



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Avaliação do Método de Espectroscopia de Transmissão para Controle e Ajuste da Força de Tingimento em Concentrados de Pigmento

Autor: Eduarda Diefenbach

Orientador: Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Porto Alegre, abril de 2023

Autor: Eduarda Diefenbach

Avaliação do Método de Espectroscopia de Transmissão para Controle e Ajuste da Força de Tingimento em Concentrados de Pigmento

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Orientador: Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dra. Aline Schilling Cassini, Departamento de Engenharia Química, UFRGS

Vinícius da Costa Ávila, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRGS

Porto Alegre

2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me agraciar com saúde e me dar forças nos momentos de dificuldade.

Agradeço aos meus pais, Karin e Marcos, por serem minha fortaleza, pelo incentivo e apoio incondicional. Sem vocês nada seria possível. Eu amo vocês com todo meu coração!

À minha irmã Rafaela, por ser exemplo e amparo.

Aos meus avós, tias e primos, pelo amor e compreensão da minha ausência devido aos estudos durante minha trajetória acadêmica.

Ao meu namorado Victor, por estar do meu lado em todos os momentos e por me incentivar a ser alguém melhor todos os dias.

Às minhas amigas, pelos momentos felizes, por ouvirem meus desabaços e pelas palavras de incentivo durante todo percurso. Vocês foram essenciais!

Agradeço aos meus líderes Rogério Auad e Ernani Paludo por todo suporte e pelo valioso conhecimento compartilhado para a realização deste trabalho.

Agradeço ao professor Pedro Rafael Bolognese Fernandes, pela orientação, paciência e ajuda na elaboração deste trabalho.

RESUMO

A análise da força de tingimento em concentrados de pigmento através do método convencional, que emprega a espectroscopia de reflexão, utiliza uma mistura da amostra com uma base padrão, que é então aplicada em uma cartela e posteriormente curada em estufa previamente à análise. Este procedimento implica na realização de diversas operações manuais, demandando um elevado tempo e conseqüentemente ampliando os erros relacionados à técnica de análise por reflexão espectrofotométrica. Uma nova técnica proposta, que utiliza o concentrado de pigmentos ainda na sua forma líquida, *in natura*, realiza a medida da propriedade através da espectroscopia de transmissão, de forma automática, rápida e suprimindo os erros humanos. Diante da suposta superioridade do método de transmissão, este trabalho teve como objetivo comparar, através da sensibilidade dos resultados, dois métodos de análise da força de tingimento em concentrados de pigmentos: o método convencional, baseado na espectroscopia de reflexão, e um novo método, baseado na espectroscopia de transmissão. Para as análises foram utilizados lotes de produção de um concentrado de pigmento azul produzidos por um fabricante global. Procedeu-se com a realização de dois tipos de testes: o primeiro teste teve como objetivo verificar a sensibilidade dos métodos em detectar diferenças na força de tingimento dos lotes puros; o segundo teste avaliou a sensibilidade das duas técnicas ao serem variadas as concentrações das amostras, através de diluições. Em ambos os experimentos, o método de transmissão para a avaliação da força de tingimento se mostrou superior em relação ao método convencional, fornecendo uma sensibilidade aproximadamente quatro vezes maior. Para comprovar a real sensibilidade, um experimento complementar foi realizado: os resultados obtidos através da transmissão foram utilizados para calcular uma correção/ajuste da força de tingimento, visando atingir o valor do padrão. Os resultados deste teste também se mostraram satisfatórios para o método proposto, podendo-se assim evidenciar a superioridade da espectroscopia de transmissão em relação ao método convencional que utiliza a espectroscopia de reflexão.

Palavras-chave: *força de tingimento, espectroscopia de transmissão, espectroscopia de reflexão, concentrado de pigmento, sensibilidade, controle de qualidade em tintas.*

ABSTRACT

The analysis of the tinting strength in pigment concentrates through the conventional method, which employs reflection spectroscopy, uses a blend of the sample with a standard base, which is then applied to a card and subsequently cured in an oven prior to analysis. This procedure implies carrying out several manual operations, demanding a high amount of time and consequently increasing the errors related to the analysis technique by spectrophotometric reflection. A new proposed technique, which uses the pigment concentrate still in its liquid form, *in natura*, performs the measurement of the property through transmission spectroscopy, automatically, quickly and suppressing human errors. Given the supposed superiority of the transmission method, this work aimed to compare, through the sensitivity of the results, two methods for analyzing the tinting strength in pigment concentrates: the conventional method, based on reflection spectroscopy, and a new method, based on transmission spectroscopy. For the analyzes, production batches of a blue pigment concentrate produced by a global manufacturer were used. Two types of tests were carried out: the first test aimed to verify the sensitivity of the methods in detecting differences in the tinting strength of the pure lots; the second test evaluated the sensitivity of the two techniques when varying sample concentrations through dilutions. In both experiments, the transmission method for the evaluation of tinting strength was superior to the conventional method, providing a sensitivity approximately four times greater. To prove the real sensitivity, a complementary experiment was carried out: the results obtained through the transmission were used to calculate a correction/adjustment of the tinting strength, aiming to reach the standard value. The results of this test were also satisfactory for the proposed method, thus demonstrating the superiority of transmission spectroscopy in relation to the conventional method that uses reflection spectroscopy.

Keywords: *tinting strength, transmission spectroscopy, reflection spectroscopy, pigment concentrate, sensitivity, quality control in paints.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas do processo de fabricação de uma tinta	5
Figura 2: Exemplo de força de tingimento alta e baixa.....	8
Figura 3: Princípio de funcionamento do espectrofotômetro de reflexão com esfera integradora	11
Figura 4: Espectro de reflexão para um concentrado de pigmento verde	11
Figura 5: Espectrofotômetro de reflexão DatacolorCheck 3	16
Figura 6: Equipamento <i>Transmicell</i>	17
Figura 7: Esquema de funcionamento de uma análise na <i>Transmicell</i>	19
Figura 8: Espectro de transmissão de uma amostra de cor verde.....	20
Figura 9: Aplicação em cartela do corte com base branca dos lotes de concentrado 1 e 2....	21
Figura 10: Espectro de reflexão em cartela dos lotes 1 e 2	22
Figura 11: Ampliação da região do comprimento de onda de 610nm	23
Figura 12: Comportamento do coeficiente K/S dos lotes 1 e 2	24
Figura 13: Espectro de transmissão obtidos através da <i>Transmicell</i> para os lotes 1 e 2.....	25
Figura 14: Ampliação da região do comprimento de onda de 420 nm	26
Figura 15: Aplicação em cartela do corte com base branca das amostras diluídas	27
Figura 16: Espectro de reflexão em cartela do gradiente de diluições a partir do lote 3	27
Figura 17: Ampliação da região do comprimento de onda de 610nm	28
Figura 18: Espectros de transmissão obtidos através da <i>Transmicell</i> para as amostras diluídas a partir do lote 3	29
Figura 19: Ampliação da região do comprimento de onda de 420nm	30
Figura 20: Relação entre transmissão e reflexão em cartela para as amostras diluídas.....	31
Figura 21: Relação entre transmissão e força de tingimento obtida via reflexão para as amostras diluídas.....	32
Figura 22: Curva de resposta frente à diluição em termos de transmissão	33
Figura 23: Lote 1 e lote 2 com a força de tingimento ajustada	33
Figura 24: Análise de transmissão do lote 2 ajustado	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Critérios de aceitação para o R&R	13
Tabela 2: Condição analítica da análise de transmissão dos lotes 1 e 2	25
Tabela 3: Resultados de força de tingimento e transmissão para os lotes 1 e 2	26
Tabela 4: Condição analítica da análise de transmissão das amostras diluídas.....	29
Tabela 5: Compilado de resultados de %Força de Tingimento, %Reflexão e %Transmissão .	30

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Tintas e Concentrados de Pigmentos	4
2.2	Processo de Fabricação da Tinta	5
2.3	Análises de Controle de Qualidade em Tintas e Concentrados de Pigmentos	6
2.3.1	Força de Tingimento	6
2.3.2	Poder de Cobertura	8
2.3.3	Viscosidade	9
2.3.4	Finura de Moagem	9
2.4	Espectroscopia de Reflexão	9
2.5	Espectroscopia de Transmissão	12
2.6	Repetibilidade e Reprodutibilidade (R&R)	12
3	Materiais e Métodos	14
3.1	Preparo das Amostras	14
3.2	Espectroscopia de Reflexão em Cartela (Método Convencional)	15
3.3	Espectroscopia de Transmissão (Método Proposto)	16
3.3.1	Analisador de Força de Tingimento por Transmissão: Transmicell	16
3.3.2	Calibração do Equipamento	17
3.3.3	Condição Analítica	17
3.3.4	Limpeza do Equipamento	18
3.3.5	Análise de Força de Tingimento através da Espectroscopia de Transmissão	18
3.3.6	Interpretação dos Resultados	20
4	Resultados	21
4.1	Comparativo de lotes puros (<i>in natura</i>)	21
4.1.1	Método Convencional	21
4.1.2	Método Proposto	24
4.2	Avaliação da resposta à variação de concentração (diluição)	26
4.2.1	Método Convencional	26
4.2.2	Método Proposto	28
4.3	Correlações entre os métodos	31
4.4	Ajuste e Correção da Força de Tingimento	32
5	Conclusões	35
	REFERÊNCIAS	37

1 Introdução

A indústria de tintas pouco evoluiu ao longo do tempo no que diz respeito à automação e às técnicas de controle industriais, se assemelhando ainda às fábricas do século passado e sendo muito atrasada em relação às indústrias de outros segmentos (BROCK, 2010). O processo produtivo de uma tinta, bem como o controle de qualidade, ainda exige muitas operações unitárias manuais, o que acaba por aumentar as variabilidades às quais o processo está sujeito e dificultar o controle de qualidade rápido e eficaz.

Diversas pesquisas e tecnologias foram desenvolvidas nos últimos anos no que se refere a matérias primas e aplicações de produtos finais, como estudos com pigmentos com propriedades anticorrosivas, tintas com proteção contra intempéries, tecnologias para aditivos dispersantes, entre outros. No entanto, poucas são as inovações em relação aos métodos de controle de qualidade e automatização do processo da indústria de tintas.

Na produção de uma tinta, os pigmentos são responsáveis pelo maior custo da formulação, sendo de extrema importância buscar a otimização do seu consumo e ao mesmo tempo garantir a qualidade dos produtos. A medida da força de tingimento dos pigmentos é uma análise imprescindível numa indústria de tintas, sendo utilizada desde a aprovação no recebimento da matéria prima, nos concentrados de pigmentos utilizados durante a produção das tintas, bem como na aprovação do produto final para expedição. A importância do seu controle deve-se principalmente ao fato de que, tintas produzidas a partir de concentrados com forças de tingimento muito distintas necessitarão de grandes ajustes na cor final, o que é indesejável, pois torna o processo produtivo mais caro e demorado.

Para a análise da força de tingimento de concentrados de pigmentos coloridos através do método convencional, é feita uma mistura do concentrado com uma base branca padrão para aplicação em uma cartela e posterior leitura através de um espectrofotômetro de reflexão. Essa base padrão é composta por uma dispersão de dióxido de titânio, que teve a sua força de tingimento ajustada através de bases de pigmentos verdes, azuis ou pretos. Estas bases coloridas, por sua vez, tiveram outras bases de TiO_2 como padrão de referência anterior. Com isso, pode-se perceber que há uma degradação gradual na qualidade desses

padrões, já que a referência inicial foi perdida, e desta forma, são gerados desvios cumulativos nas leituras da força de tingimento ao longo do tempo. Essa dificuldade de produzir um padrão primário que possa ser usado para referenciar a propriedade é um dos grandes problemas do método de controle através da espectroscopia de reflexão em cartela.

