



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

NELSON MITUO MATSUMOTO

**DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO MULTIVARIADO ACELERADO PARA A
DETERMINAÇÃO DO PRAZO DE VALIDADE DE TINTAS UNINDO
QUIMIOMETRIA, CINÉTICA QUÍMICA E COLORIMETRIA**

CAMPINAS

2022

NELSON MITUO MATSUMOTO

**DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO MULTIVARIADO ACELERADO PARA A
DETERMINAÇÃO DO PRAZO DE VALIDADE DE TINTAS UNINDO
QUIMIOMETRIA, CINÉTICA QUÍMICA E COLORIMETRIA**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Doutor em Ciências

Orientadora: Professora Doutora Márcia Miguel Castro Ferreira

**O arquivo digital correspondente à versão final da Tese defendida pelo aluno
Nelson Mituo Matsumoto e orientado pela Professora Doutora Márcia Miguel de
Castro Ferreira**

CAMPINAS

2022

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

M429d Matsumoto, Nelson Mituo, 1964-
Desenvolvimento do método multivariado acelerado para a determinação do prazo de validade de tintas unindo quimiometria, cinética química e colorimetria / Nelson Mituo Matsumoto. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Marcia Miguel Castro Ferreira.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Quimiometria. 2. Tintas. 3. Prazo de validade de produtos. I. Ferreira, Marcia Miguel Castro, 1951-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of the accelerated multivariate method to determine the shelf life of paints using chemical kinetic, chemometrics and colorimetry

Palavras-chave em inglês:

Chemometrics

Ink

Date of validity of products

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Marcia Miguel Castro Ferreira [Orientador]

Reinaldo Francisco Teófilo

Marcia Cristina Breitz

Jarbas Jose Rodrigues Rohwedder

Ivan de Paula Rigoletto

Data de defesa: 10-03-2022

Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-5003-3147>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/7510876552058858>

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Marcia Miguel Castro Ferreira (IQ/UNICAMP - Orientadora)

Prof. Dr. Reinaldo Francisco Teófilo – (Universidade Federal de Viçosa)

Prof. Dr. Ivan de Paula Rigoletto – (Yamana Gold Mineração)

Profa. Dra. Marcia Cristina Breitz – (IQ/UNICAMP)

Prof. Dr. Jarbas Jose Rodrigues Rohwedder – (IQ/UNICAMP)

A Ata de defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade

Este exemplar corresponde à redação final da tese de Doutorado defendida pelo aluno Nelson Mituo Matsumoto, aprova pela Comissão Julgadora em 10 de março de 2022

A melhor maneira de se ter uma boa ideia é ter várias boas ideias

Linus Pauling

Aos meus pais Yosico e Mitsugi

À minha filha Beatriz

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus.

À minha mãe Yosico e ao meu pai Mitsugi pelo apoio em todos os momentos.

À minha filha Beatriz, pois é a motivação de continuar em frente.

À Profa. Dra. Marcia Miguel Castro Ferreira por toda dedicação, paciência e orientação durante todo esse tempo de trabalho.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Francisco Teófilo – (Universidade Federal de Viçosa) por fazer parte da banca examinadora.

À Profa. Dra. Marcia Cristina Breikreitz – (IQ/UNICAMP) por fazer parte da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Jarbas Jose Rodrigues Rohwedder – (IQ/UNICAMP) por fazer parte da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Ivan de Paula Rigoletto – (Yamana Gold Mineração) por fazer parte da banca examinadora.

À Gerente Técnica da Qualidade da PPG Industrial do Brasil, Dra Claudia Ferrari Pilz pelo apoio durante todo tempo que trabalhei na PPG.

À Gerente Técnica de Desenvolvimento da PPG Industrial do Brasil, Sra Ana Paula Valdez pela aprovação deste trabalho ao comitê de ética PPG.

Ao Supervisor do Laboratório de Desenvolvimento de Tintas Industriais Líquidas PPG, Sr Yuri Colaiacovo pela liderança e visão inovadora,

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”

RESUMO

Apesar das indústrias de tintas aceitarem que os testes de prateleira ao longo do tempo sejam válidos, sabe-se que os estudos de validade em condições aceleradas apresentam resultados consistentes e confiáveis. O armazenamento em temperaturas elevadas constitui o principal modo de aceleração da degradação de produtos principalmente porque é de fácil implementação nos laboratórios industriais. Embora largamente reconhecida pelo poder de previsão, a teoria cinética química formal não é utilizada atualmente para a determinação da validade de concentrados pigmentados. A natureza complexa entre pigmentos, aditivos e resinas torna impraticável a determinação direta de concentrações de espécies químicas específicas. Porém a experiência mostra que uma aproximação da teoria cinética química formal pode ser utilizada substituindo a variação da concentração molar de uma espécie química pelos valores medidos de uma propriedade indicativa da qualidade.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método acelerado e multivariado para a determinação do prazo de validade de concentrados pigmentados (vermelho, amarelo, preto, azul e branco) utilizando a cinética química e a colorimetria para monitorar a cor ao longo do tempo. A análise dos dados foi realizada utilizando a análise de componentes principais, *PCA*. A propriedade selecionada foi a variação da cor (ΔL , Δa e Δb), que é uma característica determinante da qualidade, com o passar do tempo. Para o estudo acelerado, três temperaturas foram consideradas: 0 °C, 25°C (temperatura de mercado) e 60 °C. Os produtos foram monitorados até que ΔL , Δa ou Δb atingiu um valor ≥ 2 em uma determinada temperatura e a tinta foi considerada fora dos padrões de qualidade. As constantes de velocidade e fatores de aceleração dos processos de degradação foram determinadas utilizando os métodos univariado e multivariado.

Os valores de prazo de validade obtidos pelo método acelerado multivariado mostraram-se mais coerentes com os valores experimentais. Resultados obtidos pelo fator de aceleração multivariado apresentaram valores mais reais por considerar todas as medições de ΔL , Δa e Δb simultaneamente além de reduzir o estudo cinético a uma única variável, diminuindo significativamente os cálculos cinéticos quando comparado ao método univariado. O tempo gasto na determinação do prazo de validade em condições aceleradas foi reduzido em média de 40%.

A implementação desse método significa menos tempo gasto em pesquisa, com resultados confiáveis e reais. Com isso decisões mais seguras podem ser tomadas pelas indústrias de tintas.

ABSTRACT

Although the paint industries accept that shelf tests over time are valid, it is known that validity studies under accelerated conditions present consistent and reliable results. Storage at elevated temperatures is the main way of accelerating the degradation of products mainly because it is easy to implement in industrial laboratories. Although widely recognized for its predictive power, formal chemical kinetic theory is currently not used to determine the shelf life of tinting paste. The complex nature of pigments, additives and resins makes direct determination of concentrations of specific chemical species impractical. But experience shows that an approximation of formal chemical kinetic theory can be used by substituting the variation in the molar concentration of a chemical species for the measured values of a property indicative of quality.

The objective of this work was to develop an accelerated and multivariate method for determining the shelf life of tinting paste (red, yellow, black, blue and white) using chemical kinetics and colorimetry to monitor color over time. Data analysis was performed using principal component analysis, PCA. The selected property was the color variation (ΔL , Δa and Δb), which is a quality characteristic over time. For the accelerated study, three temperatures were considered: 0 °C, 25°C (market temperature) and 60 °C. Products were monitored until ΔL , Δa or Δb reached a value of ≥ 2 at a given temperature and the paint was considered to have failed the quality standards. The rate constants and acceleration factors of the degradation processes were determined using univariate and multivariate methods.

The shelf life values obtained by the multivariate accelerated method were more consistent with the experimental values. Results obtained by the multivariate acceleration factor presented more real values by considering all measurements of ΔL , Δa and Δb simultaneously, in addition to reducing the kinetic study to a single variable, significantly reducing the kinetic calculations when compared to the univariate method. Time spent determining shelf life under accelerated conditions was reduced by an average of 40%.

Implementing this method means less time spent on research, with reliable and real results. With this, safer decisions can be taken by the paint industries.

