



Desenvolvimento de um procedimento para determinar a cor de uma tinta

MARIA INÊS PINTO DE AZEVEDO

novembro de 2018

Desenvolvimento de um Procedimento para Determinar a Cor de uma Tinta

novembro 2018

Autora

Maria Inês Azevedo 1120566

Estágio

Orientação: Engenheiro Luís Mesquita – Isolaca, Lda
Doutor Christopher Sá – ISEP

Agradecimentos

A realização do presente relatório de estágio para a dissertação de mestrado de Engenharia Química contou com importantes apoios e incentivos, sem os quais não se teria tornado possível realizar este relatório e aos quais estarei eternamente grata.

Em primeiro lugar, os meus agradecimentos vão para o Engenheiro Luís Mesquita que permitiu a realização deste estágio curricular na sua empresa. Agradeço também a sua ajuda e orientação para a realização deste documento e ainda agradeço a sua disponibilidade em ajudar-me a aprofundar conhecimentos previamente estudados, assim como a adquirir novos conhecimentos nesta área de estudo.

Agradeço ao meu orientador do Instituto Superior de Engenharia do Porto, Engenheiro Christopher Sá, que me orientou e auxiliou bastante na elaboração do presente relatório. Agradeço, também, a sua paciência e empenho que dedicou para que eu pudesse alcançar os melhores resultados possíveis.

À Engenheira Sérgia pelo acompanhamento e total disponibilidade demonstrada em transmitir certos conhecimentos a nível de trabalho laboratorial. Também pelo apoio que me deu enquanto estive ausente e pela disponibilidade em ajudar-me sempre que precisei.

Aos meus colegas de trabalho pela disponibilidade que demonstraram em ajudar-me quando precisei e pelo apoio que me deram durante este estágio.

Finalmente e não menos importante, quero agradecer à minha família, principalmente aos meus pais e irmãs, que me acompanharam desde o início do estágio até à elaboração deste documento, dando-me sempre incentivos e apoio, fazendo com que nunca desistisse e fosse sempre atrás dos meus sonhos. Agradeço a eles, do fundo do coração, por me terem tornado a pessoa que sou, pois sem eles não teria conseguido atingir mais um dos meus objetivos.

Sumário

O objetivo principal do trabalho foi o desenvolvimento de um método de controlo de qualidade da cor para uma tinta aplicada em vidro e como objetivo secundário o controlo da qualidade diária de produtos desenvolvidos pela empresa que são aplicados à indústria do mobiliário.

Inicialmente realizou-se um estudo dos parâmetros de controlo da qualidade dos produtos fabricados. Verificou-se que o registo de inconformidades era muito baixo e que o sistema de controlo era simples e eficaz contabilizando apenas um ou dois parâmetros de análise a cada produto. Como a margem de tempo de estudo era pequena optou-se apenas por se desenvolver um procedimento para controlar a cor de uma tinta, em base aquosa ou solvente.

A técnica de análise base utilizada foi a espectrofotometria de refletância que permitiu estabelecer espectros em função do comprimento de onda (350-750 nm). Estes valores foram convertidos nos parâmetros de cor L , a , b , que correspondem à luminosidade, à coordenada do verde/vermelho e à coordenada do amarelo/azul, respetivamente, e incluídos numa base de dados, que permitiu a comparação com os mesmos das 70 tintas produzidas. Quando a diferença entre os valores padrão e objetivo foi superior a 1 identificou-se o fator de diluição do pigmento principal ou a necessidade de inclusão de outros pigmentos (azul, amarelo, verde, vermelho, preto e branco).

Aplicou-se matrizes de correlação aos valores de L , a , b , das tintas fabricadas com o objetivo de perceber qual dos parâmetros influenciava mais negativamente o valor da diferença da cor, ΔE . E concluiu-se que quando se considerou todas as tintas ou apenas as que continham pigmento de cor verde ou amarelo, quanto mais preto/branco continha a tinta requisitada, maior era a diferença de cor obtida. Esta diferença também foi maior e diretamente proporcional à quantidade respetiva de pigmentos vermelhos ou azuis.

Abstract

The main objective of the work was the development of a method for controlling color in a glass ink and, as a secondary objective, the daily quality control of products developed by the company that are applied to the furniture industry.

Initially a study of the quality control parameters for the manufactured products was carried out. It was found that the record of nonconformities was very low and that the control system was simple and effective accounting for only one or two parameters analysis for each product. As the study timeframe was small it was only chosen to develop a procedure to control the color of an ink on an aqueous or solvent basis.

Reflectance spectrophotometry was the analysis technique used that allowed to establish spectra as a function of wavelength (350-750 nm). These values were converted to the color parameters L , a , b , which correspond to the brightness, the green/red coordinate and the yellow/blue coordinate, respectively, and included in a database, which allowed the comparison with the same of the 70 paints produced. When the difference between the standard and objective values was greater than 1, the main pigment dilution factor or the need to include other pigments (blue, yellow, green, red, black and white) was identified.

Correlation matrices were applied to the values of L , a , b , for the manufactured paints in order to perceive which of the parameters influenced more the value of the color difference, ΔE . It was concluded that when all inks or only those containing green or yellow pigment were considered, the blacker/whiter the ink required, the greater the difference in color obtained. This difference was also greater and directly proportional to the respective amount of red or blue pigments.

Índice

Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas.....	xiii
Nomenclatura.....	xv
1. Introdução.....	1
1.1. Objetivos e Programa do trabalho realizado.....	1
1.2. Empresa.....	2
1.3. Organização do relatório.....	3
2. Fundamentos teóricos.....	5
2.1. Setor mobiliário.....	5
2.2. Tintas e vernizes.....	6
2.2.1 Veículos fixos.....	7
2.2.2. Solventes.....	7
2.2.3. Pigmentos.....	7
2.2.4. Cargas.....	7
2.2.5 Aditivos.....	8
2.2.6. Diluentes.....	8
2.3. Indústria do vidro.....	8
2.3.1. Vidro.....	8
2.4. Colorimetria.....	9
2.4.1. Mistura Aditiva vs. Subtrativa das cores.....	10
2.4.2. Modelo de cor RGB (Espaço de cor RGB).....	10
2.4.3. Modelo de cor L, a, b	12
2.4.4. Métodos instrumentais para medição de cor.....	13
2.4.5. Metamerismo.....	17
2.5. Controlo de qualidade.....	18
2.5.1. Viscosidade.....	18
2.5.2 Tempo de Secagem.....	19

2.5.3 Poder de Cobertura.....	20
2.5.4 Brilho.....	21
2.5.5 Cor	21
3. Materiais e Métodos	23
3.1. Teor de Humidade	23
3.2. Teor de Sólidos.....	24
3.3. Espectrofotometria UV/Vis	24
3.4. Matriz de Correlação.....	25
3.5. Controlo de Qualidade de Cor para Tintas.....	28
4. Resultados e Discussão	29
4.1. Controlo de qualidade de uma cor numa tinta aquosa.	29
4.2. Resultado da matriz de correlação.....	33
5. Conclusão	37
Bibliografia	39
Anexo A – Procedimentos da empresa Isolaca	43
Anexo B - -Exemplo de cálculos.....	55
Anexo C - Procedimentos de Controlo de Qualidade	57
Anexo D - Resultados das leituras dos padrões e dos fabricos (base solvente) ...	61
Anexo E – Resultados das leituras dos padrões e dos fabricos (base aquosa)	63

Índice de Figuras

Figura 1 - Visão ampliada de um monitor de computador [8].	9
Figura 2 - Cores primárias subtrativas nas bordas e cores primárias aditivas nas intercessões [10].	10
Figura 3 - Modelo de cor RGB [12].	11
Figura 4- Modelo de cor L, a, b [11].	12
Figura 5 - Diagrama esquemático do funcionamento do espectrofotómetro [10].	14
Figura 6 - Exemplo de uma curva de refletância [14].	15
Figura 7 - Exemplo de uma curva de refletância de um objeto de cor branca, caso real [10].	15
Figura 8 - Exemplo de uma curva de refletância de um objeto de cor preta, caso real [10].	16
Figura 9- Exemplo de uma curva de refletância de um objeto de cor cinza, caso real [10].	16
Figura 10 - Metamerismo de iluminação [10].	17
Figura 11 - Exemplo da viscosidade copo Ford [15].	18
Figura 12– Exemplo do viscosímetro de <i>Brookfield</i> [17].	19
Figura 13– Aparelho Criptómetro de <i>Phund</i> [19].	20
Figura 14 – Diferentes tipos de brilhos existentes numa tinta [21].	21
Figura 15 - Esquema simplificado de um espectrofotómetro UV-visível de feixe duplo [33].	25
Figura 16 – Leitura do espectrofotómetro de uma tinta.	30
Figura 17 – Resultado das aplicações do padrão e dos fabricos [40].	31
Figura 18 – Tabela ilustrativa das cores correspondentes ao espaço de cor L, a, b .	33
Figura 19 - Resultado da matriz de correlação com os 70 resultados de tintas fabricadas.	34
Figura 20 – Resultados da matriz de correlação com amostras com cor verde.	34
Figura 21 - Resultado da matriz de correlação com amostras com cor amarela.	35
Figura 22 – Resultado da matriz de correlação com amostras com cor vermelha.	35
Figura 23 – Resultado da matriz de correlação com amostras com cor azul.	35

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Produtos existentes na Fábrica de Tintas e Vernizes Isolaca [1].	2
Tabela 2 – Número de empresas, pessoas e volume de negócios, em percentagem, nos anos 2006 e 2014 no sector da madeira e mobiliário [3].	6
Tabela 3 – Exemplo de matriz de correlação com os coeficientes de correlação para uma combinação de 5 variáveis [36].	27
Tabela 4 - Síntese da interpretação dos valores de correlação obtidos através de uma matriz [36].	28
Tabela 5 – Resultados L, a, b de uma tinta padrão RAL7035.	31
Tabela 6 – Resultados L, a, b de tintas fabricadas RAL7035.	31
Tabela 7 – Resultados obtidos da diferença de cor, ΔE , para 4 tentativas de ajuste da cor RAL7035.	32
Tabela 8 – Resultados obtidos das leituras para a tinta EP93933.	32
Tabela A 1 – Parâmetros usados para a determinação de teor de sólidos.	43
Tabela A 2- Tabela orientativa para a determinação do teor de humidade.	47
Tabela C 1 – Tabela orientativa de procedimentos de controlo de receção	57
Tabela C 2 - Tabela orientativa de procedimentos de controlo final	58
Tabela D 1 – Resultado das leituras do padrão e do fabrico do produto AC93980.	61
Tabela D 2 - Resultado das leituras do padrão e do fabrico do produto EL93694.	61
Tabela D 3 - Resultado das leituras do padrão e do fabrico do produto EL93976.	61
Tabela D 4 - Resultado das leituras do padrão e do fabrico do produto EP93879.	62
Tabela E 1 – Resultados das leituras do L, a, b dos padrões.	63
Tabela E 2 – Resultados das leituras dos 70 fabricos e o respetivo valor do ΔE .	65

Nomenclatura

a - Coordenada do vermelho/verde

b - Coordenada do amarelo/azul

CIE - Comissão Internacional de Iluminação e Cor

CMYK - Ciano, Magenta, Yellow, Black

EA – Esmalte Aquoso

EP – Esmalte Pigmentado

ΔE – Diferença de cor

HSV - Hue, saturation e brightness (matiz, saturação e brilho)

L - Luminosidade

NCS - Natural Color System

PU – poliuretano

RAL - Reichsausschuß für Lieferbedingungen

RGB – Vermelho, Verde e Azul

UV – Ultravioleta

UV/VIS – Ultravioleta – Visível

1. Introdução

Neste primeiro capítulo será feita uma abordagem sobre quais foram os objetivos desta dissertação em Engenharia Química, no ramo de Qualidade. De seguida, será feita uma pequena apresentação sobre a empresa que alojou este estágio e, por último, será exibida a estrutura que este relatório de estágio apresenta.

1.1. Objetivos e Programa do trabalho realizado

O presente relatório de estágio curricular é uma descrição e análise de um trabalho realizado em controlo de qualidade em tintas e vernizes da empresa Isolaca, Lda.

O principal objetivo foi a criação de um procedimento de ajuste da cor de uma tinta a ser aplicada em vidro. A implementação deste controlo irá permitir à empresa poupar tempo nesse ajuste de cor e, conseqüentemente, na produção de tintas, tanto em base aquosa como solvente.

Um outro objetivo, secundário, consistiu na realização do controlo de qualidade em matérias-primas utilizadas e produtos acabados para a indústria do mobiliário. Para tal, foi necessário determinar o teor de sólidos e de água nos solventes e a medição da viscosidade em vernizes, resinas, etc.

Para o principal objetivo, procedeu-se inicialmente à aplicação das tintas com pigmentos base em laminas de vidro. Após secagem, realizou-se a respetiva análise espectrofotométrica por refletância e converteu-se o espetro em parâmetros de cor L , a , b . Posteriormente, à medida que foram surgindo pedidos de encomenda, normalmente com cores do catálogo *RAL* (*Reichsausschuß für Lieferbedingungen*) ou *NCS* (Natural Color System) utilizou-se o espetro padrão, já conhecido ou após criação de um novo, para acertar a diluição com a tinta contendo o pigmento branco. Por fim, aplicou-se o resultado em pequenas amostras de vidro e confirmou-se com a respetiva análise espectrofotométrica, calculando o desvio relativamente à cor do catálogo. Se a diferença fosse aceitável a ordem seguia para fabrico.

1.2. Empresa

A empresa Isolaca tem o foco virado para o fabrico de novos produtos para o setor de mobiliário, carpintaria e da madeira. Estes são sobretudo vernizes e tintas utilizados para melhorar o acabamento das mobílias ou aumentar o tempo de vida da madeira. A empresa contém, pois, a missão de fornecer os melhores produtos para a indústria do mobiliário, tanto a nível nacional como internacional, possuindo a ambição de ser líder nacional e um forte *player* internacional, sem menosprezo pela honestidade, ética, criatividade, inovação e responsabilidade [1].

A partir da Tabela 1 é possível observar a variedade de produtos que a empresa consegue realizar.

Tabela 1 - Produtos existentes na Fábrica de Tintas e Vernizes Isolaca [1].

Sistemas		Fundos Incolores	Fundos Pigmentados	Vernizes Incolores	Esmaltes Pigmentados
Solvente	Acrílicos	•	•	•	•
	Nitrocelulósicos	•		•	
	Poliéster	•	•	•	
	PU	•	•	•	•
	UV	•	•	•	•
Aquosos	Acrílicos	•	•	•	•
	PU	•	•	•	•

1.3. Organização do relatório

No presente relatório, os capítulos seguintes encontram-se dispostos da seguinte maneira:

No Capítulo 2 são abordados alguns fundamentos teóricos associados ao setor mobiliário, à indústria do vidro, ao estudo da colorimetria (onde será feita uma abordagem à cor), do espectrofotómetro de refletância e as suas respetivas curvas/retas de calibração. E, por último, são expostos os parâmetros de controlo da qualidade.