Outra grande dificuldade do método de controle da força de tingimento por reflexão é a baixa repetibilidade e reprodutibilidade de resultados, visto que este é um método manual envolvendo diversas operações, tais como: pesagem e mistura do pigmento com a base padrão, extensão em uma cartela, secagem em estufa, etc. Dadas essas circunstâncias, a faixa de especificação para aprovação do produto deve ser relativamente ampla para conter a variabilidade do próprio método de medição, caso contrário, irá gerar muitos resultados falso-positivos e falso-negativos.

Pode-se dizer que uma faixa de aprovação muito abrangente leva ao uso de uma maior quantidade de matéria-prima do que o necessário e, dessa forma, acabam sendo produzidos, em média, lotes com uma sobredosagem de pigmentos, o que além de ocasionar ajustes de cor, incorpora custos variáveis indesejáveis para o processo.

Um novo método para a medida e ajuste da força de tingimento foi proposto recentemente e utiliza a amostra de concentrado de pigmentos em sua forma líquida, sendo esta inserida diretamente no equipamento para a avaliação automática da propriedade. Este método é baseado na espectroscopia de transmissão, onde é quantificada a fração da luz incidida sob um filme de amostra que consegue atravessar até o detector posicionado no lado oposto ao da luz incidente. A partir disso, é gerada uma curva espectral da amostra, de onde é possível retirar diversas informações sobre o produto, sendo uma delas a força de tingimento do mesmo.

Essa nova metodologia promete resultados mais reprodutíveis e repetitivos, devido à análise ser realizada de forma automática pelo equipamento, podendo ser praticamente desprezada a influência do operador na medição e também devido ao menor tempo de análise empregado. Além disso, destaca-se uma grande vantagem que a técnica promete oferecer: o aumento na sensibilidade da medida da força de tingimento, detectando pequenas variações que o método convencional não identifica e dessa forma possibilitar

ajustes finos na força de tingimento, de forma a promover um estreitamento da faixa de especificação.

Diante destas informações, este trabalho teve como objetivo comparar, através da sensibilidade dos resultados, dois métodos para análise da força de tingimento em concentrados de pigmentos: o método convencional, baseado na espectroscopia de reflexão, e um novo método, baseado na espectroscopia de transmissão. Através deste estudo, deseja-se comprovar se realmente existem benefícios ao ser empregada uma nova metodologia de análise da força de tingimento.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, serão apresentadas as definições de tintas e concentrados de pigmentos, bem como a descrição do processo de fabricação de uma tinta. Posteriormente, serão descritas algumas das análises mais relevantes no controle de qualidade de tintas e pigmentos e os princípios envolvidos nas espectroscopias de reflexão e transmissão. O uso do método de transmissão aplicado à leitura da força de tingimento em tintas é inovador e recente, sendo, portanto, raros os estudos relacionados ao tema.

2.1 Tintas e Concentrados de Pigmentos

Uma tinta é uma mistura líquida, geralmente viscosa, formada por um ou mais concentrados de pigmentos, resinas, solventes e aditivos. Quando estendida na forma de uma fina película e posteriormente curada resulta em um filme opaco e aderente ao substrato, que tem como objetivo embelezar e proteger superfícies (FAZENDA, 2009). De acordo com a norma ISO 4618, uma tinta também pode ser definida como um produto líquido ou em pó que, quando aplicado sobre um substrato, forma uma película opaca, com características protetoras decorativas ou técnicas particulares.

Os pigmentos podem ser descritos como sendo sólidos finamente divididos insolúveis em resinas e solventes. São utilizados para conferir cor, opacidade, certas características de resistência e outros efeitos (DINIZ e FAZENDA, 2009). Os concentrados de pigmentos, ou pastas de pigmentos, são sistemas de alta concentração de um único pigmento, disperso na menor quantidade possível de resina. Estes concentrados são utilizados de duas formas na indústria de tintas: para tingimento ou para produção. No caso do uso para tingimento, são adicionados ao final do preparo de uma tinta visando o ajuste fino de cor. Quando utilizados para produção, são necessárias maiores quantidades destas pastas de pigmento, que serão misturadas com a resina de interesse e outros aditivos para a finalização da tinta. Tendo em vista que estas pastas de pigmentos possuem uma grande influência na qualidade da tinta produzida, os requisitos na qualidade nesses produtos são também consideravelmente maiores (BYK, 2022).

2.2 Processo de Fabricação da Tinta

O processo de produção de uma tinta segue diversos estágios, onde todos são igualmente importantes para a produtividade e qualidade do produto final (KONDLATSCH, 2022). A Figura 1 ilustra o fluxograma das principais etapas do processo de fabricação de uma tinta líquida.

Figura 1: Etapas do processo de fabricação de uma tinta



Fonte: PEIXOTO (2016)

Segundo Fazano (1995), as etapas do processo são:

- Separação e pesagem das matérias primas: o formulador seleciona a quantidade necessária de matéria prima, de acordo com a fórmula;
- Dispersão: nesta etapa é feita a adição do pigmento, juntamente com aditivos e resina, para que se tenha uma boa dispersão e que uma mistura homogênea seja formada, sem que ocorra a aglomeração de pigmentos. Este processo é feito em dispersores de alta rotação;
- Moagem: a mistura homogênea obtida no processo de dispersão é introduzida em um moinho a fim de reduzir o tamanho de partícula dos pigmentos para obter a sua

máxima capacidade de tingimento. O produto obtido ao final desta etapa é um concentrado de pigmento;

- **Completagem:** no concentrado obtido no processo de moagem dos pigmentos é adicionado o restante das matérias primas (resina, solventes, aditivos e cargas minerais) a fim de completar o processo de formulação. Este processo de adição é feito em um tanque separado, sob agitação, para se atingir uma mistura homogênea;
- **Acertos:** etapa na qual são adicionados os pigmentos necessários para conferir a cor específica do produto, sendo nesta etapa que o colorista corrige a cor da tinta utilizando um padrão já estabelecido, através do processo visual ou de espectrometria;
- **Controle de qualidade:** a tinta é enviada ao laboratório para ser submetida a vários testes para o controle da qualidade do produto. Após passar por esta bateria de testes, e no caso de todos os parâmetros estarem dentro dos limites estabelecidos, é feita a liberação da tinta para envasamento;
- **Envase/Estocagem:** após ser liberada pelo laboratório, a tinta é envasada utilizando máquinas pneumáticas, sendo, em seguida, estocada no depósito para envio ao cliente.

2.3 Análises de Controle de Qualidade em Tintas e Concentrados de Pigmentos

As análises de controle de qualidade em tintas e concentrados de pigmentos são feitas tanto no produto líquido, conforme recebido na embalagem, como no produto seco, aplicado sobre corpos de prova (GNECCO, 2009). A partir destas análises, o produto pode ser aprovado ou reprovado de acordo com as normas vigentes. Serão abordadas neste trabalho somente algumas das principais análises realizadas no controle de qualidade das tintas.

2.3.1 Força de Tingimento

A força de tingimento, ou poder de tingimento, é a propriedade que diz respeito ao quanto um pigmento (ou sua dispersão) consegue tingir o meio no qual se encontra disperso, sendo de extrema importância o seu controle, tanto para fins técnicos quanto econômicos. O controle desta propriedade em concentrados de pigmentos é imprescindível,

uma vez que a reprodução das fórmulas em tintas depende diretamente do desempenho “tintorial” do pigmento (YOSHIDA *et al.*, 2009), já que tintas produzidas a partir de concentrados de pigmentos com variações na força de tingimento terão diferenças em sua cor final, exigindo correções que são longas e custosas.

A medida da força de tingimento, assim como a avaliação de cor, pode ser feita através das propriedades de transmitância ou de refletância, sendo neste caso considerado para o cálculo o comprimento de onda de máxima absorção, ou seja, a menor percentagem de refletância. A avaliação dessa propriedade indica se a amostra do novo lote está mais “forte” ou mais “fraca” (tingindo mais ou menos) que o padrão original. As diferenças de poder tintorial podem ser reguladas no processo simplesmente por ajustes na concentração do pigmento (YOSHIDA *et al.*, 2009).

Para a determinação da força de tingimento de pigmentos coloridos, é usualmente realizada uma mistura entre o concentrado de pigmento que se pretende determinar a força de tingimento e uma base branca padrão de dióxido de titânio. Após este processo, chamado de “corte”, a mistura homogeneizada é aplicada em uma cartela sob condições padronizadas e então tem a intensidade do tingimento medida utilizando um espectrofotômetro de reflexão. Para avaliação da força de tingimento do pigmento dióxido de titânio (branco), geralmente utiliza-se uma base de cor verde, azul ou preta. As normas para a aplicação do corte e leitura da força de tingimento por reflexão estão descritas na norma ISO 787 – 16 e também na ASTM D4838 – 88.

Essa mistura do pigmento com uma base padrão (corte) é estendida em uma cartela padronizada na forma de uma fina película, geralmente de 250 µm de espessura, utilizando um extensor para a aplicação. Esse fino filme é curado em estufa e na sequência tem sua força de tingimento aferida utilizando-se o espectrofotômetro de reflexão.

A Figura 2 ilustra a aparência de uma aplicação em cartela onde o pigmento se encontra com força de tingimento alta ou baixa em relação ao padrão de 100%.

Figura 2: Exemplo de força de tingimento alta e baixa



Fonte: Adaptado de RMA Tech (2023)

A força de tingimento é dada em termos percentuais, sendo baseada na razão entre a absorção máxima (ponto de mínima reflexão) da amostra e de um padrão de referência. Este cálculo é realizado automaticamente pelo software do espectrofotômetro, segundo a equação 2.1.

$$\text{Força de Tingimento (\%)} = \frac{(K/S)_{\text{Amostra}}}{(K/S)_{\text{Padrão}}} \times 100 \quad (2.1)$$

Onde K é o fator de absorção e S é o coeficiente de difusão ou espalhamento, ambos obtidos no comprimento de onda de máxima absorção ou mínima reflexão da curva espectral (VARGAS, 2011).

O pigmento colorido é o responsável pela absorção da luz e o pigmento branco, pela difusão.

2.3.2 Poder de Cobertura

A análise do poder de cobertura consiste em verificar a capacidade do pigmento em ocultar um substrato, sendo essencialmente importante nas tintas de acabamento. O poder de cobertura depende da qualidade do pigmento e de seu teor na tinta, além do grau de dispersão (KONDLATSCH, 2022).

O poder de cobertura pode ser medido na tinta à úmido através de um criptômetro de Pfound, constituído de uma placa-base (preta e branca) graduada em milímetros e de uma placa de cristal com espaçadores, que, ao se apoiar sobre a placa-base, forma com esta um determinado ângulo de inclinação (GNECCO, 2009).

A ASTM D2805-11 discorre sobre a análise a seco, quando o poder de cobertura pode ser determinado através do método de razão de contraste. Neste método, um filme de tinta é aplicado com espessura controlada em um substrato que possui metade da superfície preta e outra metade branca. A avaliação do poder de cobertura está relacionada com a razão da reflectância em ambas as cores do substrato cobertas pela tinta.

2.3.3 *Viscosidade*

A viscosidade nos concentrados de pigmento é obtida através do tempo, em segundos, que este produto leva para escorrer do viscosímetro à temperatura de 25°C (KONDLATSCH, 2022). Essa propriedade é importante durante o processo de fabricação, devendo seu valor ser alto para facilitar o trabalho de dispersão e moagem dos pigmentos. Para o transporte e no armazenamento, também deve ser alto para evitar a sedimentação dos pigmentos. Já no produto final (tinta), a viscosidade deve ser adequada, para facilitar o alastramento, evitar escorrimentos e problemas de baixa espessura (GNECCO, 2009).

A viscosidade pode ser medida utilizando um copo Ford, que é um viscosímetro cinemático, o qual deve ser usado no caso de tintas não tixotrópicas. Caso contrário, pode ser utilizado o viscosímetro de Stormer, que é do tipo dinâmico, sendo o mais difundido (GNECCO, 2009).