LISTA DE TABELAS

Tabela	1.1	-	Guia de Qualidade em função da resina	27
Tabela	1.2	-	Recomendações de dosagem de secantes	33
Tabela	1.3	-	Porcentagem de pigmento necessária para obtenção de cobertura	67
Tabela	1.4	-	Brilho em função do <i>PVC</i>	70
Tabela	1.5	-	Determinação da % volume do sólido da resina	71
Tabela	1.6	-	Esboço da formulação de esmalte	72
Tabela	1.7	-	Mínimo de Veículo sólido absorvível do primer.....	73
Tabela	1.8	-	Volume de pigmento e cargas	73
Tabela	1.9	-	Fórmula final do primer	74
Tabela	3.1	-	Propriedades para avaliação do potencial de vida de prateleira.....	102
Tabela	3.2	-	Principais Etapas dos estudos de prazo de validade	104
Tabela	3.3	-	Resumo das etapas dos estudos de validade	106
Tabela	3.4	-	Massa de concentrado teste e padrão para tintas.....	108
Tabela	4.1	-	Tinta Vermelha – ΔL para as três temperaturas.....	113
Tabela	4.2	-	Tinta Vermelha – Δa para as três temperaturas.....	116
Tabela	4.3	-	Prazos de validade (dias) univariado para tinta vermelha	119
Tabela	4.4	-	Tinta Vermelha – Δb para as três temperaturas.....	120
Tabela	4.5	-	Prazos de validade (dias) comparativos para tinta vermelha.....	127
Tabela	4.6	-	Tinta Amarela – ΔL para as três temperaturas....	130
Tabela	4.7	-	Tinta Amarela – Δa para as três temperaturas.....	131
Tabela	4.8	-	Tinta Amarela – Δb para as três temperaturas	133
Tabela	4.9	-	Prazo de validade (dias) comparativos para tinta amarela	137
Tabela	4.10	-	Tinta Preta – ΔL para as três temperaturas	140
Tabela	4.11	-	Prazo de validade (dias) univariado para tinta preta	143
Tabela	4.12	-	Tinta Preta – Δa para as três temperaturas	144
Tabela	4.13	-	Tinta Preta – Δb para as três temperaturas.....	145
Tabela	4.14	-	Prazos de validade (dias) comparativos para tinta preta	151
Tabela	4.15	-	Tinta Azul – ΔL para as três temperaturas.....	153
Tabela	4.16	-	Tinta Azul – Δa para as três temperaturas.....	155
Tabela	4.17	-	Tinta Azul – Δb para as três temperaturas.....	157
Tabela	4.18	-	Prazo de validade (dias) univariado para tinta azul	159
Tabela	4.19	-	Prazos de validade (dias) comparativos para tinta azul	162
Tabela	4.20	-	Tinta Branca – ΔL para as três temperaturas	164
Tabela	4.21	-	Prazo de validade (dias) univariado para tinta branca	166
Tabela	4.22	-	Tinta Branca – Δa para as três temperaturas.....	166
Tabela	4.23	-	Tinta Branca – Δb para as três temperaturas	168
Tabela	4.24	-	Prazos de validade (dias) comparativos para tinta branca	171
Tabela	4.25	-	Comparativo final entre prazos de validade (dias)	173

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	-	Gráfico bidimensional dos parâmetros de solubilidade de resina genérica	31
Figura 1.2	-	Ângulo de contato de Young	36
Figura 1.3	-	Ângulo de contato e umectação	36
Figura 1.4	-	Processo de umectação	37
Figura 1.5	-	Dissolver utilizado em sistemas de fácil dispersão	39
Figura 1.6	-	Moinho horizontal para laboratório	40
Figura 1.7	-	Medidor de Fineza Hegman	42
Figura 1.8	-	Establização eletrostática de uma dispersão	44
Figura 1.9	-	Mecnismo de estabilização eletrostática (Teoria DLVO)	45
Figura 1.10	-	Interação entre partículas estabilizadas eletrostaticamente	46
Figura 1.11	-	Diagrama da establização estérica	48
Figura 1.12	-	Interação entre partículas estabilizadas estericamente	50
Figura 1.13	-	Adsorção do copolímero AB	52
Figura 1.14	-	Composição química de dispersantes	53
Figura 1.15	-	Modelos possíveis de cauda-cabeça de compostos ativadores	54
Figura 1.16	-	Composições mais comuns para grupos hidrofóbicos e hidrofílicos	55
Figura 1.17	-	Superfície do revestimento: célula de <i>Bernard</i>	57
Figura 1.18	-	Fluxo circular em cada célula. Movimento para cima no centro da célula.	57
Figura 1.19	-	Teste de <i>Rub-out</i>	58
Figura 1.20	-	Valor de brilho de esmalte em relação à distribuição de tamanho	60
Figura 1.21	-	Efeito causado pelo excesso local de uma só cor	61
Figura 1.22	-	Efeito causado pela concentração de um dos pigmentos na superfície	61
Figura 1.23	-	Distribuição de cargas sobre superfície do dióxido de titânio	63
Figura 1.24	-	Pigmentos orgânicos e negro de fumo	64
Figura 1.25	-	Aparelho criptômetro <i>pfund</i>	65
Figura 1.26	-	Vista lateral do criptômetro <i>pfund</i>	66
Figura 1.27	-	<i>Glossmeter</i> – Aparelho de medir Brilho	68
Figura 1.28	-	Ângulos de incidência da luz utilizados em função do brilho da tinta	69
Figura 1.29-a	-	Constantes de velocidade em função da temperatura	80
Figura 1.29-b	-	Representação gráfica de Arrhenius do $\ln k$ em função de $1/T$	80
Figura 1.30	-	Mistura de cores primárias para obtenção das demais cores	87
Figura 1.31	-	Experimento de composição de cores	88
Figura 1.32	-	Diagrama de Cromaticidade	89
Figura 1.33	-	Sistema de coordenada CIE Y,x,y	91
Figura 1.34	-	Diagrama de cromaticidade (x,y) CIE 1931	91
Figura 1.35	-	Não uniformidade do espaço colorimétrico	92
Figura 1.36	-	Representação do espaço colorimétrico CIEL*a*b*	93
Figura 1.37	-	Espectrofotômetro com esfera integradora	94

Figura 1.38	-	Espectrofotômetro Macbeth 7000 A	95
Figura 3.1	-	Aplicação com extensor em papel leneta	108
Figura 3.2	-	Esquema de estocagem dos concentrados testes nas três temperaturas .	109
Figura 4.1	-	Gráfico de $\Delta L_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo - tinta vermelha.....	114
Figura 4.2-a	-	Gráfico de $\Delta a_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo - tinta vermelha.....	117
Figura 4.2-b	-	Gráfico de $\Delta a_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 0^{\circ}\text{C})}$ x Tempo – tinta vermelha.....	118
Figura 4.3	-	Gráfico de $\Delta b_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo - tinta vermelha.....	121
Figura 4.4	-	Esquema da organização dos dados para análise multivariada	122
Figura 4.5	-	Gráfico de escores de PC1 x PC2 – tinta vermelha.....	123
Figura 4.6	-	Esquema da reorganização dos resultados da PC2.....	124
Figura 4.7	-	Gráfico dos escores de PC1 x tempo para as três temperaturas.....	125
Figura 4.8	-	Gráfico para determinação das constantes k_m - tinta vermelha.....	126
Figura 4.9	-	Gráfico comparativo de $\ln k_m$ x $\ln k_{\Delta a}$ x $1/T$ – tinta vermelha.....	128
Figura 4.10	-	Gráfico de $\Delta L_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo - tinta amarela.....	130
Figura 4.11	-	Gráfico de $\Delta a_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo - tinta amarela.....	132
Figura 4.12	-	Gráfico de $\Delta b_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo – tinta amarela.....	133
Figura 4.13	-	Gráfico de escores de PC1 x PC2 - tinta amarela	135
Figura 4.14	-	Gráfico de escores de PC1 x tempo – tinta amarela	136
Figura 4.15	-	Gráfico para determinação das constantes k_m – tinta amarela.....	136
Figura 4.16	-	Gráfico comparativo de $\ln k_m$ x $\ln k_{\Delta b}$ x $1/T$ - tinta amarela.....	138
Figura 4.17-a	-	Gráfico de $\Delta L_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo - tinta preta	140
Figura 4.17-b	-	Gráfico de $\Delta L_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo – tinta preta.....	141
Figura 4.18	-	Gráfico de $\Delta a_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo - tinta preta	144
Figura 4.19	-	Gráfico de $\Delta b_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo – tinta preta	146
Figura 4.20	-	Gráfico de escores de PC1 x PC2 - tinta preta.....	147
Figura 4.21-a	-	Gráfico de escores de PC1 x Tempo - tinta preta.....	148
Figura 4.21-b	-	Gráfico para determinação das constantes k_m - tinta preta.....	149
Figura 4.22	-	Gráfico de escores de PC2 x Tempo – tinta preta.....	150
Figura 4.23	-	Gráfico comparativo de $\ln k_m$ x $\ln k_{\Delta L}$ x $1/T$ - tinta preta.....	152
Figura 4.24	-	Gráfico de $\Delta L_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo – tinta azul.....	154
Figura 4.25	-	Gráfico de $\Delta a_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo - tinta azul	156
Figura 4.26	-	Gráfico de $\Delta b_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo - tinta azul	157
Figura 4.27	-	Gráfico de escores de PC1 x PC2 - tinta azul	160
Figura 4.28	-	Gráfico para determinação das constantes k_m – tinta azul.....	160
Figura 4.29	-	Gráfico comparativo de $\ln k_m$ x $\ln k_{\Delta b}$ x $1/T$ - tinta azul.....	163
Figura 4.30	-	Gráfico de $\Delta L_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo - tinta branca.....	164
Figura 4.31	-	Gráfico de $\Delta a_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo - tinta branca	167
Figura 4.32	-	Gráfico de $\Delta b_{(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25^{\circ}\text{C e } 60^{\circ}\text{C})}$ x Tempo - tinta branca	169
Figura 4.33	-	Gráfico para determinação das constantes k_m – tinta branca.....	170
Figura 4.34	-	Gráfico comparativo de $\ln k_m$ x $\ln k_{\Delta L}$ x $1/T$ – tinta branca	172

