 3.5** [13].

$$\frac{K}{S} = \frac{1-R^2}{2R} \quad \textbf{(3.5)}$$

3.3.1. Coordenadas da cor

Para organizar a informação relacionada com a perceção da cor existem sistemas que têm vindo a evoluir ao longo dos anos. O sistema mais utilizado na avaliação de cores é o **Espaço CIE L*a*b*,** estabelecido pela organização CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*). Também designado como CIELAB, **Figura 3.15**, este sistema correlaciona os valores da cor com a perceção visual humana, de uma forma numérica e precisa. Deste modo, estabelecem-se três coordenadas cartesianas para localizar uma cor num espaço tridimensional:

– **L***: Luminosidade;

– **a***: vermelho/verde (+ vermelho / - verde);

– **b***: amarelo/azul (+ amarelo / - azul) [16].

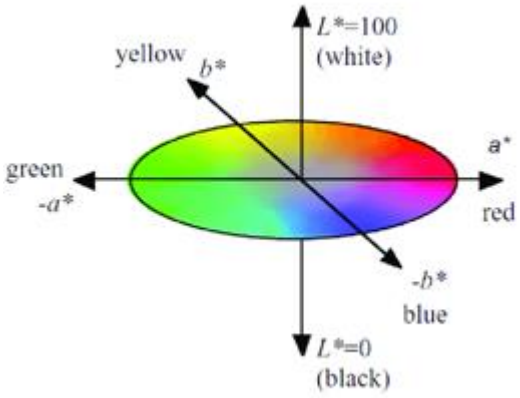

Figura 3.15 Diagrama do espaço de cor CIELAB *[18]*

Numa unidade industrial, o principal objetivo é produzir um artigo com uma cor próxima de um padrão previamente estabelecido. Como é previsível, ao longo do processo produtivo, podem surgir variáveis que interfiram na formulação da cor e, assim, originam diferenças de cor entre a amostra e o padrão. Esta diferença pode ser apesentada ao cliente, que a pode aceitar ou recusar. Em caso de não aceitar, a cor deve ser devidamente corrigida, até se atingir o pretendido. O espetrofotómetro permite comparar duas amostras e detetar diferenças de cor, impercetíveis ao olho humano, que são numeradas através de deltas (ΔL, Δa e Δb). É possível calcular a diferença total entre as três coordenadas através da **Equação 3.6** [16].

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad \textbf{(3.6)}$$

Considera-se que, para valores de ΔE entre 0 e 1, a diferença de cor entre a amostra e o padrão é impercetível [16].

O limite de aceitação de uma diferença de cor entre a amostra e o padrão pode ser expresso por uma tolerância. Para garantir o controlo da qualidade da cor, podem definir-se limites de valores para cada uma das coordenadas, que formam uma espécie de elipse no espaço de cor, em torno do padrão. Quando a cor se localiza dentro da elipse é considerada aprovada, enquanto, cores que não se encontram na elipse são rejeitadas, pois estão fora dos limites estabelecidos [16].

3.3.2. Medição de cor

Os instrumentos geralmente utilizados para medições de cor são os colorímetros e os espetrofotómetros. Os colorímetros são aparelhos práticos, rápidos e baratos, contudo, não são apropriados para efetuar leituras de alta precisão. Pelo contrário, os espetrofotómetros são equipamentos mais eficazes na medição de cor, pois, são capazes de medir a luz refletida por um dado material, permitindo localizar a cor no espaço visível e quantificar os seus dados espetrais sob a forma de coordenadas [16].

O princípio de funcionamento de um espetrofotómetro baseia-se na incidência de uma luz sobre uma amostra, **Figura 3.16**. O feixe de luz atravessa um prisma e é refletido, até chegar até ao detetor, onde a energia recebida é convertida num sinal que é posteriormente transmitido pelo espetrofotómetro [19].

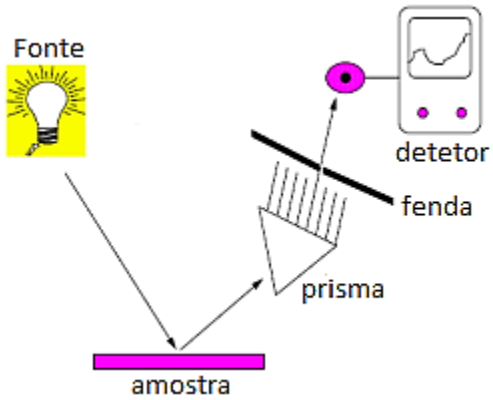

Figura 3.16 Esquematização do funcionamento típico de um espetrofotómetro *[19]*

Um critério relevante para a análise espetrofotométrica é a geometria da medição, que diz respeito ao ângulo de incidência da fonte luminosa sobre a amostra e ao ângulo com que a luz refletida atinge o detetor [19].

De acordo com o tipo de geometria de medição, os espetrofotómetros podem ser divididos em diferentes tipos, mais concretamente, as geometrias 45º/0º, 0º/45º e 45º/0º circunferencial e, ainda, nos métodos SCE (*Specular Component Excluded*) e SCI (*Specular Component Included*) existem as geometrias d/8º (difusa/normal) e 8º/d (normal/difusa) [19].

Nas geometrias 45º/0º e 0º/45º, o primeiro número diz respeito ao ângulo de incidência da fonte luminosa sobre a amostra, já o segundo valor, ao ângulo que o feixe assume até chegar ao detetor. Ambos os casos usam uma metodologia de iluminação com apenas um ângulo de direção, o que não acontece com a geometria 45º/0º circunferencial. Neste tipo de geometria a iluminação é efetuada com um ângulo de 45º a partir de vários locais e atinge o detetor com um ângulo de 0º [19]. Estas geometrias estão representadas na **Figura 3.17**.

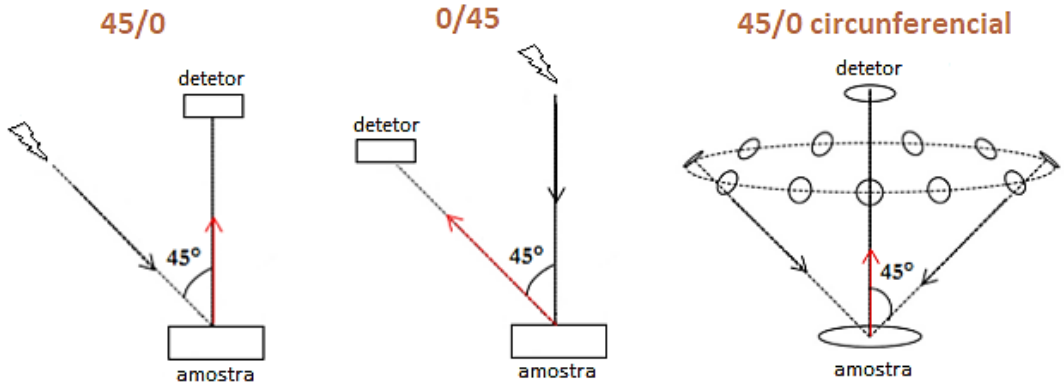

Figura 3. 17 Geometrias de medição de cor 45º/0º, 0º/45º e 45º/0º circunferencial *[19]*

Num espetrofotómetro com as geometrias d/8º e 8º/d, a medição de cor é executada sob iluminação de forma uniformemente difusiva em todas as direções, por meio de uma esfera de integração. No primeiro caso, a luz é irradiada de forma difusa em todas as direções e é detetada com um ângulo de 8º. No segundo caso, a iluminação é incidida com um ângulo de 8º e é detetada em todas as direções [19].

Como é possível evidenciar pela **Figura 3.18**, estes dois tipos de geometrias estão associados a dois métodos, SCI e SCE. A diferença entre as duas metodologias baseia-se na forma como a luz especular é incorporada na medição, que corresponde à luz refletida com o mesmo ângulo de emissão, mas em direção oposta. Na parede da esfera de integração existe uma abertura que está fechada no método SCI e, por isso, a luz especular é incluída na medição de cor, mas que permanece aberta no método SCE, então, nesse caso, a luz especular não é incluída na medição. Para as áreas que trabalham com o

desenvolvimento de cor, como acontece com a indústria automóvel, o método SCI é o mais adequado [19].

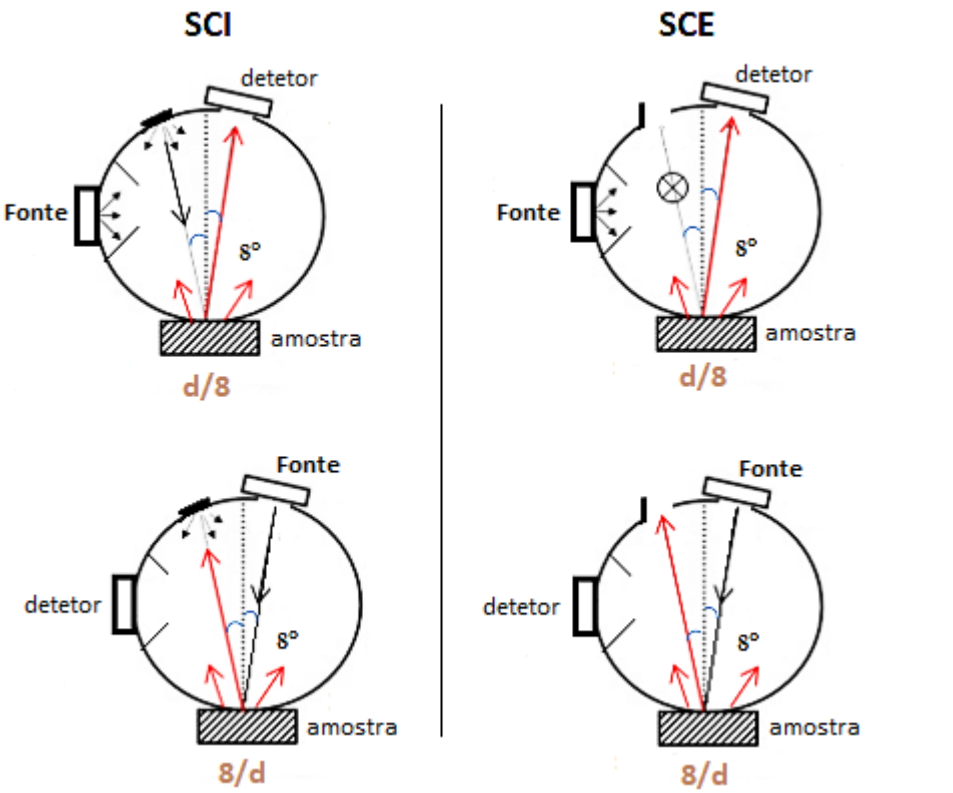

Figura 3.18 Geometrias de medição de cor d/8º e 8º/d, de acordo com os métodos SCI e SCE *[19]*

3.4. Qualidade da cor

O setor automóvel está intrinsecamente ligado ao desenvolvimento da cor, por isso, a sua qualidade ao longo de todo o processo produtivo é extremamente importante. Para as empresas é crucial cumprir prazos de entrega para satisfazer as necessidades do cliente, por esse motivo, o controlo de qualidade de cor deve ser um método rápido e eficaz.

No caso específico da TMG Automotive, o controlo da cor é efetuado ao longo de todas as etapas do processo produtivo de um tecido plastificado. Esta dissertação incide concretamente sobre o controlo de cor de pastas e artigos provenientes do recobrimento, executado no Laboratório de Cores, que segue o sistema representado na **Figura 3.19**.

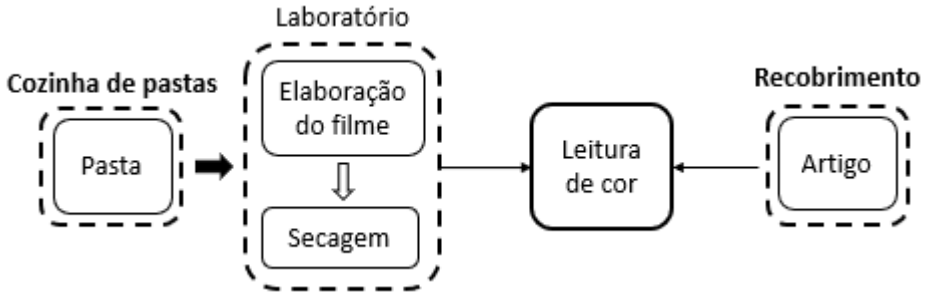

Figura 3.19 Sistema de controlo de cor implementado na TMG Automotive

Os artigos produzidos em recobrimento apresentam o procedimento de controlo mais simples, que consiste na medição de cor da amostra diretamente no espetrofotómetro. Quando se pretende avaliar a cor de uma pasta, é necessário proceder à elaboração de um filme e só depois é possível efetuar a sua leitura de cor no espetrofotómetro.

Da leitura da amostra no espetrofotómetro, surgem as coordenadas de cor. Sempre que, os valores se encontram fora dos limites estabelecidos, os Coloristas efetuam as correções necessárias da receita de formulação, até se obterem as coordenadas desejadas. É extremamente importante realizar acertos de forma rápida e precisa, para dar continuidade ao processo de fabrico e cumprir os prazos previstos.

Com as exigências associadas à qualidade da cor no interior automóvel a aumentar, as tolerâncias continuam cada vez mais restritas e, por isso, começam a surgir novos métodos que pretendem melhorar os processos de controlo atualmente implementados, através da redução dos tempos gastos em acertos de cores. Como potenciais melhorias ao controlo de cor implementado na TMG Automotive serão avaliadas duas novas metodologias: medição de cor em húmido e medição de cor em linha.

3.4.1. Medição de cor em húmido

A medição de cor em húmido surgiu no mercado com o intuito de proporcionar às indústrias uma forma de leitura de cor precisa, flexível e fácil de usar. Esta metodologia é capaz de avaliar a cor de amostras com variadas formas, desde peças plásticas, a líquidos e pós, sendo útil em diversas áreas de aplicação, como é o caso, das indústrias dos revestimentos, plásticos, alimentos e cosméticos. Esta versatilidade pode acelerar o processo de formulação de uma cor e o seu controlo de qualidade. Deste modo, é possível reduzir o tempo de produção de um artigo e, ainda, os desperdícios associados ao seu

fabrico, provenientes muitas vezes da etapa de amostragem. Estas vantagens são essencialmente relevantes para as indústrias com mudanças frequentes de cores em produção, como acontece na indústria do revestimento automóvel [20].

A implementação desta metodologia na TMG Automotive permite efetuar diretamente a medição de cor de pastas, sem a necessidade de efetuar etapas adicionais de preparação da amostra, tal como se observa pelo esquema da **Figura 3.20**.

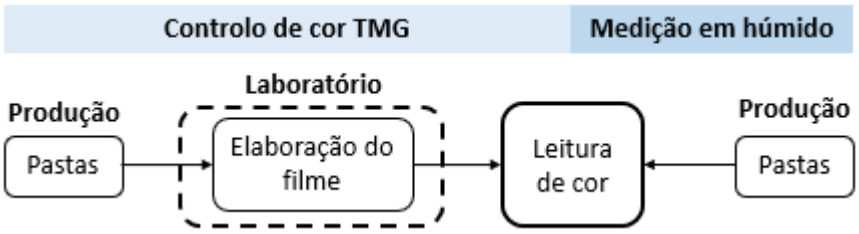

Figura 3.20 Diferença entre a metodologia de controlo de cor implementada na TMG Automotive e a medição de cor em húmido

A técnica de medição em húmido baseia-se num equipamento capaz de medir a cor de compostos em meio líquido e fornecer os valores das suas coordenadas de cor. Com a implementação desta metodologia na TMG Automotiva é possível obter as coordenadas de cor de pastas sem a necessidade de se elaborar um filme para se conseguir efetuar a medição da cor. Assim, reduz-se o tempo do controlo de cor e tem-se um método mais preciso, na medida em que, deixam de existir possíveis erros associados à etapa de amostragem. Para além destas vantagens, reduzem-se os resíduos gerados, tornando o controlo de cor mais sustentável e menos dispendioso.

3.4.2. Medição de cor em linha

Num sistema de medição de cor em linha o espetrofotómetro encontra-se incorporado na produção e mede continuamente a cor do artigo à medida que este é fabricado. Esta técnica permite monitorizar o produto em tempo real e alertar os trabalhadores caso ocorram mudanças de cor repentinas [21].

Para testar este novo método de controlo na produção da TMG Automotive, a medição de cor em linha foi implementada na máquina de recobrimento, tal como mostra o diagrama da **Figura 3.21**.

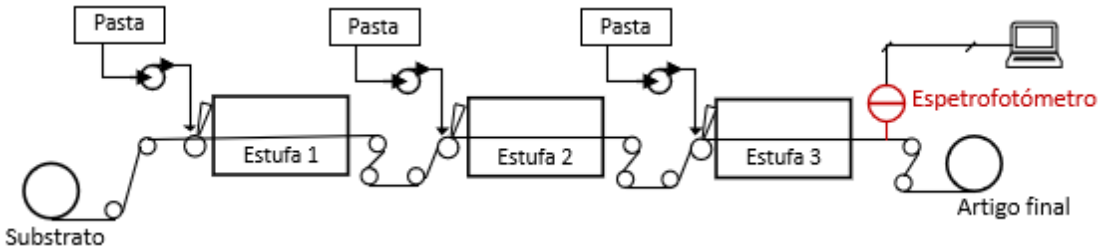

Figura 3.21 Implementação da medição em linha no processo de recobrimento

O espetrofotómetro pode ser implementado em qualquer local ao longo do processo. Porém, quando se realiza a leitura de cor de uma amostra a temperatura elevada e a leitura da mesma amostra após o seu arrefecimento, têm-se valores de coordenadas diferentes. Por este motivo, em processos de recobrimento, é comum efetuar a medição de cor exatamente antes da fase de bobinagem, pois, neste ponto do processo, o filme já se encontra à temperatura ambiente [21]. Além disso, no caso concreto da TMG Automotive, é nesta fase que o artigo se encontra devidamente finalizado.

O aparelho está conectado a um computador que executa um software de controlo de qualidade em ciclo fechado. O equipamento de medição de cor implementado na TMG Automotive desempenha apenas a leitura de cor. Contudo, já existem no mercado dispositivos que, para além dos resultados das medições de cor, permitem manipular os caudais de alimentação de pasta e ajustar a quantidade de pigmento para se atingir a cor desejada sem interromper o processo produtivo [21].

Sempre que uma linha de recobrimento entra em funcionamento, só deve ser interrompida para mudar de operação, isto é, começar o fabrico de um novo artigo. Na TMG Automotive, para garantir a qualidade da cor de um artigo proveniente do recobrimento, uma amostra é retirada no final do processo para ser devidamente analisada em laboratório. Muitas vezes, quando surge um problema relacionado com a cor, grande parte do artigo já foi produzido. Assim, com a pasta que ainda não foi utilizada, os Coloristas podem efetuar o acerto de cor e dar continuidade ao processo de recobrimento. Ao artigo já produzido, tenta-se realizar a correção da cor pela aplicação de lacas, de modo a não gerar grandes desperdícios, dispendiosos para as empresas.

A medição de cor em linha permite detetar problemas de forma rápida e, assim, proceder rapidamente à sua correção. Outra das grandes vantagens desta metodologia é o facto de deixar de ser necessário fazer o transporte de uma amostra de cada artigo

produzido até ao Laboratório de Cores para ser analisada, o que torna o controlo de cor num método mais rápido e sem geração de resíduos.

4. Descrição Experimental

A parte experimental desta dissertação consistiu, numa fase inicial, no desenvolvimento de estudos preliminares em laboratório, de forma a compreender a metodologia de controlo de cor implementada na TMG Automotive e identificar as suas limitações. Posteriormente, foram avaliados os dois novos métodos de controlo, medição de cor em linha e em húmido. Neste capítulo, encontra-se enumerado todo o material e equipamento utilizado, bem como os métodos e procedimentos executados ao longo do projeto.

4.1. Material e Equipamento

O material e o equipamento utilizado ao longo do trabalho realizado no Laboratório de Cores da TMG Automotive encontra-se disposto na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1 Material e equipamento utilizados no Laboratório de Cores

Material / Equipamento	Marca	Modelo
Balança	Mettler Toledo	ME204Y/00
Misturador	Oliver Battle	Dispermix
Moinho de dispersão	Exakt	80E PLUS
Filmógrafo	Erichsen	286/100 mm
Estufa	Memmert	UF 55
Cronómetro	Electronic	Timer Clock
Papel	Release	S/K EHR
Caixa de luz	X-Rite	SpectraLight III
Espetrofotómetro	Datacolor	DC850
Vácuo	TMG Automotive	
Medidor de cor em húmido	Quantic Control	
Medidor de cor em linha	Quantic Control	

Para a limpeza do material e do local de trabalho são utilizadas duas soluções, nomeadamente, a Metiletilcetona (MEK) (RNM) e um solvente aromático (C9+ tipo I) (Galp).

4.2. Produção de um filme de PVC em laboratório

A produção de um filme flexível de PVC em laboratório baseia-se na preparação de uma pasta pigmentada que, após a sua deposição sobre um substrato, é sujeita a uma etapa de secagem a altas temperaturas, **Figura 4.1**.