No Capítulo 3 é feita uma descrição dos métodos e os procedimentos utilizados para a realização do controlo de qualidade da cor das tintas, base aquosa e solvente, aplicadas em vidro, e ainda os métodos utilizados pela empresa para o controlo de qualidade dos produtos fabricados.

No Capítulo 4 encontram-se os resultados obtidos ao longo do estágio na empresa e uma análise aos valores obtidos.

Por último, no Capítulo 5 tem-se as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2. Fundamentos teóricos

2.1. Setor mobiliário

Nos últimos 10 anos o setor do mobiliário, sobretudo pela produção, tem demonstrado uma evolução bastante positiva, beneficiando da introdução de novos equipamentos e de novas matérias-primas. Através destas alterações, e simultaneamente com a utilização de técnicas empresariais mais avançadas, conseguiu-se responder às necessidades do cliente com um perfil diferente do tradicional, tendo em conta que ele cada vez se foca mais no conforto, na funcionalidade dos produtos, nos materiais utilizados e na sustentabilidade do meio ambiente.

O aumento do nível de exigência dos novos consumidores e mercados, associado a uma maior relevância da qualidade e sustentabilidade dos materiais, alterou o panorama desta indústria a nível mundial [2]. No que toca ao panorama da produção mundial, o país que se destaca mais são os Estados Unidos da América, com uma produção atual estimada em 46 mil milhões de dólares. De seguida, encontram-se a Alemanha, a Itália, o Japão, a França, o Reino Unido e o Canadá e é ainda de salientar os casos da Polónia e da China, cuja produção tem apresentado um crescimento significativo, em virtude dos investimentos realizados em novas unidades de produção vocacionadas para a exportação, com um tipo de produtos assente em grandes linhas de produção e de baixos custos de mão-de-obra [2].

A indústria do mobiliário e da madeira em Portugal é um setor onde predominam as pequenas e médias empresas de estrutura familiar, em que a mão-de-obra é pouco qualificada, com diferenças acentuadas nas tecnologias utilizadas e níveis baixos de produtividade. As empresas chegam a ter, em média, dez trabalhadores na produção e o maior volume de negócio concentra-se no Norte do país, mais precisamente nos concelhos de Paços de Ferreira e Paredes. Com a crise de 2008, grande parte da indústria do país saiu prejudicada, vários setores tiveram de enfrentar um processo de reestruturação e adaptação aos novos tempos e às novas exigências do mercado.

A partir da Tabela 2 é possível verificar o decréscimo do volume de negócios e do número de empresas e pessoas associadas ao serviço, em percentagem, entre o ano 2006 e 2014.

Tabela 2 – Número de empresas, pessoas e volume de negócios, em percentagem, nos anos 2006 e 2014 no sector da madeira e mobiliário [3].

Ano	Número de empresas		Volume de negócios		Número de pessoas ao serviço	
	2006	2014	2006	2014	2006	2014
Madeira e mobiliário	1,4%	1,1%	1,0%	0,8%	2,1%	1,5%

2.2. Tintas e vernizes

Nos dias de hoje, as tintas e os vernizes podem ser classificados como sendo à base de água, dado que utilizavam este solvente inorgânico, e à base solvente, quando são constituídas por solventes orgânicos [4].

A tinta pode ser definida como um produto de pintura homogéneo pigmentado, que pode estar sob a forma líquida, pó ou pasta (fluido não - Newtoniano), e que quando aplicado sobre um substrato, forma uma película opaca, protetora, decorativa ou específica ao seu uso final. Os seus principais constituintes são o veículo fixo ou ligante, o veículo volátil ou solvente, os pigmentos, os aditivos e as cargas [5].

As tintas de base aquosa têm como principais características uma elevada tensão superficial, não são combustíveis ou tóxicas e têm a necessidade de longos tempos de secagem. Este tipo de tinta promove a sustentabilidade ambiental, sendo atualmente aplicado na indústria de construção civil, mobiliário, entre outras. Relativamente às tintas de base solvente, estas têm como principais propriedades o serem combustíveis, explosivas, tóxicas e de possuírem uma elevada capacidade de resistência às mais diversas alterações ambientais e climáticas. Com este tipo de tintas é possível formular diversos produtos recorrendo à mais vasta variedade de solventes orgânicos, nomeadamente os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, álcoois, ésteres e as cetonas [4].

O verniz pode ser definido como um composto homogéneo não pigmentado, encontra-se sob a forma líquida, sólida ou então sob a forma pastosa. Atualmente são aplicados no revestimento e proteção de madeiras e caracterizam-se por permitirem uma cobertura transparente, diversos brilhos e ainda por terem uma grande capacidade de resistência. A produção de vernizes exige uma especial atenção visto que, no que toca à sua composição, contém também substâncias inflamáveis. Na produção dos vernizes recorre-se a processos e formulações semelhantes às das tintas de base solvente. Os seus constituintes fundamentais são o veículo fixo ou ligante, o veículo volátil ou solvente e os aditivos [4;5].

Entre os vernizes e as tintas existem várias diferenças, uma das principais diferenças entre estes dois produtos é que no verniz não há pigmento na formulação, de modo a sobressair a sua textura e cor natural.

2.2.1 Veículos fixos

Nas tintas, vernizes e em produtos similares, o constituinte principal é o ligante que é o responsável pela formação de uma película capaz de aglomerar partículas de diferentes dimensões, como os pigmentos e as cargas. Este é capaz de influenciar propriedades como a durabilidade, a aderência à base, resistência mecânica, permeabilidade ao vapor de água líquida e absorção de água por capilaridade.

2.2.2. Solventes

O solvente é uma substância líquida simples ou uma mistura de diversos líquidos, de reduzida viscosidade e com capacidade de evaporar durante o processo de secagem. Independentemente do tipo, estes solventes apresentam propriedades idênticas, nomeadamente a volatilidade e a estabilidade química. É preciso ter em conta que esta escolha influencia o tempo de secagem, a formação da película e o endurecimento.

2.2.3. Pigmentos

Os pigmentos são substâncias sólidas e têm a finalidade de conferir cor e opacidade, são responsáveis por conferir um controlo de brilho, aumentar o poder de cobertura e resistência mecânica, assim como proteger da corrosão. Os pigmentos podem ser substâncias orgânicas ou inorgânicas, sólidas ou líquidas e insolúveis no veículo fixo. Desta forma a seleção das suas propriedades deve ter em conta o tipo de utilização que se pretende.

2.2.4. Cargas

As cargas, na composição das tintas, são usadas para dar corpo, contêm substâncias minerais, sob a forma de partículas de granulometria variável com fraco poder de cobertura e baixa opacidade. Estas, quando introduzidas na composição das tintas, têm como objetivo alterar certas propriedades, tais como a permeabilidade da película, preço, brilho, viscosidade, sedimentação, comportamento corrosivo, resistência à abrasão e resistência química.

2.2.5 Aditivos

O papel dos aditivos consiste em alterar acentuadamente determinadas características, tais como melhorar a facilidade da aplicação e resolver defeitos que possam surgir na película.

A junção de diversos tipos de aditivos realiza-se de acordo com a função que se pretende e, em geral, é possível classificá-los em dois grupos, os construtivos, onde se engloba os bactericidas, fungicidas, dispersantes e os estabilizadores da radiação ultravioleta, e os corrosivos, onde se inserem os anti-pele e os anti-espuma.

2.2.6. Diluentes

O diluente é utilizado durante o processo produtivo devido à posse de características capazes de reduzir a viscosidade e concentração da matéria ativa. Este é uma substância volátil e parcial, completamente miscível com o veículo fixo [4].

2.3. Indústria do vidro

A indústria vidreira instalou-se em Portugal a partir do século XVII na cidade da Marinha Grande, distrito de Leiria, onde ainda hoje existe em quantidade apreciável. A abundância de matérias-primas e de combustíveis, provenientes do Pinhal de Leiria, explicam este facto [6].

2.3.1. Vidro

O vidro é classificado como uma substância sólida e amorfa que apresenta uma temperatura de transição vítrea, isto é, uma temperatura da passagem do estado vítreo para um estado dúctil, sem mudança estrutural do material. Numa linguagem atual, a palavra vidro corresponde a um material cerâmico transparente, geralmente obtido pelo arrefecimento de uma massa líquida à base de sílica.

A produção do vidro é feita com sílica moída com óxidos de cálcio e sódio. A mistura é homogeneizada e cozida num forno e, após perder toda a água, adiciona-se o fundente que geralmente é constituído por bocados de vidro finamente moídos. De seguida, a temperatura do forno é elevada para valores entre 1200 e 1400°C, de acordo com a composição da matéria-prima. Nesta fase adicionam-se os aditivos, como o dióxido de manganês, o borato de sódio e o óxido de arsénio e os corantes, caso se pretenda um vidro colorido. A partir daí

a temperatura do forno desce até aos 800-400°C, onde o vidro fica pastoso e pronto a ser moldado. Na maior parte das vezes, é necessário proceder ao recozimento do vidro com o objetivo de melhorar as suas características, como por exemplo eliminar as tensões residuais que condicionam a sua resistência ao choque [7].

O vidro é um material cujo tempo de permanência no meio ambiente, sem se degradar, ainda não pôde ser determinado. Porém, sendo o vidro um produto 100% reciclável, este não é diretamente nocivo para o meio ambiente e alguns consumidores comprometidos com a proteção da natureza, optam por produtos e soluções baseadas em vidro [6].

2.4. Colorimetria

As cores que estão presentes nas nossas televisões, computadores e telemóveis, se forem olhadas bem de perto, são produzidas através de uma série de pequenos pontos vermelhos, verdes e azuis. Ao variar o brilho relativo destas três cores, podemos produzir uma ampla gama de outras cores através da mistura de cores “aditivas”. Na figura seguinte, Figura 1, está representada uma visão ampliada de um monitor de computador [8].

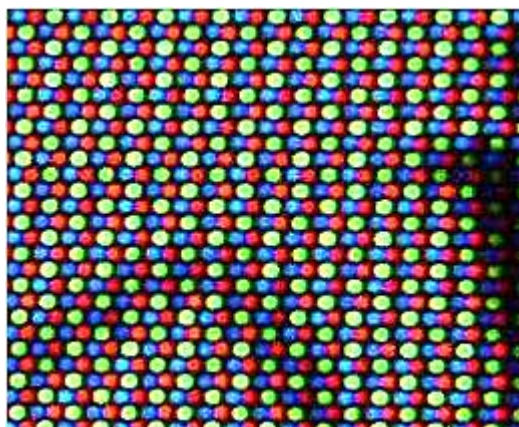


Figura 1 - Visão ampliada de um monitor de computador [8].

Por definição, a colorimetria é a técnica e a ciência que com o auxílio de modelos matemáticos, consegue descrever, quantificar e simular a perceção da cor pelo homem. É através da interação da luz com os materiais que o olho percebe e o cérebro interpreta a cor. O órgão mundial responsável pela emissão de normas de padronização de procedimentos nesta área é a Comissão Internacional de Iluminação e Cor, conhecida como CIE, do francês *Comission Internationale de l'Éclairaige* [9;10].

2.4.1. Mistura Aditiva vs. Subtrativa das cores

Quando se sobrepõe os feixes de duas lanternas numa parede branca, elas misturam-se aditivamente. Quando se misturam duas tintas de cores diferentes, elas misturam-se subtrativamente. As regras para a mistura de cores, nos dois casos, são bastante diferentes, por exemplo, na mistura de uma tinta azul com uma amarela, geralmente obtém-se uma cor tipo verde, mas se sobrepuser a luz azul e amarela normalmente dá uma cor branca ou um cinza neutro [8].

As cores primárias fazem parte do sistema aditivo, que é formado pelas luzes vermelho (R=red), verde (G=green) e azul (B=blue). Já o sistema subtrativo refere-se ao sistema para cores impressas, onde são utilizadas as cores azul ciano (C=cian), magenta (M=magenta), amarelo (Y=yellow) e preto (K=black). Com a Figura 2, podemos ver que com as misturas das cores primárias do sistema subtrativo obtêm-se as cores do sistema aditivo [10].



Figura 2 - Cores primárias subtrativas nas bordas e cores primárias aditivas nas intercessões [10].

2.4.2. Modelo de cor RGB (Espaço de cor RGB)

O modelo de cor RGB é baseado nas três cores primárias (Red, vermelho, Green, verde e Blue, azul) e nas coordenadas cartesianas, sendo que o vermelho corresponde ao eixo dos xx, o verde ao eixo dos yy e o azul corresponde ao eixo dos zz. Este modelo pode ser representado por um cubo, Figura 3.

A diagonal principal do cubo possui quantidades iguais de cores primárias que vão desde preto até ao branco, e está representado como uma escala de cinza. Dentro dos limites do cubo, cada ponto colorido é representado por um trio (R, G, B), onde os valores variam de zero a um [11].

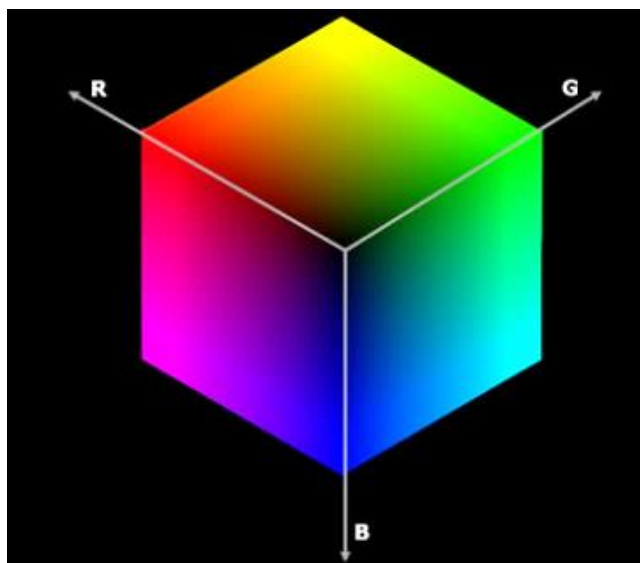


Figura 3 - Modelo de cor RGB [12].

Um ponto dentro deste espaço corresponde a uma única cor, por exemplo a origem (0,0,0) representa o preto ou a cor mais escura que a tela pode produzir, que normalmente é bem distante do preto verdadeiro. A cor (1,1,1) representa a cor mais brilhante e geralmente é a cor branca. Quando se está na posição (0,1,1) obtém-se a cor azul ciano e se se estiver na posição (1,1,0) obtém-se a cor amarela.