LISTA DE ABREVIATURA

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CA	Condições aceleradas
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
CM	Condições de mercado
DTM	<i>Direct to metal</i>
PCA	Análise de componentes principais
PVC	Cloreto de polivinila
PVC	<i>Pigment Volume Content</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

E_a	Energia de ativação univariada
E_{am}	Energia de ativação multivariada
k_m	Constante de velocidade multivariada
$k_{\Delta L}$	Constante de velocidade univariada considerando gráfico de ΔL
$k_{\Delta a}$	Constante de velocidade univariada considerando gráfico de Δa
T	Temperatura ° C
V_T	Energia potencial total
V_w	Energia das forças de Van der Waal
V_E	Energia das forças eletrostática de repulsão
W_a	Trabalho de adesão
W_i	Trabalho de imersão
W_u	Trabalho de imectação
W_s	Trabalho de espalhamento
Δ	Parâmetro de solubilidade
A	Fator de aceleração
ΔL	Varição do eixo branco – preto
Δa	Varição do eixo vermelho-verde
Δb	Varição do eixo amarelo-azul

SUMÁRIO

1	-Introdução	18
1.1	-Constituintes das Tintas	24
1.1.1	-Veículo (Resina).....	24
1.1.2	-Solventes	28
1.1.2.1	- Parâmetros de solubilidade.....	29
1.1.3	-Pigmentos	31
1.1.4	-Aditivos	32
1.2	-Umectação de pigmentos	35
1.3	-Dispersão de pigmentos	39
1.3.1	-Medição de carga de superfície.....	41
1.3.2	-Acompanhamento do processo de dispersão.....	41
1.3.3	-Grau de Dispersão.....	42
1.4	-Estabilização dos pigmentos	43
1.4.1	-Interações intermoleculares entre partículas de pigmento.....	43
1.4.2	-Forças repulsivas efetivas que resultam estabilização.....	44
1.4.2.1	-Estabilização por repulsão eletrostática.....	44
1.4.2.2	-Estabilização por repulsão estérica.....	48
1.4.3	-Estabilização em meio apolar: avaliação prática	51
1.4.4	-Composição química de dispersantes.....	53
1.4.5	- <i>Floating</i> (Flotação).....	56
1.4.6	-Grau de Flocculação.....	60
1.4.7	- <i>Flooding</i> (estratificação): Teste de <i>Rub-out</i>	61
1.4.8	-Mecanismo de ancoragem na superfície do pigmento.....	62
1.5	-Formulação de Tintas	65
1.5.1	-Conteúdo Crítico de volume de pigmento.....	72
1.6	-Cinética Química – Leis de velocidade	75
1.6.1	-Reações de primeira ordem.....	77
1.6.2	-Reações de segunda ordem.....	78
1.6.3	-Relação da Lei da velocidade com a temperatura.....	79
1.6.4	-Teoria Cinética na determinação do Prazo de validade de concentrados....	81
1.6.5	-Estudos acelerados de Prazo de validade.....	84
1.6.6	-Armazenamento em temperatura elevada.....	85
1.6.7	-Correlação entre diferentes temperaturas de estocagem e cálculo.....	86
1.7	-Colorimetria	87
1.8	-Quimiometria.....	95

2	-Objetivos.....	98
2.1	-Objetivo central	99
2.2	-Objetivos específicos.....	99
3	-Metodologia	102
3.1	-Estudos de <i>Shelf Life</i> na Prática	104
3.2	-Metodologia Experimental	106
3.2.1	-Preparação dos concentrados pigmentados	107
3.2.2	-Preparação das tintas, aplicação e leitura de cores no tempo zero	107
3.2.3	-Estocagem dos concentrados nas diferentes temperaturas.....	109
3.3.4	-Leitura dos valores de ΔL , Δa e Δb	110
3.3.5	-Obtenção dos gráficos cinéticos de ΔL , Δa e Δb em função do tempo	110
4	-Resultados e Discussões	112
4.1	-Tinta Vermelha	112
4.2	-Tinta Amarela.....	129
4.3	-Tinta Preta.....	139
4.4	-Tinta Azul	153
4.5	-Tinta Branca.....	163
5	-Conclusões	176
6	-Referências Bibliográficas.....	178

Introdução

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a ANVISA estabelece que todo produto comercializado deva conter em seu rótulo a indicação do prazo de validade conhecido como *shelf life* e que representa a data limite de garantia da qualidade do produto, desde que mantido em condições apropriadas de armazenamento [1-2]. Observa-se que as metodologias para a determinação do prazo de validade aplicadas a produtos específicos do setor farmacêutico e alimentício têm melhor definição e implantação que as demais. Há uma tendência de que outros setores de produtos químicos, incluindo o de tintas, adotem também essas metodologias [3-5]. Tintas de uso industrial são utilizadas para revestir quase tudo: automóveis, eletrodomésticos, portas, janelas, máquinas agrícolas, autopeças etc. Estes produtos, apesar de terem uso predominantemente industrial estão sujeitos a uma legislação brasileira que é referência no mundo: O Código de Defesa do Consumidor. A definição correta do prazo de validade nesse setor tem consequências práticas: se curto demais inibe a comercialização e o estoque; se longo demais a tinta pode deteriorar antes do prazo de validade declarado, ocasionando muitos outros problemas. O *shelf life* de um produto químico, ou mais especificamente de tintas pode, de maneira similar aos produtos alimentícios, ser definido como o período de tempo, a partir da data de fabricação, em que suas características de qualidade permanecem dentro de especificações aceitáveis. O estudo de *shelf life* poderá ser entendido como um procedimento de pesquisa que visa reunir evidências de que o produto atende às especificações para um determinado tempo [5-12]. Em estudos dessa natureza, os químicos formuladores de tintas devem previamente ter em mente quais são os parâmetros que definem a qualidade do produto, bem como seus níveis limites aceitáveis. Sabe-se que estudos de estabilidade de produtos apresentam resultados consistentes e confiáveis, desde que sejam utilizados parâmetros de controle fixos e preestabelecidos. Estes devem contemplar testes de estresse acelerados, e de longa duração, todos com controles de temperatura e de umidade relativa, quando esta última se fizer pertinente. Zahn [13] alertou para os fatores de risco que afetam a estabilidade de uma substância ou produto:

- i- reatividade das matérias primas ativas, tanto com a embalagem, como entre as matérias primas propriamente ditas.
- ii- fatores relacionados à produção, como tamanho do lote, equipamentos e qualidade das matérias primas.
- iii- fatores externos, como temperatura, umidade, luz, pH.
- iv- danos físicos durante o transporte e o armazenamento.