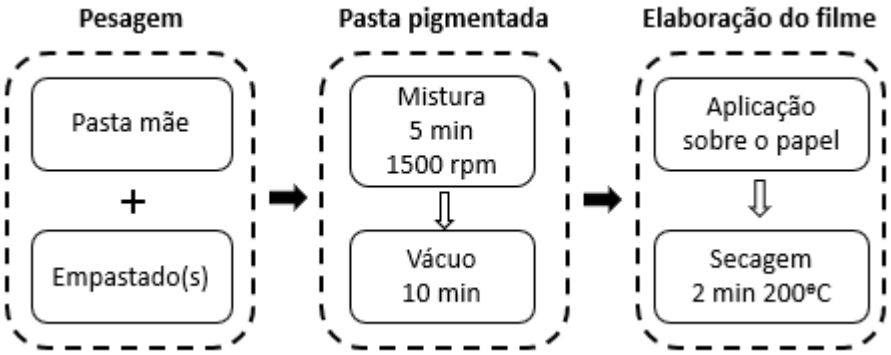

Figura 4.1 Elaboração de um filme de PVC em laboratório

O processo de formulação da pasta pigmentada inicia-se pela pesagem de todos os componentes da receita para um copo, que dizem respeito à pasta mãe, mistura da resina do polímero com os respetivos aditivos, e a um ou mais empastados, responsáveis por conferir a coloração desejada ao filme. De maneira a promover a incorporação dos empastados com a pasta mãe, realiza-se um período de misturação por agitação mecânica, de aproximadamente 5 minutos, donde se obtém uma pasta homogénea com cor uniforme. Segue-se a etapa de vácuo, durante 10 minutos, que garante a remoção de todo o ar retido na pasta durante a sua preparação. Para a elaboração do filme, deposita-se uma dada quantidade da pasta pigmentada sobre um papel, previamente seco numa estufa a 90 ºC, e, com o auxílio de um filmógrafo na posição III (correspondente a uma gramagem de aproximadamente 500 g/m^2), realiza-se manualmente o seu arraste. O filme é introduzido numa estufa a 200 ºC, cerca de 2 minutos, onde ocorrem os processos de gelificação e fusão. Ao fim desse tempo, deixa-se arrefecer a amostra ao ar até à temperatura ambiente e separa-se o filme do substrato.

4.2.1. Produção de uma pasta mãe

As pastas mãe utilizadas ao longo do trabalho foram produzidas na unidade industrial da TMG Automotive, de acordo com o procedimento ilustrado na **Figura 4.2**. A preparação de uma pasta mãe inicia-se pela pesagem de todos os componentes da receita, o polímero em pó e os respetivos aditivos, como é o caso dos plastificantes e dos estabilizantes. Para se obter uma pasta homogénea, é necessário efetuar os processos de

mistura, para promover o contacto entre todos os compostos, e filtragem, onde são removidas possíveis impurezas presentes no meio. Por fim, a pasta mãe é armazenada em cubas, dispostas na zona de condicionamento da produção.

A produção da pasta mãe está para além do contexto deste trabalho e, por isso, não se indicam os equipamentos usados e os detalhes do procedimento.

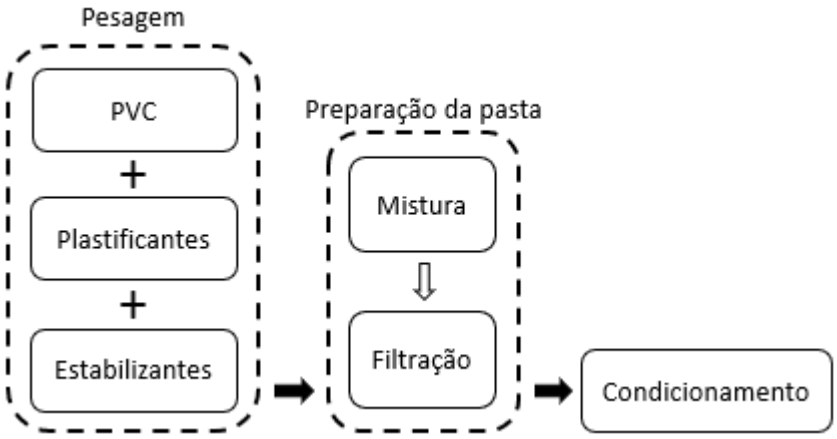

Figura 4.2 Procedimento efetuado para a produção de uma pasta mãe

4.2.2. Produção de um empastado

Os empastados são misturas de pigmento em pó com plastificante, e em certos casos, também com dispersante. Por esse motivo, a preparação de um empastados pode seguir diferentes vias, tal como se verifica na **Figura 4.3**.

Durante a produção de um empastado é de extrema importância garantir a dispersão do pigmento. Para isso, na fase da mistura do pigmento em pó com os respetivos aditivos é utilizado um agitador de *Cowles* e, ainda, para intensificar o grau de dispersão, faz-se passar o empastado por um moinho de três rolos.

A produção dos empastados está para além do contexto deste trabalho e, por isso, não se indicam os equipamentos usados e os detalhes do procedimento.

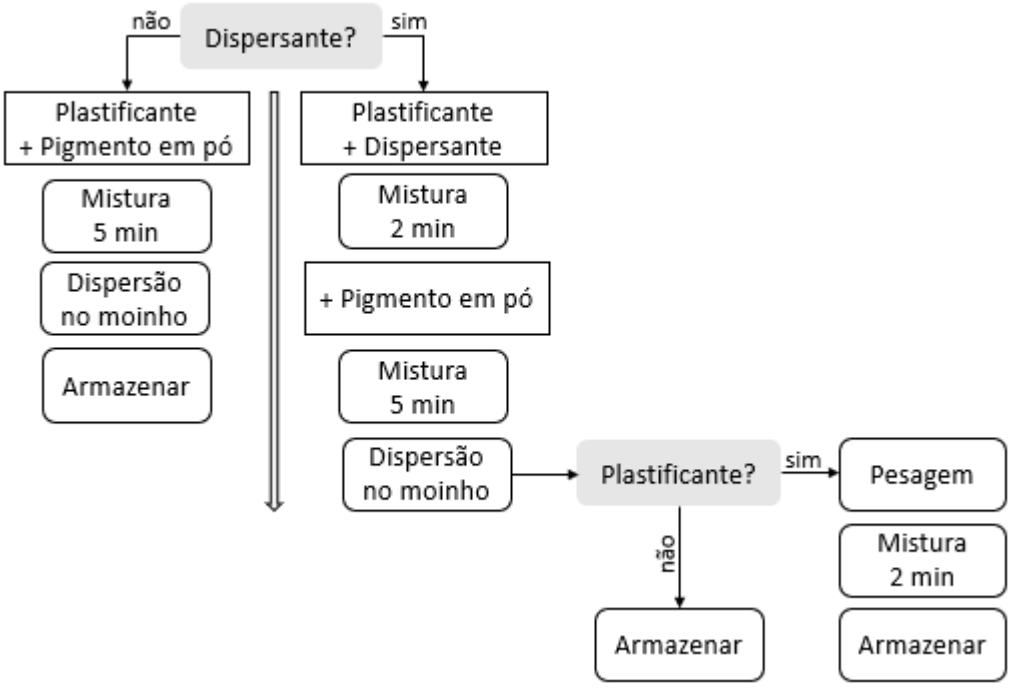

Figura 4.3 Procedimento efetuado para a produção de um empastado

4.3. Estudos preliminares

Na fase inicial do trabalho, desenvolveu-se uma série de estudos preliminares em laboratório, com o objetivo de compreender a metodologia de controlo de cor implementada na TMG Automotive. Na **Tabela 4.2**, encontram-se todas as receitas de formulação das cores estudadas, constituídas pela pasta mãe e pelos empastados. Tanto os empastados como as cores produzidas na TMG são numeradas de acordo com a sua tonalidade e seguem a seguinte classificação: 1xxx – branco; 2xxx – amarelo/bege; 3xxx – castanho; 4xxx – vermelho; 5xxx – azul; 6xxx – verde; 7xxx – preto/cinzento. As cores produzidas são associadas a um código estético (CE) que para além do número correspondente apresenta uma letra que representa a versão da cor.

Tabela 4.2 Receitas de formulação das cores em estudo, valores em g

Constituinte	**3232A**	**3352A**	**4009A**	**4973A**	**7986A**	**7089A**
2BBAA	-	-	-	-	-	119,80
2PAAJ	-	-	-	-	114,20	-
2PACZ	102,64	-	-	-	-	-
2PLDB	-	113,27	-	113,27	-	-
2PLDR	-	-	108,00	-	-	-
5PG001100	4,50	-	-	-	0,13	9,50
5PG001110	-	1,20	0,14	0,35	-	-
5PG002125	-	4,60	-	-	-	-
5PG002145	-	-	-	0,90	-	-
5PG002176	-	-	0,33	-	-	-
5PG002185	1,30	-	-	-	0,10	0,37
5PG003135	1,50	1,50	-	0,80	-	-
5PG003140	-	0,45	-	-	-	-
5PG004000	-	-	-	5,00	-	-
5PG004151	-	-	6,85	0,70	-	-
5PG004171	-	-	-	-	-	0,01
5PG005130	-	-	-	3,10	-	0,10
5PG005150	-	-	-	-	0,30	-
5PG006150	-	-	-	-	0,87	-
5PG007100	0,10	-	-	-	1,90	0,20
5PG007110	-	-	0,04	-	-	-
5PG007140	-	0,30	-	-	-	-

a) Repetibilidade da cor

Para avaliar a repetibilidade da cor das pastas em estudo, no mesmo dia, prepararam-se 3 pastas a partir de cada receita de formulação (**Tabela 4.2**) e elaborou-se um filme em papel novo.

Para estudar a repetibilidade da produção de filmes, a partir da Pasta 1 previamente preparada para cada cor, elaboraram-se 5 filmes em papel novo, com intervalos de tempo de 5 minutos.

De salientar que, todos os filmes produzidos ao longo do trabalho foram elaborados de acordo com o procedimento descrito no tópico 4.2. Além disso, foram efetuadas 3 medições de cor em cada filme, no início, meio e fim, aproximadamente, **Figura 4.4**.

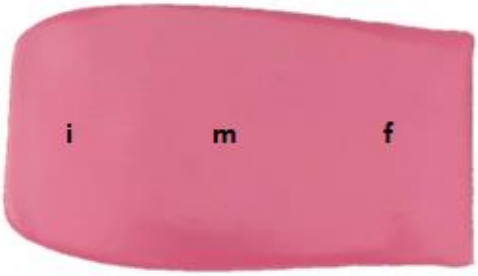

Figura 4.4 Local das leituras de cor realizadas: início (i), meio (m) e fim (f) de um filme

b) Reprodutibilidade da cor

Para avaliar a reprodutibilidade da cor, prepararam-se 3 pastas, em dias diferentes, para cada receita de formulação (**Tabela 4.2**), e produziu-se um filme em papel novo.

c) Efeito do papel

Para avaliar se utilizar papel queimado na elaboração de um filme pode provocar variações nas coordenadas de cor, prepararam-se filmes em papel novo e em papel queimado para cada CE. De notar que, um papel queimado corresponde a um papel utilizado anteriormente apenas para produzir um filme, ou seja, passou uma única vez pela estufa, **Figura 4.5**.

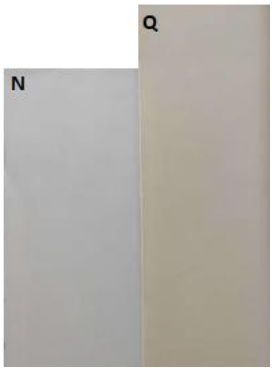

Figura 4.5 Ilustração de um papel novo (N) e um papel queimado (Q)

Numa fase seguinte, para avaliar o efeito do queimado do papel nas coordenadas de cor, elaboraram-se 10 filmes no mesmo papel consecutivamente, a partir da mesma pasta. Este teste foi aplicado às cores 4009A, 7986A e 7089A.

d) Variáveis associadas à utilização do filmógrafo:

De forma a avaliar o efeito de algumas variáveis relativas à utilização do filmógrafo, fez-se variar a posição, a velocidade e a força aplicada sobre o mesmo,

durante a elaboração de um filme. Realizou-se este teste para as cores 7986A e 4009A e para cada variável produziram-se 3 filmes em papel novo:

– Gramagem: 4 posições do filmógrafo (I, II, III e IV, correspondentes às gramagem de 250, 350, 500 e 700 g/m^2, respetivamente);

– Velocidade: lenta, média e rápida;

– Força: com muita e pouca aplicação de força sobre o filmógrafo.

4.4. Medição de cor em húmido

Para os teste de medição de cor em húmido foi utilizado um equipamento capaz de medir a cor de líquidos, pastas e tintas através de uma sonda. O esquema da instalação do equipamento é apresentado na **Figura 4.6**.

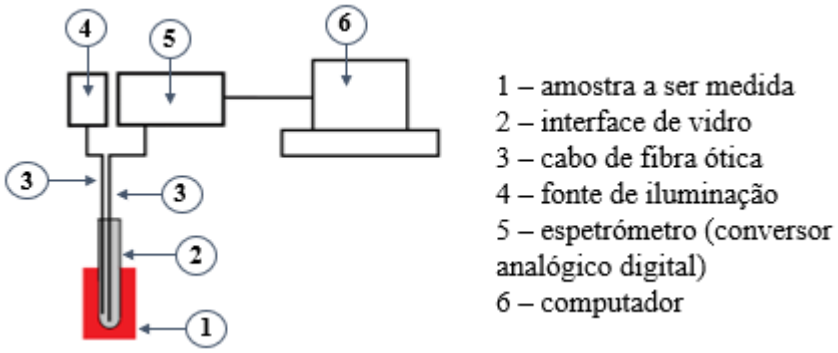

Figura 4.6 Instalação de medição de cor em húmido

De maneira a avaliar o desempenho do aparelho, no que diz respeito à sua "reprodutibilidade" e repetibilidade, selecionaram-se 3 pastas com diferentes tonalidades: 1 – bege, 2 – castanho-escuro e 3 – azul. Para avaliar a "reprodutibilidade" efetuaram-se 3 testes de medição de cor ao longo do mesmo dia: início da manhã, início da tarde e fim da tarde. Cada ensaio teve uma duração aproximada de 10 minutos, onde se executaram 26 medições de cor, de forma a ser possível estudar a repetibilidade do aparelho. Para garantir a homogeneidade da pasta, antes da realização de cada ensaio, realizaram-se os processos de misturação e vácuo.

4.5. Medição de cor em linha

O equipamento de medição de em linha realiza a medição de cor de superfícies de forma contínua ao longo da produção de um determinado artigo. A sua constituição é representada na **Figura 4.7**.

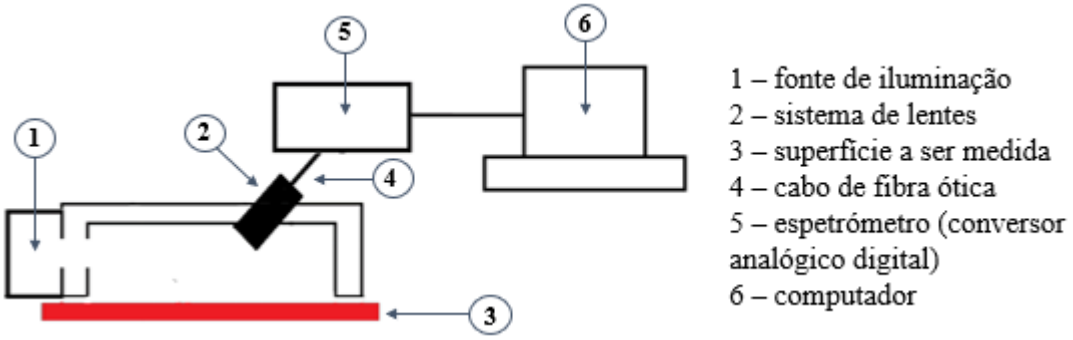

Figura 4.7 Instalação da medição de cor em linha

Durante o período em que esteve implementado na máquina de recobrimento, o equipamento de medição em linha realizou a leitura de cor contínua de todos os artigos de pele artificial produzidos na TMG Automotive.

Para comparar os dados da medição de cor em linha, com os valores obtidos pelo controlo de cor atualmente implementado na empresa, realizou-se a leitura de cor no Laboratório de Cores, aproximadamente no mesmo local da medição de cor em linha. À medida que um artigo era produzido, os operários identificavam o lado correspondente ao sítio do aparelho. No laboratório, a leitura de cor era realizada a cerca de 20 cm da margem da amostra, que corresponde à distância a que o equipamento se encontrava na máquina de recobrimento.

- **Nota:** Ao longo do trabalho, quando se avaliou a cor de um filme com o espetrofotómetro do Laboratório de Cores, os valores obtidos surgem na forma de diferenças de cor: DL, Da e Db. Pois, neste caso, comparou-se a cor do filme com o padrão inserido no espetrofotómetro. Nas medições de cor em linha e em húmido, não se trabalharam com padrões, por isso, os valores foram registados na forma de coordenadas de cor: L, a e b.

5. Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados todos os resultados obtidos ao longo do trabalho, bem como as respetivas discussões. Começam-se por apresentar os estudos preliminares executados em laboratório, que permitiram perceber o funcionamento do sistema de controlo de cor implementado na TMG Automotive e compreender a necessidade da melhoria desta metodologia. Com isto, seguem-se os dados atingidos pela experiência das duas novas técnicas de controlo de cor, medição de cor em húmido e em linha.

5.1. Estudos Preliminares – pastas

Na fase inicial do trabalho, efetuaram-se estudos preliminares a cores de tonalidade castanha (3232A e 3352A), vermelha (4009A e 4973A), preta (7986A) e cinzenta (7089A), com o intuito de compreender a metodologia de controlo de cor implementada na TMG Automotive e identificar as suas limitações.

5.1.1. Repetibilidade da cor

Existem determinadas cores na TMG Automotive que são consideradas mais críticas, pois, quando são produzidas na cozinha de pastas, exigem, geralmente, acerto de cor, sendo este um processo mais complicado e demorado. Por norma, estas cores são os vermelhos e os castanhos mais claros. Por outro lado, existem cores que raramente são acertadas ao longo da sua preparação, e que, no caso de ser necessário realizar uma correção de cor, esta é feita de forma mais rápida e fácil. Estas diferenças devem-se ao facto de uma determinada cor ser ou não reprodutível.

Então, estudaram-se algumas cores que, segundo o seu histórico, são mais críticas na empresa, como é o caso dos castanhos 3232A e 3352A e dos vermelhos 4009A e 4973A, e outras que normalmente são controladas sem a necessidade de correção, como é o caso do preto 7986A e do cinzento 7089A. Para isso, prepararam-se no Laboratório de Cores três pastas para cada cor e foram produzidos filmes usando um papel novo (papel virgem), de modo a garantir que o substrato era semelhante em todos os ensaios (resultados detalhados estão indicados no **Anexo A**). Na **Tabela 5.1** encontra-se a média e o desvio padrão das diferenças de cor obtidas para os 3 filmes (9 medições de cor, 3 medições em cada filme) produzidos para cada código estético.

Tabela 5.1 Valor médio das diferenças de cor obtidas para cada código estético e respetivo desvio padrão

Cor	**DL**	**Da**	**Db**
3232A	0,38 ± 0,68	-0,76 ± 0,10	-0,37 ± 0,12
3352A	-0,20 ± 0,10	-0,17 ± 0,06	-1,43 ± 0,14
4009A	-0,96 ± 0,05	0,36 ± 0,19	0,28 ± 0,12
4973A	0,92 ± 0,10	-0,29 ± 0,25	-0,64 ± 0,11
7986A	1,39 ± 0,04	0,02 ± 0,02	-0,03 ± 0,02
7089A	1,14 ± 0,10	-0,45 ± 0,01	-1,10 ± 0,03

De acordo com os limites estabelecidos para o controlo de cor de pastas na TMG Automotive, uma cor não deve variar mais do que 0,20 entre diferentes produções. Este valor inclui o valor de 0,10 relacionado com o erro do equipamento, mais o valor de 0,10 associado à variação de cor sem a perceção visual de diferenças de cor (para cada uma das coordenadas de cor). Desta forma, pode considerar-se que desvios superiores a este valor, indicam uma oscilação não aceitável entre as 9 medições e, por isso, a pasta não possui uma boa repetibilidade. De notar que, basta apenas que uma das coordenadas esteja fora dos limites para que a cor seja reprovada.

Assim, pela análise da **Tabela 5.1**, verifica-se que, as pastas preparadas para as cores 3352A (castanho), 4009A (vermelho), 7986A (preto) e 7089A (cinzento) apresentam uma boa repetibilidade, comprovada pelos respetivos desvios padrão alcançados, inferiores a 0,20.

Uma má repetibilidade entre pastas foi observada para o castanho 3232A e o vermelho 4973A, onde se atingiram variações entre os valores obtidos que ultrapassam o limite aceitável, nomeadamente, para as coordenadas de L*, desvios de 0,68, e para as coordenadas de a*, desvios de 0,25, respetivamente. Isto quer dizer que, ao se produzirem pastas com os CE 3232A e 4973A, a instabilidade associada aos valores das coordenadas de cor obtidas em diferentes produções será maior.

Outro critério relevante para o controlo de cor em laboratório é a repetibilidade da pasta ao longo da elaboração de vários filmes, uma vez que, é desta forma que a cor de uma pasta é controlada. Para avaliar este parâmetro produziram-se 5 filmes em papel novo, com intervalos de tempo de 5 minutos, a partir da mesma pasta. Os valores obtidos encontram-se na **Tabela 5.2** (resultados detalhados no **Anexo A**).

Tabela 5.2 Média (3 medições de cor) das diferenças de cor obtidas para cada código estético: 5 filmes

	DL	Da	Db		DL	Da	Db
3232A	-0,47 ± 0,16	-0,02 ± 0,02	0,22 ± 0,03	**3352A**	-0,22 ± 0,02	-0,29 ± 0,01	-1,23 ± 0,01
	-0,03 ± 0,15	-0,12 ± 0,02	0,11 ± 0,04		-0,11 ± 0,08	-0,23 ± 0,04	-1,14 ± 0,09
	-0,07 ± 0,21	-0,14 ± 0,05	0,21 ± 0,04		-0,20 ± 0,01	-0,26 ± 0,01	-1,23 ± 0,01
	0,28 ± 0,28	-0,23 ± 0,05	0,04 ± 0,06		-0,20 ± 0,02	-0,29 ± 0,01	-1,24 ± 0,01
	-0,47 ± 0,69	-0,12 ± 0,10	0,07 ± 0,05		-0,15 ± 0,02	-0,26 ± 0,02	-1,20 ± 0,01
4009A	-0,93 ± 0,02	0,26 ± 0,06	0,30 ± 0,02	**4973A**	0,99 ± 0,04	-0,14 ± 0,10	-0,62 ± 0,02
	-0,89 ± 0,02	0,33 ± 0,05	0,39 ± 0,02		0,84 ± 0,01	-0,44 ± 0,06	-0,73 ± 0,02
	-0,91 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,34 ± 0,05		0,79 ± 0,02	-0,58 ± 0,04	-0,77 ± 0,01
	-0,89 ± 0,02	0,27 ± 0,01	0,34 ± 0,01		0,95 ± 0,07	-0,19 ± 0,14	-0,64 ± 0,04
	-0,90 ± 0,06	0,30 ± 0,09	0,34 ± 0,08		0,91 ± 0,23	-0,33 ± 0,16	-0,60 ± 0,14
7986A	1,55 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,09 ± 0,01	**7089A**	1,08 ± 0,02	-0,46 ± 0,02	-1,09 ± 0,02
	1,56 ± 0,03	0,12 ± 0,03	0,10 ± 0,00		1,13 ± 0,05	-0,46 ± 0,01	-1,09 ± 0,02
	1,53 ± 0,04	0,12 ± 0,03	0,07 ± 0,01		1,13 ± 0,07	-0,44 ± 0,01	-1,07 ± 0,02
	1,53 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,06 ± 0,02		1,13 ± 0,01	-0,45 ± 0,01	-1,08 ± 0,01
	1,48 ± 0,03	0,13 ± 0,03	0,06 ± 0,05		1,13 ± 0,01	-0,46 ± 0,01	-1,11 ± 0,01

Analisando os dados obtidos na **Tabela 5.2**, verifica-se que as pastas 3352A, 4009A, 7986A e 7089A apresentam uma boa repetibilidade entre filmes, porque, em todas as coordenadas de cor, não existiram variações superiores a 0,10 entre os 5 filmes. Neste caso, como se trabalha sempre com a mesma pasta, o limite de variação aceitável entre diferentes filmes é mais apertado e corresponde ao valor de 0,10 associado apenas ao erro do equipamento.