2.3.4 *Finura de Moagem*

Na análise da finura de moagem, é determinado o grau de moagem dos pigmentos em uma tinta, bem como a eficiência da moagem em si. A medida é feita em um aparelho denominado de grindômetro (KONDLATSCH, 2022). A determinação da finura de moagem consiste em se espalhar certa quantidade de tinta ao longo de uma canaleta em forma de cunha com profundidade variada e verificar a partir de qual profundidade as partículas de pigmento começam a aflorar à superfície da tinta. Uma escala graduada às margens da canaleta indica essa profundidade, que é dada na unidade Hegmann (H) (GNECCO, 2009).

2.4 **Espectroscopia de Reflexão**

A reflexão da luz é o fenômeno no qual a onda de luz atinge uma superfície e muda de direção ou sentido, porém permanece no mesmo meio de propagação. Denominam-se raios incidentes aqueles que atingem a superfície e raios refletidos, aqueles que retornam ao

meio de propagação. Quando a luz atravessa uma amostra com partículas dispersas e não dissolvidas, uma porção é absorvida, outra é transmitida e outra espalhada ou refletida (PEIXOTO, 2016).

Os raios de luz, ao entrarem em contato com um filme sólido pigmentado, interagem basicamente em duas formas: ou são refletidos diretamente (reflexão especular) ou são absorvidos e espalhados. Uma parte da luz reflete em uma série de ângulos diferentes ao ângulo de entrada devido à rugosidade da superfície e é fenômeno responsável pelo brilho observado nas tintas. A luz que não é refletida pela camada externa do filme entra nas camadas mais internas e é absorvida e espalhada de forma aleatória. Ao ser espalhada, a luz ganha cor e acaba saindo pela vizinhança do ponto de entrada. Esse fenômeno é responsável pela cor e aparência da tinta (GERVÁZIO, 2016).

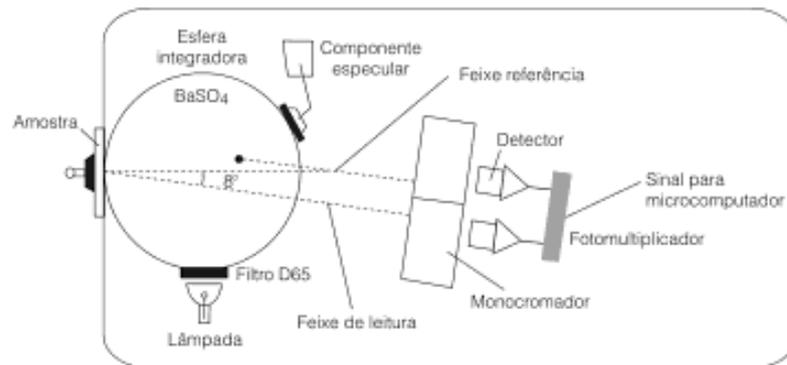
A quantidade de luz refletida ou transmitida por um objeto pode ser quantificada por meio de instrumentos, tais como os espectrofotômetros, que medem essa quantidade de energia a cada comprimento de onda gerando uma curva espectrofotométrica. Essa curva permite identificar a cor característica do corpo, sendo muito útil no estudo de uma grande variedade de problemas industriais (YOSHIDA *et al.*, 2009).

A espectrometria de reflexão é baseada na Lei de Kubelka-Munk, na qual a reflexão (R) está relacionada com a razão entre os coeficientes de absorção (K) e difusão (S), conforme a equação 2.2.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.2)$$

O princípio de funcionamento de um tipo espectrofotômetro de reflexão está ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Princípio de funcionamento do espectrofotômetro de reflexão com esfera integradora

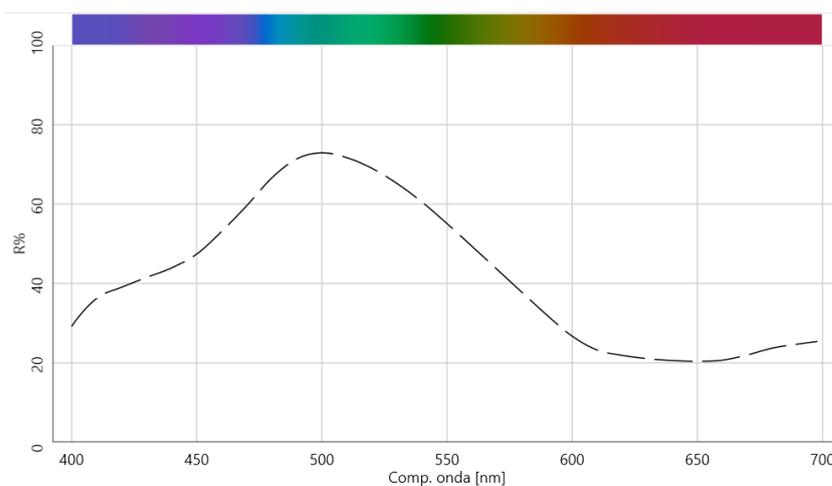


Fonte: Adaptado de FAZENDA (2009)

A representação apresentada na Figura 3 é referente a um espectrofotômetro com geometria de esfera integradora, ou seja, o equipamento é composto por uma câmara branca, geralmente revestida com sulfato de bário, que torna a fonte luminosa difusa, de forma a difundir a luz igualmente em todas as direções. O caminho óptico que leva a luz refletida pela amostra ao detector normalmente é de 8° em relação à perpendicular e, por isso, este tipo de geometria é chamado de 8° (difusa/8 graus) (FAZENDA, 2009).

A Figura 4 ilustra uma curva espectral gerada pelo software integrado ao espectrofotômetro. Neste exemplo, trata-se da análise de um pigmento verde.

Figura 4: Espectro de reflexão para um concentrado de pigmento verde



Fonte: Autora (obtido via Software Datacolor Tools)

2.5 Espectroscopia de Transmissão

Segundo Peixoto (2016), a transmitância pode ser definida como a fração da luz incidente com um comprimento de onda específico que atravessa uma amostra de matéria. A análise de tintas através do método da transmissão de luz é uma metodologia inovadora e recente. Diante disso, são raras as referências que tratam desse tipo de estudo.

Equipamentos que operam por transmissão foram desenvolvidos para medir materiais com reduzida opacidade, como o caso de soluções coloridas. Nesses casos, é utilizada a Lei de Beer, sendo válida somente para soluções translúcidas onde pode ser estabelecida uma relação logarítmica entre a transmitância e absorbância, sendo esta proporcional à espessura do caminho óptico e à concentração da amostra. No caso de materiais pigmentados de alta opacidade, como as tintas, a Lei de Beer não se aplica, pois neste caso há uma suspensão de partículas sólidas finamente divididas em um líquido, onde outros fenômenos ópticos, além da absorção ocorrem, impossibilitando sua utilização (QUINDICI, 2013).

A Teoria de Kubelka-Munk relaciona os coeficientes de absorção (K) e difusão ou espalhamento da luz (S), sendo designada para sistemas totalmente opacos ou totalmente transparentes (QUINDICI, 2013). Estes coeficientes, chamados coeficientes de Kubelka-Munk, são característicos de cada material e são coeficientes efetivos que determinam o grau de espalhamento e absorção da radiação que se propaga através do material (VARGAS, 2011).

2.6 Repetibilidade e Reprodutibilidade (R&R)

A avaliação de R&R detecta a influência dos operadores (reprodutibilidade) e a influência do equipamento (repetibilidade) sobre a variação de uma série de medições. Dez amostras distribuídas de forma aleatória devem ser medidas por três operadores diferentes, três vezes cada um (AIAG, 2010), preferencialmente em dias diferentes.

A reprodutibilidade é avaliada através da variação média entre os diferentes operadores que mediram uma mesma característica em uma mesma amostra e com o mesmo equipamento (DELGADO *et al.*, 2018). Já a repetibilidade é analisada pela variação dentro do sistema, reproduzida por ensaios realizados nas mesmas condições e mesmo

operador, correspondendo à variabilidade inerente ao equipamento de medição (ALMEIDA, 2017).

Um estudo de R&R é de grande utilidade para verificar a capacidade dos instrumentos e dos operadores em distinguir a variabilidade entre as amostras. Dessa forma, para analisar um sistema de medição, os valores de R&R calculados em cada experimento devem ser comparados à variabilidade permitida em tal processo, para que seja verificada sua capacidade de detectar com confiança o resultado de uma medição (DELGADO *et al.*, 2018). De acordo com a AIAG (2010), os valores aceitáveis de R&R são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Critérios de aceitação para o R&R

Valor de R&R	Decisão
$R\&R < 10\%$	Aceitável
$10\% < R\&R < 30\%$	Aceitável em determinadas condições
$R\&R > 30\%$	Inaceitável

Fonte: Adaptado de AIAG (2010)

Um valor de R&R entre 10 e 30% indica que o método de medição é aceitável dependendo de condições como a necessidade de uma precisão muito grande, um produto de tolerância muito baixa, custo do processo, entre outros (DELGADO *et al.*, 2018).

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão abordados aspectos sobre os espectrofotômetros de reflexão e transmissão, equipamentos utilizados para a análise da força de tingimento através do método convencional e do método proposto, respectivamente. Serão também relatados os métodos utilizados no preparo das amostras analisadas neste trabalho e como é feita a interpretação dos resultados em ambas as metodologias.

3.1 Preparo das Amostras

Para a realização deste trabalho, foram escolhidos três lotes de concentrado azul (em base água) para analisar comparativamente os métodos de medida da força de tingimento. Os lotes foram fornecidos por fabricantes parceiros da RMA Tech, sendo as amostras retiradas de uma linha de produção comercial. As análises foram realizadas no laboratório da RMA Tech.

Inicialmente, foram analisados dois lotes originais (lotes 1 e 2) pelo método da cartela (reflexão) e via *Transmicell* (transmissão). Essa primeira análise teve como objetivo verificar a sensibilidade das técnicas em distinguir diferenças naturais dos lotes, provenientes das etapas do próprio processo produtivo do concentrado, pois etapas como amoagem e dispersão são críticas para a qualidade e reprodutibilidade das propriedades no produto final.

Posteriormente, para um segundo teste, foram produzidas amostras variando-se a concentração de um terceiro lote, a fim de verificar o efeito que a diluição provoca na resposta de cada um dos métodos. Dessa forma, foi possível aferir a capacidade de cada técnica em distinguir as diferenças de concentração, e consequentemente, de força de tingimento. Assim, a partir do lote 3 foram produzidas cinco amostras, diferindo-as apenas na concentração de pigmento. A diluição das amostras foi realizada utilizando água deionizada, com o auxílio de uma balança analítica com precisão de duas casas decimais. A primeira amostra foi composta apenas pelo produto puro, e as outras quatro foram acrescidas de 2,50%, 5,00%, 7,50% e 10,00% de água (acréscimo em massa em relação à quantidade inicial da amostra).

As amostras analisadas via transmissão não necessitam de um preparo prévio, sendo exigida apenas uma homogeneização vigorosa previamente à inserção na *Transmicell*. Já para a análise via reflexão, o preparo dos cortes seguiu as orientações da norma ISO 787 – 16, que indica a proporção de pigmento/base de 1:25. Foram pesadas 50g de Base Branca tipo Acrílico Super *Premium* da marca *Renner* e 2g da amostra em questão, posteriormente homogeneizadas até formar uma mistura uniforme.

3.2 Espectroscopia de Reflexão em Cartela (Método Convencional)

A calibração do espectrofotômetro de reflexão é realizada previamente ao início das análises, sendo para tal utilizadas placas padrão fornecidas pelo fabricante, de cores preta, branca e verde, para aferição da máxima absorção, máxima reflexão e verificação da intensidade da fonte, respectivamente.