Tomando-se como base os estudos de Haynes [14] e O'Donnel [15] para produtos farmacêuticos, fica claro que a temperatura é um dos fatores que mais contribui para a instabilidade de um produto químico. Na indústria de tintas, informações especialmente com relação às técnicas a serem utilizadas para a determinação do *shelf Life* são escassas ou inexistentes. A maioria dos fabricantes não tem um procedimento para avaliação da vida de prateleira. O que acontece na prática é deixar o produto sobre uma prateleira (ou seja, no armazenamento) durante certo período e reavaliar sua qualidade.

No caso de tintas à base de água, os efeitos da deterioração microbiológica, tais como: alteração da viscosidade, formação de gases, o mau cheiro, descoloração e crescimento de superfície visível pode levar a uma redução da vida de prateleira e perdas econômicas significativas para a indústria de tintas [16-17]. Ao longo das últimas décadas, as técnicas de estabilidade microbiana [16] e avaliação sensorial têm sido utilizadas para determinar o prazo de validade de tintas à base de água. No entanto, essas também têm as suas limitações. Técnicas microbianas de avaliação para teste de estabilidade requerem que o período de teste seja suficientemente longo para permitir a degradação significativa do produto sob condições de armazenagem recomendadas. Ainda com respeito às tintas a base de água, a limitação no uso de técnicas sensoriais na utilização de um painel de juizes treinados no laboratório está na avaliação da aparência típica da degradação do produto. Modelos preditivos de prazo de validade são equações matemáticas que utilizam a informação de um banco de dados para prever o crescimento de micro organismos sob condições definidas [17]. Para a indústria de alimentos a

microbiologia preditiva se mostrou importante para uma descrição baseada no modelo de crescimento microbiano [19-29].

Neste trabalho focou-se em tintas à base de solvente orgânico. Não foi encontrado nenhum trabalho na literatura sobre a determinação do prazo de validade para tintas industriais à base de solvente orgânico. Antes do estudo do prazo de validade de tintas, (no nosso caso os concentrados pigmentados utilizados em tintas à base de solvente orgânico) uma breve introdução, mas abrangente sobre tudo que envolve as tintas torna-se necessário: os tipos de tintas, seus constituintes, sua estabilidade e os fatores que a compõem. Também uma introdução de cinética química e colorimetria tornam-se inevitáveis, uma vez que são as bases desse trabalho.

A tinta é definida como uma mistura de produtos químicos destinada a decorar e proteger uma superfície. Para os químicos formuladores de tintas, a definição mais exata seria: “tinta é uma dispersão de um ou vários pigmentos em um aglomerante sólido, ou mistura de sólido e líquido, que quando estendida em uma película fina, sofre um processo de secagem e/ou polimerização formando um filme opaco e aderente no substrato” [30].

O valor da tecnologia de tintas e vernizes tem sido altamente subestimado em todos os sentidos. A grande maioria das pessoas que não esteja de alguma forma relacionada com tintas e correlatos, seguramente não se dá conta de que essa tecnologia envolve muitas ciências tais, como: química orgânica e inorgânica, química de polímeros, eletroquímica, química de superfície, físico-química, química dos colóides etc. A tinta protege, embeleza casas e edifícios, carros, eletrodomésticos, além de uma variedade imensa de produtos industrializados. Do ponto de vista de custo-benefício, as tintas constituem provavelmente o produto mais efetivo neste aspecto. Por exemplo, uma tinta com espessura de 75 micrometros representa somente 0,8% do valor total de um carro médio e ainda assim o protege da corrosão e provê a cor, que será um fator determinante na escolha do carro. Uma tinta com a espessura de um décimo de um fio de cabelo humano protege a lata de alimento da corrosão, mantém o sabor, embeleza a embalagem, tudo a custo não superior a 0,4% do custo total de venda ao consumidor da lata com seu conteúdo [30].

Pesquisas envolvendo novas tecnologias de tintas são conduzidas continuamente. O estado da arte é a tinta auto-cicatrizante (*self-healing*) [31-49]. Imagine a pintura do seu veículo ser capaz de reparar automaticamente os arranhões e defeitos sofridos, por meio de um processo natural de cicatrização. Neste caso, um agente cicatrizante é encapsulado dentro de nanocápsulas que são incorporadas às tintas.

As tintas podem se classificadas de diversas maneiras. Uma delas é quanto ao tipo de secagem e outra quanto à finalidade a que se destinam. Segundo o tipo de secagem, os diversos tipos de tinta são divididos em três grupos gerais:

Termoplástica: São tintas que secam e/ou endurecem por simples evaporação do solvente. A resina constante destes produtos já é um polímero solubilizado em solventes adequados. Após a aplicação e posterior secagem, o filme de tinta pode ser fundido pelo calor, ou redissolvido por solventes adequados. Nessa classe se enquadram as lacas nitro celulose, vinílicas, acrílicas, bem como os produtos a base de borracha clorada, dentre outros são todas de secagem ao ar.

Termofixas: São tintas que secam inicialmente pela evaporação dos solventes e posteriormente endurecem por uma reação de polimerização entre as moléculas de monômeros ou dímeros. O filme seco da tinta é insolúvel. Nessa classe estão as tintas de secagem ao ar, a estufa e catalisáveis.

Emulsionadas: São tintas que utilizam emulsões. Inicialmente ocorre a evaporação do líquido no qual a resina é emulsionada. A secagem posterior, no caso da tinta de resina polimerizável é feita por reação de polimerização. No caso de resina já polimerizada a secagem posterior se dá por coalescência das partículas de polímeros. Ex: acetato de polivinila.

A seguir, serão apresentados os diversos tipos de tintas classificados quanto à finalidade a que se destinam:

Fundos, seladores ou *primers*: são tintas geralmente semi-brilhantes ou foscas e que são aplicadas diretamente sobre a superfície a ser pintada. Posteriormente necessita-se aplicar uma tinta de acabamento sobre o fundo. Estes produtos têm geralmente alto teor de sólidos e sua finalidade é corrigir pequenos defeitos de superfície e também melhorar a adesão do acabamento sobre a superfície a ser pintada. É desejável que esse produto possua boa resistência a água pura ou salgada a fim de proteger a superfície do ataque destas substâncias.

Massas: São produtos em que se elevam o teor dos sólidos aos mais altos valores e que se destinam a correção de grandes defeitos (ondulações, depressões). Este produto não deve ser aplicado diretamente à superfície, mas sim sobre um primer para obter-se melhor adesão. É de suma importância que a cor da massa seja diferente da do primer, para que ao se fazer o lixamento para eliminar o excesso de massa, não se corra o risco de involuntariamente reduzir ou eliminar a camada de primer.

Primers surfaces ou simplesmente *surfaces*: São produtos de composição semelhante aos *primers*, porém com um menor teor de sólidos e normalmente são semi-brilhantes ou brilhantes. Têm por finalidade “selar” ou “vedar” a massa, para que não apareçam na tinta de acabamento regiões mais foscas originadas pela absorção do veículo pela massa. A utilização de *surfaces* será desnecessária nos casos em que não se utiliza a massa.

Primer acabamento ou *monocoat*: São produtos que possuem ao mesmo tempo, as características de um *primer* e de um acabamento. São conhecidos também como *Monocoat* ou *Direct to Metal (DTM)*. Possuem teor de sólido semelhante aos *surfaces* e geralmente são brilhantes. Substituem o uso do *primer* em conjunto com esmalte onde a velocidade do processo de pintura requer menos tempo.

Wash primer. São produtos específicos para produzir ótima adesão do acabamento sobre a superfície a ser pintada principalmente quando ela é praticamente isenta de poros, como por exemplo no alumínio ou ferro polido. Estes produtos normalmente são transparentes, amarelados ou esverdeados, devem ser aplicados em camadas extremamente finas e possuem alta resistência à corrosão. São catalisados no momento da aplicação com um componente ácido.