Para o castanho 3232A obtiveram-se oscilações bastante consideráveis entre os 5 filmes, principalmente nas coordenadas L*, onde se atingiu uma diferença máxima de 0,75. Já na cor 4973A a maior variação, com um valor de 0,44, foi observada nas coordenadas a*. O facto de uma pasta apresentar uma oscilação tão acentuada entre vários filmes, torna o processo de controlo de cor mais complexo, pois, ao se elaborar um primeiro filme podem-se obter coordenadas de cor fora dos limites estabelecidos, mas produzindo um novo filme, as coordenadas já se podem encontrar dentro dos limites, ou vice-versa.

5.1.2. Reprodutibilidade da cor

Para avaliar a reprodutibilidade das cores em estudo, compararam-se os valores das diferenças de cor obtidas em filmes produzidos através de pastas preparadas em

diferentes dias. A média e o desvio padrão das diferenças de cor obtidas para os 3 filmes (9 medições de cor, 3 medições em cada filme) produzidos para cada código estético, encontram-se na **Tabela 5.3** (resultados detalhados no **Anexo A**).

Tabela 5.3 Valor médio das diferenças de cor obtidas para cada código estético e respetivo desvio padrão

Cor	**DL**	**Da**	**Db**
3232A	0,41 ± 0,63	-0,87 ± 0,22	-0,36 ± 0,33
3352A	-0,21 ± 0,08	-0,14 ± 0,10	-1,51 ± 0,08
4009A	-0,78 ± 0,12	0,46 ± 0,13	0,50 ± 0,14
4973A	0,94 ± 0,08	-0,41 ± 0,14	-0,71 ± 0,06
7986A	1,50 ± 0,07	0,08 ± 0,06	0,04 ± 0,06
7089A	1,20 ± 0,03	-0,47 ± 0,02	-1,03 ± 0,05

Tal como acontece com a repetibilidade entre pastas, a variação dos valores obtidos para as diferenças de cor entre as 3 pastas produzidas não deve exceder os 0,20. Deste modo, de acordo com os resultados da **Tabela 5.3**, observa-se que as cores 3352A, 4009A, 4973A, 7986A e 7089A, apresentam uma boa reprodutibilidade entre as 3 pastas preparadas em diferentes dias, uma vez que, os seus desvios padrão não ultrapassam o valor de 0,20.

Pelo contrário, o castanho 3232A foi a única cor que demonstrou uma má reprodutibilidade entre pastas. Em todas as coordenadas de cor foram observados desvios superiores aos 0,20 aceitáveis, sendo a maior oscilação associada às coordenadas de L*, onde se obteve um valor de 0,63. Esta cor é crítica, por isso, é expectável que se obtenham diferenças significativas nas coordenadas de cor, ao longo das várias produções na cozinha de pastas. Este acontecimento pode dever-se à instabilidade da pasta mãe utilizada.

5.1.3. Papel novo vs. papel queimado

Para controlar a cor de uma pasta, deve-se utilizar papel novo para a elaboração do filme, de modo a garantir condições de substrato semelhantes ao longo das várias produções. Contudo, na etapa de recobrimento o papel é reutilizado e para efetuar alguns testes em laboratório também se aproveitam papéis previamente utilizados.

De forma a perceber se existe alguma variação nas coordenadas de cor entre filmes produzidos sobre papel novo ou em papel queimado, elaboraram-se filmes em papel queimado com as pastas utilizadas nos estudos anteriores, e, compararam-se as diferenças

de cor obtidas, **Tabela 5.4** (resultados detalhados no **Anexo A**). De salientar que, o papel queimado corresponde a um papel com apenas uma descolagem. Utilizou-se o teste *t* de *Student* para a comparação das duas médias experimentais obtidas e determinou-se o valor de *t* experimental para um grau de confiança de 95%, de acordo com a **Equação D.2** (**Anexo D**). Os valores de *t* calculados para cada par de determinações estão indicados na **Tabela 5.4**.

Tabela 5.4 Média (3 filmes, 9 medições) e respetivo desvio padrão obtidos para as diferenças de cor em papel novo (N) e em papel queimado (Q); valor de t experimental

Cor	Papel	**DL**	**Da**	**Db**
3232A	N	0,38 ± 0,68	-0,76 ± 0,10	-0,37 ± 0,12
	Q	-0,25 ± 0,38	-0,64 ± 0,07	-0,27 ± 0,12
	t (exp.)	2,43	2,81	1,75
3352A	N	-0,20 ± 0,10	-0,17 ± 0,06	-1,43 ± 0,14
	Q	0,05 ± 0,20	-0,03 ± 0,08	-1,20 ± 0,16
	t (exp.)	3,37	4,23	3,20
4009A	N	-0,96 ± 0,05	0,36 ± 0,19	0,28 ± 0,12
	Q	-0,90 ± 0,11	0,52 ± 0,27	0,37 ± 0,15
	t (exp.)	1,62	1,47	1,44
4973A	N	0,92 ± 0,10	-0,29 ± 0,25	-0,64 ± 0,11
	Q	0,93 ± 0,07	-0,08 ± 0,21	-0,59 ± 0,08
	t (exp.)	0,24	1,88	1,09
7986A	N	1,39 ± 0,04	0,02 ± 0,02	-0,03 ± 0,02
	Q	1,30 ± 0,10	0,01 ± 0,02	-0,02 ± 0,04
	t (exp.)	2,38	0,34	0,48
7089A	N	1,14 ± 0,10	-0,45 ± 0,01	-1,10 ± 0,03
	Q	1,24 ± 0,07	-0,43 ± 0,02	-1,01 ± 0,03
	t (exp.)	2,41	2,79	6,71

O teste estatístico de comparação entre duas médias experimentais refere que, se o valor de *t* for inferior ao valor de *t* crítico (**Tabela D.1**) para um grau de confiança de 95% (2,12, para um grau de liberdade, 9 + 9 – 2 = 16), significa que as duas médias experimentais variam significativamente e, por essa razão, não podem ser consideradas iguais. Deste modo, de acordo com os dados apresentados na **Tabela 5.4**, constata-se que, os vermelhos 4009A e 4973A, são as únicas cores onde as médias das diferenças de cor obtidas nos dois tipos de papel podem ser consideradas iguais. Contudo, apesar de não se puder afirmar o mesmo acerca do preto 7986A e do cinzento 7089A, comparando as diferenças de cor obtidas em papel novo com as obtidas em papel queimado, verifica-se

que a variação atingida é pouco significativa e que se encontra dentro dos limites impostos pela TMG Automotive.

A diferença de 0,65 observada nas coordenadas de L* do castanho 3232A, não pode ser estatisticamente atribuída ao uso de papel queimado. Isto porque, nos estudos anteriores, esta cor demonstrou uma má repetibilidade/reprodutibilidade entre pastas e uma má repetibilidade entre filmes.

De uma forma geral, observa-se que o papel pode ter influência nas coordenadas de cor, mas de forma aleatória.

5.1.4. Efeito da utilização repetida do papel queimado nas coordenadas de cor

De forma a compreender, com mais detalhe, a influência do queimado do papel nas coordenadas de uma cor ou quantas vezes este pode ser utilizado, aplicou-se 10 vezes a mesma pasta sobre o mesmo papel. Realizou-se este estudo para as cores 4009A, 7896A, e 7089A, **Figuras 5.1** (resultados detalhados no **Anexo A**).

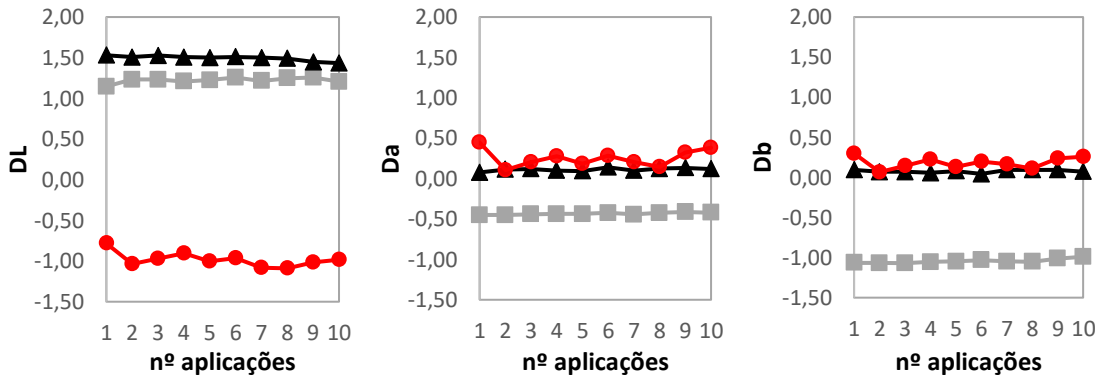

Figura 5.1 Valor médio (3 medições de cor em cada filme) das diferenças de cor DL, Da e Db obtidas em 10 filmes produzidos com as pastas correspondentes às cores 4009A (vermelho), 7986A (preto) e 7089A (cinzento)

Pela análise dos gráficos é percetível que o primeiro ponto da cor 4009A se encontra relativamente afastado dos restantes. Este ponto diz respeito ao filme produzido no papel em estado novo, por isso, seria aconselhável que, no controlo desta cor se usasse um papel com pelo menos uma descolagem. De forma menos acentuada, esta inconstância no primeiro ponto também foi ligeiramente identificada na cor 7089A, quando se analisam as coordenadas de L*.

Verifica-se que o uso consecutivo do mesmo papel, não teve grande impacto no preto (7986A) e no cinzento (7089A), que demonstraram variações nos valores médios de todas as diferenças de cor inferiores a 0,10. Contudo, no caso do vermelho (4009A), observa-se uma oscilação mais significativa entre os valores obtidos ao longo dos 10

filmes produzidos, sendo a diferença entre o valor máximo e mínimo para DL, Da e Db correspondente a 0,31, 0,34 e 0,23, respetivamente.

É possível observar que a partir do ponto 8, as coordenadas a* e b* do vermelho (4009A) começam a afastar-se e o mesmo acontece no preto (7986A), onde as coordenadas de L* começam a diminuir, mas significativamente. A diminuição dos valores de "DL" pode dever-se ao facto de que à medida que o papel vai ficando mais queimado, começa a perder o seu tratamento de superfície e o filme perde brilho.

Seria também interessante avaliar se a utilização de papéis provenientes de rolos diferentes terá algum impacto nas coordenadas de cor, isto porque, cada papel tem o seu acabamento que, consoante o seu processo de fabrico poderá ter diferentes impactos no novo filme.

De um modo geral, a futura implementação da medição de cor em húmido na TMG Automotive, irá minimizar o impacto da utilização de papel na elaboração de um filme em laboratório.

5.1.5. Filmógrafo

Para elaborar um filme, recorre-se a um filmógrafo, que consoante a sua posição, permite fazer a aplicação de diferentes gramagens, de modo a obter filmes com espessuras diferentes. Neste momento, no controlo de cores, a posição III do filmógrafo é a definida pela empresa como a adequada para a elaboração de um filme.

Para além da posição, existem outras variáveis associadas à utilização do filmógrafo, como é o caso da velocidade e da força aplicada. Um Colorista deve elaborar os seus filmes de forma semelhante, contudo, podem existir variações entre o modo de aplicação de diferentes pessoas, por exemplo, o arraste da pasta sobre o papel pode ser efetuado de maneira mais rápida ou mais lenta e com mais ou menos força. Deste modo, este estudo teve como objetivo avaliar se estas variáveis podem afetar significativamente as coordenadas de uma cor.

Então, do conjunto de cores em estudo, selecionou-se uma cor com um comportamento bastante estável, o preto 7896A, e o vermelho 4009A, que apesar de ser considerado uma cor crítica na empresa, segundo os testes anteriores, mostrou apresentar uma repetibilidade relativamente boa. Assim, elaboraram-se vários filmes onde se fizeram variar as caraterísticas do filmógrafo: posição, velocidade e força. Na **Tabela 5.5**

apresentam-se as médias dos 3 filmes (9 medições) obtidos para cada ensaio, bem como o respetivo desvio padrão (resultados detalhados no **Anexo A**).

Tabela 5.5 Influência do filmógrafo nas coordenadas de cor: média e desvio padrão

	7986A			4009A		
	DL	**Da**	**Db**	**DL**	**Da**	**Db**
Posição (velocidade média, força normal)						
I	0,99 ± 0,02	-0,49 ± 0,02	-1,01 ± 0,02	-0,81 ± 0,02	0,84 ± 0,07	0,41 ± 0,05
II	1,01 ± 0,13	-0,49 ± 0,05	-1,04 ± 0,03	-0,94 ± 0,04	0,29 ± 0,06	0,16 ± 0,06
III	1,06 ± 0,02	-0,45 ± 0,02	-1,06 ± 0,02	-0,98 ± 0,05	0,17 ± 0,09	0,14 ± 0,06
IV	1,00 ± 0,06	-0,45 ± 0,01	-1,11 ± 0,02	-0,97 ± 0,04	0,22 ± 0,09	0,16 ± 0,06
Velocidade (posição III, força normal)						
lenta	1,06 ± 0,12	-0,46 ± 0,02	-1,06 ± 0,02	-0,98 ± 0,06	0,24 ± 0,07	0,16 ± 0,06
média	0,99 ± 0,05	-0,47 ± 0,03	-1,07 ± 0,03	-0,92 ± 0,03	0,28 ± 0,08	0,20 ± 0,04
rápida	1,06 ± 0,05	-0,48 ± 0,02	-1,07 ± 0,03	-0,98 ± 0,08	0,29 ± 0,19	0,19 ± 0,11
Força (posição III, velocidade média)						
muita	0,98 ± 0,05	-0,50 ± 0,03	-1,11 ± 0,02	-0,93 ± 0,05	0,43 ± 0,07	0,26 ± 0,05
pouca	1,14 ± 0,06	-0,47 ± 0,02	-1,10 ± 0,02	-0,96 ± 0,10	0,39 ± 0,21	0,18 ± 0,11

De acordo com os resultados obtidos, é possível verificar que as variáveis impostas ao filmógrafo, aquando da produção do filme, não afetam significativamente as coordenadas de cor do preto 7896A. Ao se fazer variar a posição, a velocidade e a força aplicada sobre o filmógrafo, não foram constatadas diferenças de cor superiores a 0,10, o que significa que todos os filmes estão dentro do limite aceitável. Para além disso, os desvios padrão obtidos foram relativamente baixos, à exceção dos ensaios realizados na posição II e com velocidade lenta, que ultrapassaram sensivelmente os 0,10 nas coordenadas de L*. De acordo com o teste *t* de *Student* que faz a comparação entre duas médias experimentais (resultados detalhados no **Anexo D.1**), pode afirmar-se que entre diferentes posições, as únicas médias que podem ser consideradas iguais são quando se compara a posição I com a II e a posição II com a III. Ao nível da velocidade produzir um filme com velocidade média ou lenta é igual e o mesmo acontece quando se altera a força aplicada. Contudo, apesar das restantes médias não serem estatisticamente iguais, a diferença de valores não é significativa para os limites impostos na empresa.

Sobre a cor 4009A, observa-se uma proximidade entre os valores obtidos, à exceção dos filmes elaborados na posição I e dos filmes obtidos no estudo da força aplicada sobre o filmógrafo. A posição I apresenta a mínima gramagem, por isso, os filmes produzidos nesta posição apresentam uma baixa opacidade, no caso concreto desta cor, o que se reflete nas coordenadas de cor. Neste caso, do ponto de vista estatístico,

pode-se considerar igual produzir um filme na posição III e IV, a velocidade lenta ou rápida e fazendo variar a aplicação de força. No entanto, de acordo com os limites da TMG Automotive só se observam variações de valores significativas nos filmes produzidos na posição I e nos filmes elaborados com muita e pouca aplicação de força sobre o filmógrafo.

Não é possível estabelecer a forma correta de como um filme deve ser elaborado em laboratório, no entanto, dos resultados obtidos pode-se afirmar que a posição do filmógrafo não tem influência significativa nas coordenadas de cor dos filmes produzido, com exceção da posição I, que não deve ser usada, no caso concreto da cor 4009A. A velocidade de aplicação é um parâmetro que também não afetou significativamente as coordenadas de cor do filme, o que é positivo, contudo, ao se elaborar um filme em velocidade demasiado rápida observou-se uma maior tendência para a formação de bolhas, o que é indesejável. Quanto à força aplicada na produção dos filmes, verificou-se que no preto 7089A não existiram variações significativas, mas o mesmo não se pode dizer acerca do vermelho 4009A.

A vantagem da medição de cor em húmido será eliminar qualquer tipo de variável que possa ter efeito no processo de produção de um filme. Com este método, o controlo de cor passa a ser afetado apenas pela estabilidade da própria pasta.

5.2. Medição de cor em húmido

Um dos principais objetivos da metodologia de medição em húmido é a minimização do tempo e dos recursos associados ao acerto de cores.

O dispositivo utilizado neste trabalho é um aparelho inovador para a TMG Automotive. Por esse motivo, ao longo dos testes elaborados, trabalhou-se em parceria com o fornecedor para tentar melhorar as qualidades do aparelho.

Numa fase inicial, executaram-se medições de cor individuais na mesma amostra e observou-se uma variação significativa entre os valores obtidos. Então, realizaram-se ensaios de medição contínua de cor em diversas pastas, onde se verificou que, ao longo da análise de determinada pasta existia uma grande oscilação nos valores das coordenadas de cor. Estes problemas foram reportados ao fornecedor, que fez algumas alterações no equipamento com o intuito de melhorar o seu desempenho.

Assim, na segunda fase de testagem, avaliou-se a reprodutibilidade e a repetibilidade do dispositivo de medição de cor em húmido, após as modificações efetuadas. Para isso, testaram-se três pastas com diferentes colorações (1: bege, 2: castanho-escuro e 3: azul). Em cada pasta realizaram-se 26 leituras de cor em diferentes etapas do mesmo dia, ao início da manhã, ao início da tarde e ao fim da tarde. Os resultados obtidos encontram-se no **Anexo B**. Na **Tabela 5.6** apresenta-se o valor médio e desvios padrão das coordenadas de cor correspondentes a cada ensaio. Antes de se iniciar cada ensaio, as pastas passaram pelo mesmo procedimento de preparação, onde se realizaram os processos de misturação e vácuo, para garantir que a pasta se encontrava homogénea.

Tabela 5.6 Valor médio (26 determinações em 10 minutos) das coordenadas de cor obtidas em cada ensaio de medição de cor em húmido

Medição em húmido	**L***	**a***	**b***
1: bege (2107A)			
início da manhã	67,34 ± 0,02	9,09 ± 0,02	18,69 ± 0,02
início da tarde	66,84 ± 0,01	9,01 ± 0,02	18,71 ± 0,01
fim da tarde	65,76 ± 0,01	9,98 ± 0,01	22,17 ± 0,01
2: castanho-escuro (3720A)			
início da manhã	18,36 ± 0,01	9,57 ± 0,01	10,62 ± 0,08
início da tarde	19,43 ± 0,01	9,53 ± 0,01	11,24 ± 0,07
fim da tarde	18,71 ± 0,01	9,50 ± 0,01	12,10 ± 0,06
3: azul (5355A)			
início da manhã	17,36 ± 0,02	-3,86 ± 0,02	-16,93 ± 0,03
início da tarde	17,02 ± 0,01	-3,47 ± 0,03	-16,77 ± 0,03
fim da tarde	15,88 ± 0,02	-3,36 ± 0,03	-15,10 ± 0,02

Analisando os resultados obtidos, constata-se que o equipamento de medição de cor em húmido não é reprodutível. Isto porque, ao se realizarem medições de cor à mesma amostra, em diferentes etapas do dia, observa-se uma grande variação nos valores das coordenadas de cor.

A TMG Automotive considera que entre dois ensaios, a diferença entre as coordenadas de cor não pode exceder os 0,10, para cada um dos parâmetros de cor. De acordo com a **Tabela 5.6**, pode afirmar-se que a coordenada a* foi a que apresentou uma maior estabilidade entre medições, até porque, no caso da pasta 2, esta demonstrou-se reprodutível e não oscilou mais do que 0,10. Contudo, no caso das pastas 1 e 2, os valores excederam os limites exigidos. O mesmo aconteceu com as coordenadas L* e b*, onde se obtiveram variações mais significativas que chegam a alcançar valores de 1,00.

Para comprovar que estas oscilações de cor estão de facto associadas ao desempenho do equipamento, à medida que se efetuou uma medição de cor em húmido, produziu-se um filme flexível de PVC em laboratório e realizou-se a medição de cor em seco, **Tabela 5.7**.