Os cortes foram aplicados em cartela Leneta modelo 2B utilizando um extensor metálico de 250 μ m. Foi respeitado um tempo de *flash-off* de 5 minutos, que é o período que garante que, ao inserir a cartela na estufa, não ocorra a fervura do filme úmido nela estendido. A cartela permaneceu na estufa a 60°C por 10 minutos e a leitura da força de tingimento por reflexão foi realizada após 10 minutos de ambientação à temperatura do laboratório, que era de 23°C \pm 2.

A cada leitura realizada pelo espectrofotômetro, são disparados três *flashes* de luz em sequência, e o resultado fornecido pelo equipamento é a média destas medidas. Foram realizadas leituras em três diferentes pontos da aplicação, sendo o resultado da força de tingimento a média destas medidas em diferentes áreas da cartela. O espectrofotômetro utilizado para a análise foi o DatacolorCheck 3 integrado ao *software Datacolor Tools* para fornecer os resultados de força de tingimento, conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5: Espectrofotômetro de reflexão DatacolorCheck 3



Fonte: Autora

3.3 Espectroscopia de Transmissão (Método Proposto)

Previamente ao início das análises, procedeu-se com a rotina de calibração da *Transmicell* e determinação da condição analítica do concentrado de pigmentos. Para tal, a amostra de um dos lotes de produto puro foi inserida no equipamento e então foi iniciada a chamada “Análise Exploratória”, que é a busca automática dos parâmetros analíticos ideais. Para o início dos testes a máquina foi configurada com a condição analítica do concentrado previamente determinada. Após o término da análise de uma amostra, uma limpeza automática do equipamento é realizada, de modo a garantir que não haja resquícios de amostras anteriores que possam causar contaminações e influenciar no resultado das próximas medidas.

3.3.1 Analisador de Força de Tingimento por Transmissão: Transmicell

A *Transmicell* é um equipamento inovador, patente registrada na *WIPO (World Intellectual Property Organization)*, código PCT/BR2019/050381, que utiliza um espectrofotômetro de transmissão de feixe duplo para análise da força de tingimento à úmido de tintas e concentrados de pigmento. Através de um conjunto de condições analíticas específicas para cada tipo de pigmento, um feixe de luz é incidido através de um fino filme de amostra e a quantidade de luz transmitida através deste é registrada.

Como resultado do teste, é gerada uma curva espectral própria para cada tipo de produto, caracterizando o comportamento de transmissão da luz entre 400 e 700nm (espectro visível). Através destes dados, torna-se possível a análise comparativa da força de tingimento de diferentes lotes, sendo que o valor de maior importância é a transmissão (%T) no pico do espectro. Na Figura 6 está representado o equipamento *Transmicell*.

Figura 6: Equipamento *Transmicell*



Fonte: RMA Tech (2021)

3.3.2 Calibração do Equipamento

A calibração do espectrofotômetro é feita antes de cada rodada de análises. O veículo de diluição do concentrado é utilizado como referência para 100% de transmissão, e desta forma, garante que toda a transmissão detectada seja proveniente somente da interação da luz incidida com as partículas de pigmento da amostra.

3.3.3 Condição Analítica

Para a busca da condição ideal de análise, o aparelho varia de forma automática alguns de seus parâmetros com o objetivo de atingir valores de transmissão no pico do espectro entre 75% - 90% da luz incidente, que é uma região de maior sensibilidade e que apresenta menor interferência de ruídos na medição. Os graus de liberdade/parâmetros que compõe a condição analítica são:

- Porcentagem de diluição da amostra;
- Potência da fonte luminosa;
- Espessura do caminho ótico.

Devido à alta opacidade das tintas e concentrados, em boa parte dos casos se faz necessária a diluição analítica da amostra utilizando-se um veículo compatível, geralmente a própria resina base do produto. Esta diluição é feita de forma automática pela *Transmicell*, no momento da análise.

A fonte luminosa do espectrofotômetro é formada por sete lâmpadas de *LED (light emmitterdiode)*, sendo três LEDs na região de 405 nm, três LEDs brancos (4000K) e um LED azul na região de 480 nm, que juntos formam um iluminante que emite radiações em todos os comprimentos de onda do espectro visível, de 400 a 700 nanômetros. A fonte ainda possui uma potência “variável”, isto é, existem filtros que atenuam a intensidade da luz que irá atravessar a amostra. Um concentrado mais opaco necessita de uma potência luminosa maior do que uma amostra de menor opacidade. A fonte pode atuar com 1%, 10%, 50% ou 100% da sua potência máxima.

O caminho ótico, também chamado de *GAP*, corresponde à espessura do material em análise sendo atravessado pela luz. Neste caso, o compartimento ocupado pela amostra (célula de leitura) é composto por duas janelas de safira afastadas por 4000 μ m ou 200 μ m, a depender do tipo de material. Materiais mais opacos são analisados no menor caminho ótico para possibilitar a passagem da luz em maior quantidade, e assim, obter maior sensibilidade no resultado.

3.3.4 Limpeza do Equipamento

Ao final de cada análise, o equipamento foi limpo de acordo com a rotina de limpeza automática, com parâmetros (volume de solvente, velocidade de rotação do misturador *micromixer*, número de enxágues, etc.) personalizados de acordo com a necessidade.

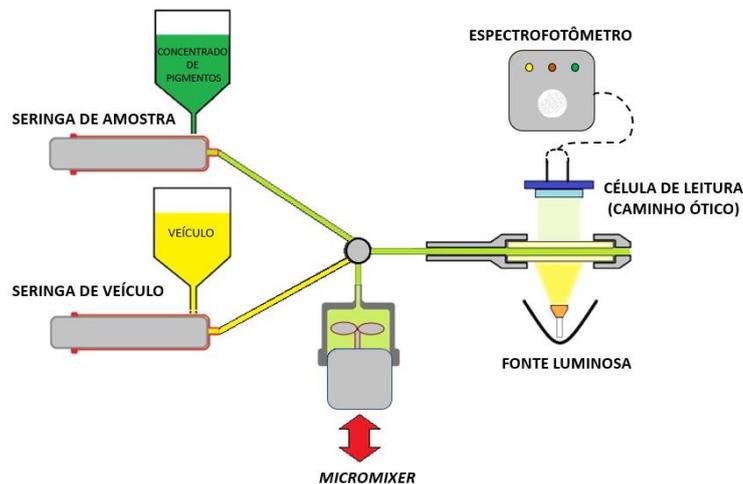
3.3.5 Análise de Força de Tingimento através da Espectroscopia de Transmissão

A análise da força de tingimento é comparativa, ou seja, ela exige de um “padrão” para a referência de 100% de força de tingimento. Por depender fortemente da natureza do

pigmento e suas propriedades, esta análise só faz sentido ao serem comparadas amostras de um mesmo pigmento, de mesma morfologia e características ópticas, sendo diferentes apenas no lote de produção.

No processo de análise na *Transmicell*, o concentrado de pigmentos é diluído através do uso de seringas volumétricas de alta precisão, que realizam a dosagem da quantidade de concentrado e veículo analítico, conforme a condição analítica do produto em questão, determinada previamente. Essas quantidades são injetadas em uma câmara de mistura (*micromixer*), que faz a homogeneização da amostra diluída, que então seguirá para a célula de leitura. O resultado de força de tingimento, dado em porcentagem de transmissão, é o resultado médio das três leituras mais próximas em transmissão, dentre cinco leituras consecutivas realizadas de forma automática pelo equipamento, considerando que a cada leitura todo o processo de diluição e mistura é realizado com uma nova porção de concentrado e veículo. O esquema do processo de análise é ilustrado na Figura 7.

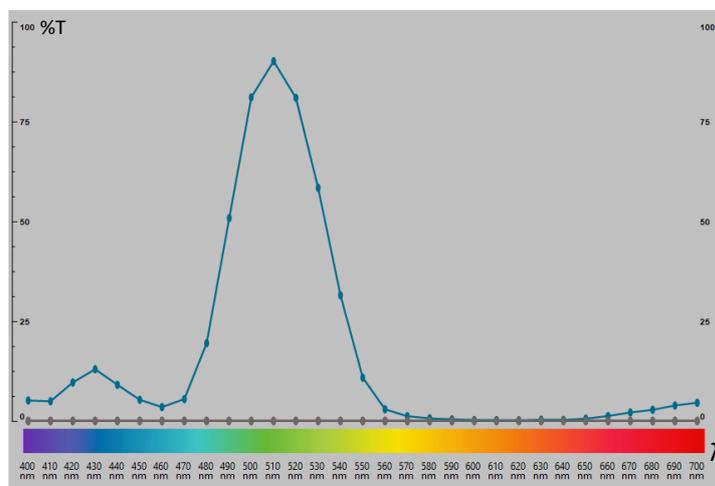
Figura 7: Esquema de funcionamento de uma análise na *Transmicell*



Fonte: Adaptado de RMA Tech (2023)

Após a análise, o *software* de controle da *Transmicell* gera automaticamente a curva espectral do produto. A Figura 8 demonstra o espectro de transmissão de uma amostra de cor verde.

Figura 8: Espectro de transmissão de uma amostra de cor verde



Fonte: Autora

3.3.6 Interpretação dos Resultados

Sabe-se que, quanto menor for o tamanho das partículas de um sistema, maior será a soma das áreas superficiais das partículas deste meio, causando uma maior obstrução da luz e conseqüentemente provocando uma menor transmissão da mesma. Segundo Chen (2016), um pigmento com partículas aciculares apresenta maior absorção e espalhamento da luz (K e S) e maior poder tintorial em relação a um pigmento de partículas esféricas. Atribui-se este resultado a uma maior área superficial das partículas, portanto, é possível inferir que uma maior força de tingimento está relacionada à menor transmissão da luz.

O lote de concentrado de pigmento definido como padrão é analisado na *Transmicell* e o valor de transmissão no pico da curva espectral é salvo no banco de dados. O resultado desta análise é o valor máximo de transmissão, e é empregado como valor de referência de força de tingimento para os próximos lotes produzidos desse mesmo produto, devendo sempre ser analisados na condição analítica do padrão.

4 Resultados

Serão apresentados neste capítulo os resultados acerca das análises de força de tingimento em dois lotes de concentrados de pigmento azul *in natura*, bem como os resultados para um terceiro lote, no qual foram avaliados os efeitos da variação na concentração na análise da propriedade em questão.

Por se tratar de uma nova metodologia a ser testada, para a comprovação da confiabilidade de resultados fornecidos pelo equipamento *Transmicell* foi considerado o valor de estatístico de repetibilidade e reprodutibilidade (R&R) de 17,66%, fornecido pelo fabricante para este método e sendo este considerado aceitável para as medições em questão. Não foram encontrados estudos publicados para o R&R do método convencional. Para realizar este estudo para o método de reflexão, a metodologia apresentada no capítulo 2.6 deve ser empregada.