Primer de proteção temporária (shop primer): São produtos também conhecidos como *primers* de oficina. Possuem cor vermelho óxido, tem cobertura, podem ser alquídicos ou de dois componentes (epóxi ou vinílico, catalisáveis) e são utilizados imediatamente após o jateamento de areia em estruturas metálicas. Têm a finalidade de impedir que estas superfícies, propensas à corrosão rápida sofram esse processo.

Primer de secagem rápida (flash primer): São produtos idênticos aos *primers*, diferindo apenas em um ponto. Enquanto os *primers* precisam estar totalmente secos (endurecidos) para receber outra tinta por cima, os *flash primers* recebem outra tinta imediatamente após 2 ou 3 minutos da sua aplicação. São utilizados em linhas de pintura de altíssima produtividade.

Acabamentos: São produtos que vão conferir a aparência final da superfície pintada. Devem possuir boa dureza, boa resistência superficial ao risco, solidez de cor adequada, e proteger a superfície. Podem ser brilhantes, semi-brilhantes ou foscos e inclusive transparentes (incolores ou tingidos). Ainda dentro da classe de acabamentos, existem os sistemas de misturas de tintas de acabamento denominadas de *mixing machines*, processo utilizado há mais de 40 anos nos países da Europa e Estados Unidos. Este sistema permite a obtenção das mais variadas opções de cores utilizando-se uma linha de concentrados que adicionados às resinas proporcionam a possibilidade de preparar os acabamentos conforme a necessidade em quantidade e qualidade exigidas pelo usuário final.

Qualquer tipo de produto dos acima citados pode ser confeccionado com os vários tipos de resina. A escolha da resina irá se prender às exigências de qualidade que a tinta deverá atender. Outro fator a ser considerado é o fator “custo benefício”.

1.1- CONSTITUINTES DAS TINTAS

Os constituintes fundamentais de uma tinta líquida são: o veículo, os solventes, pigmentos e aditivos. As tintas em pó contêm todos os constituintes menos, evidentemente, os solventes. O mesmo ocorre com as conhecidas tintas sem solventes. Os vernizes do ponto de vista técnico possuem todos os constituintes de uma tinta, menos os pigmentos. Na formulação e fabricação de uma tinta, esses constituintes são rigorosamente selecionados, qualitativa e quantitativamente, a fim de que o produto atenda aos requisitos técnicos desejados [30].

1.1.1- Veículo (Resina)

O veículo ou resina é o constituinte ligante ou aglomerante das partículas de pigmento e o responsável diretamente pela continuidade e formação da película de tinta. Como consequência, responde pela maioria das propriedades físico-químicas dela.

O veículo, de uma forma geral, é constituído por um ou mais tipos de resina, que em sua maioria são de natureza orgânica. Portanto, as características das tintas, em termos de resistência, dependem em muito do(s) tipo(s) de resina empregado(s) na sua composição. Como exemplo

podemos citar:

-Óleos vegetais: São aqueles cujo veículo são os óleos secativos. Estes possuem cadeias carbônicas insaturadas e secam pela adição de oxigênio às duplas ligações. Os principais óleos usados em tintas são: óleo de linhaça, soja, oiticica e tungue.

-Resinas alquídicas: São obtidas pela reação entre poliálcoois e poliácidos, resultando em um poliéster. O poliácido normalmente utilizado é o ácido ftálico, na forma de anidrido ftálico, enquanto os poliálcoois mais empregados são o glicerol (glicerina) e o pentaeritritol. Na formulação de tintas, as resinas poliésteres são modificadas com óleo, (resinas alquídicas). O poliácido é substituído

parcialmente por óleos vegetais. O teor de óleo define a quantidade em % utilizada na síntese resina. Na resina alquídica curta em óleo, o teor de óleo é menor do que 40%; na resina alquídica média em óleo, o teor de óleo varia de 40 a 55% na e resina alquídica longa em óleo o teor de óleo é maior do que 55%.

-Resinas acrílicas: São obtidas a partir de ácidos acrílicos e metacrilatos, através de esterificação. Tintas utilizando resinas acrílicas são de grande beleza e se caracterizam pela excelente resistência aos raios ultravioleta, dando-lhes retenção de cor e brilho, possuindo razoável resistência a ácidos e álcalis.

-Resinas epoxídicas: São obtidas pela reação entre epícloridrina e o bisfenol. São fornecidas em dois componentes. Um deles contendo o pré-polímero epóxi e o outro, o agente de cura, que é em geral uma amina ou amida.

-Resinas poliuretânicas: São obtidas da reação de um isocianato com grupos hidroxilas. As tintas fabricadas com estas resinas são de alta resistência a agentes químicos, retenção de brilho e resistência aos raios ultravioleta, especialmente quando se utiliza isocianato alifático.

Outro aspecto a destacar é que o nome da tinta se associa normalmente ao da resina presente em sua composição, por exemplo: primer alquídico, verniz acrílico. A resina ou as possíveis combinações entre resinas representam o componente-chave em qualquer tinta. Propriedades da tinta como dureza, flexibilidade, resistência a abrasão, resistência a álcalis e adesão são governadas basicamente pela resina. O sistema de resina responde ainda pelas condições de cura do sistema, sendo que modificações promovidas por misturas de solventes ou aditivos não chegarão a alterar significativamente o resultado básico de secagem e cura estabelecidas pelo conjunto de resinas. A durabilidade do sistema de resinas também funciona como fator limitante da durabilidade da tinta. O conhecimento prévio dos parâmetros de solubilidade das resinas candidatas a serem misturadas é uma boa ferramenta a considerar para prevenir problemas de má compatibilidade. Estes se manifestariam na forma de baixo brilho, turbidez, falta de fluidez etc. A construção de tabelas orientadoras para diferentes possibilidades de filmes termoplásticos e termofixos, como a Tabela 1.1, é bastante útil e permite um

enriquecimento contínuo da informação à medida que novos testes são realizados para a comparação dos sistemas candidatos. A existência dessas tabelas permite também o controle contínuo da evolução dos custos de cada sistema e podem ser revistas periodicamente com o intuito de atualização e aprimoramento dos dados.

Ao propor novas misturas visando melhorar o custo/resultado do produto, deve-se tomar certas precauções para prevenir possíveis problemas de qualidade. Para cada resina da Tabela 1.1, são atribuídos valores que variam de um a cinco para diferentes propriedades de resistência. O valor 1 atribuído a uma propriedade de uma resina específica indica que para tal resina essa propriedade tem resistência insuficiente. Já o valor 5 indica que a propriedade tem resistência excelente para aquela resina (os valores de 2, 3 e 4 indicam resistência regular, boa e muito boa, respectivamente). A última coluna da Tabela 1.1 indica o custo relativo, cujo objetivo é fornecer uma comparação entre os sistemas de resina. O custo relativo foi obtido a partir de dados da média dos preços praticados no mercado. O sistema mais econômico é o de resinas de hidrocarbonetos, cujo custo relativo foi atribuído (arbitrariamente) como sendo igual a 1,0. Para os demais sistemas, o número indica o quanto mais caro eles se mostram em relação às resinas de hidrocarbonetos. Ainda sobre as misturas de resinas, os problemas como a falta de estabilidade, pouco brilho, crateras e outros são facilmente evitados quando se procede a testes prévios em laboratório. Esses testes prévios são misturas de resinas em suas diversas proporções, antes de introduzir a pigmentação. O verniz obtido pode ser avaliado quanto à variação de viscosidade, separação de fase, desenvolvimento de névoa, pontos ou outras imperfeições. Misturas límpidas no estado líquido podem se tornar leitosas durante ou após a evaporação dos solventes, o que sugere problemas no filme seco. A avaliação da limpidez da solução em temperaturas próximas de 0 °C permite avaliar a compatibilidade e solubilidade da mistura resina/solventes.