Tabela 5.7 Valor médio (3 medidas no mesmo filme) e desvio padrão das coordenadas de cor obtidas em cada ensaio de medição de cor em seco

Medição em seco	**L***	**a***	**b***
1: bege (2107A)			
início da manhã	-25,48 ± 0,02	4,55 ± 0,01	5,69 ± 0,01
início da tarde	-25,45 ± 0,03	4,56 ± 0,02	5,74 ± 0,03
fim da tarde	-25,48 ± 0,02	4,55 ± 0,00	5,76 ± 0,01
2: castanho-escuro (3720A)			
início da manhã	-65,05 ± 0,03	4,73 ± 0,03	-0,97 ± 0,01
início da tarde	-65,03 ± 0,05	4,76 ± 0,03	-0,94 ± 0,01
fim da tarde	-64,99 ± 0,02	4,71 ± 0,01	-0,95 ± 0,03
3: azul (5355A)			
início da manhã	-62,51 ± 0,08	0,06 ± 0,05	-19,35 ± 0,05
início da tarde	-62,50 ± 0,02	0,11 ± 0,02	-19,22 ± 0,10
fim da tarde	-62,56 ± 0,01	0,16 ± 0,05	-19,17 ± 0,03

Ao se compararem as coordenadas de cor fornecidas pelo espetrofotómetro do Laboratório de Cores com as coordenadas do equipamento de medição em húmido é percetível a diferença entre os dois conjuntos de valores. Esta variação é compreensível porque têm-se dois equipamentos significativamente diferentes, com modos de funcionamento e calibração distintos, para além disso, as amostras em análise encontram-se em estados diferentes. O objetivo será criar uma correlação entre os valores fornecidos pelo espetrofotómetro do Laboratório de Cores e os valores obtidos na medição de cor em húmido, para ser possível estabelecer limites de cor associados ao método de análise de cor em húmido.

Pela medição em seco, nota-se que, as coordenadas de cor das três pastas apresentaram um comportamento relativamente estável ao longo do tempo, além disso, a variação de cor entre ensaios encontra-se dentro dos limites impostos pela empresa. Por isso, pode assumir-se que as oscilações de cor observadas na medição em húmido não se devem a problemas relacionados com alterações das propriedades das pastas ao longo do tempo, mas sim, ao facto do equipamento ainda não apresentar uma boa reprodutibilidade.

No que diz respeito à repetibilidade (26 medidas em 10 minutos), o dispositivo de medição em húmido destacou-se pela positiva. Ao se analisarem as coordenadas de cor

obtidas num dado ensaio, ao longo das 26 medições, os valores apresentam-se bastante próximos e não ultrapassam significativamente, variações superiores a 0,10, o que demonstra que o equipamento dispõe de uma boa repetibilidade.

A metodologia de medição em húmido seria uma mais-valia para a TMG Automotive na medida em que se conseguiriam obter diretamente as coordenadas de cor de uma pasta, sem a necessidade de se transportar a amostra até ao Laboratório de Cores e se ter de elaborar um filme. Com isto, para além de se poupar o tempo gasto no controlo e no acerto de cores, também seria eliminado o efeito das variáveis alusivas à elaboração de um filme, tais como, questões relacionadas com o papel, o filmógrafo, ou até mesmo o tempo e a temperatura de permanência da amostra na estufa. Neste momento, o aparelho mostra-se promissor, pois, é capaz de detetar diferenças entre cores, isto é, consegue distinguir um azul de um castanho, entre outros. Contudo, sendo este um equipamento em desenvolvimento numa parceria com a TMG, ainda se observa a necessidade de algumas afinações.

A otimização do controlo de cor na fase inicial do processo de produção de uma pele artificial, traz vantagens para as fases posteriores, nomeadamente o recobrimento e a lacagem. Com um maior controlo de cor na produção de uma pasta seriam reduzidos os problemas de cor em recobrimento. Por consequência, na fase de lacagem iria-se otimizar o tempo associado ao acerto de cores, pois, quando um artigo sai do recobrimento com uma cor errada, tem de se proceder à sua correção nessa etapa.

5.3. Medição de cor em linha

Para controlar a cor na etapa de recobrimento é necessário esperar que a produção de um dado artigo termine para que se possa retirar uma amostra e transportá-la até ao Laboratório de Cores, onde os Coloristas realizam a medição de cor no espetrofotómetro. Na metodologia de medição de cor em linha, o equipamento está implementado na máquina de recobrimento e, desta forma, a medição de cor é feita de forma contínua em tempo real, sendo possível controlar a cor de um artigo de maneira mais rápida e eficaz.

Durante o período em que o equipamento de medição em linha esteve em funcionamento na máquina de recobrimento, foram produzidos 39 CE e 61 ordens de execução (OE), que corresponderam a 441 rolos de artigo (FA) (**Anexo C**). Um CE diz respeito ao código associado a uma cor, que pode ter várias versões, diferenciadas por letras, como por exemplo a cor 7986 tem os CE 7986A e 7986F. Uma OE corresponde a

uma ordem de execução, que tem uma metragem especifica e, consoantes esse valor, tem-se a produção de diversos FA. O tamanho dos FA pode variar de acordo com o tipo de artigo em produção, mas geralmente, apresentam tamanhos entre os 400 e os 700 metros, aproximadamente. Cada medição de cor em linha é feita de 2 em 2 minutos ao longo dos FA, sendo que a velocidade de recobrimento pode variar de 20 a 34 m/min.

A partir dos dados fornecidos pelo equipamento de medição em linha, avaliou-se o seu desempenho. Começou-se por avaliar a sua capacidade na distinção de cores. Para isso, selecionaram-se as ordens de execução 659998, 524995, 659750, 659751 e 659516, que estão associadas a diferentes CE, respetivamente, 2730B (bege), 3378A (castanho), 4851A (vermelho), 6600A (verde), 7821B (preto), e fez-se a sua representação gráfica, **Figura 5.2**. A diferença de tonalidades observada nos gráficos, diz respeito à mudança de FA. Contudo, será importante avaliar se a distinção de cor é feita de forma coerente, por essa razão, comparou-se as coordenadas de cor obtidas pela medição em linha com os valores obtidos em laboratório.

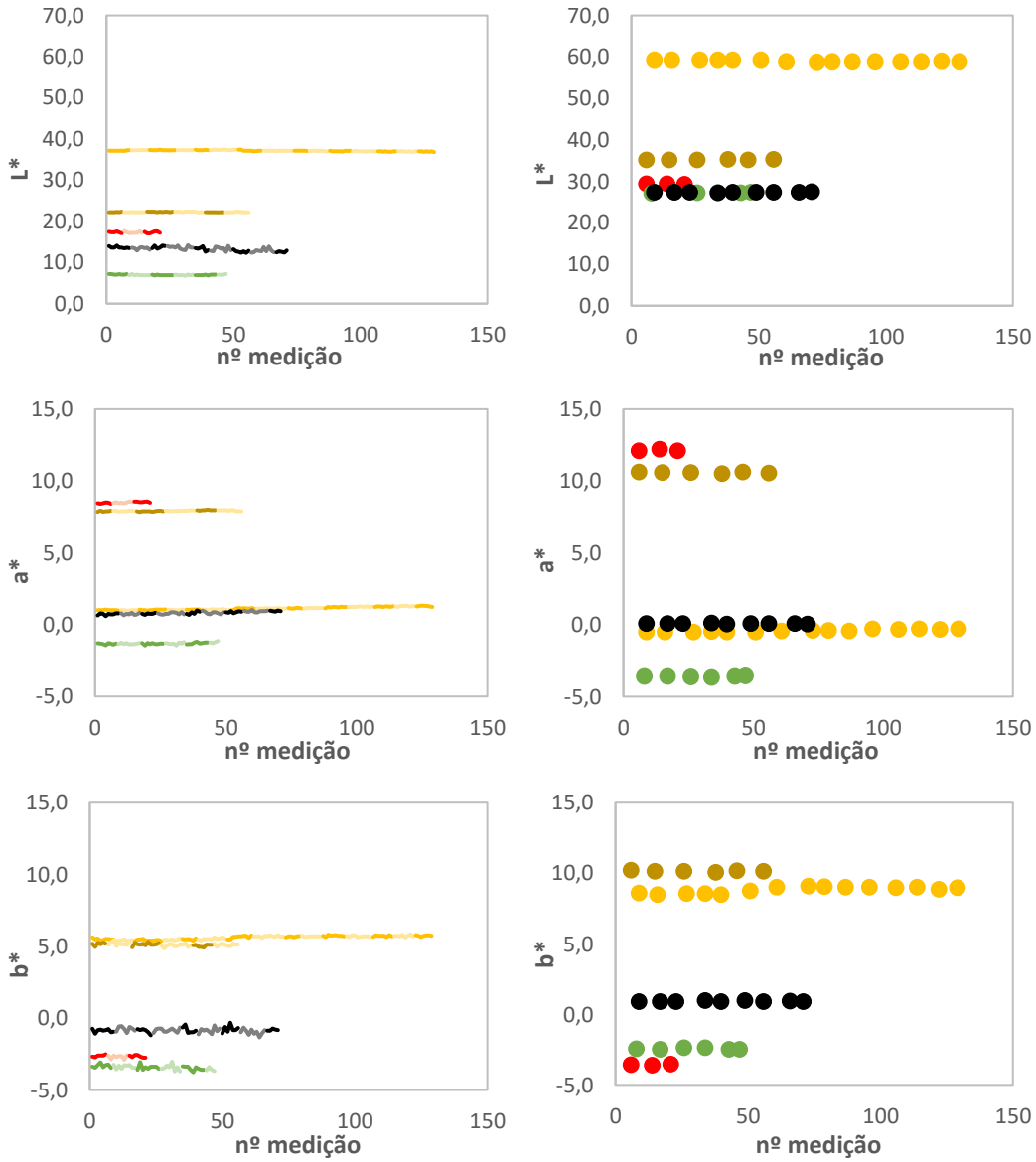

Figura 5.2 Coordenadas L*, a* e b* obtidas pela medição em linha(à esquerda) e pela medição em laboratório (à direita), para as OE: 659998 (2730B - bege), 524995 (3378A - castanho), 659750 (4851A – vermelho), 659751 (6600A - verde) e 659516 (7821B - preto), respetivamente. As duas tonalidades da mesma linha representam FA distintos.

Como se observa pela **Figura 5.2**, existe uma relação entre os valores fornecidos pelo equipamento de medição em linha e o espetrofotómetro do Laboratório de Cores. No entanto, existem algumas incoerências, por exemplo, nas coordenadas de b*, onde na linha o verde (6600A) aparece como o mais azul e o bege (2730B) como o mais amarelo e em laboratório têm-se nessas posições o vermelho (4851A) e o castanho (3378A), respetivamente. No entanto, nas coordenadas de a* existe uma relação bastante próxima entre as duas metodologias, em termos relativos.

Pelo facto de se trabalharem com dois equipamentos significativamente diferentes, será expectável que os valores das coordenadas de cor poderão apresentar diferenças. O espetrofotómetro do Laboratório de Cores é um equipamento de bancada, que se encontra numa posição fixa, e que realiza uma medição por contacto. O equipamento de medição em linha encontra-se implementado na máquina de recobrimento, por isso, estará sujeito a algum movimento, e, para além disso, existe uma distância entre o equipamento e a superfície da amostra a ser medida, de aproximadamente 2 cm.

Assim, de acordo com os resultados obtidos, pode-se comprovar que o equipamento de medição em linha é capaz de distinguir cores, no entanto, serão necessários elaborar mais estudos, de modo a identificar o motivo destas diferenças nas coordenadas de cor observadas.

De modo a avaliar o desempenho da medição de cor em linha ao longo dos vários FA de uma dada OE, apresentam-se novamente as OE 659998 (bege), 524995 (castanho), 659750 (vermelho), 659751 (verde) e 659516 (preto) na **Figura 5.3**. Na **Tabela 5.8** apresentam-se os valores mínimos, máximos, medianas, médias e o respetivo desvio padrão associado a cada FA analisado e os valores globais (negrito) para cada OE.

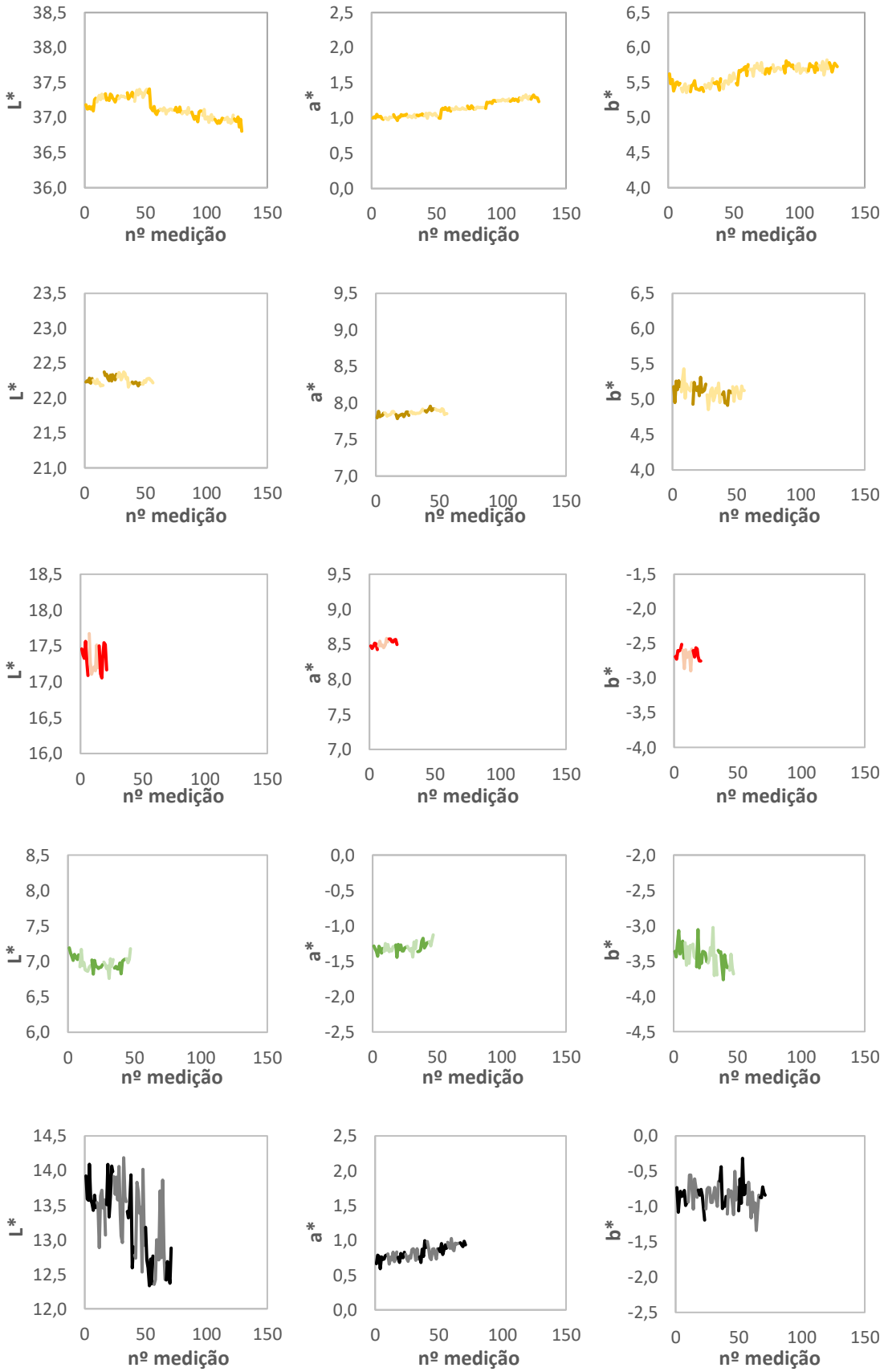

Figura 5.3 Coordenadas L*, a* e b* obtidas pela medição em linha, para as OE: 659998 (2730B - bege), 524995 (3378A - castanho), 659750 (4851A – vermelho), 659751 (6600A - verde) e 659516 (7821B - preto), respetivamente. As duas tonalidades da mesma linha representam FA distintos.

Tabela 5.8 Valor mínimo (min), máximo (max), mediana (med), média e desvio padrão para todos os FA das OE: 659998 (2730B - bege), 524995 (3378A - castanho), 659750 (4851A – vermelho), 659751 (6600A - verde) e 659516 (7821B - preto), (valores globais de cada OE a negrito)

		L*			a*			b*		
	FA	min/max	med	média	min/max	med	média	min/max	med	média
2730B	1	37,10/37,28	37,15	37,17 ± 0,06	0,98/1,05	1,02	1,01 ± 0,02	5,38/5,62	5,49	5,49 ± 0,07
	2	37,22/37,34	37,28	37,29 ± 0,04	0,98/1,02	1,01	1,00 ± 0,01	5,36/5,48	5,42	5,42 ± 0,04
	3	37,22/37,34	37,28	37,28 ± 0,04	0,97/1,06	1,03	1,03 ± 0,03	5,37/5,53	5,41	5,42 ± 0,05
	4	37,27/37,31	37,30	37,30 ± 0,01	1,01/1,05	1,02	1,02 ± 0,02	5,41/5,56	5,47	5,47 ± 0,05
	5	37,27/37,36	37,31	37,32 ± 0,04	1,03/1,06	1,04	1,04 ± 0,01	5,39/5,56	5,49	5,48 ± 0,06
	6	37,23/37,40	37,35	37,35 ± 0,05	1,00/1,07	1,05	1,05 ± 0,02	5,41/5,64	5,52	5,52 ± 0,06
	7	37,04/37,41	37,12	37,16 ± 0,12	1,00/1,15	1,12	1,10 ± 0,06	5,46/5,76	5,68	5,64 ± 0,10
	8	37,05/37,14	37,11	37,11 ± 0,02	1,12/1,16	1,13	1,13 ± 0,01	5,59/5,79	5,69	5,70 ± 0,05
	9	37,08/37,15	37,10	37,11 ± 0,03	1,13/1,18	1,14	1,15 ± 0,02	5,62/5,71	5,70	5,68 ± 0,04
	10	37,05/37,14	37,08	37,08 ± 0,03	1,13/1,16	1,15	1,15 ± 0,01	5,66/5,76	5,70	5,70 ± 0,03
	11	36,94/37,10	37,02	37,03 ± 0,06	1,14/1,25	1,23	1,22 ± 0,03	5,64/5,81	5,74	5,74 ± 0,05
	12	36,93/37,12	37,01	37,01 ± 0,05	1,24/1,27	1,25	1,25 ± 0,01	5,63/5,77	5,69	5,70 ± 0,05
	13	36,92/36,99	36,95	36,96 ± 0,03	1,24/1,29	1,26	1,26 ± 0,02	5,64/5,78	5,72	5,72 ± 0,05
	14	36,92/37,04	36,97	36,97 ± 0,04	1,26/1,33	1,29	1,29 ± 0,02	5,61/5,82	5,73	5,73 ± 0,07
	15	36,81/37,01	36,95	36,93 ± 0,07	1,23/1,33	1,30	1,29 ± 0,03	5,65/5,79	5,73	5,74 ± 0,04
		36,81/37,41	**37,11**	**37,14 ± 0,14**	**0,97/1,33**	**1,13**	**1,13 ± 0,10**	**5,36/5,82**	**5,65**	**5,61 ± 0,13**
3378A	1	22,21/22,29	22,24	22,25 ± 0,03	7,80/7,89	7,83	7,83 ± 0,03	4,95/5,26	5,18	5,16 ± 0,11
	2	22,17/22,27	22,21	22,21 ± 0,03	7,82/7,88	7,86	7,85 ± 0,02	5,02/5,43	5,16	5,19 ± 0,12
	3	22,24/22,37	22,32	22,31 ± 0,04	7,79/7,88	7,84	7,84 ± 0,03	4,93/5,31	5,13	5,14 ± 0,10
	4	22,16/22,37	22,29	22,29 ± 0,07	7,85/7,92	7,86	7,87 ± 0,02	4,85/5,23	5,06	5,06 ± 0,10
	5	22,17/22,23	22,21	22,21 ± 0,02	7,88/7,96	7,91	7,91 ± 0,02	4,91/5,12	5,08	5,04 ± 0,08
	6	22,20/22,28	22,25	22,24 ± 0,03	7,84/7,92	7,90	7,89 ± 0,03	4,97/5,19	5,13	5,10 ± 0,08
		22,16/22,37	**22,25**	**22,26 ± 0,05**	**7,79/7,96**	**7,86**	**7,87 ± 0,04**	**4,85/5,43**	**5,12**	**5,11 ± 0,11**
4851A	1	17,09/17,56	17,35	17,35 ± 0,16	8,42/8,52	8,47	8,47 ± 0,04	-2,73/-2,51	-2,60	-2,62 ± 0,08
	2	17,11/17,67	17,20	17,29 ± 0,20	8,45/8,58	8,49	8,51 ± 0,04	-2,90/-2,58	-2,63	-2,69 ± 0,13
	3	17,05/17,55	17,33	17,32 ± 0,21	8,50/8,58	8,56	8,55 ± 0,03	-2,75/-2,56	-2,69	-2,66 ± 0,08
		17,05/17,67	**17,27**	**17,31 ± 0,18**	**8,42/8,58**	**8,51**	**8,51 ± 0,05**	**-2,90/-2,51**	**-2,62**	**-2,66 ± 0,10**
6600A	1	7,01/7,19	7,08	7,08 ± 0,06	-1,43/-1,29	-1,32	-1,34 ± 0,05	-3,46/-3,07	-3,32	-3,31 ± 0,13
	2	6,86/7,17	6,92	6,94 ± 0,09	-1,36/-1,25	-1,33	-1,32 ± 0,04	-3,56/-3,24	-3,30	-3,38 ± 0,12
	3	6,82/7,02	6,93	6,93 ± 0,06	-1,45/-1,26	-1,31	-1,32 ± 0,06	-3,60/-3,06	-3,41	-3,42 ± 0,17
	4	6,76/7,04	6,94	6,94 ± 0,09	-1,44/-1,21	-1,32	-1,31 ± 0,07	-3,71/-3,03	-3,45	-3,45 ± 0,22
	5	6,82/7,03	6,93	6,94 ± 0,07	-1,36/-1,18	-1,28	-1,28 ± 0,07	-3,77/-3,35	-3,53	-3,51 ± 0,14
	6	6,98/7,18	7,03	7,06 ± 0,09	-1,28/-1,13	-1,21	-1,21 ± 0,06	-3,68/-3,40	-3,61	-3,58 ± 0,12
		6,76/7,19	**6,96**	**6,97 ± 0,09**	**-1,45/-1,13**	**-1,31**	**-1,30 ± 0,07**	**-3,77/-3,03**	**-3,42**	**-3,43 ± 0,17**
7821B	1	13,42/14,09	13,58	13,64 ± 0,22	0,59/0,79	0,76	0,73 ± 0,07	-1,08/-0,73	-0,85	-0,87 ± 0,11
	2	12,88/13,71	13,52	13,42 ± 0,29	0,66/0,83	0,74	0,75 ± 0,06	-1,04/-0,55	-0,74	-0,76 ± 0,18
	3	13,33/14,09	13,81	13,77 ± 0,32	0,68/0,83	0,75	0,76 ± 0,05	-1,19/-0,76	-0,84	-0,90 ± 0,16
	4	12,96/14,18	13,62	13,62 ± 0,39	0,70/0,88	0,77	0,79 ± 0,07	-1,03/-0,65	-0,84	-0,84 ± 0,13
	5	12,59/13,94	13,36	13,28 ± 0,48	0,68/0,99	0,82	0,83 ± 0,11	-1,03/-0,44	-0,91	-0,82 ± 0,24
	6	12,53/14,02	13,38	13,26 ± 0,54	0,72/0,98	0,87	0,84 ± 0,09	-1,11/-0,50	-0,86	-0,86 ± 0,19
	7	12,33/13,18	12,70	12,66 ± 0,28	0,80/0,95	0,88	0,88 ± 0,05	-1,06/-0,32	-0,82	-0,76 ± 0,25
	8	12,35/13,86	12,78	12,89 ± 0,52	0,85/1,03	0,95	0,93 ± 0,05	-1,34/-0,66	-0,96	-0,97 ± 0,20
	9	12,37/12,88	12,52	12,57 ± 0,21	0,91/0,99	0,94	0,95 ± 0,03	-0,87/-0,72	-0,84	-0,82 ± 0,06
		12,33/14,18	**13,42**	**13,27 ± 0,54**	**0,59/1,03**	**0,83**	**0,82 ± 0,10**	**-1,34/-0,32**	**-0,85**	**-0,85 ± 0,18**

Sabendo que todos os FA foram aprovados pelos critérios de qualidade definidos na empresa e analisando os valores obtidos em cada CE, verifica-se que ao longo da produção dos vários FA, as coordenadas de cor se mantêm mais ou menos próximas, à exceção do preto (7821B), onde se observam variações de valores relativamente grandes, principalmente nas coordenadas de L* e b*. As coordenadas de a* são as que apresentam um comportamento mais constante ao longo dos vários FA, tal como se pode comprovar pelos desvios padrão indicados na **Tabela 5.8**, que se encontram sensivelmente abaixo dos 0,10.