Se “multiplicarmos” os valores de RGB podemos obter as seguintes cores:

- Azul ciano (0,1,1) x magenta (1,0,1) = (0,0,1) azul
- Magenta = (1,0,1) x amarelo (1,1,0) = (1,0,0) vermelho
- Azul ciano = (0,1,1) x amarelo (1,1,0) = (0,1,0) verde

Isso seria exatamente o que se esperaria de uma mistura subtrativa dessas cores, mas infelizmente o modelo de mistura multiplicativa quebra muito rapidamente para outros pares de cores. Por exemplo, misturar vermelho e amarelo apenas dará vermelho como resultado e não laranja como seria de esperar. Neste modelo de mistura, usar o branco com qualquer outra cor parece não ter efeito algum.

Entretanto surgiu a conversão do RGB para outros espaços de cores, como o espaço de cor L, a, b que é “perceptualmente uniforme” ou o espaço de cor CMYK (**C**iano, **M**agenta, **Y**ellow, **B**lack) ou ainda o HSV (hue, saturation e brightness — matiz, saturação e brilho, respectivamente). [8].

2.4.3. Modelo de cor L, a, b

O modelo de cor L, a, b foi criado pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) em 1976 com o objetivo de aumentar a uniformidade das cores percebidas pelo sistema visual do ser humano. Este modelo pode ser visualizado como um sistema de coordenadas cilíndricas em que o eixo do cilindro corresponde à luminosidade, variável L (variando entre o 0% e os 100%), e os raios são as variáveis de cromaticidade, a e b . A variável a pode variar entre o eixo verde (negativo) e o eixo vermelho (positivo) e a variável b é o eixo que varia entre o azul (negativo) e o amarelo (positivo). Na Figura 4 temos a representação deste modelo [11;13].

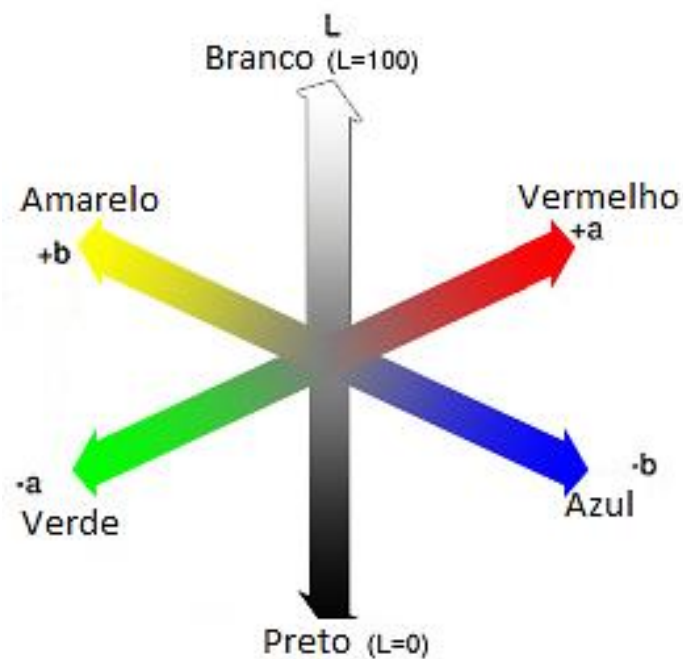


Figura 4- Modelo de cor L, a, b [11].

Se determinado trio ordenado L, a, b são as coordenadas de um padrão e L_t, a_t, b_t as coordenadas de uma tinta em teste, as diferenças podem ser definidas como:

$$\Delta L = L - L_t \quad (1)$$

$$\Delta a = a - a_t \quad (2)$$

$$\Delta b = b - b_t \quad (3)$$

E a diferença de cor entre dois pontos pode ser calculada através de [13]:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (4)$$

2.4.4. Métodos instrumentais para medição de cor.

O colorímetro e o espectrofotómetro são dois tipos de instrumentos utilizados para a avaliação colorimétrica.

O colorímetro separa as componentes RGB da luz, funcionando de forma semelhante ao sistema visual do ser humano. Este utiliza filtros que simulam a resposta dos cones do olho gerando resultados numéricos, como o espaço de cor L, a, b .

O espectrofotómetro de refletância tem como objetivo fornecer uma curva de distribuição de refletância de uma amostra numa faixa de comprimentos de onda emitida pelo equipamento. O seu princípio de funcionamento, representado na Figura 5, é composto por um feixe de luz policromático que, de forma difusa, ilumina a amostra. Parte deste feixe é refletido por ela, seguindo para o prisma ou para uma grade de difração [10].

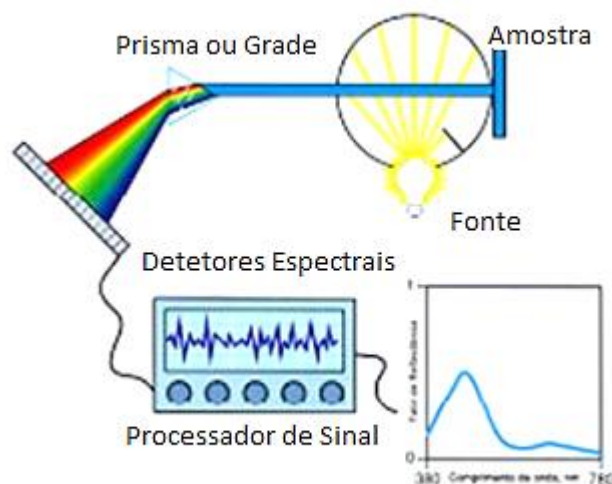


Figura 5 - Diagrama esquemático do funcionamento do espectrofotómetro [10].

Os componentes monocromáticos, resultantes desta difração, atingem os detetores espectrais especializados em cada feixe de comprimento de onda. Esses detetores enviam para o processador o sinal correspondente à energia recebida e o fator de refletância. São então registrados e apresentados em forma de gráfico [10].

As propriedades de refletância de um objeto são convenientemente resumidas numa curva de refletância, que mostra a quantidade de energia que está a ser refletida pela superfície de um objeto com um comprimento de onda do espectro visível. O eixo das ordenadas X indica os valores dos comprimentos de onda e o eixo das abcissas Y a quantidade de energia, tomando-se como parâmetro a refletância de 100% em cada comprimento de onda de um corpo branco ideal. Na Figura 6, está representado um exemplo de uma cor padrão de uma tinta e suas sucessivas diluições com uma tinta de pigmento branco [8,10].

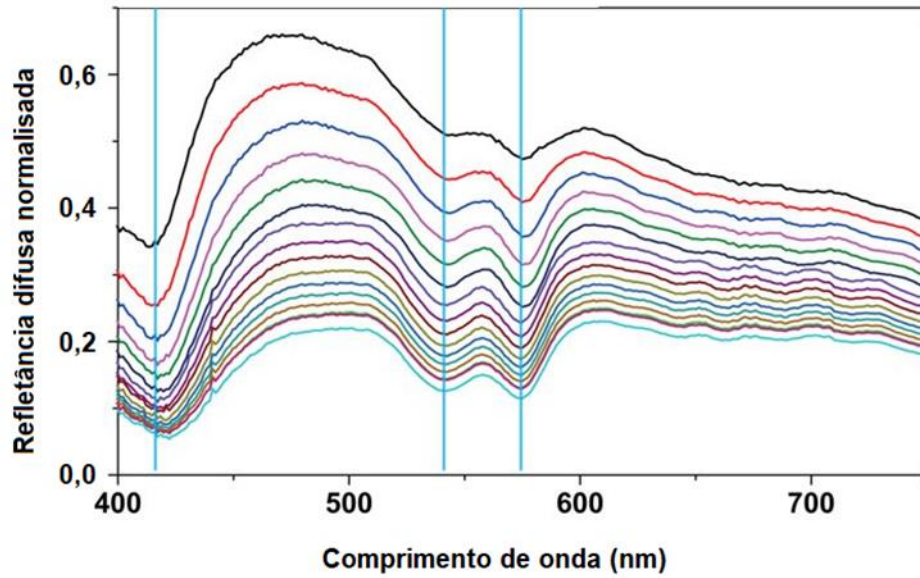


Figura 6 - Curvas de refletância para diferentes concentrações do mesmo pigmento [14].

Teoricamente, a curva de refletância de um objeto de cor branca apresenta 100% de refletância em todos os comprimentos de onda. No entanto, na prática isto não acontece, um objeto com cor branca mostra um valor próximo de 100% de refletância, conforme se pode observar na Figura 7 [10].

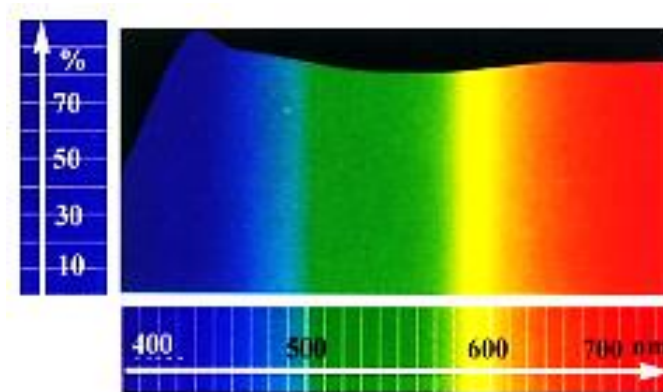


Figura 7 - Exemplo de uma curva de refletância de um objeto de cor branca, caso real [10].

Se for uma curva de refletância ideal de um objeto de cor negra, este apresenta 0% de refletância em todos os comprimentos de onda. Contudo, um objeto com a melhor cor preta possível mostra valores de refletância próximos de 0%, conforme pode ser visualizado na Figura 8.

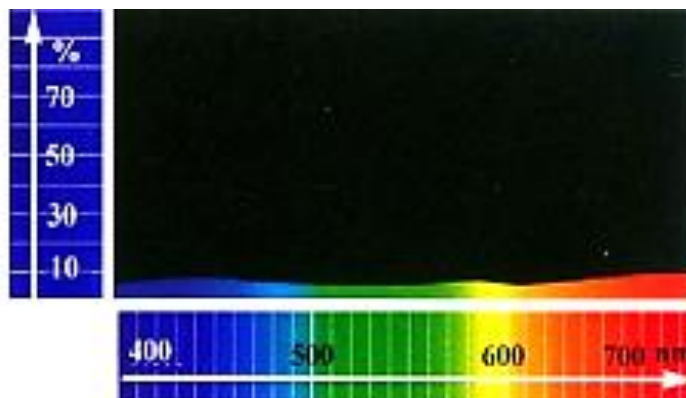


Figura 8 - Exemplo de uma curva de refletância de um objeto de cor preta, caso real [10].

No caso de um objeto de cor cinza ideal, este tem um valor de refletância aproximado de 50% em todos os comprimentos de onda, como está representado na Figura 9 [10].

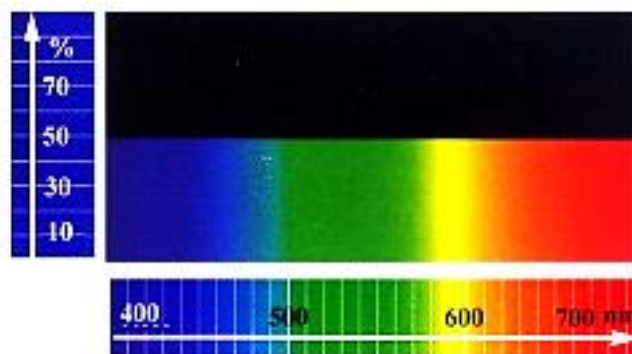


Figura 9- Exemplo de uma curva de refletância de um objeto de cor cinza, caso real [10].

Convém referir que como a refletância é uma fração da luz refletida, os objetos fluorescentes podem refletir mais que 100% da luz recebida em certos comprimentos de onda e, portanto, ter alguns valores de refletância maiores que 1 [8]. Ainda no que toca as curvas de refletância, estas dependem da iluminação, por esse motivo é necessário especificar sob qual iluminante estas curvas foram obtidas.

2.4.5. Metamerismo

Um fenómeno interessante e que deve ser tomado em consideração no controlo de qualidade da cor é conhecido como metameria, que acontece quando um dado objeto está submetido a diferentes fontes de luz e percebe-se que existe diferenças.

O metamerismo, representado na Figura 10 explica-se quando um par de objetos diferentes apresenta a mesma cor sob uma determinada fonte de luz, mas cores diferentes quando é visualizado sob outra fonte de luz (ou iluminante). Isto acontece porque essas cores foram produzidas com corante(s) ou pigmento(s) quimicamente diferente(s).



Figura 10 - Metamerismo de iluminação [10].

Este fenómeno também pode ocorrer quando um observador vê um par de objetos com a mesma cor e outro observador os vê com cores diferentes, ambos sob a mesma fonte de luz [10].

2.5. Controlo de qualidade

O controlo de qualidade consiste num conjunto de procedimentos que permitem assegurar a qualidade do produto confeccionado. Para o certificar é definida uma série de critérios e/ou parâmetros a analisar de forma a garantir a satisfação do cliente e de modo a confirmar os valores obtidos conforme os requisitos, leis e/ou regulamentos.

No caso em questão, tintas e vernizes, o controlo de qualidade destes produtos foca-se mais na determinação da viscosidade, leitura da cor, determinação do tempo de secagem, brilho e poder de cobertura.

2.5.1. Viscosidade

A viscosidade é a propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento, ou seja, é a propriedade associada à resistência que consegue oferecer a uma força de cisalhamento. Para determinar a viscosidade pode-se recorrer a diferentes métodos, dependendo dos produtos a analisar.

Em produtos de base solvente e alguns produtos de soluções aquosas utiliza-se o viscosímetro do tipo "Cup Ford" com diâmetro de 4 mm, representado na Figura 11. Ao realizar uma análise deve-se tapar o orifício existente no fundo do viscosímetro para que não ocorra o esvaziamento aquando do enchimento e, em seguida, destapar o orifício e iniciar a contagem do tempo com um cronómetro até se esvaziar todo o produto [4].



Figura 11 - Exemplo da viscosidade copo Ford [15].

No caso de ser um produto semi-sólido ou uma substância com uma elevada viscosidade, existe o viscosímetro de *Brookfield* representado na Figura 12. Este viscosímetro mede a viscosidade pela força necessária para girar o *spindle* na amostra que está a ser analisada, ou seja, a determinação é feita através da medição do momento de força

necessário para girar um *spindle* submerso num fluido a velocidade constante. O momento de força é proporcional à viscosidade [16].



Figura 12– Exemplo do viscosímetro de *Brookfield* [17].

A temperatura é um dos fatores mais óbvios que pode alterar o comportamento reológico de um material, daí a temperatura ser controlada quando se mede a viscosidade de um fluido, pois à medida que a temperatura aumenta, a viscosidade baixa, ou seja, a viscosidade é inversamente proporcional à temperatura.