Tabela 1.1 – Guia de Qualidade em função da resina [30]

Tipo de Resinas	Propriedade de Resistência*									
	Luz Solar	Ambientes Umidos ou Imersão	Abrasão	Atmosfera ácida	Álcalis	Solventes	Dureza	Estabilidade ao calor	Cores	Custo Relativo**
Hidrocarbonetos	1	5	2	5	3	0	1	0	limitada	1,0
Nitrocelulósicas		1	2	2	2	1	1	0	Todas	1,9
Borracha clorada	2	5	3	5	3	0	2	1	Muitas	3,8
Borracha clorada/Alquídica	3	3	2	3	2	0	1	2	Todas	2,8
Vinílica/Alquídica	3	3	2	3	2	2	1	2	Todas	3,9
PVC copolimerizado	3	5	3	5	3	2	2	3	Todas	5,5
PVC	3	5	5	5	5	2	2	4	Restrições	6,0
Vinil/ Acrílico	4	4	3	4	4	2	2	3	Todas	5,2
Acrílico	5	3	3	3	4	2	2	3	Todas	4,6
Epóxi poliamida	2	4	4	4	3	4	3	4	Restrições	6,6
Epóxi poliamina	2	4	5	5	5	5	4	4	Restrições	7
Poliuretano aromático	2	3	5	4	5	5	4	4	Restrições	7
Poliuretano alifático	5	3	5	5	5	5	4	4	Todas	10,4

* 5= Excelente; 4= Muito bom; 3= Bom; 2=Regular; 1= Insuficiente; 0 = Não indicado.

**Custo relativo à resina de hidrocarboneto

A seleção adequada da resina responde por cerca de 90% das propriedades do produto acabado. Em face das inúmeras opções de polímeros disponíveis, a seleção ideal não é facilmente obtida e dependerá das características de secagem, brilho, custo, além de propriedades como estabilidade, durabilidade e aplicabilidade.

1.1.2 - Solventes

Para a formulação, produção e controle de qualidade na indústria de tintas é necessário obter soluções estáveis, que não sofram grandes alterações de viscosidade com o tempo. A viscosidade é uma medida da resistência ao fluxo apresentada pelas cadeias poliméricas. Esta resistência é gerada pelo grande número de enrosco, que as longas cadeias provocam. A separação das cadeias pode ser feita por meio da solubilização da resina (polímero) em um solvente adequado [30]. Os solventes são substâncias puras empregadas tanto para auxiliar na fabricação das tintas, na solubilização da resina e no controle de viscosidade, como em sua aplicação. Dentre o grande número de solventes utilizados na indústria de tintas podemos citar: Hidrocarbonetos alifáticos (Nafta e aguarrás mineral); hidrocarbonetos aromáticos (xileno, tolueno); ésteres (acetato de butila, acetato de etila, acetato de isopropila); álcoois (etanol, butanol, isopropanol); cetonas (acetona, qetiletilcetona, metilisobutilcetona, cicloexanona); glicóis (etilglicol, butilglicol) e solventes reativos que são aqueles que além de solubilizarem a resina, se incorporam à película por polimerização (estireno).

Os solventes podem ser classificados em:

Solventes verdadeiros (solventes ativos): São aqueles que dissolvem, ou são miscíveis, em quaisquer proporções, com uma determinada resina. Tem-se como exemplo, a aguarrás que é um solvente para óleos vegetais e resinas modificadas com óleo, e as cetonas, que são solventes para resinas epóxi, poliuretana e acrílica.

Solventes auxiliares (cosolventes): São aqueles que sozinhos não solubilizam o veículo, ou resina, mas aumentam o poder de solubilização do solvente verdadeiro.

Falso solvente (não solvente): Substância que possui um baixo poder de solvência e é usado normalmente para reduzir o custo final das tintas.

Os **diluentes** são compostos elaborados com diferentes solventes e utilizados para ajustar a viscosidade de aplicação da tinta em função do equipamento de aplicação. Normalmente são fornecidos junto com a tinta. Apesar dos solventes serem substâncias voláteis e que não fazem parte da película seca, muitos problemas durante a aplicação da tinta são decorrentes de um balanço inadequado dos mesmos na formulação. Essas formulações são misturas de proporções distintas de solventes verdadeiros, auxiliares e solventes falsos. Para melhor entender os conceitos de solventes verdadeiros, auxiliares e falsos solventes não poderíamos deixar de discutir os parâmetros de solubilidade.

1.1.2.1-Parâmetros de solubilidade

Hansen [50,51] propôs que o parâmetro de solubilidade δ é formado pelo somatório das várias forças presentes na molécula, tendo, portanto, contribuições relativas às forças de dispersão (δ_D), às forças de ligações de hidrogênio (δ_H) e das interações dipolo-dipolo (δ_P). Como cada uma destas contribuições é representada por um vetor, todos ortogonais entre si, seu somatório é:

$$\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2} \quad (1.1)$$

O volume de solubilidade de uma resina é um elipsóide e a sua solubilidade é definida pelo centro do seu volume de solubilidade com coordenadas $\delta_D, \delta_P, \delta_H$ e pelo raio de interação R.

Para que um solvente com coordenadas ($\delta_{Ds}, \delta_{Ps}, \delta_{Hs}$) possa solubilizar uma dada resina, é preciso que suas coordenadas definam um ponto dentro do volume de solubilidade dessa resina, ou seja, a distância entre ponto que representa o solvente e o centro do volume de solubilidade $\delta_D, \delta_P, \delta_H$ deve ser menor ou igual ao raio de interação R.

$$[4(\delta_{Ds} - \delta_D)^2 + (\delta_{Ps} - \delta_P)^2 + (\delta_{Hs} - \delta_H)^2]^{1/2} \leq R \quad (1.2)$$

Se a equação 1.2 for satisfeita, o solvente solubilizará a resina.

O parâmetro de solubilidade de uma mistura de solventes ou *thinner* é proporcional à fração volumétrica dos integrantes. O tamanho das moléculas do solvente é muito menor se comparado ao tamanho das moléculas da resina, gerando um meio líquido com propriedades intermediárias entre os componentes individuais de cada componente, ou seja:

$$\delta_{mistura} = \varphi_1\delta_1 + \varphi_2\delta_2 + \dots + \varphi_i\delta_i \quad (1.3)$$

onde φ_i é a fração do volume do i-ésimo componente.

Os parâmetros de solubilidade de vários solventes são tabelados [50]. Então, é possível calcular os parâmetros das misturas de solventes. A representação geométrica tridimensional de δ_D vs δ_P vs δ_H pode ser simplificada para uma visão gráfica bidimensional δ_P vs δ_H , pois além de ser mais prática, é perfeitamente justificável, pois os valores de δ_D variam pouco (entre 7,3 e 8,3 cal^{1/2}/cm^{3/2}), e sua contribuição não é significativo para o comportamento final.

A Figura 1.1 contém uma representação gráfica do modelo bidimensional. Os solventes éter etílico, acetato de etila, acetato de pentila, acetona, dimetilftalato DMP e tricloroetano se encontram dentro da elipse, indicando que esses solventes solubilizarão esse polímero.

Solventes que estão fora da elipse de solubilidade, como por exemplo etanol, não solubilizarão essa resina.

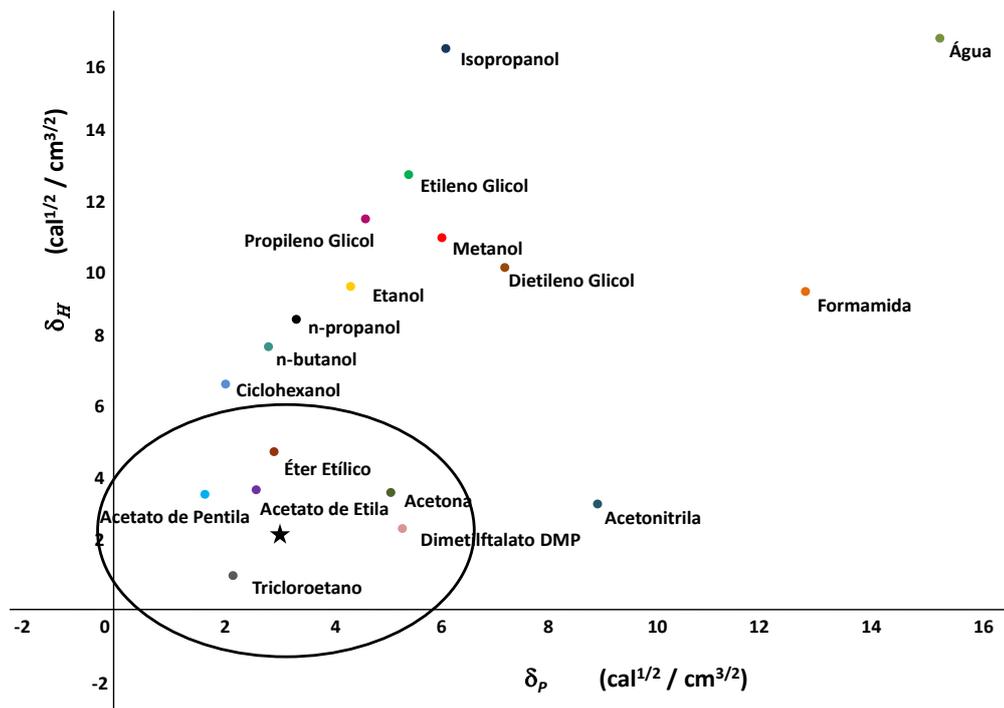


Figura 1.1-Gráfico bidimensional dos parâmetros de solubilidade .[30]