No entanto, para avaliar se o aparelho de leitura em linha apresenta um bom desempenho na sua medição, será crucial que, quando se produza a mesma cor mais do que uma vez, as coordenadas obtidas sejam semelhantes. Assim, estudaram-se os CE 2730B (bege), 7986A (preto) e 7783A (preto). Estas cores foram produzidas em recobrimento mais do que uma vez, sendo que, em laboratório todos os FA foram aprovados. Deste modo, seria expectável que as coordenadas de cor obtidas na medição de cor em linha entre as diferentes OE apresentassem valores semelhantes.

Na **Figura 5.4** encontram-se as OE 659177, 659998 e 659999 produzidas para o código estético 2730B (bege).

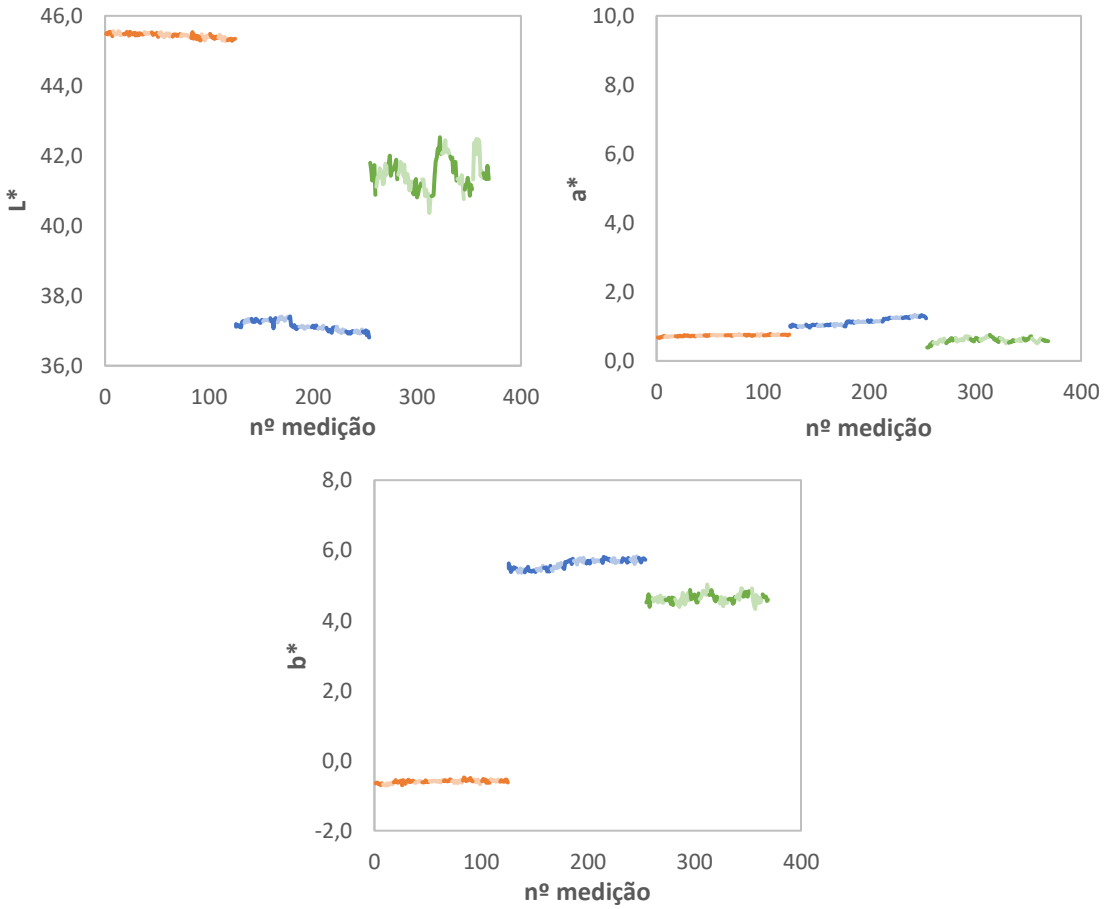

Figura 5.4 Coordenadas L*, a* e b* obtidas na medição em linha para as OE 659177 (laranja), 659998 (azul) e 659999 (verde), do código estético 2730B (bege). As duas tonalidades da mesma linha representam FA distintos.

Na **Tabela 5.9** apresentam-se os valores mínimos, máximos, medianas, médias e o respetivo desvio padrão associado a cada OE.

Tabela 5.9 Valor mínimo (min), máximo (max), mediana (med), média e desvio padrão das OE: 1 – 659177; 2 – 659998; 3 - 659999

	L*			a*			b*		
	min/max	med	média	min/max	med	média	min/max	med	média
1	45,28/45,56	45,45	45,44 ± 0,07	0,67/0,78	0,74	0,74 ± 0,02	-0,71/-0,48	-0,59	-0,60 ± 0,04
2	36,81/37,41	37,11	37,14 ± 0,14	0,97/1,33	1,13	1,13 ± 0,10	5,36/5,82	5,65	5,61 ± 0,13
3	40,36/42,53	41,45	41,50 ± 0,45	0,39/0,76	0,60	0,60 ± 0,07	4,33/5,02	4,63	4,63 ± 0,13

De acordo com os resultados obtidos, entre as 3 OE existe uma diferença bastante significativa nos valores das coordenadas L* e b*. Pelo contrário, as coordenadas de a* apresentaram-se relativamente próximas umas das outras, mas, mesmo assim as diferenças dos valores médios são muito superiores a 0,10. Analisando os dados da **Tabela 5.9**, verifica-se que, ao longo do recobrimento de cada OE, os desvios padrão

atingidos entre os vários FA foram pequenos, à exceção da OE 659999, onde se atingiu um valor de 0,45 para as coordenadas L*. Além disso, comparando os valores mínimos e máximos obtidos em cada OE, observam-se diferenças superiores ao limite aceitável de 0,10.

Em termos globais, verifica-se que, na análise do CE 2730B, o equipamento de medição de cor em linha não apresentou uma reprodutibilidade ao nível dos critérios de qualidade que a empresa necessita. Isto porque, os valores das coordenadas L* (média mínima 37,14 e média máxima 45,44) e das coordenadas b* (média mínima -0,60 e média máxima 5,61) exibem diferenças muito significativas para artigos que apresentavam praticamente a mesma cor.

Para o CE 7783A (preto) foram produzidas em recobrimento as OE 525271, 659612, 659613 e 659615, **Figura 5.5**. Na **Tabela 5.10** apresentam-se os valores mínimos, máximos, medianas, médias e o respetivo desvio padrão associado a cada OE.

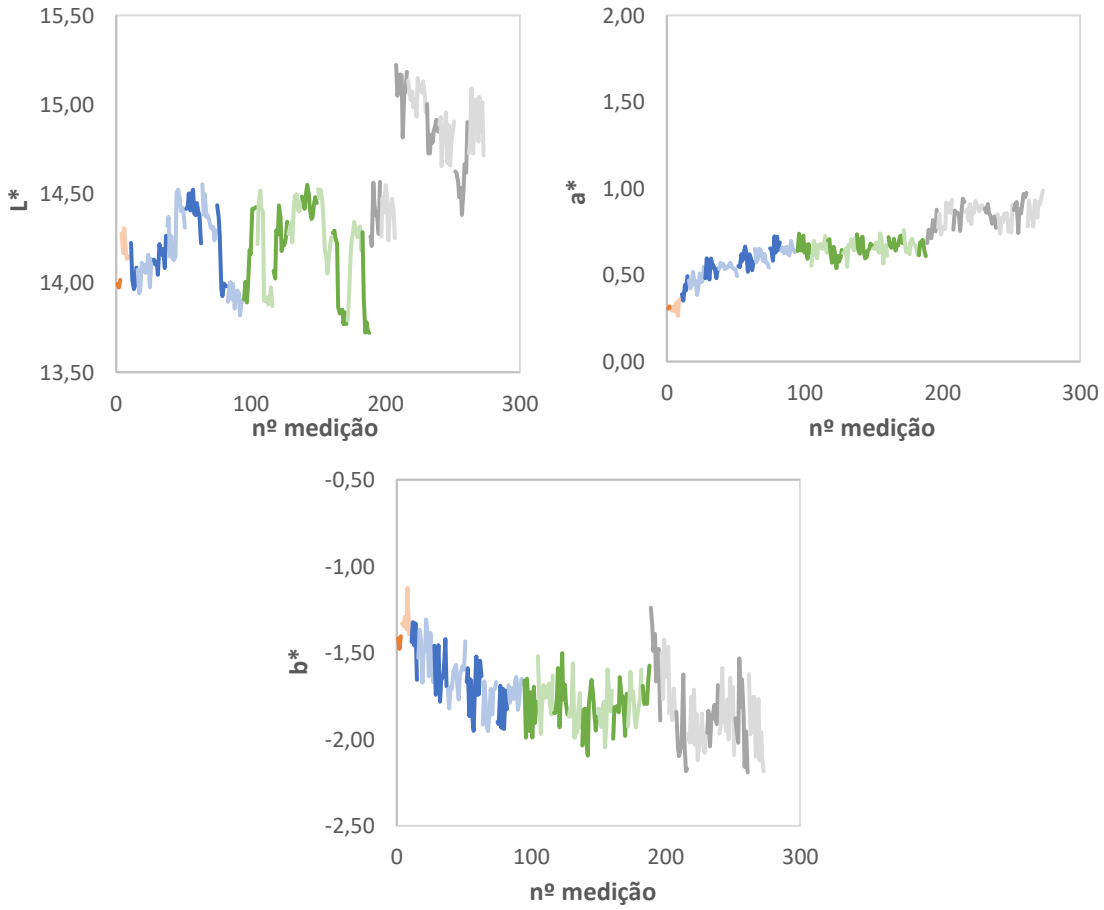

Figura 5.5 Coordenadas L*, a* e b* obtidas na medição em linha para as OE 525271 (laranja), 659612 (azul), 659613 (verde) e 659615 (cinzento), do código estético 7783A (preto). As duas tonalidades da mesma linha representam FA distintos.

Tabela 5.10 Valor mínimo (min), máximo (max), mediana (med), média e desvio padrão das OE: 1 – 525271; 2 – 659612; 3 – 659613, 4 – 659615

	L*			a*			b*		
	min/max	med	média	min/max	med	média	min/max	med	média
1	13,97/14,32	14,15	14,13 ± 0,11	0,26/0,36	0,31	0,32 ± 0,03	-1,48/-1,13	-1,37	-1,35 ± 0,09
2	13,82/14,55	14,16	14,19 ± 0,20	0,35/0,72	0,57	0,56 ± 0,08	-1,95/-1,31	-1,67	-1,66 ± 0,16
3	13,72/14,55	14,26	14,21 ± 0,24	0,54/0,76	0,66	0,66 ± 0,05	-2,09/-1,50	-1,80	-1,80 ± 0,12
4	14,21/15,22	14,84	14,78 ± 0,28	0,68/0,99	0,86	0,85 ± 0,07	-2,19/-1,24	-1,88	-1,85 ± 0,21

Sabendo que, no controlo em laboratório, estas OE não apresentaram diferenças de cor significativas, seria esperado que, na medição em linha os valores das coordenadas de cor fossem mais próximos. Além disso, as coordenadas de L* mostram maiores amplitudes para a mesma OE, que chegam a atingir diferenças de 1,01, como acontece na OE 659615. Ao longo de cada OE produzida, as coordenadas de a* apresentaram desvios menores entre os vários FA, como se pode comprovar pela **Tabela 5.10**, a maior diferença entre o valor mínimo e máximo foi de 0,37 para a OE 659612. No que diz respeito às coordenadas de b*, observa-se, também, oscilação entre os valores obtidos ao longo da produção de cada FA, sendo a maior diferença entre o valor mínimo e máximo de 0,95 para a OE 659615.

Em termos globais, ao se analisarem as médias das coordenadas de cor obtidas em cada OE, verifica-se a existência de uma diferença significativa entre artigos que possuem praticamente a mesma cor (diferença máxima de 0,65, 0,53 e 0,50, para as coordenadas L*, a* e b*, respetivamente). Apesar desta variação ultrapassar os limites de qualidade impostos pela empresa, verifica-se uma variação muito menos significativa do que a observada no CE 2730B (**Tabela 5.9**) (diferença máxima de 8,30, 0,53 e 6,21, para as coordenadas L*, a* e b*, respetivamente).

Por fim, apresentam-se as coordenadas de cor obtidas na medição em linha para as OE 525171, 525172, 525173, 525174, 525175 e 515276, associadas ao CE 7986A (preto), **Figura 5.6**. Na **Tabela 5.11** apresentam-se os valores mínimos, máximos, medianas, médias e o respetivo desvio padrão associado a cada OE.

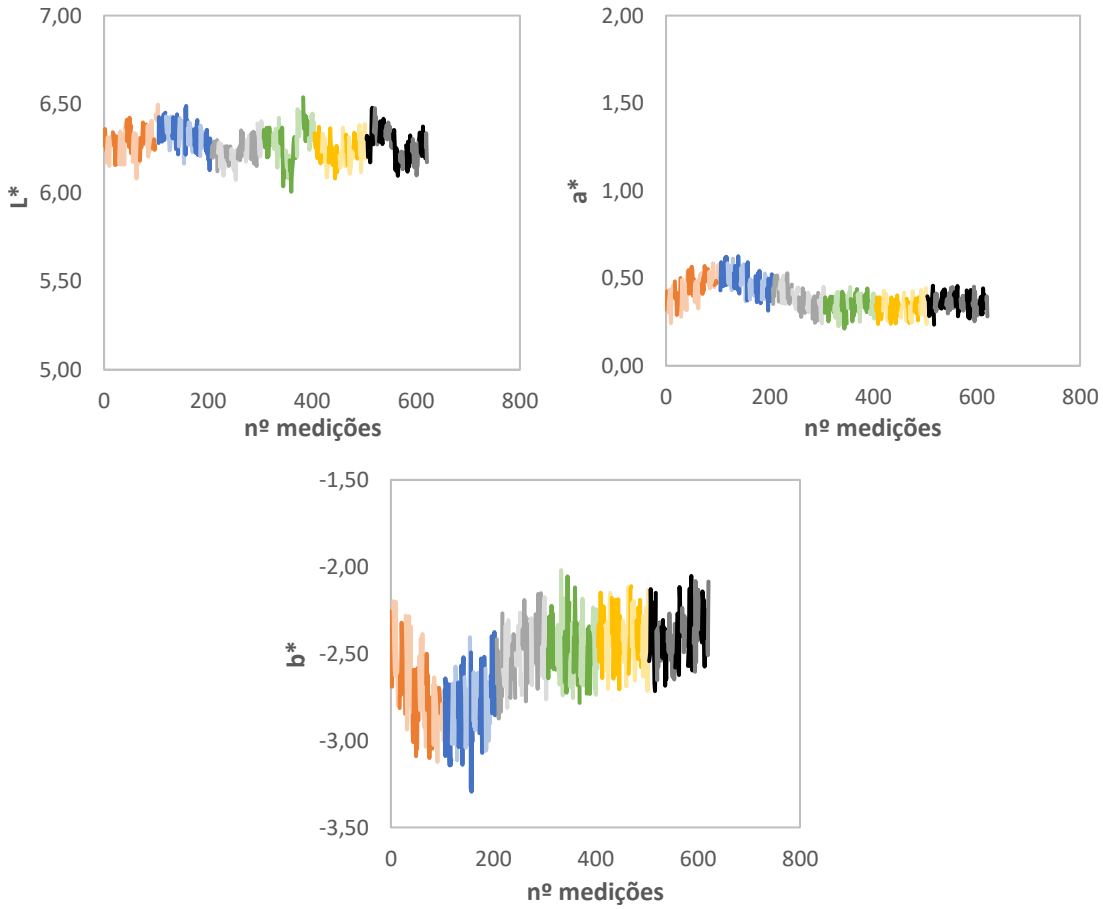

Figura 5.6 Coordenadas L*, a* e b* obtidas na medição em linha para as OE 525171 (laranja), 525172 (azul), 525173 (cinzento), 525174 (verde), 525175 (amarelo) e 525176 (preto), do código estético 7986A (preto). As duas tonalidades da mesma linha representam FA distintos.

Tabela 5.11 Valor mínimo (min), máximo (max), mediana (med), média e desvio padrão das OE: 1 – 525171; 2 – 525172; 3 – 525173, 4 – 525174; 5 – 525175; 6 – 525176

	L*			a*			b*		
	min/max	med	média	min/max	med	média	min/max	med	média
1	6,08/6,50	6,28	6,28 ± 0,08	0,24/0,59	0,46	0,45 ± 0,08	-3,12/-2,20	-2,74	-2,71 ± 0,22
2	6,13/6,49	6,34	6,33 ± 0,07	0,31/0,63	0,48	0,48 ± 0,07	-3,29/-2,38	-2,83	-2,81 ± 0,20
3	6,07/6,40	6,24	6,24 ± 0,06	0,24/0,53	0,38	0,39 ± 0,07	-2,87/-2,15	-2,51	-2,51 ± 0,17
4	6,01/6,54	6,30	6,29 ± 0,10	0,21/0,45	0,35	0,35 ± 0,05	-2,78/-2,02	-2,49	-2,49 ± 0,17
5	6,08/6,39	6,24	6,24 ± 0,07	0,24/0,44	0,33	0,33 ± 0,05	-2,71/-2,11	-2,41	-2,40 ± 0,15
6	6,10/6,48	6,27	6,27 ± 0,09	0,24/0,46	0,35	0,36 ± 0,05	-2,72/-2,05	-2,39	-2,40 ± 0,15

Analisando os gráficos obtidos, observa-se que os valores de L* e a* são os que apresentaram uma menor variação dos valores de coordenadas de cor entre as várias OE produzidas. As variações entre os valores máximos e mínimos praticamente não ultrapassam o limite de 0,50. No caso das coordenadas de b*, é notória uma maior

oscilação entre os valores observados e uma variação que ultrapassa ligeiramente o valor 1,00. Contudo, pode assumir-se que o aparelho de medição em linha se apresenta promissor, pois, tal como era esperado, ao se analisar uma mesma cor, as médias das coordenadas não variaram significativamente entre as diferentes ordens de execução (diferença máxima de 0,09, 0,15 e 0,41 para as coordenadas L*, a* e b*, respetivamente). Todavia, trabalhando a TMG Automotive com limites de controlo de cor muito apertados, esta variação de cor não se encontra dentro do aceitável, principalmente, no que diz respeito às coordenadas de b*. Os limites estabelecidos para a etapa de recobrimento, geralmente, não são tão restritos como os exigidos para o controlo de pastas, porém, entre os vários FA da mesma OE, não se devem verificar variações superiores aos habituais 0,10. Desta forma, pode notar-se que o equipamento de medição em linha ainda apresenta alguma oscilação. As coordenadas de a* são as que de momento mostram um comportamento mais constantes.

De maneira a avaliar se existe alguma relação entre a medição de cor no Laboratório de Cores e a medição de cor em linha, à medida que foi feita a análise de cor em linha, continuou-se a executar o controlo de cor laboratorial implementado na TMG Automotive. Esta metodologia baseia-se na realização de uma única leitura de cor a uma amostra de cada FA produzido. No caso da medição em linha, ao longo de cada FA produzido são efetuadas várias leituras de cor, por isso, determinou-se o valor médio das coordenadas de cor para cada FA, de forma a ser possível comparar esse valor com o obtido em laboratório. Os resultados são apresentados na **Figura 5.7** e dizem respeito às medições adquiridas durante todo o período de funcionamento do equipamento na máquina de recobrimento. Como referido anteriormente, durante esse período foram produzidos artigos com CE distintos.