2.5.2 Tempo de Secagem

Na indústria de tintas e vernizes a propriedade de secagem é de extrema importância, independentemente de ser aplicado manualmente, ou de modo automático, pois se não for bem feita a superfície (da madeira ou vidro) fica com deformações. Caso o tempo de secagem seja respeitado, por exemplo, a madeira consegue ganhar maior resistência a ataques de fungos e ainda melhorar certas propriedades mecânicas, tais como a resistência à compressão, flexão e dureza.

A ISO 9117-1:2009 é uma norma que especifica um método teste para determinar, sob condições de um padrão, se um único revestimento ou uma multicamada de tinta, verniz ou material relacionado, atingiu o estado de secagem após um determinado período de tempo [18].

2.5.3 Poder de Cobertura

O poder de cobertura está relacionado com a capacidade que uma tinta tem em dissipar a cor ou cores do substrato. As cargas, por apresentarem índices de refração reduzidos, são um dos constituintes que interferem pouco no poder de cobertura. Os ligantes não absorvem nem dispensam a luz, por isso, também não interferem. No entanto, os pigmentos apresentam elevados índices de dispersão de luz, o que contribui definitivamente para o poder de cobertura [4].

O aparelho Criptómetro de *Phund* é utilizado para medir a camada de tinta aplicada, a nível laboratorial, Figura 13.



Figura 13– Aparelho Criptómetro de *Phund* [19].

A norma ISO 6504-1:1983 refere a determinação do poder de cobertura, através do método de *Kubelka-Munk* para tintas brancas e claras. Esta demonstra o método a ser utilizado para determinar a taxa de espalhamento necessária e fornecer uma taxa de contraste de 98% dos materiais de revestimentos. O princípio do método baseia-se nas equações de *Kubelka* e *Munk*, que relaciona os coeficientes de espalhamento e absorção dos filmes pigmentados à sua cor e opacidade. Para determinação do poder de cobertura, são necessárias tanto a refletância de um filme de espessura, t , sobre um fundo preto como a refletividade [20].

2.5.4 Brilho

O brilho de uma superfície é uma propriedade ótica, caracterizada pela sua capacidade em refletir especularmente a luz.

Este parâmetro se estiver diferente em duas tintas que estão a ser comparadas pode parecer uma cor exatamente idêntica porque o aspeto visual pode induzir o observador em erro. Nestes casos, é necessário que as duas superfícies estejam no mesmo ângulo de observação e de preferência que se elimine os reflexos da luz incidente. O reflexo pode, pois, clarear a cor e provocar erros na observação.

Na comparação de tintas com brilhos diferentes o cuidado é o mesmo, isto é, quando se observa a cor, deve-se ter a atenção em procurar um ângulo que elimine o brilho. Na figura seguinte, Figura 14, está representado um esquema dos diferentes tipos de brilho que uma tinta pode apresentar [21].



Figura 14 – Diferentes tipos de brilhos existentes numa tinta [21].

A norma ISO 2813:2014 especifica um método para a determinação do brilho de revestimentos usando as três geometrias de 20 °, 60° ou 85°. O método é adequado para a medição de brilho de revestimentos não texturizados em substratos planos opacos [22].

2.5.5 Cor

Existem vários métodos para fazer os testes de análise de cor, mas todos eles têm algo em comum, que consiste em comparar a amostra obtida com o padrão.

As avaliações visuais de uma amostra de tinta ou produto relacionado devem também ser realizadas dentro de uma cabine de luz controlada. Estas avaliações servem para identificar as inconsistências que podem existir entre a amostra e o padrão, bem como para relacionar a percepção visual humana com valores numéricos de cores.

A norma ISO 3668:2017 corrobora um método para a comparação visual da cor de filmes de tintas ou produtos relacionados com um padrão (seja um padrão de referência ou outro recém-preparado) usando fontes de luz artificial numa cabine padrão. Não é aplicável a revestimentos que contenham pigmentos de efeitos especiais, como por exemplo os metálicos sem acordo prévio sobre os detalhes das condições de iluminação e visualização [23].

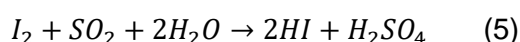
3. Materiais e Métodos

Neste capítulo será feita uma pequena abordagem a alguns métodos utilizados no controlo de qualidade dos produtos produzidos para a indústria da Madeira pela Isolaca e ainda será apresentado o procedimento a utilizar para o controlo de qualidade da cor em tintas por espectrofotometria de refletância. Todos os procedimentos utilizados pela empresa para a realização do controlo de qualidade dos seus produtos encontram-se no anexo A.

3.1. Teor de Humidade

Para a determinação do teor de água (teor de humidade) numa amostra um dos métodos mais frequentes é o método *Karl Fischer*. Este foi publicado pelo petroquímico alemão Karl Fischer em 1935, tornando-se bem-conceituado para uma ampla variedade de aplicações e produtos [24].

O método consiste na titulação de uma amostra diluída tipicamente em metanol, com o reagente *Karl Fischer*, que é uma solução de iodo, dióxido de enxofre e uma amina. Na presença da água, quer o iodo como o dióxido de enxofre são consumidos rapidamente, pelo que a sua ausência pode ser relacionada com o teor de água na amostra. O ponto final da titulação pode ser detetado visualmente pela mudança de cor provocada pelo iodo. A seguinte reação apresentada é a reação química que acontece durante a titulação, onde o iodo é reduzido pelo dióxido de carbono, na presença da água. Esta reação é complexa e pode ser representada por 5 [25;26]:



No anexo A, no ponto A.3 está apresentado o procedimento que a empresa segue para a determinação do teor de água em determinados produtos aos quais é necessário fazer esta análise. No anexo B encontra-se um exemplo de cálculo para a determinação deste teor.

3.2. Teor de Sólidos

A análise do teor de sólidos é expressa como uma relação de massas obtidas antes e depois do processo de secagem, ou seja, refere-se à matéria que fica no substrato após a secagem e a evaporação da parte líquida da tinta. O procedimento geral para este teste consiste em colocar uma pequena quantidade da amostra numa caixa de *Petri* e levar para a estufa a uma temperatura de 105°C, durante 15 a 30 minutos, até se obter uma massa constante [27;28].

A expressão seguinte representa o cálculo do teor de sólidos:

$$\text{Teor de sólidos}(\%) = \frac{M_2 - M_1}{M} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

M – Massa inicial da amostra, em gramas;

M_1 – Massa do vidro de relógio, em gramas;

M_2 – Massa do vidro de relógio, contendo a amostra seca, em gramas [29].

No anexo A, no ponto A.1, encontra-se o procedimento utilizado pela empresa para a análise deste parâmetro e no anexo B, encontra-se um exemplo de cálculo para o mesmo parâmetro.

3.3. Espectrofotometria UV/Vis

A espectrofotometria é um método de análise ótica que estuda a interação da luz com a matéria. Cada composto dessa matéria é capaz de absorver, transmitir ou refletir luz ao longo de um determinado intervalo de comprimento de onda. A espectrofotometria pode ser utilizada para identificar e quantificar substâncias químicas a partir da medição da absorção e transmissão de luz que passa através da amostra [30].

A técnica espectroscópica é baseada no aumento de energia em função do aumento da frequência da radiação incidida. Quer isto dizer que quando uma espécie química absorve energia na forma de fotões, os seus eletrões ficam excitados, ocorrendo, assim, uma transição de uma orbital de menor energia para uma de maior energia [31].

No que toca à espectroscopia ultravioleta-visível ou espectrofotometria ultravioleta-visível, este refere-se à espectroscopia de absorção na região espectral do ultravioleta-visível. Isto significa que usa luz nas faixas visível e adjacente, próximo de UV e infravermelho próximo (NIR). Esta técnica usa como princípio básico a Lei de Beer-Lambert, em que afirma

que a absorvância de uma solução é diretamente proporcional à concentração das espécies absorventes na solução e ao comprimento de onda. Assim, para um comprimento de onda fixo, a espectroscopia UV/Vis pode ser usada para determinar a concentração do absorvedor numa solução. Tanto a absorvância como a concentração podem ser determinadas através de uma curva de calibração [32].

Na figura seguinte, Figura 15, está representado um esquema de um espectrofotómetro UV/Vis

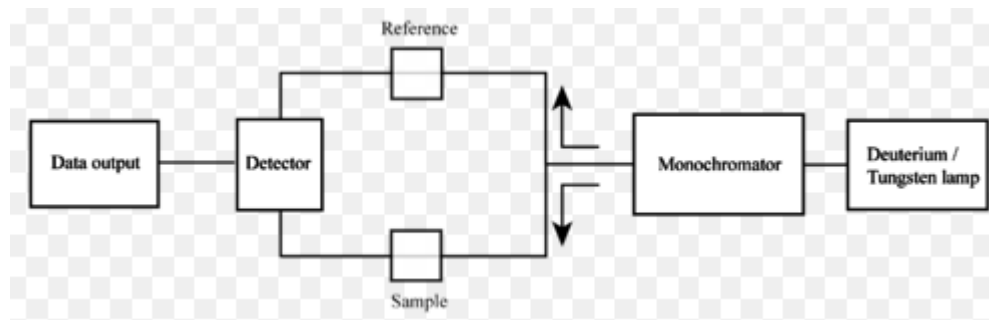


Figura 15 - Esquema simplificado de um espectrofotómetro UV-visível de feixe duplo [33].

A empresa Isolaca usa este método com o objetivo de verificar se o produto em questão está conforme ou não, a nível de cor. O procedimento que se usa para realizar este análise encontra-se no anexo A, no ponto A.4.

3.4. Matriz de Correlação

A matriz de correlação é uma ferramenta de análise matemática que inclui correlações entre as várias variáveis que interferem numa resposta, ou seja, uma tabela que mostra os coeficientes de correlação de *Pearson* entre as diferentes combinações de variáveis. Em estatística descritiva, o coeficiente de correlação de *Pearson*, mede o grau da correlação (e a direção dessa correlação - se positiva ou negativa) entre duas variáveis de escala métrica (intervalar ou de rácio/razão) e assume valores entre -1 e 1 [34,35].

De uma forma mais simples e resumida, a matriz de correlação refere-se à matriz simétrica de números, que pode ser representada de uma forma geral da seguinte maneira, Figura 16 [39].

$$R = \begin{pmatrix} 1 & \cdots & r_{1p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{p1} & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad (7)$$

Onde r_{jk} é o coeficiente de correlação de *Pearson* entre as variáveis x_j e x_k :

$$r_{jk} = \frac{s_{jk}}{s_j s_k} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_j)(X_{ik} - \bar{X}_k)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_j)^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_{ik} - \bar{X}_k)^2}} \quad (8)$$

Onde \bar{X}_j e \bar{X}_k são valores médios e s_j e s_k são os desvios padrão corrigidos das variáveis x_j e x_k

Pode-se calcular a matriz de correlação através de:

$$R = \frac{1}{n} X'_s X_s \quad (9)$$

De notar que a matriz padronizada X_s pode ter a seguinte forma:

$$X_s = \begin{pmatrix} (X_{11} - \bar{X}_1)/s_1 & (X_{12} - \bar{X}_2)/s_2 & \cdots & (X_{1p} - \bar{X}_p)/s_p \\ (X_{21} - \bar{X}_1)/s_1 & (X_{22} - \bar{X}_2)/s_2 & \cdots & (X_{2p} - \bar{X}_p)/s_p \\ (X_{31} - \bar{X}_1)/s_1 & (X_{32} - \bar{X}_2)/s_2 & \cdots & (X_{3p} - \bar{X}_p)/s_p \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (X_{n1} - \bar{X}_1)/s_1 & (X_{n2} - \bar{X}_2)/s_2 & \cdots & (X_{np} - \bar{X}_p)/s_p \end{pmatrix} \quad (10)$$

Na Tabela 3 está representado um exemplo deste tipo de matriz usada para avaliar a força e a direção da relação combinação de 5 variáveis.

Tabela 3 – Exemplo de matriz de correlação com os coeficientes de correlação para uma combinação de 5 variáveis [36].

	Nota de exame	Stress não controlado	Leituras concluídas	Vídeos de cursos visualizados	Testes concluídos
Nota de exame	1,0				
Stress não controlado	-0,58	1,0			
Leituras concluídas	+0,65	-0,65	1,0		
Vídeos de cursos visualizados	+0,85	-0,93	+0,29	1,0	
Testes concluídos	+0,92	-0,78	-0,32	+0,76	1,0

O exemplo representado tem como base os fatores que podem influenciar um aluno nos resultados de um exame. Na diagonal da matriz todos os elementos são iguais a um, visto que cada variável é totalmente correlacionada com ela mesma. Esta matriz é simétrica uma vez que o valor da *Nota de exame/Stress não controlado* é o mesmo que o *Stress não controlado/Nota de exame*, por esse motivo não vale a pena preencher a parte superior direita da matriz.

Se os valores da correlação estiverem próximos de +1 significa que existe uma correlação alta positiva, mas se o valor for próximo de 0, quer isto dizer que as variáveis não são correlacionadas [37,38].

A Tabela 4 mostra um quadro síntese da interpretação que pode ser feita dos valores de correlação obtidos através da matriz.

Tabela 4 - Síntese da interpretação dos valores de correlação obtidos através de uma matriz [36].

Correlação	Força do relacionamento linear
1,0	Perfeita
0,80-1,0	Muito forte
0,60-0,80	Forte
0,40-0,60	Moderado
0,20-0,40	Fraco
0,00-0,20	Nenhum a extremamente fraco

3.5. Controlo de Qualidade de Cor para Tintas

Na realização do controlo de qualidade da cor de uma tinta existem dois processos.

Se esta for de base solvente, aplica-se um pouco em papel e compara-se com a referência do catálogo RAL ou NCS que o cliente pediu, efetuando uma análise espectrofotométrica por refletância. Se a diferença determinada for pequena pode-se considerar que está de acordo com o pedido do cliente e pode prosseguir para a produção e enchimento, caso contrário é feita uma afinação.

No caso de ser uma tinta em base aquosa o procedimento é idêntico, ou seja, após o requisito do cliente, faz-se uma amostra de tinta a partir da que tem o pigmento padrão correspondente. Faz-se um espectro de ressonância, converte-se para espaço de cor L, a, b e compara-se com os valores do padrão. Se se verificar uma diferença de cor indesejada, acrescentam-se os pigmentos em falta (preto, vermelho, verde, amarelo, azul) ou dilui-se o que já lá está. Realiza-se novo espectro de refletância e novo cálculo da diferença de cor até que este valor seja inferior a 1. Estando a cor conforme avança-se com a produção e enchimento da tinta.