1.1.3- Pigmentos

Pigmentos são partículas sólidas, finamente divididas, insolúveis no veículo utilizado para se obter entre outros objetivos, proteção anticorrosiva, cor, opacidade, impermeabilidade e melhoria das características físicas da película. De uma forma simples, podem-se classificar os pigmentos em três grupos:

Anticorrosivos: São pigmentos que incorporados à tinta conferem proteção anticorrosiva ao aço por mecanismos químicos ou eletroquímicos como por exemplo o fosfato de zinco.

Opacificantes coloridos: Conferem cor e opacidade à tinta. É importante não confundir pigmentos opacificantes com corantes ou anilinas, que são solúveis no veículo da tinta, conferem cor, mas não conferem opacidade, ou seja, são transparentes.

Cargas ou extensores: Não conferem cor nem opacidade às tintas. Apontam-se diversas razões para seu emprego na composição das tintas, como reduzir o custo final do produto; melhorar as propriedades mecânicas da película,

como abrasão pela incorporação de quartzo (SiO_2) ou óxido de alumínio; obter determinadas propriedades, como por exemplo o fosqueamento de uma tinta; aumentar o teor de sólidos no caso das tintas de alta espessura. Os primers utilizam em maior proporção essas cargas ou extensores, visando maior enchimento e teor de sólidos.

1.1.4- Aditivos [52]

São compostos utilizados em pequenas concentrações nas formulações das tintas com o objetivo de lhes conferir determinadas características que sem eles seriam inexistentes. Dentre os aditivos mais comuns empregados nas formulações de tintas, podem-se citar:

Secantes: São os mais comuns, antigos e importantes grupos de aditivos em tintas. Não devem ser confundidos com agentes de cura, visto que promovem reações intramoleculares nas resinas. Os secantes têm como principal finalidade melhorar a secagem das películas de tintas, ou seja, reduzir seu tempo de secagem. São empregados basicamente nas tintas a óleo, alquídicas e óleo-resinosos em geral, em que o mecanismo de formação de película é por oxidação. Os secantes mais empregados são os naftenatos ou octoatos de cobalto, manganês e cério. [53-68]. Assim como a falta de secantes, o excesso não é conveniente, pois pode contribuir para a deterioração mais rápida da película. Na Tabela 1.2 são indicadas as quantidades de uso de alguns secantes para resinas alquídicas, baseado no seu conteúdo metálico. Para uma resina alquídica curta em óleo (com as características de 60% de sólidos e de cura a estufa) que entra na formulação da tinta em 45% da solução de resina, a porcentagem de manganês estaria na faixa de 0,0027 a 0,0081%. Os secantes devem ser adicionados de preferência na última fase de fabricação da tinta para evitar qualquer reação durante o processo.

Tabela 1.2 – Recomendações de dosagem de secantes sobre % da resina alquídica da fórmula em sólidos [30]

Tipo de Resina Alquídica		%Cobalto	%Manganes	%Cério	
Curtas em óleo (Até 40 %)	Estufa	Óleo de Mamona		0,01 - 0,03	
		Óleo de Soja	0,02 - 0,03		
		Óleo de Soja	0,04 - 0,06		
		Óleo de Peixe	0,04 - 0,05		
		Óleo não secativo			0,04 - 0,05
		Óleo de Soja	0,03 - 0,05		
	Ar	Óleo de Linhaça	0,04 - 0,08		
		Óleo de Linhaça	0,04 - 0,06		
Média em óleo (40-55 %)	Ar	Óleo de Peixe	0,04 - 0,06		
		Óleo de Linhaça / Soja	0,05 - 0,07		
		Óleo de Linhaça / Peixe	0,04 - 0,08		
		Óleo de soja	0,05 - 0,07		
		Óleo de soja / Mamona	0,05 - 0,07		
		Óleo de Mamona desidratado	0,04 - 0,06		
		Óleo de soja	0,04 - 0,08		
Longas em óleo (55 %)	Ar	Óleo de Linhaça	0,03 - 0,05		
		Óleo de Mamona desidratado	0,03 - 0,05		

Anti-sedimentantes: Reduzem a tendência de sedimentação de pigmentos e cargas, impedindo assim que se forme um sedimento duro e compacto no fundo do recipiente durante o período de estocagem da tinta.

Antinata ou anti-pele: Esse fenômeno costuma ocorrer nas tintas cujo mecanismo de formação da película é por oxidação. Pode ser detectado ao abrir a lata de tinta, quando se observa uma película ou pele cobrindo a superfície da tinta. Os aditivos empregados para evitar a formação de pele possuem características antioxidantes, sendo assim os mais comuns à base de cetoximas.

Plastificantes: Composto incorporado às formulações das tintas com o objetivo de melhorar ou conferir flexibilidade adequada às películas. Os plastificantes mais comuns são os óleos vegetais não secativos, ex: óleo de mamona, os ftalatos, (como o dibutil e o dioctil), os fosfatos (como o tricresil e o trifenil) e os hidrocarbonetos clorados (como a parafina clorada).

Nivelantes: Conferem às películas melhores características de nivelamento ou espalhamento, principalmente na aplicação por meio de trincha, em que há uma redução das marcas deixadas por suas cerdas.

Antiespumantes: Evitam a formação de espuma, tanto na fabricação como na aplicação das tintas, sendo os mais empregados à base de silicone.

Agentes tixotrópicos: Utilizados principalmente nas tintas de alta espessura, a fim de que possam ser aplicadas na espessura correta, evitando-se escorrimento em superfícies verticais. Entre esses agentes estão os silicatos orgânicos e as amidas de baixo peso molecular.

Dispersantes, (surfactantes ou tenso-ativos): Estes aditivos são responsáveis por todo o processo de umectação, dispersão e estabilização dos pigmentos nas resinas. Detalharemos todos estes processos por ser uma parte importante de nosso trabalho.

A fabricação de vernizes se resume apenas na mistura dos formadores de filmes, as resinas, com solventes e aditivos. Já a produção de produtos pigmentados é embasada em fenômenos complexos de umectação, dispersão e estabilização representando um dos processos mais complexos na tecnologia de tintas. A dispersão completa dos pigmentos é necessária para que se tenha uma boa resistência da cor, boa opacidade, brilho elevado, além de melhorar as características mecânicas da película do revestimento.

1.2 – UMECTAÇÃO DE PIGMENTOS

Como os pigmentos comerciais não são fornecidos na forma de partículas primárias, mas como aglomerados, existem diversas cavidades entre suas partículas. Estas cavidades são ocupadas com ar ou água [69]. Um pigmento de TiO_2 contém, em média, cerca de 3 partes (em volume) de ar para cada 4 partes (em volume) de pó. Isso significa que os pigmentos são encontrados em uma concentração de apenas 25% em volume, distribuído no ar. Umectar o pigmento é a substituição de uma interface de pigmento/ar por um pigmento/interface média. Partículas de pigmentos em pó contêm uma camada de água adsorvida ou ar, dependendo da hidrofília da superfície do pigmento. Durante o processo de umectação tais quantidades de ar/água devem ser substituídas pela fase líquida em que o pigmento está disperso. As energias de adsorção dos solventes ou resinas são normalmente ineficazes para a obtenção da umectação completa da superfície das partículas de pigmento.