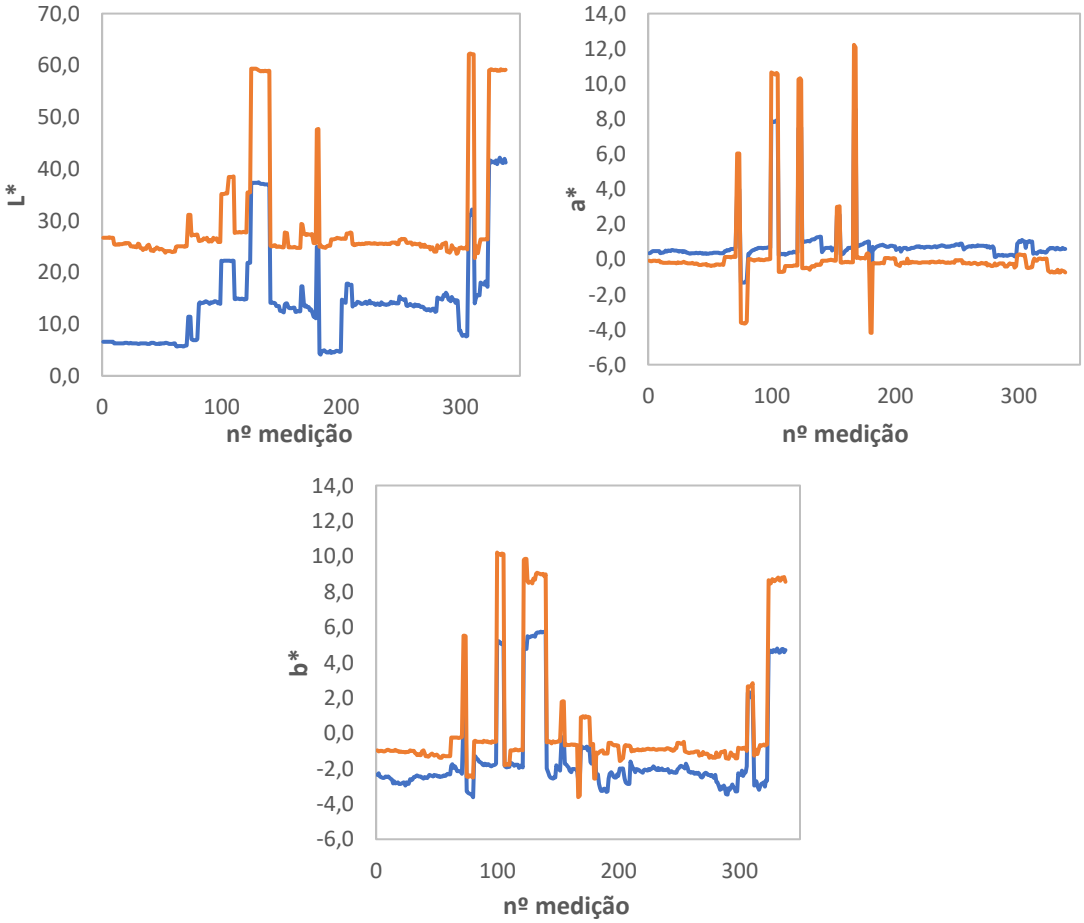

Figura 5.7 Coordenadas de L*, a* e b* obtidas pela medição em linha (azul) e em laboratório (laranja)

Analisando a **Figura 5.7**, observa-se que existe uma tendência semelhante entre os valores fornecidos pelo equipamento de medição em linha e os valores lidos pelo espetrofotómetro do Laboratório de Cores. Relativamente às coordenadas de L* e b*, constata-se que os valores obtidos em laboratório são superiores aos obtidos na medição em linha, e observa-se que quando surge um pico na medição em linha, tem-se um pico na mesma zona da medição em laboratório. No caso das coordenadas de a*, os valores do Laboratório de Cores são mais baixos do que os transmitidos na medição em linha, no entanto, observam-se algumas exceções, nomeadamente, na zona positiva do gráfico onde surgem picos acentuados, em que os valores do laboratório são superiores.

Existe uma grande diferença entre os valores obtidos em laboratório e os valores fornecidos pelo equipamento de medição em linha, que se deve ao facto de os dois equipamentos possuírem modos de calibração e construção diferentes, tal como referido anteriormente. Como foi possível constatar a existência de uma tendência semelhante entre as duas medidas, tentou-se encontrar uma correlação entre ambas. Desta forma, será

possível no futuro atribuir limites à etapa de medição em linha a partir dos limites já estabelecidos para o controlo no Laboratório de Cores. Para estabelecer esta correlação, construiu-se um gráfico que relacionada as coordenadas do espetrofotómetro do Laboratório de Cores com as coordenadas adquiridas na análise de cor em linha, **Figura 5.8**.

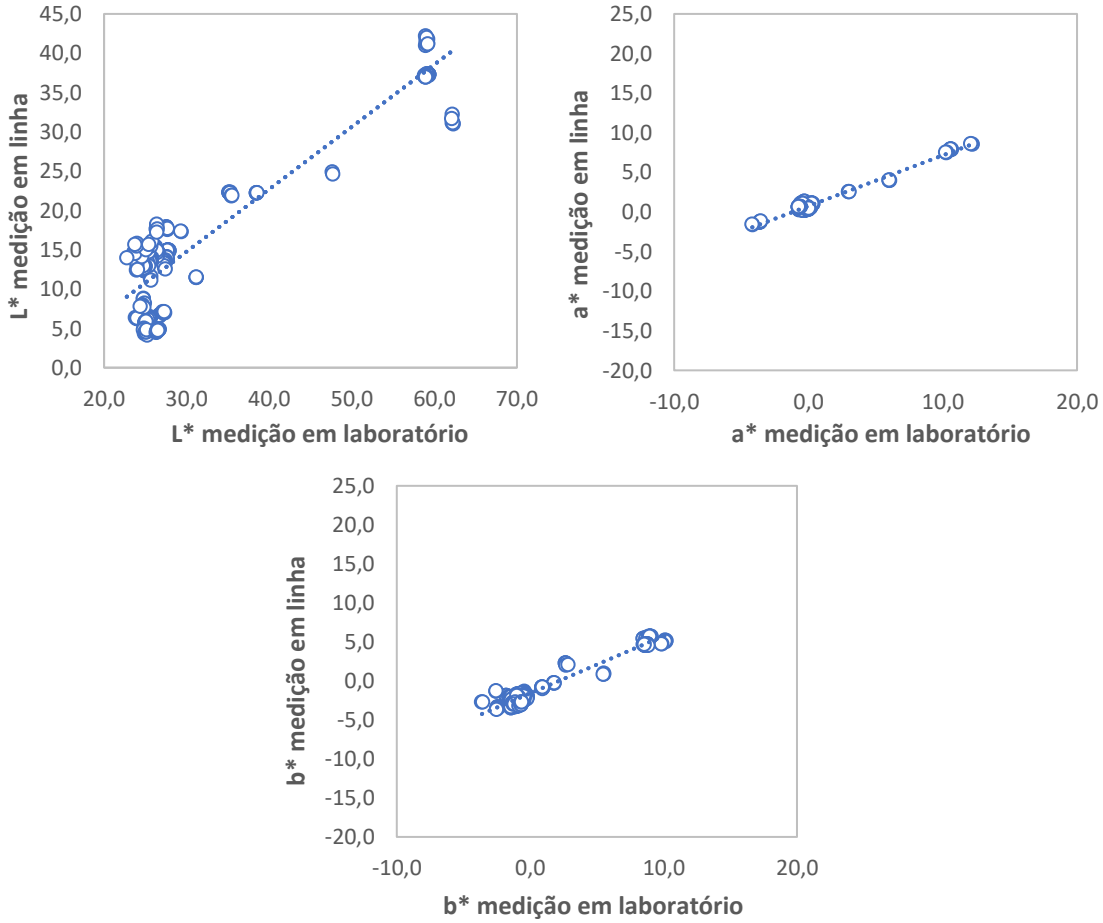

Figura 5.8 Correlação obtida para as coordenadas L*, a* e b*, que relaciona os valores obtidos em laboratório com a medição em linha

Através das representações gráficas desenvolvidas, foi possível chegar à equação da linha de tendência, que relaciona os valores das coordenadas obtidas no Laboratório de Cores com as coordenadas transmitidas pelo equipamento de medição em linha. Na **Tabela 5.12** encontram-se as equações determinadas, bem como o respetivo coeficiente de correlação.

Tabela 5.12 Equações de correlação para cada coordenada de cor e respetivo coeficiente de correlação

Coordenada	Correlação	R - Coeficiente de correlação
L*	$L_{ML} = 0{,}793L_L - 9{,}03$	0,9088
a*	$a_{ML} = 0{,}640a_L - 0{,}739$	0,9824
b*	$b_{ML} = 0{,}734L_L - 1{,}59$	0,9765

Nota: medição em linha (ML); laboratório (L)

Analisando os coeficientes de correlação obtidos pode dizer-se que as coordenadas de a* e b* são as que apresentam uma melhor correlação, pois, o seu coeficiente está mais próximo de 1. As coordenadas de L* apresentam uma menor correlação relativamente às restantes, o que é percetível quando se observa a **Figura 5.8**, onde se nota que os pontos se encontram mais afastados da linha de tendência. Através das equações apresentadas na **Tabela 5.12** é possível determinar a coordenada que se espera obter na medição em linha em função da fornecida pelo espetrofotómetro do Laboratório de Cores. Por exemplo, se em laboratório uma cor assumir o valor de 0,01 para a coordenada a*, é esperado que na análise em linha, o valor correspondente seja -0,73. O mesmo raciocínio se pode aplicar às restantes coordenadas de cor, de acordo com a respetiva equação de correlação obtida.

É, no entanto, importante realçar que existem diferenças bastante significativas entre as duas metodologias. O exemplo mais crítico encontra-se nas coordenadas de L*, onde se observa que, para o valor de 25 medido em laboratório, têm-se valores correspondentes na medição em linha que podem variar de 4 a 20, aproximadamente.

Apesar dos coeficientes de correlação alcançados serem próximos de 1, não é possível afirmar que existe uma boa correlação entre os valores obtidos nas duas metodologias, porque se observa a existência de uma grande dispersão de dados em relação à linha de tendência.

Para evidenciar o referido anteriormente, decidiu-se fazer o estudo da correlação apenas para os CE correspondentes à cor preta. O preto é a cor mais produzida na TMG Automotive e que, geralmente, apresenta uma produção com menos problemas relacionados com a cor. Os resultados obtidos encontram-se na **Figura 5.9**.

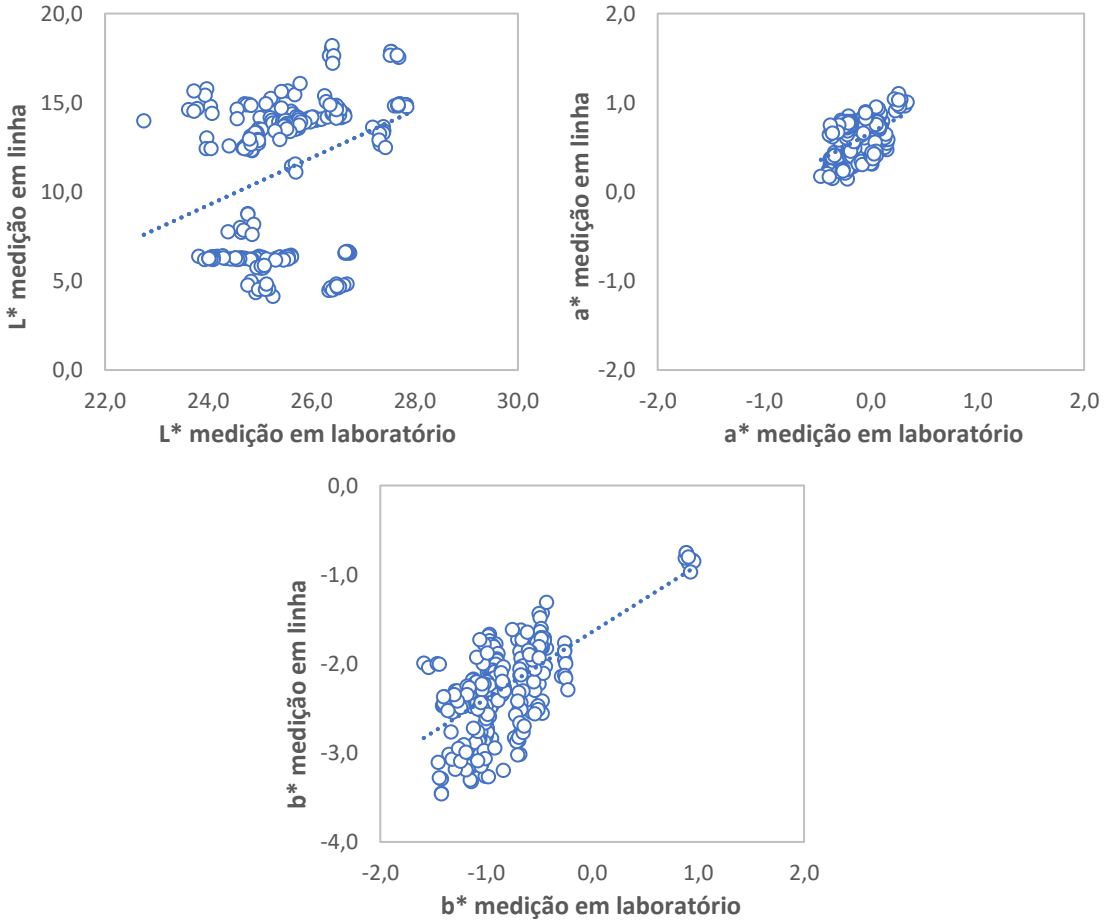

Figura 5.9 Correlação obtida para as coordenadas L*, a* e b*, que relaciona os valores obtidos em laboratório com a medição em linha, apenas para o preto

Na **Tabela 5.13** apresentam-se as equações das linhas de tendência para cada coordenada de cor e o respetivo coeficiente de correlação.

Tabela 5.13 Correlação das cores pretas - equações de correlação e respetivo coeficiente de correlação

Coordenada	Correlação	R - Coeficiente de correlação
L*	$L_{ML} = 1{,}33L_L - 22{,}7$	0,3186
a*	$a_{ML} = 0{,}649a_L - 0{,}664$	0,5001
b*	$b_{ML} = 0{,}749L_L - 1{,}64$	0,6548

Nota: medição em linha (ML); laboratório (L)

Analisando especificamente todos os artigos produzidos em recobrimento com os CE associados a cores pretas, verifica-se que a correlação entre os valores das coordenadas de cor obtidas no Laboratório de Cores e na medição de cor em linha, é muito baixa.

Tal como era esperado, a coordenada L* é a que apresenta a pior correlação (coeficiente de correlação mais baixo associado a um conjunto de dados dispersos). As coordenadas a* e b* apresentam um melhor resultado, mas ainda se observam variações muito significativas entre os dois métodos de medição de cor.

Para um equipamento que se encontra em fase de desenvolvimento numa parceria com a TMG Automotive e face ao pouco tempo de análise, pode considerar-se que estes resultados estão longe de serem excelentes, mas são bastante promissores. É importante referir que ao longo do tempo de análise foi feito um trabalho de parceria com o fornecedor do equipamento, que foi tentando melhorar o seu desempenho.

Neste momento, é possível afirmar que o equipamento é capaz de medir cor, que é o seu principal objetivo, contudo, ainda precisa de bastantes afinações, nomeadamente para minimizar as oscilações observadas ao longo da medição. Foi possível encontrar uma relação entre as coordenadas de cor determinadas pelo Laboratório de Cores e a medição em linha, no entanto, ainda não é possível obter uma correlação estritamente linear.

No futuro, seria aconselhável continuar a testagem da medição em linha para se adquirirem mais resultados e se conseguirem tirar mais conclusões acerca do seu desempenho. Uma das vantagens desta metodologia é o facto de permitir obter várias leituras de cor ao longo do FA, ao contrário do atual sistema de controlo de cor, onde se executa apenas uma leitura de cor em cada FA. Além disso, seria desnecessário retirar amostras de todos os FA produzidos e transportá-las ao Laboratório de Cores para serem analisadas e posteriormente descartadas. Com isto, para além do método de qualidade de cor passar a ser mais rigoroso, reduzem-se os tempos de análise e geram-se menos desperdícios.

6. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a possível introdução de melhorias no controlo de cor implementado na TMG Automotive. Para isso, começou-se por estudar os problemas do controlo atual e posteriormente avaliaram-se dois novos métodos de controlo de cor.

Para os estudos preliminares efetuados em laboratório, selecionaram-se algumas cores consideradas críticas na empresa, como os castanhos 3232A e 3352A e os vermelhos 4009A e 4973A, e outras que, segundo o seu histórico de produção, raramente possuem problemas associados à cor, como é o caso do preto 7986A e do cinzento 7089A. Assim, prepararam-se pastas para os CE referidos e avaliou-se a reprodutibilidade e repetibilidade das pastas e, ainda, a repetibilidade da produção de filmes. Verificou-se que as cores 3232A e 4973A são cores críticas, pois, a sua repetibilidade entre pastas e entre filmes demonstrou-se pouco razoável. As restantes cores apresentaram uma boa repetibilidade entre pastas e entre filmes. Em relação à reprodutibilidade, só a cor 3232A é que apresentou um comportamento negativo.

Avaliou-se o efeito do papel queimado nas coordenadas de uma cor. Aplicando-se o teste *t* de *Student* para a comparação de valores médios, foi possível constatar que as médias experimentais das diferenças de cor obtidas em papel novo e em papel queimado são iguais para os vermelhos 4009A e 4973A. Apesar de não se puder afirmar o mesmo acerca do preto 7986A e do cinzento 7089A, observou-se que a diferença obtida entre o papel novo e queimado não é significativa para a empresa.

Ao se aplicar 10 vezes sobre o mesmo papel as pastas 4009A, 7986A e 7089A, observou-se que a variação das coordenadas de cor não se mostrou significativa nas cores 7986A e 7089A. Contudo, no caso do vermelho 4009A, observaram-se algumas oscilações nos valores das coordenadas de cor, sendo que, o filme produzido em papel novo revelou valores de diferenças de cor ligeiramente afastados comparativamente às restantes aplicações, o que poderá indicar que não se deve utilizar papel novo no controlo desta cor.

Relativamente ao estudo das variáveis resultantes da utilização do filmógrafo (posição, velocidade e força), concluiu-se que para o preto 7986A não existiram variações significativas nas coordenadas de cor. Todavia, no vermelho 4009A, observou-se que não

se deve produzir um filme na posição I e verificou-se uma variação significativa na aplicação de muita/pouca força sobre o filmógrafo.

A introdução de um novo método na empresa, para a medição de cor de pastas húmidas teria como principal vantagem eliminar qualquer efeito alusivo ao processo de produção de um filme em laboratório. Para avaliar o desempenho desta metodologia, testaram-se 3 pastas de tonalidades diferentes (bege 2107A, castanho-escuro 3720A e azul 5355A) e realizaram-se 26 leituras de cor em diferentes etapas do dia, início da manhã, início da tarde e fim da tarde. Verificou-se que os valores das coordenadas de cor apresentavam uma diferença bastante significativa entre as várias medições efetuadas ao longo do dia. Esta oscilação não deveria acontecer porque, os filmes produzidos em laboratório não apresentavam coordenadas de cor significativamente diferentes. No entanto, pode afirmar-se que o equipamento se apresenta promissor, na medida em que se observou uma boa repetibilidade ao longo das 26 medições executadas em cada ensaio, pois as diferenças dos valores obtidos entre medições, não ultrapassaram significativamente os 0,10.

No novo método de medição de cor em linha, implementou-se um aparelho na máquina de recobrimento, capaz de realizar leituras de cor de 2 em 2 minutos, sendo possível controlar a cor de um artigo em tempo real e ao longo do processo. O tempo de análise permitiu constatar que o equipamento consegue distinguir cores, pois, observou-se a existência de uma relação entre os valores lidos no espetrofotómetro do Laboratório de Cores e os obtidos na medição de cor em linha. Porém, serão necessários efetuar mais testes para perceber as diferenças de valores obtidas entre os dois métodos. Na análise de artigos com a mesma cor (validada no Laboratório de Cores), mais concretamente na produção dos CE 2730B (bege) e 7783A (preto), verificou-se que as coordenadas de cor obtidas ao longo das diferentes OE se apresentaram mais afastadas do que o esperado. Pelo contrário, a análise da cor 7986A (preto) revelou-se positiva porque, ao longo das várias OE, os valores das coordenadas de cor se mantiveram relativamente próximos. Através da correlação entre as duas metodologias de todos os resultados adquiridos, obtiveram-se coeficientes de correlação próximos de 1 para todas as coordenadas. Contudo, ao se realizar a mesma correlação, mas apenas com os dados associados a CE pretos, verificou-se uma má correlação entre as duas metodologias, principalmente para as coordenadas de L*. Estes dados revelam que a medição de cor em linha não atinge, para já, a qualidade exigida pela empresa.

Em suma, pode-se afirmar que as novas metodologias de medição de cor em húmido e em linha apresentam caraterísticas promissoras, porém, ainda não se encontram nos critérios adequados para a TMG Automotive. No futuro, sugere-se que se continue a trabalhar em parceria com o fornecedor dos equipamentos para tentar solucionar os seus problemas e tentar efetuar algumas afinações nos seus modos de funcionamento, de forma a melhorar o seu desempenho. Assim, seria aconselhável, continuar a avaliar estas metodologias para se adquirirem mais resultados. Tanto a medição de cor em húmido como a medição de cor em linha seriam uma mais-valia para a empresa, pela redução do tempo gasto no controlo de cor e em acertos. Além disso, seriam minimizados os desperdícios associados às etapas de amostragem, tornando o processo de controlo mais sustentável. Ao se otimizar a qualidade da cor nas etapas iniciais de fabrico de um artigo serão também minimizados os problemas de cor associados às etapas posteriores do processo.