No anexo A, nos pontos A.6 e A.7, encontram-se os procedimentos utilizados pela empresa para a realização deste controlo.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados para o controlo de qualidade de uma tinta, nomeadamente os que foram obtidos a partir das leituras do espectrofotómetro das tintas fabricadas. Será também exposto um exemplo para uma tinta em base aquosa e outro em base solvente. Posteriormente, serão apresentadas algumas matrizes de correlação para averiguar o parâmetro do espaço de cor L, a, b que mais tem influenciado a diferença de cor entre a amostra e o padrão.

No que toca ao objetivo secundário desta dissertação, o controlo da qualidade dos produtos fabricados para serem aplicados na indústria do mobiliário, incluiu a realização de várias análises, que por vezes chegavam a ser 20 amostras/dia ou 2.200 /mês. No entanto, a maioria dos produtos fabricados apenas requerem a análise a 1 ou 2 parâmetros e não foi possível arranjar alguma ferramenta que melhorasse o sistema atual. Este era bastante simples e eficaz, com procedimentos bem definidos para cada parâmetro e para cada produto, que se encontra no Anexo C.

Por exemplo, quando se tem uma amostra de um tapa poros na madeira, é necessário realizar a análise da viscosidade *Ford4* e o resultado que se obtém compara-se com a gama pré-estabelecida, verifica-se a conformidade e caso seja negativa porque amostra vem com lixo ou o copo da *Ford4* está demasiado quente ou frio, repetia-se o ensaio obtendo-se sucesso.

4.1. Controlo de qualidade de uma cor numa tinta aquosa.

Sempre que é necessário fabricar uma tinta, base solvente ou aquosa, torna-se necessário realizar o seu controlo de qualidade. Para tal, utiliza-se o espectrofotómetro de refletância para obter os valores de L, a, b , quer do requisito em catálogo ou da amostra de tinta produzida em laboratório, e determina-se a diferença de cor. Se este valor for inferior a 1 segue a ordem de fabrico.

Na maioria das tintas em base solvente, o controlo de qualidade é efetuado visualmente, quer isto dizer que se observa bem e a “olho nu” a diferença entre a amostra de tinta fabricada e a referência da cor do catálogo RAL ou NCS. Nos casos em que os clientes são mais exigentes utiliza-se a análise espectrofotométrica. No ponto 3.5 explicou-se como se procede a realização do controlo de cor de uma tinta e no Anexo A, ponto A.7, encontra-se esse procedimento para efetuar o controlo de cores opacas.

Na Figura 16 estão representadas duas curvas de refletância, uma referente ao padrão e outra à tinta fabricada, e como se pode observar a evolução na gama de comprimentos de onda estudada é semelhante.

Ambos os conjuntos de valores de refletância das duas tintas são convertidos numericamente em valores de L , a , b , e os resultados são (58,16; 0,02; -0,41) e (57,01; -0,15; -0,59) para as tintas padrão e fabricada, respetivamente. Verifica-se que o valor da diferença ΔE obtida é de 1,2 (>1) e, por tal, será necessário utilizar outro ajuste ao fator de diluição da tinta padrão, antes de seguir a ordem de fabrico.

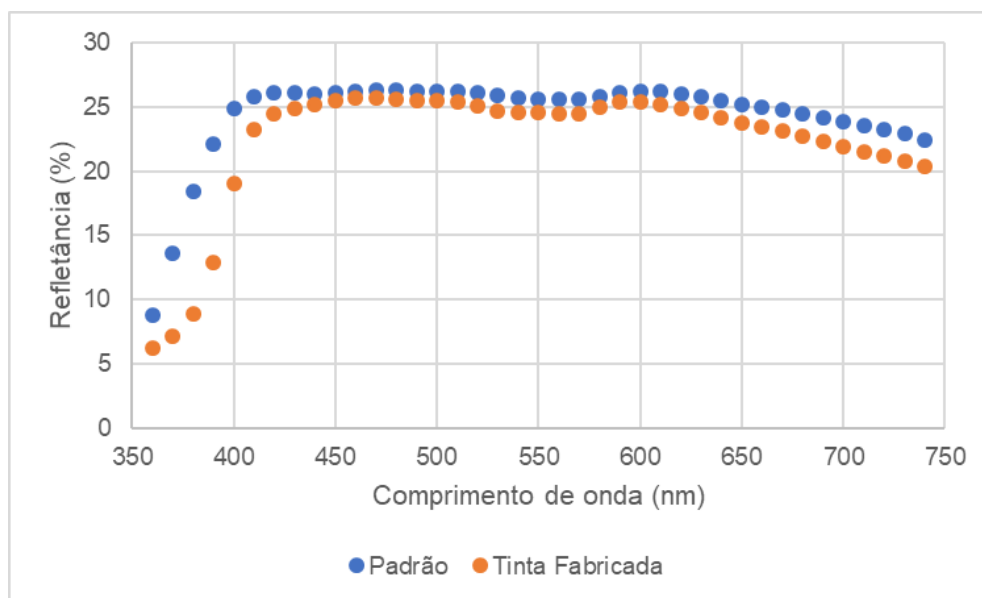


Figura 16 – Leitura do espectrofotómetro de uma tinta.

Na Tabela 5 encontram-se valores obtidos de L , a , b , para uma tinta aplicada em vidro, cujo código é EA93573. Estes valores são os da tinta padrão, mas na Tabela 6 encontram-se outros obtidos a partir das curvas de refletância de 4 tintas fabricadas, durante o período de estágio.

Tabela 5 – Resultados L , a , b de uma tinta padrão RAL7035

Data	Produto	Cor	L	a	b
06/04/18	EA93573 (Padrão)	RAL7035	80,69	-1,12	0,9

Tabela 6 – Resultados L , a , b de tintas fabricadas RAL7035.

Data	L	a	b
06/04/18	80,24	-1,14	0,81
20/04/18	80,87	-1,15	0,73
09/05/18	80,75	-1,14	0,81
19/07/18	80,34	-1,18	0,65

As cores das 4 amostras de tintas analisadas em diferentes datas podem ser observadas na Figura 17.

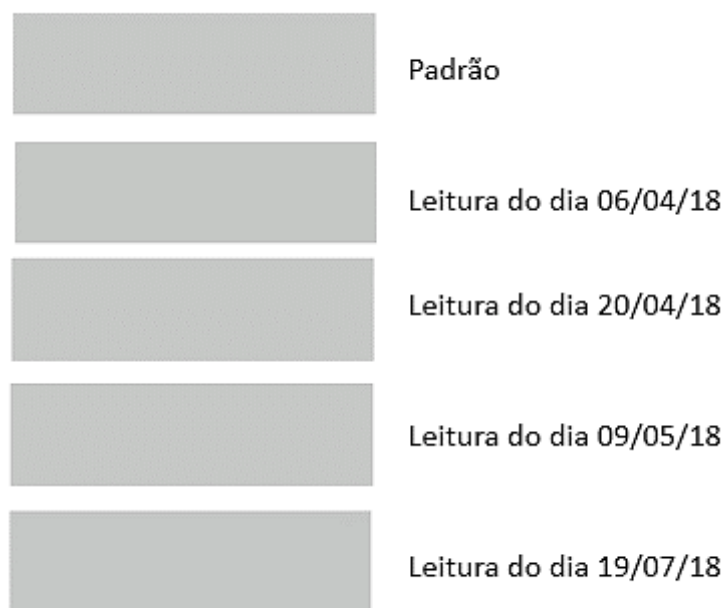


Figura 17 – Resultado das aplicações do padrão e dos fabricos [40].

A partir dos resultados das tabelas 5 e 6 determinou-se a diferença de cor, ΔE para averiguar a conformidade. A Tabela 7 mostra os resultados e no anexo B é apresentado um exemplo de cálculo.

Tabela 7 – Resultados obtidos da diferença de cor, ΔE , para 4 tentativas de ajuste da cor RAL7035.

Data	ΔE
06/04/18	0,46
20/04/18	0,25
09/05/18	0,11
19/07/18	0,43

Conforme se pôde observar a diferença de cor não ultrapassou 0,5, ou seja, inferior a 1 e neste caso, por requisito do cliente, inferior a 0,5. Todas estas amostras de tintas fabricadas foram identificadas como conformes.

No que toca a tintas em base solvente para aplicação em vidro, o procedimento é semelhante. No caso seguinte o cliente exigiu uma diferença de cor menor ou igual a 0,5 e os resultados são apresentados na Tabela 8 para a tinta com o código EP93933.

No anexo D encontram-se as restantes leituras das tintas em base solvente.

Tabela 8 – Resultados obtidos das leituras para a tinta EP93933.

Data	Produto	Cor	L	a	b	ΔE
26/03/18	EP93933 - Padrão	Cinza claro	76,53	0,62	3,6	-
26/03/18	EP93933	Cinza claro	76,76	0,38	3,6	0,33
11/04/18	EP93933	Cinza claro	76,03	0,79	4,25	0,84
11/04/18	Correção Produção	Cinza claro	76,38	0,72	3,99	0,43
17/05/18	EP93933	Cinza claro	76,87	0,5	3,74	0,39
13/06/18	EP93933	Cinza claro	76,44	0,62	3,61	0,09
24/07/18	EP93933	Cinza claro	76,74	0,82	3,61	0,29

No dia 11/04/18 a diferença de cor ΔE foi superior a 0,5 e, por esse motivo, foi necessário fazer uma correção. Relembrando as cores correspondentes a L , a , b , positivos ou negativos (ver Figura 18) foi mais fácil saber o ajuste a introduzir.

	-	+
L	Black	White
a	Green	Red
b	Blue	Yellow

Figura 18 – Tabela ilustrativa das cores correspondentes ao espaço de cor L , a , b .

Na amostra da tinta fabricada do dia 11/04/18 pode-se verificar que esta apresentava, em relação ao padrão, um valor mais alto de b , um pouco superior de a e um pouco inferior de L . Convertendo a partir da Figura 18, a tinta fabricada apresentava um tom mais amarelo, menos vermelho e menos branco que o padrão. Foi, então, necessário realizar uma correção, com um pouco de branco e um pouco de azul, para atenuar a quantidade que está a mais de amarelo. Após correção, o valor de branco ficou mais próximo do valor padrão, ou seja, o valor de a desceu um pouco, o valor de b diminuiu bastante permitindo um valor de diferença de cor menor que 0,5, ficando assim conforme.

4.2. Resultado da matriz de correlação

Neste subcapítulo serão apresentados vários casos de matriz de correlação relativos ao controlo da qualidade da cor de uma tinta em base aquosa, de modo a averiguar quais são os fatores que têm influenciado mais o resultado final da diferença de cor.

Durante o período de estágio foi possível obter 70 leituras do L , a , b de tintas fabricadas e outras 72 leituras de tintas padrão (ver Anexo E). Primeiramente aplicou-se a matriz de correlação aos 70 resultados e tentou-se verificar se qual o valor de L , a , b que influencia negativa ou positivamente o valor da diferença de cor. O resultado obtido apresenta-se na Figura 19.

Matriz de correlação				
rcrit (\pm):	0,154	Niv. Sig.:	0,2	Graus Lib: 69
	L	a	b	ΔE
L	1			
a	-0,274	1		
b	0,161	0,497	1	
ΔE	-0,163	0,09	0,082	1

Figura 19 - Resultado da matriz de correlação com os 70 resultados de tintas fabricadas.

Para um valor de significância de 0,2, ou seja, para uma probabilidade de ocorrência de 20% verificou-se um *rcrit* de 0,154, ou seja, apenas o valor do parâmetro *L* (correspondente à cor preta) está correlacionado com o valor da diferença de cor ΔE . O coeficiente de -0,163, embora seja um valor muito baixo, é estatisticamente diferente de zero e mostra que quando a tinta a fabricar contém valores mais elevados deste pigmento preto/branco há uma tendência para a empresa se desviar da cor padrão (ou seja aproxima-se da inconformidade).

Tendo em conta os 70 resultados de amostras de tinta fabricada procurou-se entender se o subconjunto em análise fosse apenas os valores com *a* negativo (corresponde à cor verde) ou os valores com *b* positivo (corresponde à cor amarela) o resultado seria o mesmo. As Figuras 20 e 21 indicam que sim, mantém-se uma correlação entre o valor de *L* ($r = -0,235$ e $r = -0,270$) e o valor da diferença de cor ΔE .

Matriz de correlação				
rcrit (\pm):	0,195	Niv. Sig.:	0,2	Graus Lib: 43
	L	a	b	ΔE
L	1			
a	0,055	1		
b	0,416	0,378	1	
ΔE	-0,235	0,092	0,132	1

Figura 20 – Resultados da matriz de correlação com amostras com cor verde.

Matriz de correlação				
rcrit (\pm):	0,184	Niv. Sig.:	0,2	Graus Lib: 48
	L	a	b	ΔE
L	1			
a	-0,527	1		
b	-0,037	0,39	1	
ΔE	-0,27	0,052	0,03	1

Figura 21 - Resultado da matriz de correlação com amostras com cor amarela.

Paralelamente, aplicou-se matrizes de correlação aos subconjuntos de amostras que continham pigmento vermelho (*a* positivo) e azul (*b* negativo), separadamente. Os resultados apresentam-se nas Figuras 22 e 23.

Matriz de correlação				
rcrit (\pm):	0,26	Niv. Sig.:	0,2	Graus Lib: 24
	L	a	b	ΔE
L	1			
a	-0,421	1		
b	0,232	0,285	1	
ΔE	-0,043	0,328	0,232	1

Figura 22 – Resultado da matriz de correlação com amostras com cor vermelha.

Matriz de correlação				
rcrit (\pm):	0,215	Niv. Sig.:	0,35	Graus Lib: 19
	L	a	b	ΔE
L	1			
a	-0,062	1		
b	0,036	0,697	1	
ΔE	0,088	0,186	0,235	1

Figura 23 – Resultado da matriz de correlação com amostras com cor azul.

No caso de a tinta conter pigmento vermelho quanto maior for a sua concentração maior é a diferença para a cor requisitada e o mesmo se passa se a tinta contiver pigmento azul.

Em jeito de conclusão pode-se afirmar que se se considerar todas as tintas fabricadas de abril a agosto de 2018 ou aquelas que continham pigmento de cor verde ou amarelo os resultados foram idênticos, isto é quanto mais pigmento houver maior será o desvio da cor requisitada. Este desvio também é maior se a tinta contiver os pigmentos vermelhos ou azuis.

5. Conclusão

Atendendo ao objetivo secundário de se tentar encontrar uma ferramenta matemática que conseguisse ajudar a empresa no controlo dos produtos que fabrica para a indústria do mobiliário este estudo não trouxe algum valor acrescentado. No entanto, permitiu a interação do autor do estudo com um sistema eficaz que controla próximo das 2200 amostras por mês. A razão da dificuldade é que a maioria dos produtos, que são muitos, ter apenas 1 parâmetro de controlo.