4.1 Comparativo de lotes puros (*in natura*)

4.1.1 Método Convencional

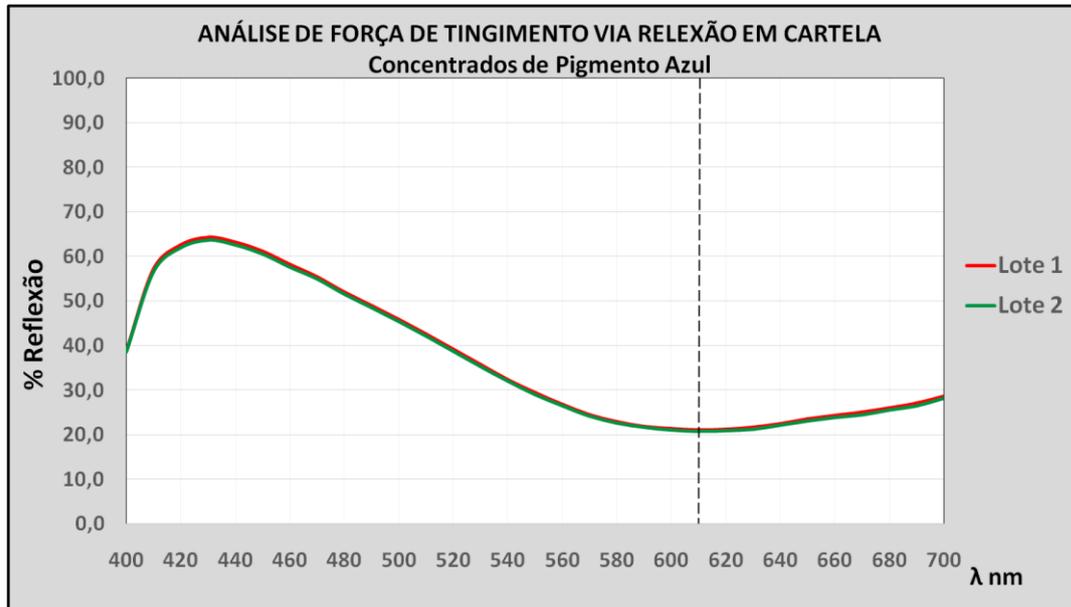
Primeiramente, foi realizada a análise de força de tingimento pelo método convencional, através do corte com base branca padrão e aplicação em cartela para leitura da reflexão. A Figura 9 ilustra as aplicações lado a lado dos lotes chamados de 1 e 2. Após a cura em estufa, as aplicações foram analisadas através do espectrômetro de reflexão.

Figura 9: Aplicação em cartela do corte com base branca dos lotes de concentrado 1 e 2



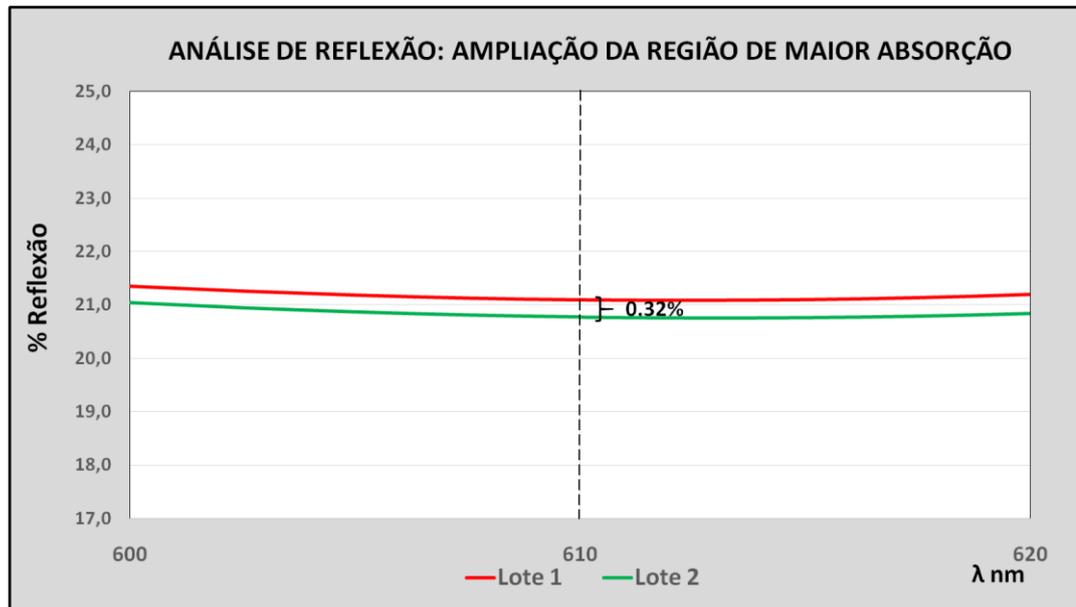
Os dados de reflexão por comprimento de onda foram plotados no Microsoft Excel, conforme ilustrado na Figura 10.

Figura 10: Espectro de reflexão em cartela dos lotes 1 e 2



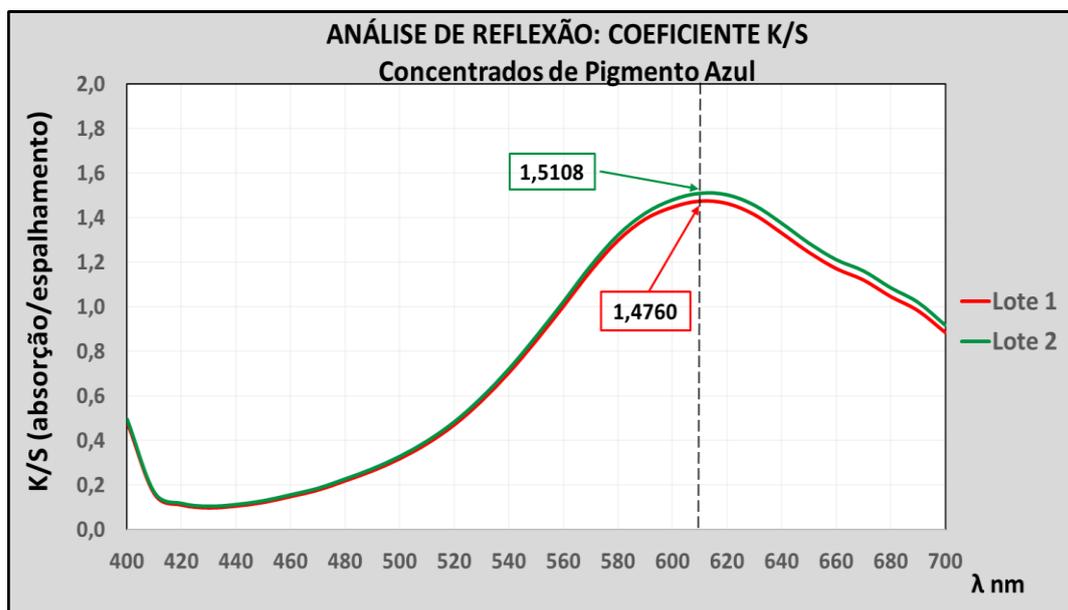
A linha pontilhada da Figura 10 indica o comprimento de onda no qual ocorre a mínima reflexão e, portanto, a máxima absorção, neste caso 610 nm, que corresponde à região de máxima discriminação da curva. É neste comprimento de onda que é obtida a razão K/S (fatores de absorção e difusão) para o cálculo da força de tingimento.

A fim de obter uma melhor observação do ponto de maior interesse da análise de reflexão, a Figura 11 ilustra uma ampliação na região do comprimento de onda de 610nm, para que seja possível visualizar a distinção destas amostras em termos percentuais de reflexão. Observa-se que os dois lotes diferiram em 0,32% em termos de reflexão.

Figura 11: Ampliação da região do comprimento de onda de 610nm

Para demonstrar o maior poder de discriminação dos coeficientes K/S na região de mínima reflexão do espectro (610nm), foram plotados na Figura 12 os valores destes coeficientes para cada comprimento de onda, obtidos nesta mesma análise dos lotes 1 e 2. Pode-se verificar que é neste comprimento de onda de 610 nm onde ocorrem os máximos de K/S para ambos os lotes. Logo, a partir destes coeficientes para amostra e padrão, pode-se calcular a força de tingimento de acordo com a equação 2.1.

Figura 12: Comportamento do coeficiente K/S dos lotes 1 e 2



Conforme discutido anteriormente, a análise da força de tingimento é comparativa e, portanto, deve ser referenciada a um padrão de 100% de força de tingimento, sendo para tal escolhido arbitrariamente o lote 1. A partir dos cálculos do *software*, a força de tingimento medida para o lote 2 foi de 102,36%, exatamente o mesmo valor que pode ser calculado manualmente pela equação 2.1 através dos coeficientes K/S demonstrados na Figura 12.

Este resultado significa que o lote 2 possui um poder tintorial 2,36% maior do que o do lote 1. Tendo em vista que o limite de aprovação praticado industrialmente para estes concentrados de pigmento é de $100\% \pm 5\%$, estas amostras estariam aprovadas no controle de qualidade, pois não possuem uma diferença expressiva no poder de tingimento segundo esta metodologia.

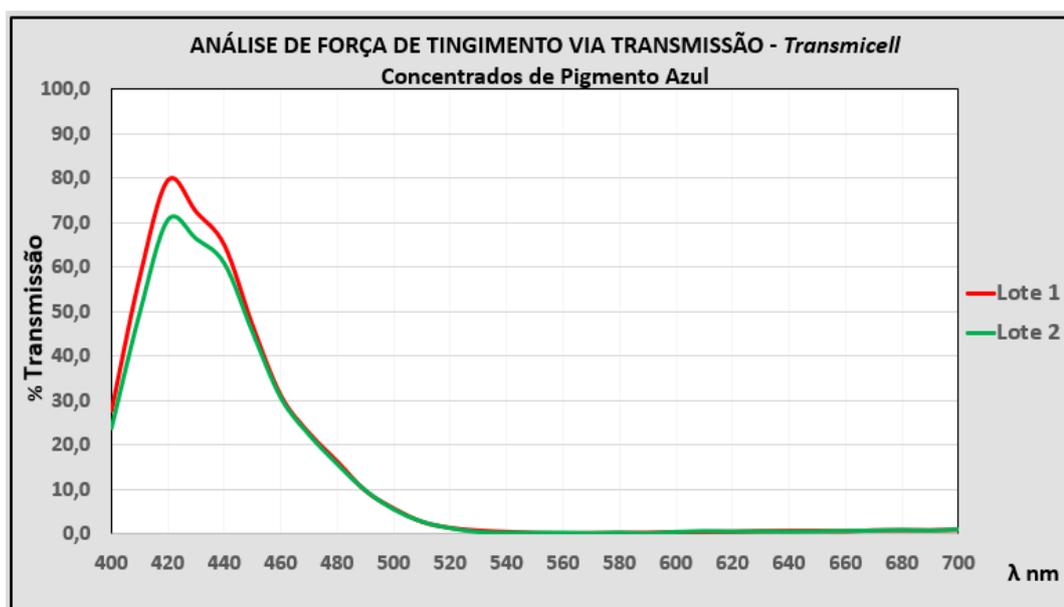
4.1.2 Método Proposto

Prosseguindo com a análise via transmissão, a condição analítica foi determinada pela *Transmicell* segundo as informações da Tabela 2.

Tabela 2: Condição analítica da análise de transmissão dos lotes 1 e 2

Condição Analítica - <i>Transmicell</i>	
% Concentrado de Pigmentos	15,20%
% Veículo de Diluição Analítica	84,80%
GAP (caminho ótico)	200 μm
Potência Luminosa	10%

Na medida de força de tingimento através da transmissão da luz, o valor de interesse é a transmissão no comprimento de onda de pico (máximo de transmissão), que no caso de um concentrado de pigmento azul, fica localizado em 420 nanômetros. A Figura 13 representa o espectro de transmissão dos lotes 1 e 2.