Bibliografia

[1] "TMG GROUP," [Online]. Available: https://www.tmg.pt/. [Acedido em 10 10 2022].

[2] "TMG AUTOMOTIVE," [Online]. Available: https://www.tmgautomotive.pt/. [Acedido em 17 10 2022].

[3] P. Fernandes, "Simulação Computacional do Escoamento do Plastisol no Processo de Recobrimento Indireto por Faca," Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, 2020.

[4] M. Costa, "Adesão de acabamentos de Poliuretano a Elastómeros Termoplásticos para Aplicação no Interior Automóvel," Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, 2021.

[5] K. Bambi, "Desenvolvimento de Couro Artificial Biodegradável para Estofos," Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2019.

[6] "GRAND REVIEW RESEARCH," Synthetic Leather Market Size, Share & Trends Report, 2030, [Online]. Available: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/synthetic-leather-market. [Acedido em 22 12 2022].

[7] J. Fernandes, "Estudo de poliuretanos High-Solid para aplicação na indústria automóvel," Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, 2020.

[8] J. William D. Callister, Ciência e Egenharia de Materiais: Uma Introdução, Quinta Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A..

[9] A. R. Jr., L. R. Nunes e W. Ormanji, Tecnologia do PVC, 2ª Edição, Braskem: ProEditores Associados Ltda., 2006.

[10] L. Campos, "Redução de Emissões e Cheiro em Materiais Plastificados do Interior Automóvel," Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2021.

[11] S. Torres, "Caraterização da influência dos corantes nas propriedades físicas das tintas e durabilidade de cor," Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2018.

[12] M. Caetano, "CTB," Pigmentos e Corantes, [Online]. Available: https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/pigmentos-corantes/. [Acedido em 15 02 2023].

[13] C. Sousa, “Desenvolvimento e testagem de uma base de dados de pigmentos para formulações de cor,” Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2022.

[14] “Konica Minolta,” Compreenda os iluminantes padrão na medição de cor, [Online]. Available: https://sensing.konicaminolta.us/br/blog/compreenda-os-iluminantes-padrao-na-medicao-de-cor/. [Acedido em 04 05 2023].

[15] “Mercado livre,” [Online]. Available: https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-1985820969-helice-misturador-disco-dispersor-tipo-cowles-100-mm-c-eixo-_JM. [Acedido em 28 04 2023].

[16] M. Caetano, “CTB,” Colorimetria, [Online]. Available: https://www.ctborracha.com/colorimetria/. [Acedido em 11 02 2023].

[17] “toda matéria,” [Online]. Available: https://www.todamateria.com.br/espectro-eletromagnetico/. [Acedido em 21 04 2023].

[18] C. Andersen, “ResearchGate,” [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Illustration-CIELAB-color-space_fig4_258452774. [Acedido em 14 02 2023].

[19] C. Quentin, “Influence of the substrate surface preparation on optical properties and color of anodized titanium,” 2018.

[20] xrite, *MetaVue VS3200 Imaging Spectrophotometer,* 2023.

[21] G. Stehn, “xrite,” O que significa medir a cor “em linha”, 02 12 2019. [Online]. Available: https://www.xrite.com/pt-pt/blog/measuring-inline. [Acedido em 12 02 2023].

[22] J. M. James Miller, Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Sixth Edition: Pearson Education Limited, 2010.

Anexos

Anexo A. Estudos preliminares

Tal como evidenciado no Capítulo 5.1, realizaram-se estudos preliminares às cores 3232A, 3352A, 4009A, 4973A, 7986A e 7089A. Assim, prepararam-se 3 pastas para cada cor e produziram-se filmes em papel novo e em papel queimado. De seguida, a partir de cada Pasta 1, elaboraram-se 5 filmes em 5 papéis novos. Nas **Tabela A.1** e **A.2** apresentam-se as diferenças de cor obtidas.

Tabela A.1 Diferenças de cor obtidas para os filmes produzidos em papel novo e queimado

Pasta		**1**			**2**			**3**		
Cor	Papel	DL	Da	Db	DL	Da	Db	DL	Da	Db
3232A	N	0,58	-0,73	-0,30	-0,11	-0,72	-0,27	0,03	-0,66	-0,49
		0,85	-0,81	-0,23	0,81	-0,87	-0,34	0,79	-0,80	-0,52
	Q	-1,15	-0,57	-0,30	0,80	-0,88	-0,33	0,81	-0,80	-0,56
		-0,51	-0,60	-0,16	-0,61	-0,62	-0,24	-0,91	-0,50	-0,44
		0,10	-0,69	-0,15	-0,01	-0,72	-0,22	-0,01	-0,65	-0,41
		-0,44	-0,62	-0,18	0,22	-0,75	-0,26	-0,09	-0,64	-0,41
3352A	N	-0,32	-0,25	-1,64	-0,17	-0,14	-1,37	-0,24	-0,23	-1,44
		-0,31	-0,22	-1,59	-0,16	-0,14	-1,38	-0,25	-0,19	-1,42
	Q	-0,22	-0,16	-1,48	-0,19	-0,16	-1,41	0,03	-0,06	-1,15
		0,13	0,00	-1,18	0,15	0,03	-1,10	0,42	0,10	-0,88
		0,02	-0,05	-1,27	0,08	0,01	-1,16	-0,15	-0,10	-1,33
		-0,02	-0,05	-1,33	0,07	-0,02	-1,15	-0,28	-0,19	-1,43
4009A	N	-0,93	0,42	0,29	-0,93	0,47	0,32	-1,05	0,08	0,14
		-0,92	0,45	0,37	-0,94	0,49	0,37	-1,03	0,12	0,14
	Q	-0,95	0,57	0,40	-0,90	0,50	0,39	-1,01	0,12	0,11
		-0,93	0,53	0,32	-0,87	0,57	0,37	-0,99	0,16	0,19
		-0,90	0,60	0,43	-0,68	0,92	0,60	-1,01	0,19	0,22
		-0,89	0,60	0,43	-0,79	0,85	0,55	-1,01	0,27	0,23
4973A	N	0,79	-0,56	-0,76	0,86	-0,57	-0,73	0,85	-0,40	-0,66
		0,86	-0,43	-0,72	0,87	-0,44	-0,73	1,07	0,13	-0,46
	Q	0,91	-0,27	-0,67	1,03	-0,04	-0,53	1,04	-0,02	-0,50
		0,89	-0,23	-0,63	0,85	-0,34	-0,72	1,03	0,27	-0,49
		0,97	0,03	-0,54	0,87	-0,30	-0,65	0,96	0,04	-0,54
		1,03	0,12	-0,51	0,85	-0,27	-0,66	0,92	-0,05	-0,57
7986A	N	1,43	-0,01	-0,03	1,34	-0,01	0,00	1,43	-0,01	-0,04
		1,41	0,03	-0,04	1,32	0,06	-0,06	1,42	0,01	-0,01
	Q	1,40	0,02	-0,01	1,33	0,04	-0,03	1,40	0,03	-0,02
		1,29	0,02	-0,06	1,41	0,01	-0,02	1,20	-0,02	-0,08
		1,26	0,01	0,02	1,41	0,03	0,03	1,36	0,02	-0,02
		1,26	0,01	-0,01	1,38	0,03	0,01	1,10	0,02	-0,05
7089A	N	1,16	-0,47	-1,09	1,20	-0,45	-1,10	1,02	-0,46	-1,12
		1,21	-0,44	-1,07	1,20	-0,44	-1,10	0,98	-0,46	-1,14
	Q	1,18	-0,44	-1,08	1,27	-0,43	-1,08	1,01	-0,45	-1,15
		1,15	-0,46	-1,05	1,35	-0,42	-0,99	1,16	-0,44	-1,04
		1,26	-0,44	-1,01	1,31	-0,42	-0,99	1,30	-0,42	-0,97
		1,15	-0,44	-1,05	1,26	-0,41	-1,02	1,22	-0,42	-1,01

Tabela A.2 Diferenças de cor obtidas para os 5 filmes produzidos a partir da Pasta 1 de cada CE

Filme	DL	Da	Db	DL	Da	Db	DL	Da	Db
	3232A			**3352A**			**4009A**		
1	-0,63	0,01	0,24	-0,20	-0,29	-1,24	-0,93	0,32	0,30
	-0,46	-0,03	0,23	-0,24	-0,29	-1,23	-0,95	0,21	0,28
	-0,32	-0,03	0,18	-0,23	-0,28	-1,22	-0,91	0,24	0,31
2	-0,16	-0,10	0,15	-0,13	-0,24	-1,16	-0,88	0,37	0,39
	0,13	-0,14	0,08	-0,02	-0,18	-1,05	-0,91	0,34	0,38
	-0,07	-0,11	0,09	-0,18	-0,26	-1,22	-0,88	0,27	0,41
3	0,17	-0,19	0,16	-0,20	-0,27	-1,24	-0,89	0,28	0,37
	-0,16	-0,13	0,22	-0,21	-0,26	-1,23	-0,92	0,26	0,36
	-0,22	-0,09	0,24	-0,19	-0,30	-1,22	-0,91	0,29	0,28
4	0,02	-0,19	0,10	-0,19	-0,28	-1,23	-0,88	0,27	0,35
	0,25	-0,22	0,04	-0,22	-0,28	-1,25	-0,91	0,28	0,33
	0,58	-0,28	-0,01	-0,19	-0,28	-1,24	-0,87	0,27	0,34
5	0,24	-0,22	0,05	-0,14	-0,27	-1,21	-0,91	0,26	0,30
	-0,52	-0,11	0,13	-0,17	-0,26	-1,19	-0,95	0,23	0,30
	-1,13	-0,02	0,03	-0,13	-0,24	-1,19	-0,83	0,40	0,43
	4973A			**7986A**			**7089A**		
1	0,94	-0,25	-0,64	1,54	0,09	0,08	1,10	-0,48	-1,07
	1,00	-0,11	-0,63	1,57	0,11	0,08	1,07	-0,46	-1,10
	1,02	-0,06	-0,60	1,54	0,12	0,10	1,08	-0,45	-1,11
2	0,83	-0,49	-0,72	1,55	0,09	0,10	1,17	-0,47	-1,09
	0,85	-0,45	-0,75	1,54	0,14	0,10	1,14	-0,46	-1,08
	0,84	-0,38	-0,71	1,60	0,14	0,10	1,08	-0,46	-1,11
3	0,8	-0,57	-0,76	1,49	0,08	0,06	1,16	-0,45	-1,08
	0,77	-0,62	-0,78	1,56	0,13	0,08	1,19	-0,43	-1,05
	0,81	-0,54	-0,77	1,53	0,14	0,08	1,05	-0,45	-1,08
4	1,01	-0,06	-0,61	1,53	0,09	0,04	1,13	-0,45	-1,07
	0,88	-0,33	-0,69	1,54	0,09	0,08	1,12	-0,44	-1,09
	0,96	-0,17	-0,63	1,53	0,11	0,05	1,14	-0,45	-1,08
5	0,82	-0,23	-0,66	1,5	0,11	0,10	1,12	-0,47	-1,11
	1,17	-0,52	-0,44	1,49	0,11	0,08	1,12	-0,45	-1,12
	0,74	-0,24	-0,69	1,45	0,16	0,01	1,14	-0,45	-1,11

Na **Tabela A.3** encontram-se, para cada CE, as diferenças de cor obtidas nos filmes produzidos em papel novo, a partir de pastas preparadas em diferentes dias.

Tabela A.3 Diferenças de cor obtidas para os filmes produzidos em papel novo a partir de pastas preparadas em diferentes dias

Pasta	DL	Da	Db	DL	Da	Db	DL	Da	Db
	3232A			**3352A**			**4009A**		
1	0,58	-0,73	-0,30	-0,32	-0,25	-1,64	-0,93	0,42	0,29
	0,85	-0,81	-0,23	-0,31	-0,22	-1,59	-0,92	0,45	0,37
	-1,15	-0,57	-0,30	-0,22	-0,16	-1,48	-0,95	0,57	0,40
2	0,24	-1,13	-0,72	-0,12	-0,02	-1,46	-0,73	0,31	0,47
	0,58	-1,20	-0,77	-0,06	0,03	-1,39	-0,64	0,52	0,56
	0,31	-1,14	-0,77	-0,19	-0,05	-1,54	-0,79	0,20	0,43
3	0,95	-0,78	-0,12	-0,27	-0,23	-1,54	-0,73	0,46	0,61
	0,62	-0,75	-0,14	-0,2	-0,17	-1,48	-0,66	0,63	0,70
	0,72	-0,76	0,14	-0,18	-0,15	-1,46	-0,70	0,55	0,67
	4973A			**7986A**			**7089A**		
1	0,79	-0,56	-0,76	1,43	-0,01	-0,03	1,16	-0,47	-1,09
	0,86	-0,43	-0,72	1,41	0,03	-0,04	1,21	-0,44	-1,07
	0,91	-0,27	-0,67	1,40	0,02	-0,01	1,18	-0,44	-1,08
2	0,92	-0,59	-0,80	1,50	0,13	0,04	1,18	-0,50	-0,96
	0,94	-0,55	-0,78	1,50	0,14	0,06	1,23	-0,49	-0,96
	1,00	-0,49	-0,72	1,55	0,13	0,07	1,24	-0,49	-0,96
3	1,03	-0,23	-0,61	1,55	0,08	0,08	1,23	-0,48	-1,04
	1,02	-0,26	-0,66	1,56	0,08	0,08	1,24	-0,45	-1,02
	1,00	-0,33	-0,65	1,57	0,12	0,12	1,16	-0,45	-1,06

Com pastas associadas aos códigos estéticos 4009A, 7986A e 7089A, realizou-se a sua aplicação 10 vezes sobre o mesmo papel. As diferenças de cor obtidas em cada filme são apresentadas na **Tabela A.4**.

Tabela A.4 Diferenças de cor obtidas para 10 filmes consecutivos produzidos sobre o mesmo papel

Filme	**4009A**			**7986A**			**7089A**		
	DL	Da	Db	DL	Da	Db	DL	Da	Db
1	-0,87	0,29	0,22	1,51	0,05	0,08	1,17	-0,45	-1,06
	-0,67	0,68	0,41	1,53	0,08	0,11	1,16	-0,43	-1,07
	-0,81	0,37	0,27	1,55	0,10	0,09	1,11	-0,47	-1,06
2	-1,11	-0,04	-0,04	1,50	0,11	0,08	1,20	-0,47	-1,06
	-0,99	0,16	0,12	1,52	0,11	0,08	1,27	-0,44	-1,07
	-1,01	0,20	0,12	1,5	0,12	0,05	1,22	-0,44	-1,07
3	-1,01	0,13	0,09	1,54	0,10	0,03	1,24	-0,45	-1,06
	-1,00	0,17	0,14	1,54	0,11	0,11	1,28	-0,44	-1,06
	-0,90	0,32	0,20	1,50	0,15	0,07	1,17	-0,43	-1,09
4	-0,95	0,17	0,15	1,50	0,07	0,03	1,23	-0,45	-1,04
	-0,91	0,31	0,24	1,51	0,11	0,07	1,24	-0,43	-1,05
	-0,86	0,36	0,28	1,51	0,12	0,07	1,16	-0,43	-1,07
5	-1,07	0,06	0,04	1,52	0,08	0,08	1,20	-0,45	-1,04
	-0,95	0,28	0,20	1,49	0,11	0,06	1,25	-0,43	-1,05
	-0,99	0,22	0,15	1,49	0,09	0,10	1,22	-0,43	-1,05
6	-0,99	0,20	0,14	1,51	0,12	0,02	1,28	-0,44	-1,03
	-1,00	0,23	0,18	1,52	0,15	0,06	1,31	-0,42	-1,02
	-0,91	0,43	0,28	1,50	0,15	0,05	1,18	-0,41	-1,05
7	-1,09	0,10	0,09	1,50	0,05	0,08	1,19	-0,45	-1,04
	-1,07	0,27	0,20	1,50	0,12	0,11	1,20	-0,45	-1,06
	-1,09	0,25	0,21	1,50	0,13	0,09	1,26	-0,43	-1,04
8	-1,09	0,12	0,07	1,47	0,09	0,06	1,25	-0,43	-1,07
	-1,12	0,08	0,08	1,50	0,12	0,11	1,25	-0,42	-1,04
	-1,06	0,24	0,18	1,50	0,16	0,11	1,24	-0,42	-1,04
9	-1,05	0,25	0,18	1,44	0,11	0,07	1,19	-0,43	-1,02
	-0,96	0,35	0,26	1,45	0,16	0,11	1,26	-0,41	-1,01
	-1,03	0,36	0,28	1,45	0,13	0,10	1,32	-0,40	-1,01
10	-1,09	0,19	0,15	1,42	0,08	0,08	1,14	-0,43	-0,99
	-0,97	0,44	0,30	1,45	0,15	0,06	1,25	-0,42	-0,98
	-0,90	0,52	0,33	1,43	0,13	0,08	1,23	-0,41	-1,00

Para avaliar o efeito de algumas variáveis associadas à utilização do filmógrafo, produziram-se diversos filmes, onde se fez variar a posição, a velocidade e a força aplicada. Os resultados obtidos são apresentados nas **Tabelas A.5** e **A.6**.

Tabela A.5 Diferenças de cor obtidas para os filmes produzidos nas diferentes posições do filmógrafo

		7986A			4009A		
Posição	Filme	DL	Da	Db	DL	Da	Db
I	1	1,37	0,01	-0,08	-0,78	0,96	0,47
		1,40	0,03	-0,03	-0,79	0,88	0,47
		1,36	0,04	-0,03	-0,80	0,91	0,44
	2	1,41	-0,02	-0,01	-0,81	0,81	0,34
		1,35	0,00	-0,03	-0,83	0,83	0,44
		1,39	0,00	-0,02	-0,81	0,87	0,41
	3	1,39	0,00	-0,05	-0,82	0,72	0,36
		1,41	0,03	-0,04	-0,81	0,79	0,38
		1,37	0,01	-0,01	-0,81	0,80	0,39
II	1	1,42	-0,04	-0,06	-0,95	0,30	0,15
		1,40	0,00	-0,03	-0,91	0,31	0,19
		1,35	0,04	-0,02	-0,88	0,37	0,24
	2	1,36	0,01	-0,03	-0,99	0,19	0,10
		1,31	0,00	-0,01	-1,00	0,25	0,12
		1,36	0,02	0,00	-0,96	0,28	0,16
	3	1,56	-0,07	-0,02	-0,92	0,25	0,11
		1,69	-0,12	0,04	-0,94	0,29	0,13
		1,54	-0,03	0,02	-0,93	0,39	0,26
III	1	1,43	-0,01	-0,03	-0,96	0,12	0,07
		1,41	0,03	-0,04	-0,94	0,19	0,14
		1,40	0,02	-0,01	-0,92	0,18	0,16
	2	1,36	-0,01	-0,02	-1,02	0,06	0,09
		1,37	0,03	0,01	-1,05	0,06	0,09
		1,38	0,00	0,03	-1,02	0,21	0,20
	3	1,41	0,01	0,00	-1,00	0,13	0,09
		1,39	0,00	-0,01	-0,97	0,31	0,21
		1,41	0,03	-0,02	-0,91	0,27	0,24
IV	1	1,42	0,00	0,01	-1,01	0,19	0,13
		1,39	0,01	0,03	-0,92	0,33	0,27
		1,38	0,04	0,01	-0,92	0,37	0,27
	2	1,41	0,02	0,00	-1,02	0,12	0,11
		1,42	0,04	0,04	-0,97	0,18	0,14
		1,40	0,04	0,01	-0,97	0,25	0,15
	3	1,36	0,01	0,01	-1,00	0,10	0,09
		1,22	0,02	-0,03	-0,96	0,20	0,17
		1,37	0,02	0,03	-0,96	0,20	0,15

Tabela A.6 Diferenças de cor obtidas para os filmes elaborados fazendo variar a velocidade (lenta, média e rápida) e a força aplicada (muita e pouca)

		7986A			4009A		
Velocidade	Filme	DL	Da	Db	DL	Da	Db
lenta	1	1,42	-0,01	0,02	-1,02	0,23	0,14
		1,48	0,00	0,02	-1,01	0,23	0,15
		1,44	0,02	0,00	-1,01	0,27	0,14
	2	1,09	-0,02	-0,02	-0,90	0,26	0,16
		1,31	-0,02	0,04	-0,94	0,32	0,20
		1,41	0,03	0,00	-0,87	0,37	0,29
	3	1,43	-0,02	0,00	-1,00	0,16	0,10
		1,40	0,02	0,04	-1,02	0,16	0,09
		1,41	0,03	0,00	-1,03	0,19	0,14
média	1	1,34	-0,01	0,00	-0,91	0,20	0,16
		1,32	0,06	-0,06	-0,88	0,33	0,23
		1,33	0,04	-0,03	-0,92	0,41	0,24
	2	1,32	0,02	-0,04	-0,93	0,24	0,17
		1,28	0,02	-0,01	-0,87	0,35	0,27
		1,26	-0,02	0,02	-0,93	0,35	0,23
	3	1,43	0,00	-0,02	-0,96	0,16	0,15
		1,39	0,00	0,05	-0,92	0,24	0,21
		1,34	-0,01	0,00	-0,93	0,23	0,17
rápida	1	1,29	0,00	-0,09	-1,00	0,18	0,10
		1,40	0,01	-0,04	-1,00	0,14	0,11
		1,31	0,02	-0,02	-1,06	0,21	0,15
	2	1,40	0,02	-0,04	-1,02	0,20	0,11
		1,40	0,04	-0,03	-0,90	0,53	0,34
		1,38	0,04	-0,01	-0,81	0,71	0,42
	3	1,43	0,00	-0,03	-1,05	0,16	0,11
		1,44	0,03	-0,03	-1,02	0,24	0,19
		1,44	0,05	-0,07	-0,98	0,27	0,18
Força							
Muita	1	1,44	-0,01	-0,02	-0,93	0,36	0,18
		1,37	0,01	0,03	-0,94	0,32	0,19
		1,33	0,01	-0,01	-0,91	0,48	0,24
	2	1,33	0,01	-0,04	-1,01	0,56	0,36
		1,32	0,04	-0,02	-0,97	0,41	0,26
		1,30	0,02	0,01	-0,93	0,47	0,25
	3	1,39	-0,02	-0,01	-0,92	0,47	0,30
		1,41	-0,05	0,03	-0,93	0,39	0,27
		1,29	0,00	-0,01	-0,82	0,43	0,27
Pouca	1	1,43	-0,01	-0,04	-0,93	0,36	0,18
		1,42	0,01	-0,01	-0,82	0,71	0,36
		1,40	0,03	-0,02	-0,80	0,69	0,32
	2	1,36	-0,02	-0,04	-1,05	0,14	0,06
		1,35	0,00	-0,02	-1,05	0,26	0,08
		1,24	0,02	-0,05	-1,04	0,24	0,11
	3	1,40	0,01	-0,02	-0,99	0,19	0,09
		1,37	0,01	-0,01	-1,01	0,38	0,18
		1,37	0,02	0,03	-0,92	0,54	0,24

Anexo B. Medição de cor em húmido

A medição de cor em húmido foi aplicada a três pastas de PVC (1: bege 2107A, 2: castanho-escuro 3720A e 3: azul 5355A). Para cada pasta executaram-se três ensaios em diferentes etapas do dia (início da manhã, início da tarde e fim da tarde). Em cada ensaio realizaram-se 26 medições de cor. Os resultados são apresentados nas **Tabelas B.1**, **B.2** e **B.3**.