Para o objetivo principal, o do desenvolvimento de um procedimento para controlar a cor de uma tinta a ser aplicada em vidro foi realizado, criando-se uma base de dados com valores do espaço da cor L , a , b , para tintas com o pigmento base. Estes valores permitiram controlar o ajuste da cor em cerca de 70 tintas requisitadas para fabrico.

A cada amostra de tinta efetuou-se uma análise por espectrofotometria de refletância e o espectro (% refletância vs. gama de comprimentos de onda entre 350 e os 750 nm) foi convertido em valores de L , a , b . Por cálculo com os valores L , a , b da amostra e do padrão obtiveram-se os valores da diferença de cor ΔE .

Nos casos em que a diferença de cor foi maior que 1, admitiu-se que a tinta não estava conforme e tornou-se necessário fazer o ajuste adicionando pigmento branco, preto, azul, vermelho, verde ou amarelo.

Aplicou-se matrizes de correlação aos valores de L , a , b , dos 70 requisitos de tinta fabricada entre Abril e Agosto de 2018 com o objetivo de perceber qual dos parâmetros influencia mais negativamente o valor da diferença da cor, ΔE . Pode-se concluir que quando se considerou todas as tintas ou apenas as que continham pigmento de cor verde (ausência de vermelho) ou amarelo (ausência de azul) os resultados foram idênticos, ou seja, quanto mais preto/branco continha a tinta requisitada, maior era a diferença de cor obtida. Esta diferença também foi maior e diretamente proporcional à quantidade respetiva em tintas com pigmentos vermelhos (ausência de verde) ou azuis (ausência de amarelo).

Os casos apresentados para as matrizes de correlação foram obtidos das leituras das tintas em base aquosa. Para as tintas em base solvente também foi criado uma base dados de valores L , a , b , embora a diferença de cor aceitável teve de ser inferior a 0,5.

Por fim, a nível pessoal foi uma ótima experiência poder estagiar na empresa Isolaca, pois foi possível adquirir novos conhecimentos e aprofundar alguns outros adquiridos na licenciatura e mestrado. A realização deste estágio também possibilitou desenvolver o espírito crítico e uma visão prática mais abrangente do controlo de qualidade.

Bibliografia

- [1] <http://www.isolaca.com/> (Consultado no dia 31/05/2018)
- [2] XAVIER, Gonçalo; GUIMARÃES, Joana; PEIXOTO, Maria. Abril de 2012. “Definição das principais áreas de inovação no setor da indústria do Mobiliário”. Rede dos Centros Tecnológicos de Portugal.
- [3] Banco de Portugal. Lisboa 2016. “Análise das empresas dos setores da madeira, da cortiça e do papel”. Estudos da Central de Balanços. (https://www.bportugal.pt/sites/default/files/anexos/pdf-boletim/estudos%20da%20cb_24_2016.pdf consultado a 16/05/2018)
- [4] NUNES, Cátia Sofia da Silva. Setembro de 2014. “Obtenção de tintas e vernizes com vista à promoção da sustentabilidade ambiental e sua possível certificação”. Tese de Mestrado em Tecnologias Ambientais. Instituto Politécnico de Viseu.
- [5] FERREIRA, Carla Alexandra de Rocha. 2014. “Controlo de Qualidade em Tintas e Vernizes por Espetroscopia de Infravermelho Próximo”. Tese de Mestrado em Química. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- [6] <http://www.vidreirademirandela.com/?pID=17> (Consultado a 23/06/2018)
- [7] [https://www.infopedia.pt/\\$vidro](https://www.infopedia.pt/$vidro) (Consultado a 23/06/2018)
- [8] <http://scottburns.us/subtractive-color-mixture/> (Consultado a 31/07/2018)
- [9] SILVA, Gutemberg Bruno. 2004. “Tolerância de Cor na Indústria Têxtil”. Centro de Análises de Sistemas Navais. (<https://www.marinha.mil.br/spolm/sites/www.marinha.mil.br.spolm/files/arg0033.pdf> consultado a 31/07/2018)
- [10] http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0621484_09_cap_02.pdf (Consultado a 01/08/2018)
- [11] <http://www.dma.ufg.ac.at/app/link/Allgemein%3AModule/module/15518/sub/15627> (Consultado a 03/10/2018)
- [12] https://www.google.pt/search?q=modelo+RGB&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUK EwihyliFk-vcAhUDuRoKHdGQDYgQ_AUICigB&biw=1366&bih=631#imgsrc=DcbMKJI-GQxAnM: (Consultado a 01/08/2018)

- [13] <http://www-odp.tamu.edu/publications/tnotes/tn26/CHAP7.PDF> (Consultado 02/08/2018)
- [14] <https://www.nature.com/articles/s41598-017-12482-5> (Consultado a 31/10/2018)
- [15] https://www.google.pt/search?q=viscosidade+copo+ford&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiiw7P88bDbAhULVhQKHakAyIQ_AUICigB&biw=1366&bih=637#imgsrc=vpW3MslhW0-RyM: (Consultado a 22/06/2018)
- [16] <http://www.ebah.pt/content/ABAAABIIgAB/relatorio-viscosidade> (Consultado a 22/06/2018)
- [17] https://www.google.pt/search?q=viscosidade+copo+ford&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiiw7P88bDbAhULVhQKHakAyIQ_AUICigB&biw=1366&bih=637#imgsrc=PBa485CGWwZOZM: (Consultado a 22/06/2018)
- [18] <https://www.iso.org/standard/52011.html> (Consultado a 31/05/2018)
- [19] <https://pt.slideshare.net/plastoflex/curso-de-tintas-e-vernizes> (Consultado a 01/06/2018)
- [20] <https://www.iso.org/standard/12882.html> (Consultado a 01/06/2018)
- [21] <https://www.tintasepintura.pt/saiba-mais-sobre-cores/> (Consultado a 01/08/2018)
- [22] <https://www.iso.org/standard/56807.html> (Consultado a 01/06/018)
- [23] <https://www.iso.org/standard/64819.html> (Consultado a 01/06/2018)
- [24] <https://www.mt.com/br/pt/home/library/guides/laboratory-division/1/karl-fischer-titration-guide-principle.html> (Consultado a 20/07/2018)
- [25] <http://cadernodefarmacia.blogspot.com/2012/09/metodo-de-karl-fisher.html> (Consultado a 20/07/2018)
- [26] <http://engenharia-quimica.blogspot.com/2012/07/sobre-titulacao-karl-fischer-para.html> (Consultado a 20/07/2018)
- [27] <https://www.tintasepintura.pt/termos/teor-solidos/> (Consultado a 20/07/2018)
- [28] <https://www.suezwaterhandbook.com/water-and-generalities/water-analysis-and-treatability/sludge-examination/total-solids-content-dry-matter-DM> (Consultado a 20/07/2018)

[29] http://www.tebras.com.br/imagens/met_analiticos/LAB_MA_09.pdf (Consultado a 20/07/2018)

[30] <http://kasvi.com.br/espectrofotometria-principios-aplicacoes/> (Consultado a 25/07/2018)

[31] <http://www.mondragon.com.br/blog/espectrofotometria-leis-tipos-usos-e-aplicacoes/> (Consultado a 25/07/2018)

[32] https://www.iitk.ac.in/dordold/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=219&Itemid=238 (Consultado a 25/07/2018)

[33] https://www.google.pt/search?q=UV+/+vis+spectrophotometry&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiXqfzG1dPcAhVN1BoKHUmNAIkQ_AUICiqB&biw=1366&bih=631#imgrc=tH9NH7L_0Xyb4M: (Consultado a 27/07/2018)

[34] <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/multivariate/how-to/item-analysis/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/> (Consultado a 28/07/2018)

[35] <http://www.statisticshowto.com/correlation-matrix/> (Consultado a 28/07/2018)

[36] <https://www.youtube.com/watch?v=qUmmATEJdgM> (minuto 4:27 e 3:10, consultado a 12/10/2018)

[37] <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/multivariate/how-to/item-analysis/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/> (Consultado a 12/10/2018)

[38] http://awgmain.morningstar.com/webhelp/Graphs&Charts/Interpreting_the_Correlation_Matrix.html (Consultado a 12/10/2018)

[39] <http://users.stat.umn.edu/~helwig/notes/datamat-Notes.pdf> (Consultado a 24/10/2018)

[40] <https://www.nixsensor.com/free-color-converter/> (Consultado a 24/10/2018)

Anexo A – Procedimentos da empresa Isolaca

A.1. Determinação do teor de sólidos

A.1.1. Objetivo

Determinar a percentagem de sólidos existentes no produto ou matérias primas.

A.1.2. Material

- Balança de Analítica, com precisão de 0,1 mg;
- Caixa de Petri, tampa;
- Caixa de Petri, base;
- Estufa;
- Papel de Alumínio;
- “Clips”.

A.1.3. Homogeneidade da mistura

Verificar a existência ou não de grânulos ou de qualquer outra forma de separação de fases.

A.1.4. Parâmetros usados

Tabela A 1 – Parâmetros usados para a determinação de teor de sólidos.

Família	Tempo (min)	Massa (g)	Temperatura (°C)
Produtos Acabados (Base Solvente)	15	0,2 +/- 0,02	110
Produtos Acabados (Base Aquosa)	60	0,2 +/- 0,02	110
Matérias-Primas	15	0,2 +/- 0,02	110

A.1.5. Procedimento

- Forrar uma caixa de Petri-base com papel de alumínio e moldar com a caixa de Petri-tampa.
- Colocar a caixa de Petri-base na balança tareada.
- Pesar uma massa inicial de substância a analisar, $m_{inicial}$, para dentro da caixa de Petri e espalhar com a ajuda de um “clip”.
- Secar na estufa durante o tempo estabelecido.
- Arrefecer durante 15 minutos e pesar.

Nota: Fazer em duplicado.

A.1.6. Cálculos

Para a realização do cálculo da percentagem de teor de sólidos, usa-se a seguinte expressão:

$$\% \text{ teor de sólidos} = \frac{m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (11)$$

Onde:

- $m_{inicial}$ corresponde à massa de amostra (Peso bruto inicial – tara)
- m_{final} corresponde à massa do resíduo (Peso Bruto final – tara)

A.1.7 Precisão (Repetibilidade)

O valor absoluto da diferença entre 2 resultados individuais e a média de resultados, obtidos no mesmo material, pelo mesmo operador, num curto intervalo de tempo, é inferior a 0.4%.

A.2. Determinação da viscosidade Brookfield

A.2.1. Objetivo

Determinar a viscosidade Brookfield de uma amostra.

A.2.2 Material

- Viscosímetro BROOKFIELD DV-II +;
- Elevador de laboratório;
- Banho termostático MEMMERT WB14.

A.2.3 Escolha do “spindle” e da velocidade de rotação

- Deve ser escolhido um par “spindle” /velocidade de rotação que permita obter uma percentagem entre 45 e 70%.
- O controlo de qualidade de cada produto acabado ou matéria-prima deve ser feito sempre com o mesmo “spindle” e a mesma velocidade de rotação.

A.2.4 Preparação da amostra

A amostra deve ser colocada no banho termostático, e permanecer o tempo suficiente para atingir a temperatura de $23,0 \pm 1$ °C.

A.2.5 Procedimento

- Colocar a amostra à temperatura do ensaio usando um termómetro. Agitar a amostra de modo a homogeneizar a temperatura.
- Colocar o “spindle” no rotor do viscosímetro.
- Regular o número do “spindle” e a velocidade de rotação, para os valores pretendidos.
- Colocar a amostra debaixo do viscosímetro, sobre o “elevador” de laboratório.
- Subir o “elevador” até ao traço marcado no “spindle”.
- Ligar o motor e ler o valor ao fim de 1 minuto.
- Limpar o “spindle” e a proteção do viscosímetro.

A.2.6 Precisão (Repetibilidade)

Os resultados de duas determinações individuais, usando o mesmo aparelho, efetuadas num curto intervalo de tempo, pelo mesmo operador, não devem diferir mais de 5% da sua média.

A.3. Determinação do teor de humidade

A.3.1 Objetivo

Determinar a quantidade de água existente num solvente em percentagem.

A.3.2 Material

- Bureta de 10,00 ml, graduada em intervalos de 0,05 mL;
- Goblé, capacidade 100 mL;
- Balança analítica, com precisão de 0,1 mg;
- Seringas de 10 mL;
- Magneto;
- Cronómetro.

A.3.3 Reagentes utilizados

- Meio de análise – Hidranal Meio K
- Titulante – Hidranal Composite 5K

A.3.4 Procedimento

- Despejar o conteúdo da bureta e lavar com a solução a analisar.
- Num goblé de 100 ml colocar o magneto e cobrir com meio de reação HIDRANAL K
- Encher a seringa sem agulha com HIDRANAL Composite 5K e colocar na bureta. Encher a bureta até um valor próximo do 0,00 mL.
- Titular o “Meio de Análise”, detetando o ponto de paragem da titulação durante pelo menos 15 segundos.
- Recolher uma amostra (aprox. 5mL) com a seringa de amostras e tarear a balança. Injetar a amostra no copo de ensaio de 100 mL. Pesarm novamente a seringa para determinar a massa injetada.

- Ler o volume inicial na bureta, $V_{inicial}$. Titular usando o critério de paragem anteriormente definido. Ler o volume final na bureta, V_{final} .

- Repetir até obtenção de 2 resultados concordantes.

A.3.5 Controlo da concentração da solução titulante

Repetir o procedimento anterior usando como amostra a solução padrão 5000 ppm (5 g/L) e calcular o título. Este controlo deve ser feito periodicamente ou na existência de suspeitas.

Tabela A 2- Tabela orientativa para a determinação do teor de humidade.

Teor de Humidade		
Não aplicável	<0,05	<0,5
SOL081501	SOL080101	Restantes elementos da família SOL não discriminados nas colunas anteriores.
SOL081101	SOL080103	
SOL081404	SOL080604	
SOL081602	SOL080801	

A.4. Medição do Espectro Visível

A.4.1 Objetivo

Verificar se os espectros do produto estão conformes.

A.4.2 Material

- Espectrofotómetro UV/ Visível UNICAM UV2;
- Balança analítica, com precisão 0,0001g;
- Goblés, capacidade 25 mL;
- Cuvetes de vidro, 10 mm de espaço ótico;
- Seringa, capacidade de 2 mL;
- Seringa, capacidade de 20 mL.

A.4.3 Reagentes utilizados

- DV5907, velatura incolor;
- SOL080603;
- DP2690, diluente poliuretano.

A.4.4 Procedimento

➤ Inicialização do espectrofotómetro

As “linhas de base” devem ser feitas no início da sessão de trabalho.

A cuvete de trabalho deve estar sem vestígios de cor e completamente transparente quando comparada contraluz e contra um fundo preto.