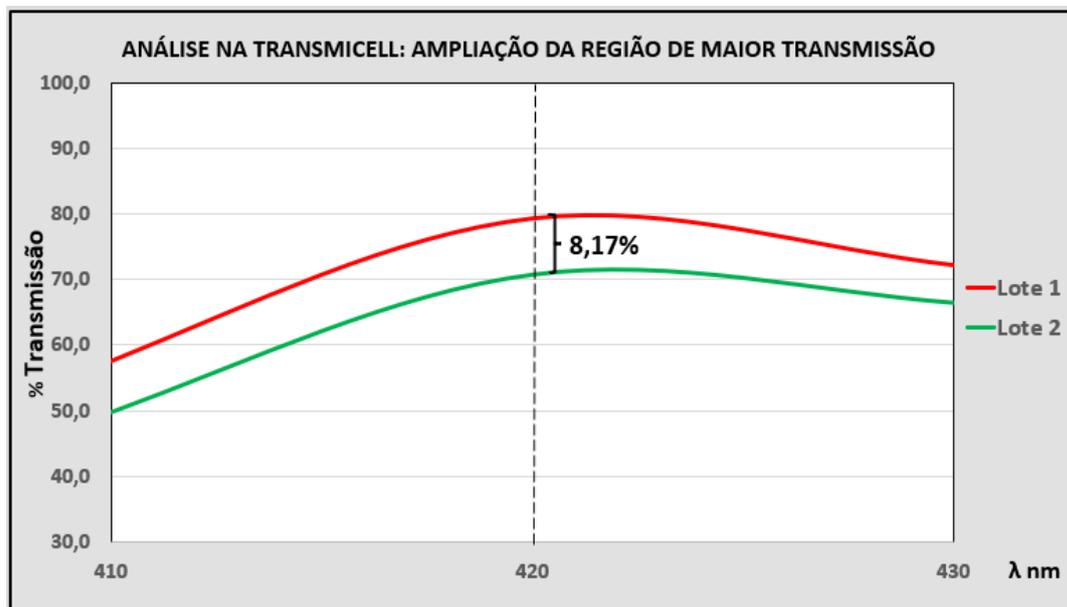
Figura 13: Espectro de transmissão obtidos através da *Transmicell* para os lotes 1 e 2

O lote 1 apresentou 79,60% de transmissão no pico, enquanto o lote 2 teve 71,43%. Corroborando com a análise convencional via reflexão, o lote 2 obteve a maior força de tingimento em relação ao lote 1, pois está transmitindo uma menor quantidade de luz (está mais opaco).

Na Figura 14 está ilustrado o mesmo procedimento de ampliação da região de interesse da curva espectral para que seja possível uma melhor visualização das diferenças em termos percentuais de transmissão entre as amostras. Foi possível observar que os lotes diferem em 8,17% em termos de transmissão, uma diferença significativamente maior em relação ao

observado na técnica convencional. O limite de aprovação para o método de transmissão segundo o fabricante do equipamento é de até $\pm 2\%$ em relação ao padrão.

Figura 14: Ampliação da região do comprimento de onda de 420 nm



A partir da Tabela 3, é possível verificar-se as diferenças observadas entre os lotes. Ao se analisar a fração transmitida em relação à força de tingimento, pode-se constatar que o método de transmissão detectou uma diferença quase quatro vezes maior em relação ao método convencional. Em termos absolutos, analisando as porcentagens de transmissão e reflexão, o método proposto é 25,5 vezes mais sensível que o método convencional.

Tabela 3: Resultados de força de tingimento e transmissão para os lotes 1 e 2

Amostra	Força de Tingimento em cartela (%)	% Reflexão (610 nm)	% Transmissão (420 nm)
Lote 1	100	21,09	79,60
Lote 2	102,36	20,77	71,43
Diferença (Δ)	2,36	0,32	8,17

4.2 Avaliação da resposta à variação de concentração (diluição)

4.2.1 Método Convencional

Foram analisadas através dos dois métodos as diluições realizadas a partir do lote 3. A aplicação em cartela do gradiente de diluição é mostrada na Figura 15. As curvas de reflexão

das cinco amostras estão ilustradas no gráfico da Figura 16. O nível de 0% de diluição corresponde à amostra *in natura* (original) do lote 3.

Figura 15: Aplicação em cartela do corte com base branca das amostras diluídas

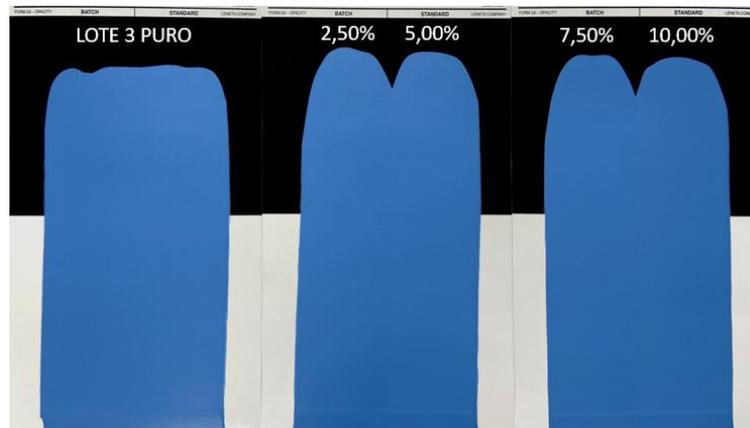
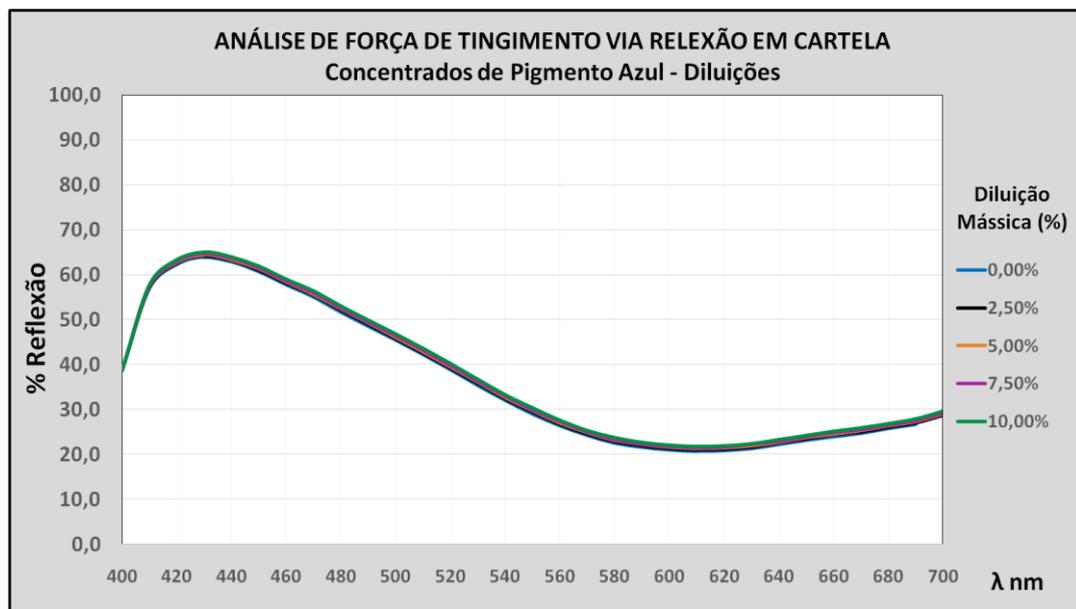
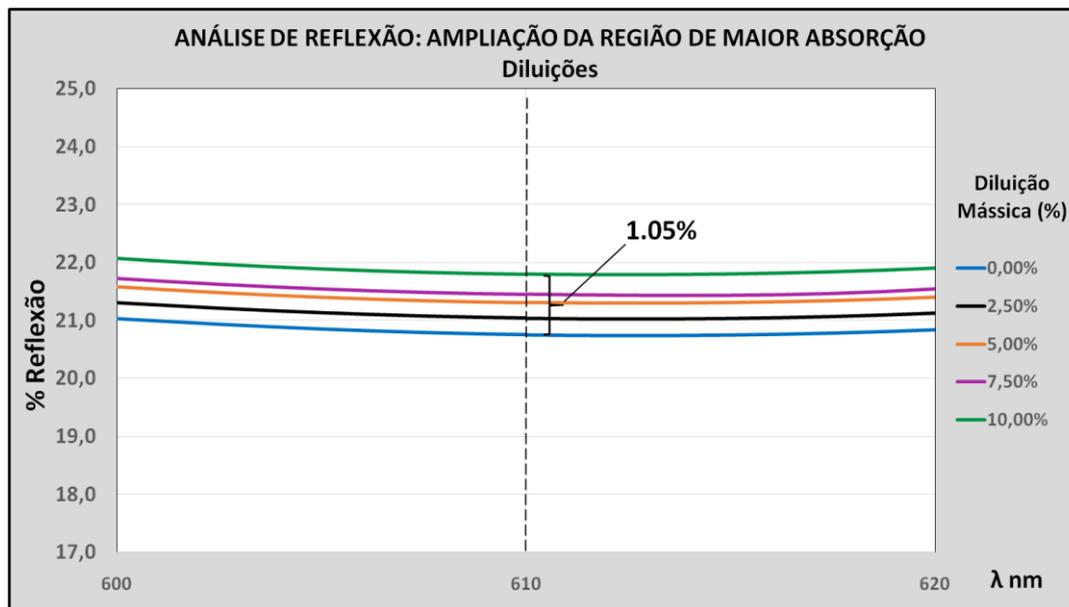


Figura 16: Espectro de reflexão em cartela do gradiente de diluições a partir do lote 3



A Figura 17 traz a ampliação da região de interesse na análise de reflexão. Observou-se uma diferença de até 1,05% em reflexão, ao comparar a amostra pura com aquela com 10,00% de diluição.

Figura 17: Ampliação da região do comprimento de onda de 610nm



4.2.2 Método Proposto

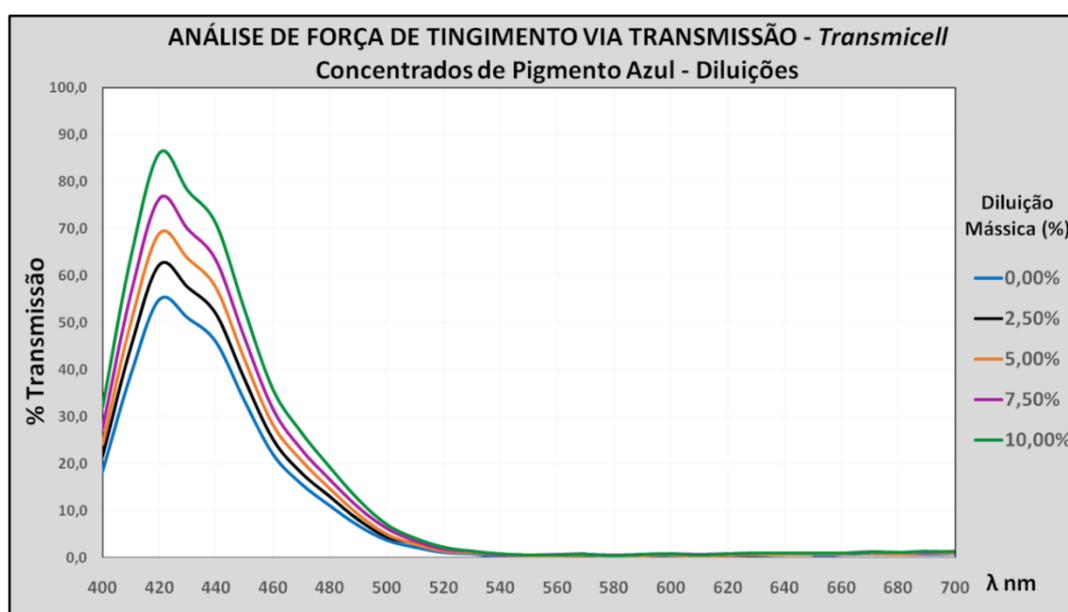
Para a análise destas amostras através da transmissão, uma nova condição analítica foi determinada. Os parâmetros analíticos, que foram obtidos a partir do lote original e sem diluições, agora devem resultar numa menor transmissão de pico inicial, visto que, na medida em que as amostras mais diluídas são analisadas, a transmissão será crescente proporcionalmente. Caso fosse usada a mesma condição analítica anterior, poderia ocorrer a saturação do espectro para as amostras mais diluídas, acarretando em leituras errôneas. Deste modo, a condição ideal utiliza uma maior proporção de concentrado para análise em relação à quantidade de veículo, de forma a gerar menor transmissão de pico. Não existem problemas em se alterar a condição analítica de análise, desde que as comparações de resultados sejam feitas apenas entre as amostras de um mesmo pigmento que tenham sido lidas utilizando os mesmos parâmetros.