Tabela B.1 Coordenadas de cor da pasta 1: bege 2107A e respetivo desvio padrão

	início da manhã			início da tarde			fim da tarde		
Leitura	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	67,37	9,11	18,70	66,85	9,04	18,73	65,78	10,00	22,19
1	67,37	9,11	18,71	66,85	9,03	18,74	65,77	10,00	22,18
2	67,37	9,11	18,71	66,85	9,03	18,72	65,77	10,00	22,19
3	67,37	9,11	18,70	66,85	9,03	18,72	65,77	10,00	22,17
4	67,37	9,11	18,72	66,85	9,03	18,72	65,77	10,00	22,18
5	67,37	9,10	18,70	66,85	9,03	18,72	65,76	9,99	22,18
6	67,37	9,11	18,69	66,85	9,03	18,70	65,77	9,99	22,16
7	67,36	9,10	18,68	66,85	9,02	18,72	65,76	9,99	22,17
8	67,35	9,10	18,68	66,85	9,02	18,70	65,76	9,99	22,17
9	67,35	9,09	18,70	66,84	9,02	18,73	65,76	9,99	22,18
10	67,35	9,09	18,69	66,84	9,02	18,72	65,76	9,99	22,16
11	67,34	9,09	18,69	66,84	9,02	18,71	65,76	9,99	22,17
12	67,35	9,09	18,69	66,84	9,01	18,72	65,76	9,98	22,17
13	67,35	9,09	18,68	66,84	9,01	18,71	65,76	9,98	22,16
14	67,35	9,09	18,68	66,84	9,01	18,71	65,76	9,98	22,18
15	67,34	9,08	18,69	66,84	9,01	18,70	65,76	9,98	22,17
16	67,33	9,08	18,69	66,84	9,00	18,71	65,75	9,98	22,17
17	67,33	9,08	18,67	66,85	9,01	18,68	65,75	9,97	22,18
18	67,32	9,08	18,69	66,83	8,99	18,73	65,75	9,98	22,16
19	67,30	9,07	18,75	66,84	9,00	18,70	65,75	9,97	22,18
20	67,32	9,07	18,70	66,84	9,00	18,69	65,75	9,97	22,17
21	67,33	9,08	18,67	66,84	8,99	18,70	65,77	9,97	22,17
22	67,32	9,07	18,69	66,83	8,99	18,71	65,77	9,97	22,18
23	67,32	9,07	18,68	66,83	8,99	18,71	65,77	9,97	22,17
24	67,32	9,06	18,69	66,83	8,99	18,70	65,77	9,97	22,17
25	67,31	9,06	18,69	66,83	8,99	18,69	65,77	9,97	22,16
média	*67,34*	*9,09*	*18,69*	*66,84*	*9,01*	*18,71*	*65,76*	*9,98*	*22,17*
desvio padrão	*0,022*	*0,016*	*0,017*	*0,0075*	*0,016*	*0,014*	*0,0083*	*0,011*	*0,0087*

Tabela B.2 Coordenadas de cor da pasta 2: castanho-escuro 3720A e respetivo desvio padrão

	início da manhã			início da tarde			fim da tarde		
Leitura	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	18,34	9,57	10,66	19,41	9,53	11,26	18,71	9,50	12,09
1	18,36	9,58	10,50	19,41	9,53	11,28	18,71	9,50	12,07
2	18,37	9,59	10,49	19,40	9,52	11,37	18,70	9,50	12,14
3	18,35	9,57	10,63	19,42	9,53	11,24	18,71	9,49	12,10
4	18,34	9,56	10,67	19,42	9,53	11,28	18,71	9,50	12,09
5	18,35	9,58	10,61	19,44	9,54	11,16	18,71	9,50	12,07
6	18,36	9,58	10,54	19,41	9,51	11,38	18,70	9,49	12,15
7	18,33	9,55	10,76	19,43	9,53	11,25	18,71	9,51	12,08
8	18,34	9,55	10,76	19,43	9,54	11,19	18,71	9,50	12,13
9	18,37	9,59	10,50	19,44	9,55	11,13	18,72	9,50	12,07
10	18,35	9,56	10,66	19,43	9,52	11,26	18,71	9,49	12,11
11	18,36	9,57	10,62	19,43	9,54	11,16	18,72	9,51	11,99
12	18,35	9,56	10,68	19,43	9,54	11,23	18,70	9,49	12,20
13	18,36	9,56	10,63	19,43	9,55	11,18	18,71	9,48	12,16
14	18,36	9,57	10,60	19,43	9,54	11,18	18,71	9,50	12,11
15	18,37	9,58	10,54	19,42	9,53	11,31	18,72	9,50	12,04
16	18,36	9,57	10,61	19,42	9,53	11,28	18,72	9,51	12,02
17	18,36	9,58	10,60	19,43	9,53	11,25	18,72	9,51	12,04
18	18,35	9,56	10,70	19,41	9,52	11,32	18,71	9,50	12,12
19	18,36	9,56	10,64	19,44	9,54	11,14	18,71	9,49	12,11
20	18,37	9,57	10,58	19,42	9,53	11,26	18,71	9,49	12,14
21	18,35	9,54	10,75	19,43	9,54	11,22	18,72	9,50	12,05
22	18,36	9,56	10,64	19,43	9,54	11,19	18,72	9,50	12,06
23	18,37	9,57	10,61	19,42	9,53	11,28	18,69	9,48	12,24
24	18,37	9,57	10,55	19,44	9,54	11,16	18,70	9,49	12,18
25	18,35	9,55	10,70	19,44	9,54	11,18	18,72	9,50	12,06
média	*18,36*	*9,57*	*10,62*	*19,43*	*9,53*	*11,24*	*18,71*	*9,50*	*12,10*
desvio padrão	*0,011*	*0,013*	*0,076*	*0,011*	*0,0094*	*0,067*	*0,0080*	*0,0083*	*0,057*

Tabela B.3 Coordenadas de cor da pasta 3: azul 5355A e respetivo desvio padrão

	início da manhã			início da tarde			fim da tarde		
Leitura	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	17,32	-3,88	-16,94	17,01	-3,71	-16,82	15,84	-3,33	-15,10
1	17,34	-3,85	-16,97	17,00	-3,75	-16,78	15,88	-3,29	-15,15
2	17,33	-3,87	-16,96	17,02	-3,71	-16,82	15,86	-3,33	-15,12
3	17,35	-3,83	-16,99	17,02	-3,72	-16,80	15,86	-3,34	-15,10
4	17,35	-3,84	-16,98	17,00	-3,75	-16,77	15,87	-3,33	-15,12
5	17,33	-3,87	-16,94	17,01	-3,73	-16,79	15,87	-3,35	-15,10
6	17,35	-3,85	-16,97	17,03	-3,72	-16,81	15,88	-3,33	-15,12
7	17,34	-3,86	-16,94	17,02	-3,73	-16,79	15,88	-3,35	-15,11
8	17,35	-3,85	-16,95	17,02	-3,73	-16,79	15,85	-3,36	-15,09
9	17,35	-3,85	-16,94	17,03	-3,74	-16,79	15,88	-3,35	-15,11
10	17,36	-3,85	-16,95	17,01	-3,77	-16,76	15,88	-3,35	-15,11
11	17,35	-3,86	-16,93	17,02	-3,76	-16,76	15,88	-3,36	-15,11
12	17,37	-3,84	-16,95	17,02	-3,77	-16,76	15,87	-3,37	-15,09
13	17,34	-3,89	-16,90	17,03	-3,74	-16,78	15,89	-3,34	-15,12
14	17,36	-3,86	-16,92	17,01	-3,79	-16,74	15,88	-3,38	-15,09
15	17,36	-3,87	-16,91	17,03	-3,75	-16,77	15,91	-3,33	-15,15
16	17,38	-3,84	-16,94	17,04	-3,74	-16,79	15,88	-3,39	-15,08
17	17,37	-3,87	-16,91	17,03	-3,76	-16,76	15,89	-3,38	-15,10
18	17,37	-3,88	-16,90	17,02	-3,78	-16,75	15,89	-3,38	-15,09
19	17,36	-3,89	-16,88	17,02	-3,78	-16,75	15,89	-3,38	-15,09
20	17,39	-3,85	-16,93	17,04	-3,75	-16,78	15,87	-3,41	-15,07
21	17,38	-3,87	-16,90	17,02	-3,78	-16,75	15,91	-3,38	-15,10
22	17,39	-3,86	-16,91	17,02	-3,80	-16,72	15,9	-3,39	-15,09
23	17,37	-3,89	-16,88	17,02	-3,79	-16,74	15,9	-3,40	-15,08
24	17,38	-3,87	-16,90	17,03	-3,77	-16,76	15,9	-3,40	-15,08
25	17,38	-3,89	-16,87	17,02	-3,79	-16,74	15,91	-3,39	-15,10
Média	*17,36*	*-3,86*	*-16,93*	*17,02*	*-3,75*	*-16,77*	*15,88*	*-3,36*	*-15,10*
Desvio padrão	*0,019*	*0,017*	*0,032*	*0,010*	*0,026*	*0,026*	*0,018*	*0,029*	*0,020*

Tabela B.4 Medição de cor em seco a filmes produzidos a partir das pastas analisadas na medição de cor em húmido

	1: bege 2107A			**2: castanho-escuro 3720A**			**3: azul 5355A**		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
	-25,46	4,55	5,69	-65,03	4,72	-0,98	-62,45	0,03	-19,32
IM	-25,48	4,54	5,70	-65,04	4,71	-0,97	-62,47	0,12	-19,32
	-25,50	4,55	5,69	-65,09	4,77	-0,97	-62,60	0,03	-19,38
média	*-25,48*	*4,55*	*5,69*	*-65,05*	*4,73*	*-0,97*	*-62,51*	*0,06*	*-19,34*
	-25,45	4,56	5,75	-65,09	4,73	-0,94	-62,52	0,09	-19,12
IT	-25,42	4,57	5,77	-64,99	4,77	-0,93	-62,49	0,13	-19,23
	-25,48	4,54	5,71	-65,02	4,78	-0,95	-62,50	0,10	-19,33
média	*-25,45*	*4,56*	*5,74*	*-65,03*	*4,76*	*-0,94*	*-62,50*	*0,11*	*-19,23*
	-25,49	4,55	5,77	-64,99	4,71	-0,98	-62,55	0,11	-19,15
FT	-25,49	4,55	5,77	-65,01	4,72	-0,95	-62,55	0,16	-19,16
	-25,45	4,55	5,75	-64,97	4,70	-0,93	-62,57	0,21	-19,21
média	*-25,48*	*4,55*	*5,76*	*-65,00*	*4,71*	*0,95*	*-62,56*	*0,16*	*-19,17*

Nota: início da manhã (IM), início da tarde (IT), fim da tarde (FT)

Anexo C. Medição de cor em linha

Na **Tabela C.1**, encontram-se todos os CE, OE e FA analisados pela metodologia de medição em linha desde o dia 28 de novembro até ao dia 5 de janeiro.

Tabela C.1 Códigos estéticos (CE), ordens de execução (OE) e FA produzidos durante a análise de medição em linha

CE	OE	FA	CE	OE	FA	CE	OE	FA
1010A	660111	7	*7775A*	659701	2	*7986F*	659536	4
2730B	659177	15	*7783A*	525271	2		659537	9
	659998	16		659612	9		659538	8
	659999	17		659613	9		659539	8
2750A	659915	6		659615	9		659540	9
3370A	524998	4	*7796A*	659650	4	*7998A*	660047	2
3378A	524995	7	*7821B*	659516	9	*8501A*	524635	6
3709A	660287	3	*7835A*	659808	12		524971	9
3951B	525196	3	*7840A*	659987	8	*8511A*	659655	9
4709A	659916	4	*7986A*	525171	10	*8633A*	659157	9
4851A	659750	4		525172	9	*8653A*	660171	7
6600A	659751	7		525173	8	*8665A*	659377	1
6911A	524810	8		525174	8	*8753A*	525273	7
6912A	525030	3		525175	8	*8761A*	524997	11
7014D	660040	4		525176	10	*8770A*	660112	9
7050A	659773	9		659778	9	*8804A*	525263	1
	659991	9		659779	8	*8805A*	525265	1
7105A	660082	6		659780	9	*8806A*	525264	1
7562A	524996	7		659781	11	*8807A*	525266	1
7605A	659763	10		659782	10			
7773A	659908	11		659783	5			

Anexo D. Comparação entre duas médias experimentais

É possível usar o teste *t* para comparar os resultados experimentais obtidos em dois ensaios através das suas médias, $\bar{x}_1$ e $\bar{x}_2$. Para isso, considera-se como hipótese nula que os dois métodos fornecem o mesmo resultado, ou seja, $H_0: \mu_1 = \mu_2$ (ou $\mu_1 - \mu_2 = 0$). Os dois resultados podem ter tamanhos amostrais diferentes, n_1 e n_2, e também desvios padrão diferentes, s_1 e s_2 [22].

Considerando que os desvios padrão dos dois ensaios não são significativamente diferentes, uma estimativa combinada do desvio padrão, *s*, pode ser calculada de acordo com a **Equação D.1** [22].

$$s^2 = \frac{(n_1-1)s_1^2-(n_2-1)s_2^2}{(n_1+n_2-2)} \quad \textbf{(D.1)}$$

Para testar a hipótese nula, isto é, decidir se a diferença entre as duas médias, $\bar{x}_1$ e $\bar{x}_2$, é significativa, determina-se o parâmetro estatístico *t* pela **Equação D.2** [22].

$$t = \frac{\bar{x}_1-\bar{x}_2}{s\sqrt{\frac{1}{n_1}+\frac{1}{n_2}}} \quad \textbf{(D.2)}$$

Em que, *t* apresenta $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade.

Por fim, compara-se o valor de *t* experimental com o valor de *t* crítico consoante o número de graus de liberdade, para um teste bicaudal e P=0,05, **Tabela D.1** [22].

Tabela D.1 Valores críticos de *t [22]*

Graus de liberdade	Valor crítico de t: 95% (P=0,05)
1	12,71
2	4,30
4	2,78
6	2,45
8	2,31
10	2,23
20	2,09
30	2,04
50	2,01

Se o valor de |*t*| for superior ao valor crítico, a hipótese nula é rejeitada, ou seja, a diferença entre os dois resultados é significativa ao nível de 5% [22].

Anexo D.1. Estudos preliminares

De forma a constatar se as duas médias obtidas em papel novo variam significativamente das médias obtidas em papel queimado, determinou-se o *t* experimental para cada cor, de acordo com o exemplo de cálculo apresentado abaixo, que compara os resultados obtidos para as coordenadas L* da cor 3232A. Esta forma de cálculo foi igualmente aplicada às médias obtidas nos ensaios onde se estudou o efeito das variáveis alusivas ao filmógrafo. Para esse caso, determinou-se um *t* experimental que relaciona as diferentes posições, velocidades e força aplicada.

1: papel novo – L = 0,38, s_1 = 0,678 e n_1 = 9

2: papel queimado – L = -0,25, s_2 = 0,380 e n_2 = 9

- $s^2 = \frac{8\times0{,}0678^2 - 8\times0{,}678^2}{(9+9-2)} = 0{,}302 \Longrightarrow s = 0{,}550$
- $t = \frac{0{,}38-(-0{,}25)}{0{,}550\sqrt{\frac{1}{16}+\frac{1}{16}}} = 2{,}43$

De acordo com a **Tabela D.1**, o valor de *t* crítico correspondente a 16 graus de liberdade é igual a 2,12. Assim, se o *t* experimental for superior a este valor, como acontece neste caso, significa que as duas médias não podem ser consideradas iguais, pois, variam significativamente ao nível de 5%. Nas **Tabelas D.1**, **D.2** e **D.3** encontram-se os dados obtidos para o cálculo do *t* experimental.

Tabela D.2 Média, desvio padrão, s e | t | para os filmes produzidos em papel novo (N) e em papel queimado (Q)

		Média			Desvio padrão			s			| t |		
		DL	Da	Db	DL	Da	Db	DL	Da	Db	DL	Da	Db
3232	N	0,38	-0,76	-0,37	0,678	0,100	0,120	0,550	0,0880	0,118	2,43	2,81	1,75
	Q	-0,25	-0,64	-0,27	0,380	0,0733	0,115						
3352	N	-0,20	-0,17	-1,43	0,104	0,0580	0,140	0,157	0,0713	0,151	3,37	4,23	3,20
	Q	0,05	-0,03	-1,20	0,197	0,0825	0,161						
4009	N	-0,96	0,36	0,28	0,0536	0,193	0,119	0,0857	0,235	0,133	1,62	1,47	1,44
	Q	-0,90	0,52	0,37	0,109	0,270	0,146						
4973	N	0,92	-0,16	-0,48	0,100	0,359	0,463	0,0870	0,301	0,419	0,24	0,93	0,01
	Q	0,93	-0,03	-0,48	0,0712	0,228	0,371						
7986	N	1,39	0,02	-0,03	0,0442	0,0249	0,0187	0,0802	0,0206	0,0206	2,38	0,34	0,48
	Q	1,30	0,01	-0,02	0,105	0,0151	0,0374						
7089	N	1,14	-0,45	-1,10	0,105	0,0127	0,0278	0,0909	0,0143	0,0281	2,41	2,79	6,71
	Q	1,24	-0,43	-1,01	0,0745	0,0158	0,0283						

Tabela D.3 Média e desvio padrão dos filmes obtidos no estudo do filmógrafo: cores 7986A e 4009A

	7986A						4009A					
	Média			Desvio padrão			Média			Desvio padrão		
	DL	Da	Db	DL	Da	Db	DL	Da	Db	DL	Da	Db
I	1,38	0,01	-0,03	0,0218	0,0190	0,0218	-0,81	0,84	0,41	0,0150	0,0718	0,0470
II	1,44	-0,02	-0,01	0,126	0,0499	0,0295	-0,94	0,29	0,16	0,0380	0,0614	0,0570
III	1,40	0,01	-0,01	0,0224	0,0169	0,0212	-0,98	0,17	0,14	0,0487	0,0866	0,0624
IV	1,37	0,02	0,01	0,0617	0,0148	0,0205	-0,97	0,22	0,16	0,0357	0,0888	0,0642
L	1,38	0,00	0,01	0,117	0,0218	0,0203	-0,98	0,24	0,16	0,0591	0,0707	0,0594
M	1,33	0,01	-0,01	0,0515	0,0262	0,0328	-0,92	0,28	0,20	0,0274	0,0834	0,0421
R	1,39	0,02	-0,04	0,0540	0,0180	0,0250	-0,98	0,29	0,19	0,0795	0,195	0,114
m	1,35	0,00	0,00	0,0517	0,0257	0,0235	-0,93	0,43	0,26	0,0509	0,0721	0,0543
P	1,37	0,01	-0,02	0,0562	0,0156	0,0235	-0,96	0,39	0,18	0,0959	0,212	0,108

Nota: posições – I, II, III e IV; velocidade – lenta (L), média (M) e rápida (R); força – muita (m) e pouca (P)

Tabela D.4 Valores de s e | t | obtidos no estudo do filmógrafo: cores 7986A e 4009A

	7986A						4009A					
	s			| t |			s			| t |		
	DL	Da	Db	DL	Da	Db	DL	Da	Db	DL	Da	Db
I → II	0,0903	0,0377	0,0259	1,41	1,81	1,73	0,0289	0,0668	0,0522	9,95	17,42	10,11
I → III	0,0221	0,0180	0,0215	1,17	0,00	2,30	0,0361	0,0796	0,0553	10,00	17,89	10,28
I → IV	0,0462	0,0170	0,0211	0,41	1,38	4,57	0,0274	0,0807	0,0563	12,65	16,43	9,29
II → III	0,0904	0,0372	0,0257	1,12	1,84	0,18	0,0437	0,0751	0,0598	1,67	3,45	0,67
II → IV	0,0991	0,0368	0,0254	1,48	2,50	2,04	0,0369	0,0763	0,0607	1,60	2,13	0,08
III → IV	0,0464	0,0159	0,0208	0,97	1,48	2,26	0,0427	0,0877	0,0634	0,33	1,10	0,71
M → L	0,0909	0,0200	0,0228	0,26	2,12	4,76	0,0700	0,1464	0,0910	0,13	0,72	0,78
M → R	0,0901	0,0241	0,0273	0,99	0,68	1,64	0,0461	0,0773	0,0515	2,81	0,98	1,92
L → R	0,0528	0,0225	0,0292	2,14	1,15	2,18	0,0595	0,1497	0,0861	2,34	0,20	0,33
m → P	0,0540	0,0213	0,0235	0,70	0,66	1,41	0,0768	0,1580	0,0854	0,77	0,57	1,93

Nota: posições – I, II, III e IV; velocidade – lenta (L), média (M) e rápida (R); força – muita (m) e pouca (P)