- Retirar as cuvetes dos compartimentos de amostra e referência.
- Ligar o espectrofotómetro.
- Esperar que o espectrofotómetro apresente o Menu principal.
- Com as teclas e seleccionar “LIBRARY”.
- Pressionar a tecla
- Seleccionar o ficheiro “DEFAULT.SCN” e carregar na tecla
- Seleccionar “LOAD” e carregar na tecla
- Pressionara tecla para fazer a baseline.
- Carregar na tecla
- No Menu Principal carregar na tecla que assinala a opção “REMOTE”.

➤ “Linhas de Base”

- Abrir o programa “VISION”.
- Colocar a cuvete de referência com velatura incolor, no compartimento assinalado “Reference” do espectrofotómetro, e fazer um varrimento.
 - Retirar a cuvete de referência e colocar a cuvete de trabalho, no compartimento, assinalado “Sample” do espectrofotómetro, e fazer um varrimento.
 - Confirmar se as cuvetes estão em condições (ver 2.4.5), e caso não estejam a trocar ou limpar as cuvetes

- Mantendo a cuvete de trabalho, colocar a cuvete de referência no respetivo compartimento, e fazer uma “linha de base”.
- Retirar a cuvete de trabalho do compartimento respetivo.
- Fazer outro varrimento com a cuvete de referência para confirmação da linha de base.

A.4.5 Confirmação das linhas de base

- Através da opção:” File/Open/Batch of results...”, abrir os ficheiros: “__padrão.sre”; “__refer.sre”; “_s_padr.sre”
- Através da opção:” Maths/Combine spectra/subtract...”, comparar os gravados com os ficheiros obtidos pela ordem:
 - “__refer.sre” (varrimento da cuvete de referência)
 - “__padrão.sre” (varrimento da cuvete de trabalho)
 - “_s_padrão.sre” (varrimento sem a cuvete de trabalho, após a linha de base para confirmação desta).
- Se o valor máximo de alguma das curvas de diferença for superior, em valor absoluto a 0.015A, limpar ou trocar a cuvete e repetir o ponto 2.4.4.
- Se os valores máximos das curvas de diferença forem inferiores, em valor absoluto a 0.015A, registar estes valores no ITQ58.
- Sair do programa VISION gravando os 3 ficheiros na pasta:
 - “C:\Ensaios\Baseline”
 - Registrar os valores máximos das curvas de diferença no ITQ58. Colocar este impresso no dossier “Controlo de Qualidade – Velaturas”.

Nota: O formato dos ficheiros a usar para os varrimentos da cuvete de referência antes da linha de base, da cuvete de trabalho e da cuvete de referência após a linha de base, é respectivamente, “raammdd.sre”, “Sxaammdd.sre” e “SPaammdd.sre”, sendo que “x” designa a letra de identificação da cuvete utilizada e “aammdd” corresponde à data.

A.4.6 Controlo da Cor

- Abrir o ficheiro: CQVel (“Desktop”)
- Após introdução da Palavra-passe pressionar o botão “button 2”
- Introduzir o código da velatura. Se o código da velatura for constituído apenas por 6 dígitos acrescentar “.” uma vez que este campo só aceita 7 dígitos.
- O programa sugere uma diluição. A diluição pode ter um erro por excesso, até um valor máximo de 5%.
- Introduzir no programa o código da velatura e o número de fabrico.
- Tarear um goblé de 25 mL.
- Com a seringa de 2 mL lavada, pesar uma massa de velatura (ou corante) aproximadamente igual à indicada no programa e proceder segundo 2.4.7 ou 2.4.8.

Nota: Se for necessário fazer uma diluição superior a 150 vezes, deve-se fazer uma dupla diluição. As diluições devem ser feitas, com velatura incolor DV5907 ou SOL080603 no caso da família VH.

A.4.7 Famílias COR, CO, VE e VR

- Com a seringa de 20 ml adicionar a velatura de diluição até uma massa de aproximadamente 25 g.
- Agitar bem e encher a cuvete deitando fora de seguida. Repetir 3 vezes, ou até a cuvete estar lavada.
- Encher a cuvete e limpar cuidadosamente o exterior.
- Colocar no compartimento de amostras.
- Iniciar a leitura através do programa.
- Proceder consoante o resultado.

A.4.8 Família VH

- Levar o goblé com a velatura à estufa para secagem total do líquido.
- De seguida, tarear a balança com o goblé já arrefecido.
- O resto do procedimento é igual ao das famílias COR, CO, VE e VR.

Nota: No caso de diluição dupla, proceder da seguinte maneira, após indicação da diluição pelo programa:

A.4.9 Procedimento para a diluição dupla

- Calcular as quantidades de velatura a pesar para obter das duas vezes uma quantidade total de 25g.
- Pesar aproximadamente a quantidade obtida. Para a primeira diluição o procedimento da família VH é igual aos primeiros dois pontos de 2.4.8. Adicionar velatura incolor até 25g. Agitar bem.
- Com a mesma seringa de 2 ml retirar uma quantidade desta solução e pesar novamente a mesma quantidade obtida inicialmente.
- Calcular a quantidade exata de velatura incolor a adicionar.
- Os restantes 5 passos são os últimos do procedimento para diluição simples.

A.4.10. Análise dos resultados

O programa dá os resultados da seguinte forma:

“CONFORME” - Verde ou amarelo

“NÃO CONFORME” - Vermelho

“CONFORME”: A velatura deve ser etiquetada com uma etiqueta **“PRODUTO CONFORME”** (ETQ06).

“NÃO CONFORME”: Repetir a diluição até obtenção de dois resultados concordantes e caso se confirme o valor inicial, etiquetar com uma etiqueta **“PRODUTO NÃO CONFORME”** (ETQ08).

Preencher uma ficha de defeito (ITQ05) e comunicar ao responsável do DTQ que decidirá a ação corretiva a tomar, preenchendo a ficha de defeito no campo correspondente à ação corretiva.

Em qualquer dos casos o programa dá um valor correspondente à diferença de cor, em que 0 é a cor teórica e 1 o limite máximo de desvio de forma a não ser perceptível pela visão e, que em conjunto com o resultado deve ser constado no ITQ57.

Nota: Dois resultados são considerados concordantes quando a diferença entre eles em cada comprimento de onda, é, em valor absoluto, inferior a 0,015A.

A.4.11. Cuvetes

- As Cuvetes devem ser guardadas em frascos com **DP2690** devendo estar sempre limpas. Se necessário proceder à limpeza do seu interior com cotonetes.
- Para cubete de referência deve ser usada sempre a mesma cubete e manter esta cubete sem a utilizar com velaturas.

A.5. Determinação da viscosidade FORD4

A.5.1 Objetivo

Determinar a viscosidade FORD 4 de uma amostra.

A.5.2 Material

- Taça FORD 4;
- Termómetro;
- Banho termostático MEMMERT DV –II +.

A.5.3 Procedimento

- A amostra deve ser colocada no banho termostático, e permanecer o tempo suficiente para atingir a temperatura de $23,0 \pm 1^\circ\text{C}$.
- O copo FORD4 deve ser conservada na sala climatizada a 23°C .
- Encher o copo FORD4 com a amostra até transbordar, tapando o orifício com um dedo.
- Contabilizar o tempo de escoamento.
- Registrar o valor.

A.5.4 Precisão (Repetibilidade)

O valor absoluto da diferença entre 2 resultados individuais e a média de resultados, obtidos no mesmo material, pelo mesmo operador, num curto intervalo de tempo, deve ser inferior a 1.4%.

A.5.6 Produtos SL88xx

- Para controlo da viscosidade destes produtos, é feita uma pré diluição.
- Consultar e registar no ficheiro “L:\DTQ\CQ\CQ SL88xx.xls”

A.5.7 Controlo da viscosidade das famílias POR

- Para controlo da viscosidade é feita uma pré diluição.
- Consultar e registar no ficheiro “L:\DTQ\CQ\CQ RPO.xls”

A.6. Inspeção visual da cor

A.6.1 Objetivo

Comparar a cor de uma amostra com o padrão.

A.6.2 Inspeção visual de cor

Fazer aplicação em placa de madeira ou papel e comparar visualmente com amostra padrão líquida, ou referência de catálogo, etc.

A.6.3 Isento de cor

- Colocar a amostra num goblé de 25 mL.
- De seguida, num local bem iluminado, contra um fundo branco confirmar a ausência de cor.

A.7. Controlo de cores opacas, através do Espectrofotómetro

A.7.1 Objetivo

Comparar a cor de uma amostra com o padrão.

A.7.2 Material

- Espectrofotómetro de cores opacas;
- Lâminas.

A.7.3 Procedimento

- Aplicar nas lâminas;
- Secar na estufa a 30°C;
- Fazer leitura com o Espectrofotómetro.

A.7.4 Leitura no Espectrofotómetro

- Quando se cria um novo produto, este é aplicado, e é feita a leitura no espectrofotómetro e regista-se como Padrão.
- Todos os fabricos devem ser aplicados e devem ser comparados com a respetiva leitura do Padrão.
- Calcula-se a diferença de cor, através da seguinte equação:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \text{ em que } dE \text{ tem de ser menor que } 1$$

- O ficheiro de registo está localizado em: "L:\DTQ\CQ\CQ Cores\LEITURA PADROES E FABRICOS\...".

Anexo B--Exemplo de cálculos

✓ Teor de Sólidos

Para a realização do seguinte exemplo de cálculo, usou-se valores obtidos a partir de um fabrico para conseguir exemplificar como chegar ao valor da percentagem do teor de sólidos.

$$TDS = \frac{M3-M0}{M1-M0} \times 100 \quad (12)$$

Sendo:

M0 – Massa inicial da caixa de Petri;

M1 – Massa inicial da caixa de Petri + produto;

M3 – Massa final da caixa de Petri + produto.

$$TDS = \frac{30,5698 - 30,5219}{30,7340 - 30,5219} \times 100$$

$$TDS = 22,6\%$$

✓ Diferença de cor

Tendo como exemplo os valores obtidos de um fabrico, pode-se calcular a diferença de cor pela seguinte maneira:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (13)$$

Sendo os valores do Padrão os seguintes:

$$L = 80,69$$

$$a = -1,12$$

$$b = 0,9$$

E os do fabrico os seguintes:

$$L = 80,75$$

$$a = -1,14$$

$$b = 0,81$$

Então o valor da diferença de cor será:

$$\Delta E = \sqrt{(80,69 - 80,75)^2 + (-1,12 - (-1,14))^2 + (0,9 + 0,81)^2}$$

$$\Delta E = 0,11$$

✓ Teor de Humidade

Para realizar o cálculo do teor de humidade, a empresa forneceu os valores obtidos da titulação Karl Fischer de um solvente proveniente de uma cisterna.

$$\%H_2O = \frac{[\text{Hidranal Composite 5K}] \times (V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}) \times 100}{m_{\text{sol}}/1000} \quad (14)$$

Sendo:

$$[\text{Hidranal Composite 5K}] = 4 \text{ g/L}$$

$$V_{\text{inicial}} = 5,40 \text{ mL}$$

$$V_{\text{final}} = 5,55 \text{ mL}$$

$$m_{\text{sol}} = 1,5067 \text{ g}$$

$$\%H_2O = \frac{4 \times (5,55 - 5,40) \times 100}{1,5067/1000}$$

$$\%H_2O = 0,0398 \%$$

Anexo C- Procedimentos de Controlo de Qualidade

Tabela C 1 – Tabela orientativa de procedimentos de controlo de receção

Descrição	Insp. R.	Turva.	Cor	TDS	Visc. Br.	%H ₂ O	Dens.	Esp. Vis.	Visc.F4	GC
Procedimento	POF1	PTQ34	PTQ35	PTQ14	PTQ15	PTQ18	PTQ20	PTQ21	PTQ22	PTQ24
Família										
ACI	●									
ADI	●									
AGU	●									
ASF	●									
CAR	●									
CER	●									
COR	●									
MAT	●									
NIT	●									
OLE	●									
PAR	●									
PIG	●									
RAA	●			●						
RAC	●			●						
RAD	●									
RAL	●			●						
RIS	●			●						
RPE	●			●						
RPO	●			●					●17)	
RPV	●			●						
RUD	●									
RUR	●									
RVI	●									
SOD	●									
SOL	●	●16)	●			●15)				

● Aplicável.

● Aplicável em alguns casos. Consulte o procedimento indicado.

Tabela C 2 - Tabela orientativa de procedimentos de controlo final

Descrição	TDS	Turva.	Cor V.	Visc. Br.	%H ₂ O	Dens.	Esp. Vis.	Visc.F4 ¹⁾	Cor A+E
Procedimento	PTQ14	PTQ34	PTQ35	PTQ15	PTQ18	PTQ20	PTQ21	PTQ22	PTQ61
Família									
AC			●					●	
AS			●					●	
AL								●	
AP									
CO							●		
CP	●								
CR									
CT	●								
DC									
DE	●								
DL									
DP									
DR									
DS									
DV									
EA			●					●9)	●14)
EB	●		●						
EC			●					●	
EI			●					●	
EL			●					●	
EP			●10)					●7)	
ES			●					●	
FA								●	
FL								●	
FP				●				●	
FU	●							●	●
FX			●						
IA	●								
IM	●								

Descrição	TDS	Turva.	Cor V.	Visc. Br.	%H ₂ O	Dens.	Esp. Vis.	Visc.F4 ¹⁾	Cor A+E
Procedimento	PTQ14	PTQ34	PTQ35	PTQ15	PTQ18	PTQ20	PTQ21	PTQ22	PTQ61
Família									
IO	●								
MC	●								
PA								●	
PP			●10)					● 7)	
SL								●12)	
TA	●		●						
TB			●					●	
TC								●5)	
TP								●	
TT	●		●						
VA								●	
VB								●13)	
VC			4)	●				●	
VE							●		
VH							●		
VF			●						
VL	●11)							●	
VM								●	
VO			●						
VP	●11)							●	
VR							●		
VS								●	
VT								●	
VU	●							●	●
VX			●					●8) 9)	

● Aplicável.

1) No caso de VP47007 só é determinada a viscosidade Ford 4 da mistura (a do VP sem mistura não é determinável).

- No caso de PPxxxx só se aplica a viscosidade FORD4 da mistura.