A Tabela 4 contém os parâmetros da condição analítica para análise nesta etapa.

Tabela 4: Condição analítica da análise de transmissão das amostras diluídas

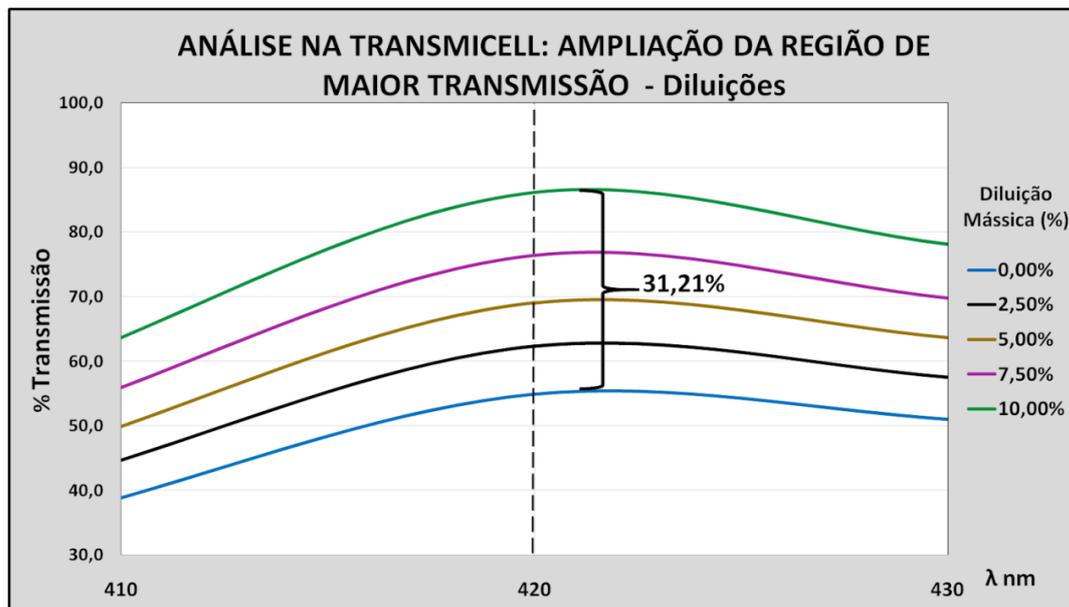
Condição Analítica - Transmicell	
% Concentrado de Pigmentos	16,00%
% Veículo de Diluição Analítica	84,00%
GAP (caminho ótico)	200 μm
Potência Luminosa	10%

As curvas espectrais de transmissão das cinco amostras são mostradas na Figura 18.

Figura 18: Espectros de transmissão obtidos através da Transmicell para as amostras diluídas a partir do lote 3

A ampliação da região dos 420 nm é ilustrada na Figura 19. Foi observada uma diferença de 31,21% de transmissão entre a amostra pura e aquela com 10,00% de diluição.

Figura 19: Ampliação da região do comprimento de onda de 420nm



A Tabela 5 apresenta um resumo dos resultados obtidos para as análises de sensibilidade à diluição das amostras. Estão descritos os resultados para cada amostra diluída bem com as diferenças (Δ) em relação à referência.

Tabela 5: Compilado de resultados de %Força de Tingimento, %Reflexão e %Transmissão

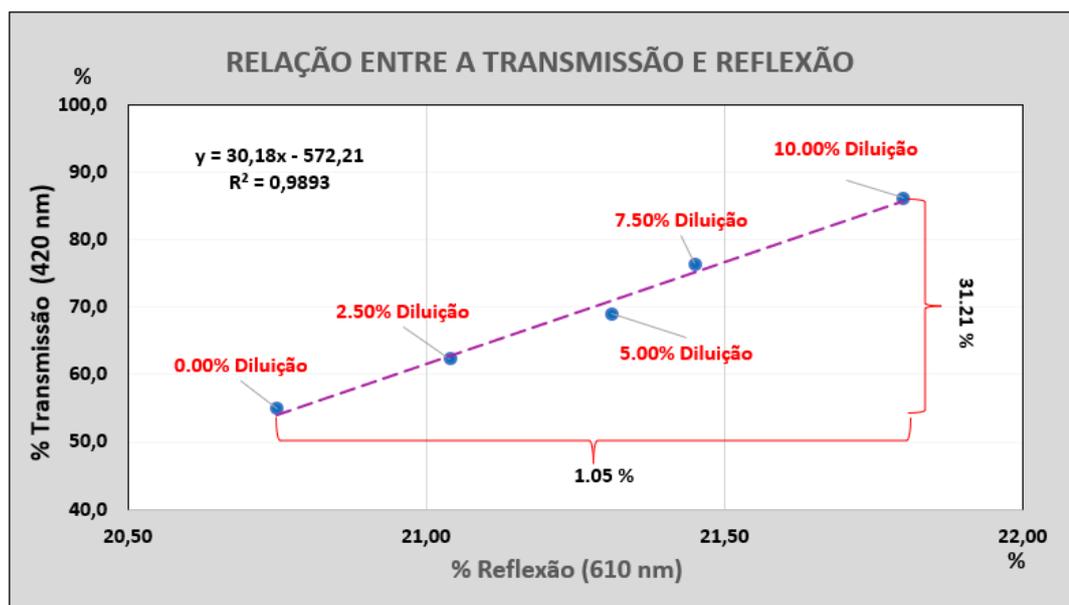
Diluição Mássica (%)	Força de Tingimento em cartela (%)	Δ Força Tingimento em cartela (%)	% Transmissão (420 nm)	Δ % Transmissão (420 nm)	% Reflexão (610nm)	Δ % Reflexão (610nm)
0,00%	100,00	Referência	54,95	Referência	20,75	Referência
2,50%	97,94	-2,06	62,32	7,37	21,04	0,29
5,00%	96	-4,00	69,05	14,1	21,31	0,56
7,50%	95,09	-4,91	76,40	21,45	21,45	0,70
10,00%	92,71	-7,29	86,16	31,21	21,80	1,05

De acordo com os dados da Tabela 5, observa-se que a técnica de transmissão demonstrou uma maior sensibilidade em detectar diferenças entre as amostras. Enquanto a leitura de força de tingimento em cartela apresentou até 7,29% de diferença entre a amostra pura e aquela com 10,00% de diluição, a transmissão apontou uma diferença de 31,21%, correspondendo a uma sensibilidade quatro vezes maior. Se forem avaliados em termos absolutos, no caso em porcentagem de reflexão, a diferença máxima observada entre as amostras foi 1,05%, quase 30 vezes menor em relação à distinção feita pela técnica proposta.

4.3 Correlações entre os métodos

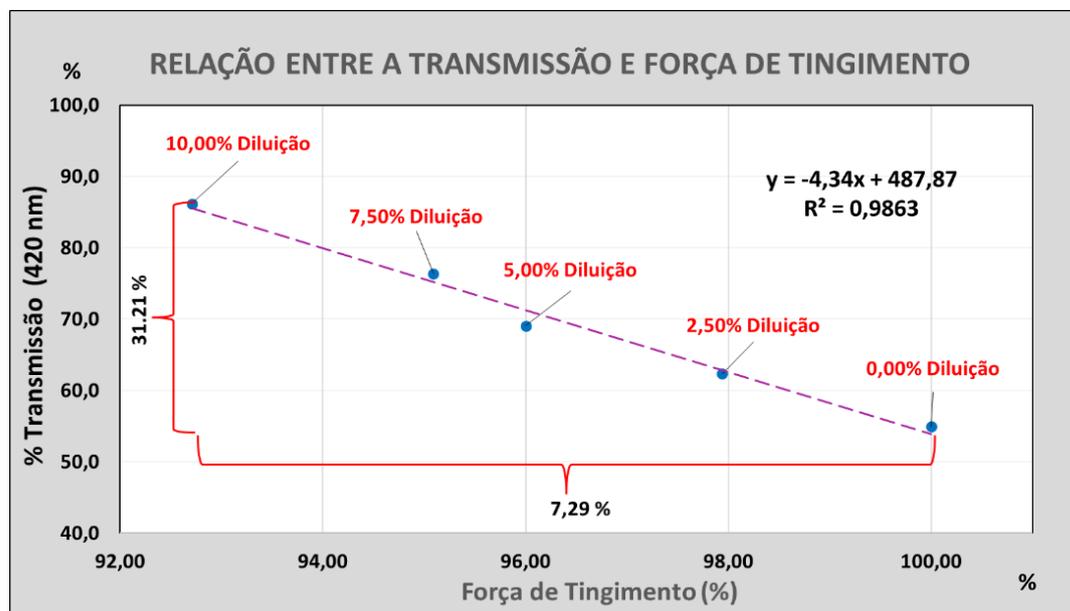
Para uma melhor avaliação dos resultados, foram comparadas as informações obtidas nos diferentes métodos de análise, criando uma relação entre as metodologias de análise da força de tingimento, considerando as amostras diluídas. A Figura 20 apresenta o efeito da diluição das amostras frente aos dois métodos. Neste gráfico, são plotados os valores de %Reflexão e %Transmissão para cada amostra diluída, evidenciando que existe uma maior variação em termos percentuais na análise de transmissão do que em reflexão. Essa variação expressa a sensibilidade superior no método proposto. Além disso, pode-se observar uma tendência linear entre as duas grandezas, confirmada pelo coeficiente de determinação (R^2) próximo de 1.

Figura 20: Relação entre transmissão e reflexão em cartela para as amostras diluídas



A Figura 21 ilustra a relação observada entre a força de tingimento medida por reflexão (calculada através da equação 2.1) e a transmissão para as mesmas amostras diluídas. Vale ressaltar que a tendência observada é característica para cada tipo de pigmento, pois é dependente das propriedades morfológicas do mesmo.

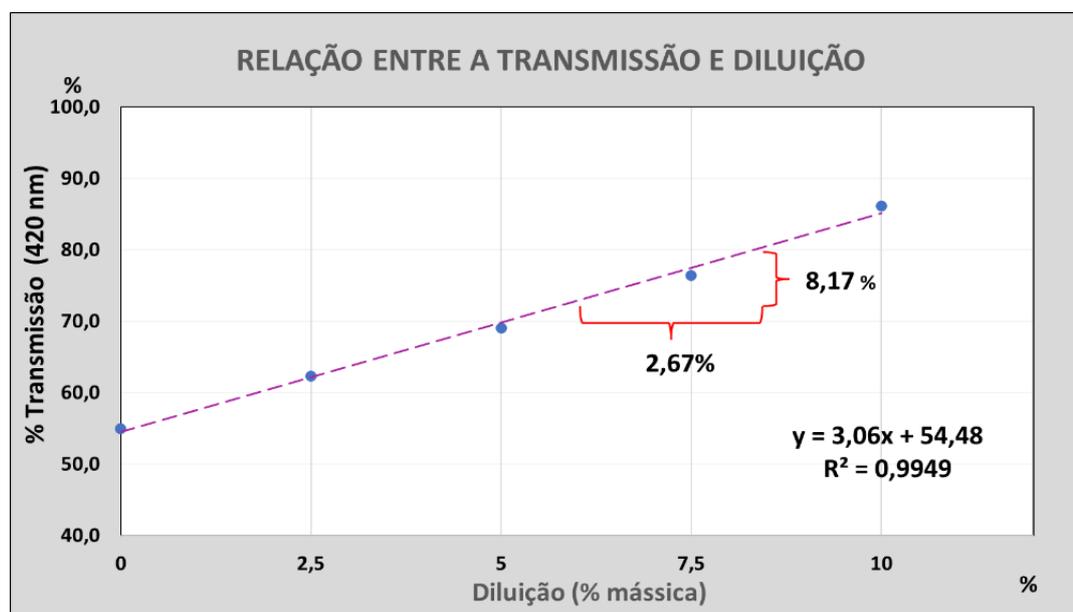
Figura 21: Relação entre transmissão e força de tingimento obtida via reflexão para as amostras diluídas



O coeficiente angular desta regressão linear corresponde à relação entre a medida de transmissão e a força de tingimento para este concentrado de pigmento. Analisando-se desta forma, verifica-se que um ponto percentual em força de tingimento no método convencional corresponde a aproximadamente 4,3 pontos percentuais em transmissão. Isso corrobora com a hipótese de maior sensibilidade do método de transmissão em relação ao de reflexão.

4.4 Ajuste e Correção da Força de Tingimento

Com os dados obtidos via transmissão para as diluições realizadas, ilustrados na Figura 18, foi construída a curva de resposta deste concentrado de pigmentos frente à diluição, demonstrada na Figura 22, cuja equação de ajuste linear está apresentada na imagem.

Figura 22: Curva de resposta frente à diluição em termos de transmissão

A partir da equação obtida para aproximar esta relação, pode-se calcular o ajuste necessário para corrigir a força de tingimento do produto, em termos de diluição mássica, visando o limite inferior da especificação. Neste caso, o limite inferior de especificação é aquele de menor força de tingimento, lote 1 (considerado o padrão de 100% de força de tingimento), no qual obteve-se 79,60% em transmissão. O lote que será ajustado é aquele que possui maior força de tingimento, possibilitando assim uma diluição, sendo este o lote 2, para o qual obteve-se 71,43% de transmissão.

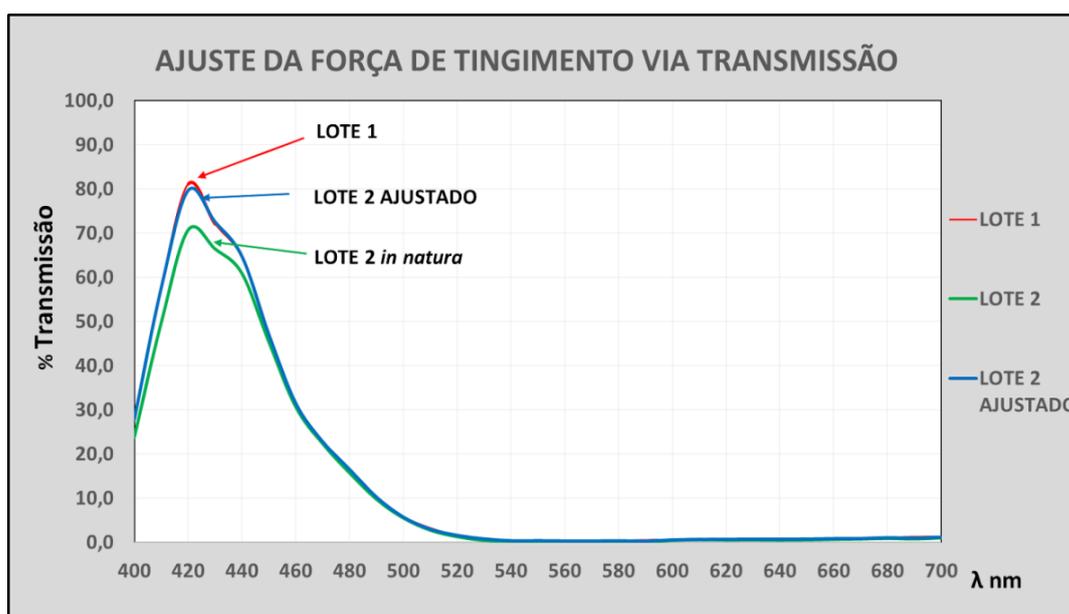
Calculou-se então a estimativa de uma diluição em massa de 2,67% para o lote 2. Na Figura 23 está ilustrada a aplicação em cartela do lote 1 e do lote 2 com o ajuste calculado.

Figura 23: Lote 1 e lote 2 com a força de tingimento ajustada

A força de tingimento medida para o lote 2 ajustado foi de 100,64%. Isso indica que o acerto foi realizado com êxito, tornando o lote 2 mais próximo da força de tingimento do padrão, de 100%. A pequena diferença observada, de 0,64%, pode estar relacionada com os próprios erros envolvidos no método de medida através da reflexão em cartela, como a aplicação, a pesagem da diluição ou do preparo do corte com base branca, etc., podendo assim ainda ser considerado um excelente resultado.

A amostra do lote 2 ajustada com 2,67% de diluição foi analisada também via transmissão, obtendo-se uma curva espectral segundo a Figura 24. No gráfico estão plotadas as curvas do padrão (lote 1), do lote 2 *in natura* e do lote 2 com ajustado.

Figura 24: Análise de transmissão do lote 2 ajustado



A partir dessa análise, pode-se comprovar através do método proposto de transmissão que o ajuste de força de tingimento pode ser realizado com precisão, sendo observada uma diferença de 1,84% de transmissão entre a amostra ajustada (lote 2 ajustado) e o alvo (lote 1).

5 Conclusões

A partir deste trabalho, pode-se concluir que o método proposto para a análise da força de tingimento, utilizando a espectrometria de transmissão, demonstrou uma maior sensibilidade em relação ao método convencional na medida desta propriedade no concentrado de pigmento testado. Esta afirmação se baseia nos resultados obtidos para o novo método nos dois tipos de avaliação realizadas, utilizando os lotes de concentrados puros e também nos diluídos, comprovando a sensibilidade em detectar diferenças entre amostras de concentrações muito distintas, bem como quando as variações são muito menores e provenientes do próprio processo produtivo, como no caso dos lotes *in natura*.

Corroborando com as conclusões já citadas, o novo método mostrou-se eficaz também no ajuste da força de tingimento ao ser utilizada a curva de resposta do concentrado para o cálculo desta correção, permitindo assim um ajuste fino da propriedade. Através do método convencional este ajuste não seria realizado, visto que, no controle de qualidade realizado durante o processo produtivo, estes lotes de produção já teriam sido dados como aprovados e liberados.

De fato, o método de transmissão demandou um menor tempo de análise, possibilitando um controle mais rápido da força de tingimento. Desta forma, caso seja adotado na indústria pode levar a um aumento de produtividade na fábrica. Por se tratar de um método automático, uma maior reprodutibilidade e repetibilidade de resultados provavelmente seriam observadas, visto que o método de transmissão reduz as etapas manuais necessárias para a análise.

A partir dos resultados obtidos para o método proposto, existe a possibilidade de se realizar um estreitamento da faixa de aprovação para os concentrados de pigmentos, visto que a espectroscopia de transmissão se mostrou o método mais sensível em discriminar diferenças na propriedade avaliada. Desta forma, os concentrados possuiriam uma qualidade superior devido à menor variabilidade de força de tingimento entre lotes, e desta forma permitindo a produção de tintas sem a necessidade de grandes ajustes na cor final. Caso este estreitamento nos limites de especificação fosse realizado, seria possível reduzir o uso de matérias primas de grande valor agregado na produção, como os pigmentos, a partir de uma reformulação do concentrado visando atingir o limite inferior da especificação. Com

isso, a redução do consumo de pigmentos pode, além de gerar economia, reduzir os impactos ao meio ambiente.

Neste trabalho foi avaliado somente um tipo de concentrado de pigmento, de cor azul. Os valores encontrados para a melhoria da sensibilidade podem estar relacionados com as propriedades óticas de cada pigmento, devido à dependência de fatores como geometria das partículas. De acordo com o fabricante da *Transmicell*, equipamento que realiza as análises do método proposto, os resultados são positivos para outros tipos de concentrados de pigmentos, resultando igualmente em maior sensibilidade na análise. Como ideia para trabalhos futuros, sugere-se a análise de outros tipos de concentrados através desta metodologia, para averiguar qual a magnitude no aumento da sensibilidade para outros tipos de pigmentos.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2805-11(2018): Standard Test Method for Hiding Power of Paints by Reflectometry**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4838 – 88 (1998): Standard Test Method for Determining the Relative Tinting Strength of Chromatic Paints**. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428, 1998.

AUTOMOTIVE INDUSTRY ACTION GROUP (AIAG). **Measurement Systems Analysis Reference Manual**. 4th edition. Chrysler, Ford, General Motors Supplier Quality Requirements Task Force, 2010, cap.3, p.124.

BROCK, T.; GROTEKLAES, M.; MISCHKE, P. **European Coatings Handbook**. 2ed. Hannover: Vicentz Network, 2010.

BYK. E-book: **Aditivos Umectantes e Dispersantes**. Disponível em: <<https://ebooks.byk.com/pt/wetting-and-dispersing/>>. 2022.

CHEN, X.; QIAO, H.; XU, Y.; YUN, D.; YUAN, J. Introduction of Plastics and Color. In: **Coloring of Plastics: fundamental application masterbatch**. Beijing: Chemical Industry Press. 2016. cap. 1, p. 1-21.

DELGADO, J.M.C., DA SILVA, A.S., CERRI, F.C., MENEZES, C. **Análise de repetibilidade e reprodutibilidade para sistemas de medições e atributos em uma empresa que produz embalagens**. XXXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Maceió, Alagoas. 2018.

DINIZ, F. D., FAZENDA, J.M.R. Introdução, história e composição básica. In: FAZENDA, Jorge M.R. **Tintas, Ciência e Tecnologia**. 4ª edição. São Paulo: Editora Blucher, 2009. cap. 1, p.9-10.

FAZANO, C. T. V. **Tintas. Métodos de controle de pinturas e superfícies**. São Paulo: Hemus Editora Limitada, 1995.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas Ciência e Tecnologia**. ABRAFATI 4.ed. São Paulo: Editora Blucher, 2009.

GERVÁZIO, Suemilton Nunes. **Pigmentos e Tinturas**. Óptica Física - Pós Graduação USP. 2016.

GNECCO, Celso. Ensaio para determinação da composição e caracterização de tintas In: FAZENDA, Jorge M.R. **Tintas, Ciência e Tecnologia**. 4ª edição. São Paulo: Editora Blucher, 2009. cap. 26, p.1009-1037.

ISO 4618:2014. International Organization for Standardization. **Tintas e vernizes — Termos e definições**. 2014.

ISO 787-16:1986. International Organization for Standardization. **Métodos gerais de testes para pigmentos e diluentes - Parte 16: Determinação da força de tingimento relativa (ou valor de coloração equivalente) e cor na redução de pigmentos coloridos.** 2017.

KONDLATSCH, L. H. **Treinamento Pintura Industrial com Tintas Líquidas.** Seção de Serviço ao Cliente - WEG Tintas Ltda - 6ª revisão - 2022.

PEIXOTO, C. A. L. **Ajuste da cor de tintas no estado líquido.** Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM). Porto Alegre, p.141. 2016.

QUINDICI, Marcos. **O segredo das cores.** São Paulo: Editora All Print, 2013.

RMA Tech. Disponível em :<<https://rmatech.com.br>>. Acesso em: 20 de dezembro de 2022.

VARGAS, William E. **Difusión y absorción de luz en materiales no homogéneos: Modelo de Kubelka-Munk.** Escuela de Física y Centro de Investigación em Ciencia e Ingeniería de Materiales - Universidad de Costa Rica. Optica Pura y Aplicada. 44. 163. 2011.

YOSHIDA, Wilma C. P.S., OUCHI, J.T., DOS SANTOS, J.F., QUINDICI, M.L.Z. . Colorimetria. In: FAZENDA, Jorge M.R. **Tintas, Ciência e Tecnologia.** 4ª edição. São Paulo: Editora Blucher, 2009. cap. 11, p.461; 491.

WIPO - **World Intellectual Property Organization.** Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/pt/detail.jsf?docId=WO2020093121&_cid=P10-LEMARNB-50193-1>. Acesso em: 27 de fevereiro de 2023.