- Só para produtos com viscosidade Ford4 inferior a 200s. Para viscosidades superiores usar Visc. Brookfield.
- 2) -
- 3) -
- 4) Controlo de cor só aplicável a VC2525.
- 5) Não Aplicável a TC16002, TC16003.
- 6) Apenas são analisados os produtos que se suspeite poderem não estar conforme as especificações.
- 7) Aplicável só a produtos com designação “BRANCO” (EP482x0, EP484xx, EP500xx, EP51xxx, etc.), e PP brancos.
- 8) Apenas os incolores (VX21400).
- 9) Aplicável só a produtos com designação “BRANCO” ou “PRETO” (EA25611, EA25612, etc.).
- 10) Aplicável aos produtos excluídos em 7)
- 11) Só para VL20800, VL20900, VP45200 e VP45700.
- 12) Só para SL8840, SL8860 e SL8870.
- 13) Exceto VB24223 e VB24195.
- 14) Exceto EA25611 e EA25612. É necessário aplicar outras referências (para controlar cor) e EA25610 (para verificar boa aderência).
- 15) Aplicável a SOL080101, SOL080103, SOL080604 e SOL080801.
- 16) SOL160050: Misturar com RPE16002x cerca de 50% em peso e verificar ausência de turvação.
- 17) Aplicável (após diluição) a RPO1605xx, RPO1607xx, RPO160062 e RPO121200.

Anexo D- Resultados das leituras dos padrões e dos fabricos (base solvente)

Tabela D 1 – Resultado das leituras do padrão e do fabrico do produto AC93980.

DATA	PRODUTO	L	a	b	ΔE
29/03/18	PADRÃO	91,98	-0,34	6,72	-
20/04/18	AC93980	91,87	-0,45	6,84	0,14
24/05/18	AC93980	91,7	-0,4	7,04	0,39

Tabela D 2 - Resultado das leituras do padrão e do fabrico do produto EL93694.

DATA	PRODUTO	COR	L	a	b	ΔE
04/04/18	PADRÃO	CINZA	35,05	-0,04	-0,71	-
24/04/18	EL93694	CINZA	34,53	0	-0,59	0,54
13/06/18	F18	CINZA	34,72	0,3	0,12	0,96
13/06/18	F19	CINZA	34,53	0,25	-0,14	0,82
13/06/18	PRODUÇÃO	CINZA	34,58	-0,21	-0,99	0,57
13/06/18	F20	CINZA	34,73	-0,18	-1,1	0,52
13/06/18	EL93694	CINZA	35,22	-0,13	-0,54	0,26

Tabela D 3 - Resultado das leituras do padrão e do fabrico do produto EL93976.

DATA	PRODUTO	COR	L	a	b	ΔE
21/03/18	PADRAO	CINZA	34,52	-1,18	-2,12	-
21/03/18	EL93976	CINZA	34,31	-1,14	-1,98	0,26
10/04/18	EL93976	CINZA	34,4	-1,18	-2,09	0,12
18/04/18	EL93976	CINZA	34,75	-1,2	-2,1	0,23

Tabela D 4 - Resultado das leituras do padrão e do fabrico do produto EP93879.

DATA	PRODUTO	COR	L	a	b	ΔE
14/03/18	PADRAO	CINZA	34,24	0,2	-0,01	-
14/03/18	EP93879	CINZA	34,34	0,21	0,09	0,14
23/03/18	EP93879	CINZA	34,78	0,3	-0,02	0,55
09/04/18	EP93879	CINZA	34,73	0,33	0,07	0,51
02/05/18	EP93879	CINZA	34,6	0,29	0,13	0,40
22/05/18	EP93879	CINZA	34,67	0,25	0,12	0,45
05/06/18	EP93879	CINZA	34,71	0,24	0,1	0,48
05/07/18	EP93879	CINZA	34,69	0,33	0,1	0,48
23/07/18	EP93879	CINZA	34,71	0,28	0,24	0,54

Anexo E – Resultados das leituras dos padrões e dos fabricos (base aquosa)

Tabela E 1 – Resultados das leituras do L, a, b dos padrões.

DATA	PRODUTO	COR	L	a	b
08/02/18	EA93987	RAL8019	31,7	1,44	-0,31
22/02/18	EA93997	S 5005Y-50R	54,99	3,81	7,19
22/02/18	EA93998	RAL8007	39,06	8,27	12,88
22/03/18	EA93999	RAL7021	30,63	-0,53	-2,45
15/03/18	EA94005	RAL2000	59,17	30,22	49,07
15/03/18	EA94006	RAL6004	32,16	-9,86	-2,62
15/03/18	EA94007	RAL5020	31,8	-10,91	-8,95
19/03/18	EA93584	RAL7047	79,52	-0,13	0,04
20/03/18	EA94009	RAL8000	49,85	5,59	23,63
20/03/18	EA93946	RAL1019	60,58	4,06	13,87
21/03/18	EA94011	RAL3000	42,6	41,74	23,52
27/03/18	EA93635	RAL7040	64,49	-1,54	-2,35
27/03/18	EA93870	RAL9010	91,3	-1,19	4,48
29/03/18	EA94015	RAL7004	64,63	0,32	-1,31
29/03/18	EA94016	S 2002-Y	74,36	-0,92	3,91
04/04/18	EA93413	RAL1015	85,21	2,11	16,87
06/04/18	EA93573	RAL7035	80,69	-1,12	0,9
09/04/18	EA93963	RAL9016	91,47	-0,75	4,01
12/04/18	EA93436	RAL6019	83,59	-12,3	13,58
19/04/18	EA94024	RAL2003	65,16	42,13	52,73
20/04/18	EA93935		26,92	-0,11	-2,38
23/04/18	EA93927		84,79	5,45	16,87
24/04/18	EA93435	RAL4010	50,55	46,39	-6,33
08/05/18	EA94033	S 2000-N	79,17	-0,25	1,34
08/05/18	EA94032	RAL7044	72	-0,21	6,27
09/05/18	EA934035F1	LM18	87,94	0,7	6,29
09/05/18	EA94038	RAL3011	33	26,81	10,2
10/05/18	EA94041	RAL7015	40	0,05	-4,2
10/05/18	EA93981	RAL7011	39,58	-1,67	-2,43
10/05/18	EA94040	RAL8014	30,38	3,29	4,47
17/05/18	EA93819	RAL5012	54,57	-15,41	-33,69
17/05/18	EA93607		64,62	-0,18	-0,68
17/05/18	EA93985	RAL9007	49,09	-0,68	1,84
18/05/18	EA94046	RAL3007	27,23	5,76	1,35
22/05/18	EA93987	RAL8019	31,27	1,38	-0,27
24/05/18	EA94050	S 4010-Y90R	57,66	4,54	3,88
04/05/18	EA94049	S 5010-R90B	51	-2,42	-5,64

Data	Produto	Cor	L	a	b
30/05/18	EA94053	S 2005-G	77,15	-3,32	3,34
04/06/18	EA94052	RAL5009	39,66	-7,84	-17,4
06/06/18	EA93529	RAL1013	86,51	0,44	11,73
06/06/18	EA93751	RAL3027	38,84	40,21	11,67
11/06/18	EA94034	S 1015-Y60R	79,19	7,84	14,81
11/06/18	EA93492	RAL9001	92,03	0,74	7
14/06/18	EA94062	RAL5018	57,24	-29,31	-12,88
15/06/18	EA93919	RAL7046	54,09	-1,45	-2,41
15/06/18	EA94063		44,67	4,09	9,43
18/06/18	EA94064	S 1500-N	93,55	-0,36	1,55
20/06/18	EA93955	S 2502-B	71,21	-1,37	-0,48
20/06/18	EA93315		68,38	-0,17	-0,08
21/06/18	EA94068	RAL5008	30,77	0,32	-6,06
25/06/18	EA94067	S 1010-R80B	85,53	-2,24	-8,37
25/06/18	EA94066	S 1010-R30B	85,56	4,73	-4,68
25/06/18	EA94070	RAL5005	38,17	-4,02	-35,37
26/06/18	EA93878	RAL8028	31,86	4	7,6
27/06/18	EA94072	RAL1023	79,06	7,82	80,73
27/06/18	EA93444	RAL8011	34,98	8,2	10,16
28/06/18	EA93994	RAL3005	30,43	14,5	3,82
28/06/18	EA93945	RAL7037	51,62	-1,37	-0,36
29/06/18	EA94069	S 1505-Y10R	82,6	0,58	10,87
29/06/18	EA94076	S 2005-Y30R	76,37	1,83	9,66
02/07/18	EA93949	S 1000-N	87,85	-0,37	1,04
04/07/08	EA94078	RAL5015	51,9	-11,33	-36,89
09/07/18	EA94079	RAL7045	59,7	-1,2	-1,12
10/07/18	EA93921	RAL7039	47,08	0,44	4,34
16/07/18	EA94081	S 4005-Y50R	61,4	1,24	5,56
16/07/18	EA94080	S 1080-Y70R	51,03	43,52	35,88
19/07/18	EA94084	S 7010-Y70R	37,19	4,89	1,85
24/07/18	EA93830	RAL7016	30,91	-0,61	-3,07
27/07/18	EA94086	RAL7024	35,48	-0,18	-3,9
31/07/18	EA93910	RAL1014	77,49	3,71	27,39
31/07/18	EA93771	RAL8016	30,94	8,52	5,76
01/08/18	EA94088	S 3502-G	65,48	-1,5	1,44
03/08/18	EA94090	S 8005-Y20R	33,69	1,06	2,13

Tabela E 2 – Resultados das leituras dos 70 fabricos e o respetivo valor do ΔE .

Data	Produto	Cor	L	a	b	ΔE
06/04/18	EA93573	RAL7035	80,24	-1,14	0,81	0,46
10/04/18	EA94005	RAL2000	58,22	31,22	49,29	1,40
10/04/18	EA93963	RAL9016	91,39	-0,82	3,86	0,18
12/04/18	EA93584	RAL7047	79,03	-0,08	0,18	0,51
12/04/18	EA93436	RAL6019	83,87	-12,37	13,11	0,55
17/04/18	EA93584	RAL7047	79,77	-0,04	0,01	0,27
20/04/18	EA93573	RAL7035	80,87	-1,15	0,73	0,25
23/04/18	EA93927		84,77	6,41	17,93	1,43
02/05/18	EA93963	RAL9016	91,63	-0,77	3,8	0,26
09/05/18	EA93573	RAL7035	80,75	-1,14	0,81	0,11
15/05/18	EA93413	RAL1015	84,99	2,37	17,09	0,41
17/05/18	EA93819	RAL5012	54,49	-15,42	-33,74	0,09
17/05/18	EA93985	RAL9007	49,75	-0,67	2,2	0,75
18/05/18	EA93413	RAL1015	84,99	2,26	17,25	0,46
21/05/18	EA94033	S-2000-N	79,22	-0,12	1,46	0,18
22/05/18	EA93987	RAL8019	31,22	1,33	-0,33	0,49
22/05/18	EA93635	RAL7040	64,58	-1,5	-2,33	0,10
05/06/18	EA93999	RAL7021	30,4	-0,51	-2,36	0,25
06/06/18	EA93529	RAL1013	86,65	0,37	11,55	0,24
07/06/18	EA93985	RAL9007	43,1	-0,42	2,43	6,02
07/06/18	EA93963	RAL9016	91,53	-0,72	3,86	0,16
11/06/18	EA94053	S 2005-G	77,17	-3,22	3,65	0,33
11/06/18	EA93492	RAL9001	92,18	0,82	6,85	0,23
11/06/18	EA93751	RAL3027	38,97	40,63	12,04	0,57
12/06/18	EA94033	S 2000-N	79,4	-0,25	1,54	0,30
12/06/18	EA94032	RAL9002	72,65	-0,38	5,69	0,89
12/06/18	EA93607		62,45	-0,19	-0,75	2,17
15/06/18	EA93635	RAL7040	64,64	-1,52	-2,54	0,24
15/06/18	EA93919	RAL7046	54	-1,42	-2,24	0,19
15/06/18	EA93946	RAL1019	60,73	4,09	13,84	0,16
15/06/18	EA94032	RAL9002	72,57	-0,37	5,8	0,76
20/06/18	EA93413	RAL1015	85,44	2,14	17,15	0,36
20/06/18	EA93946	RAL1019	61,25	4,26	13,99	0,71

Data	Produto	Cor	L	a	b	ΔE
20/06/18	EA93315		69,38	-0,16	-0,04	1,00
20/06/18	EA93955	S 2502-B	71,4	-1,37	-0,58	0,21
21/06/18	EA93529	RAL1013	86,71	0,3	11,16	0,62
21/06/18	EA93492	RAL9001	92,28	0,93	6,7	0,43
21/06/18	EA94015	RAL7004	64,97	0,38	-1,63	0,47
26/06/18	EA93529	RAL1013	86,73	0,25	11,15	0,65
26/06/18	EA93878	RAL8028	32,12	4,07	7,81	0,34
27/06/18	EA93315		68,53	-0,13	0,1	0,24
27/06/18	EA93436	RAL6019	84,02	-12,11	12,95	0,79
27/06/18	EA93635	RAL7040	64,61	-1,51	-2,61	0,29
27/06/18	EA93444	RAL8011	34,93	8,23	9,8	0,36
28/06/18	EA93994	RAL3005	30,77	14,88	4,2	0,64
28/06/18	EA93870	RAL9010	91,91	-1,08	4,32	0,64
29/06/18	EA93945	RAL7037	51,87	-1,41	-0,4	0,26
29/06/18	EA94032	RAL7044	72,5	-0,33	5,77	0,72
02/07/18	EA93315		69,3	-0,1	0,07	0,93
02/07/18	EA93949	S 1000-N	87,98	-0,4	1,07	0,14
03/07/18	EA94011	RAL3000	42,37	41,61	22,86	0,71
05/07/18	EA94072	RAL1023	78,69	7,68	80,58	0,42
09/07/18	EA93529	RAL1013	86,57	0,14	11,11	0,69
10/07/18	EA93921	RAL7039	46,56	0,88	5,01	0,96
10/07/18	EA93878	RAL8028	31,6	4,29	7,62	0,39
16/07/18	EA94062	RAL5018	57,23	-28,99	-12,74	0,35
19/07/18	EA93945	RAL7037	51,39	-1,41	-0,33	0,24
19/07/18	EA93635	RAL7040	64,56	-1,54	-2,5	0,17
19/07/18	EA93573	RAL7035	80,34	-1,18	0,65	0,43
19/07/18	EA93315		68,68	-0,31	-0,6	0,62
24/07/18	EA93830	RAL7016	30,23	-0,77	-3,1	0,70
24/07/18	EA93315		69,67	-0,28	-0,37	1,33
24/07/18	EA93981	RAL7011	41,06	-1,81	-2,7	1,51
27/07/18	EA93935		27,13	-0,22	-2,39	0,24
27/07/18	EA93997	S 5005Y-50R	55,34	4,02	7,41	0,46
27/07/18	EA93949	S 1000-N	87,75	-0,66	0,38	0,73
31/07/18	EA93771	RAL8016	30,96	9,25	6,26	0,89
03/08/18	EA93910	RAL1014	78,23	4,05	27,86	0,94
03/08/18	EA93584	RAL7047	80,01	-0,27	0,04	0,51
03/08/18	EA93919	RAL7046	54,26	-1,44	-2,27	0,22
06/08/18	EA93870	RAL9010	92,06	-1,26	4,16	0,83