Os procedimentos de umectação utilizados dependem das propriedades características da fase líquida e da área de pigmento, assim como o tamanho das cavidades no interior dos aglomerados, e as condições de processo mecânico para dispersar todos os componentes [70]. O procedimento clássico de umectação começa com uma pequena quantidade de líquido colocado em um sólido. A Figura 1.2 representa um líquido em equilíbrio com seu vapor, onde θ é o ângulo de contato em equilíbrio. A relação de equilíbrio que descreve os sistemas é dada pela equação de Young-Dupré:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta \quad (1.4)$$

onde γ_{sv} = tensão superficial sólido/ar, γ_{sl} = tensão superficial sólido/líquido, γ_{lv} = tensão superficial líquido/ar e θ é o ângulo de contato em equilíbrio entre as fases sólidas e líquidas.

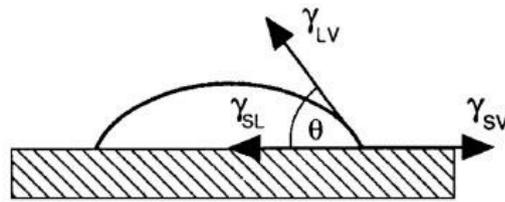


Figura 1.2– Ângulo de contato de Young [52]

A Figura 1.3 ilustra a umectação do substrato em função do ângulo de contato. Se o ângulo de contato é próximo de 90° podemos esperar uma baixa umectação (Figura 1.3A). À medida que o ângulo de contato diminui, indica que a umectação melhora (Figura 1.3B). Quando temos um ângulo de contato próximo de zero (Figura 1.3C), a umectação é espontânea. Se $\theta < 90^\circ$, a umectação melhora quando γ_{lv} é reduzido. Conclui-se então que a utilização de aditivos de umectação é recomendada, uma vez que reduz tanto γ_{lv} quanto γ_{sl} .

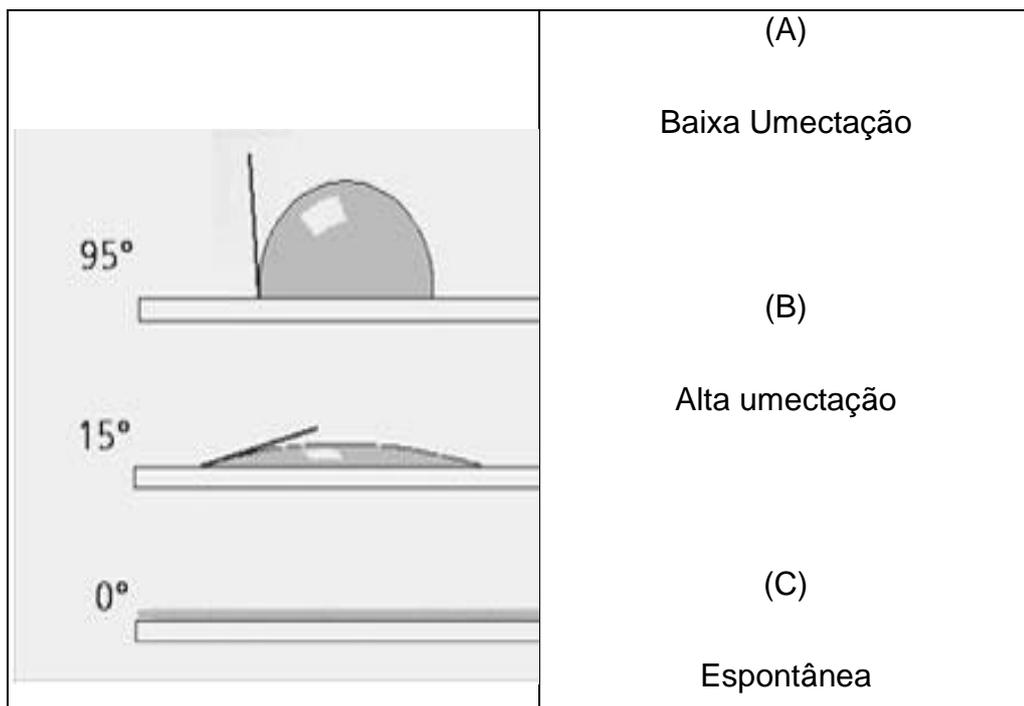


Figura 1.3 - Ângulo de contato entre a fase líquida/sólida e umectação[52]

Infelizmente, umectar é mais complicado e envolve vários processos intermediários. Uma representação simplificada de como ocorrem os processos de umectação quando uma partícula é imersa num líquido pode ser obtida considerando um cubo.

De acordo com Parfitt, o processo de umectação de uma superfície sólida em um meio líquido é dividido em três fases [70]. (Figura 1.4):

-Adesão (Mudança de A para B na Figura 1.4)

-Imersão (Mudança de B para C na Figura 1.4)

-Espalhamento (Mudança de C para D na Figura 1.4)

O trabalho necessário para umectar a superfície de um 1 cm^2 é indicado pela diferença na energia interfacial antes e depois da umectação:

W_u = Trabalho total necessário para que ocorra a umectação.

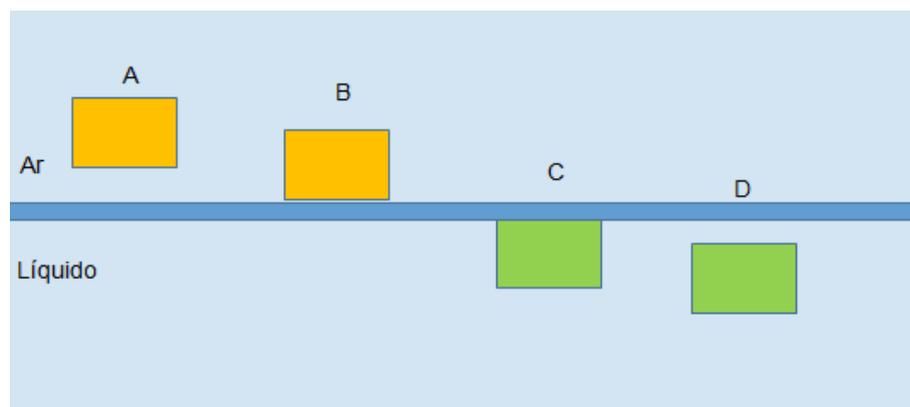


Figura 1.4- Diagrama representativo do Processo de umectação [52]

O trabalho de umectação é a soma dos trabalhos de adesão W_a , de imersão W_i e de espalhamento W_s .

$$W_u = W_a + W_i + W_s \quad (1.5)$$

Embora W_u possa ser estimado em termos do consumo total de energia, é útil dividir o processo em três partes para permitir que a causa de uma baixa umectação possa ser determinada considerando a Equação 1.4.

A umectação com adesão será espontânea (W_a negativo) quando $\theta < 180^\circ$. A umectação por imersão só é espontânea quando o ângulo de contato $\theta < 90^\circ$, e por espalhamento apenas com $\theta = 0^\circ$. O Processo total de umectação das superfícies externas só é espontâneo se o ângulo de contato, $\theta = 0^\circ$. Em todos os outros casos, uma quantidade substancialmente maior de trabalho é necessária para atingir a umectação completa. O processo de penetração do líquido no interior das cavidades de aglomerado é extremamente complicado e altamente dependente da geometria do sólido [71-74]. O caso mais simples, de cavidade na ausência de ar, a penetração é apenas espontânea se $\theta < 90^\circ$. No entanto, na prática, as cavidades contêm usualmente ar e a pressão do ar aumenta substancialmente durante a penetração do líquido. Se o líquido penetra através das cavidades apenas uma vez, isto resultaria em uma pressão de ar mais elevada no interior do aglomerado, tornando extremamente difícil a umectação completa. Com ar inserido, a umectação só se completa quando o ângulo de contato $\theta = 0^\circ$.

Partículas frouxamente aglomeradas com macro-poros serão umectadas mais rapidamente do que pigmentos finamente aglomerados. A umectação das partículas mais finas, portanto, sempre é mais difícil do que a umectação de pigmentos com partículas grossas. A penetração também é favorecida pela alta tensão superficial do meio líquido, baixo ângulo de contato, e baixa viscosidade. Infelizmente, uma elevada tensão superficial do líquido e um ângulo de contato baixo são geralmente incongruentes, mas entre os dois, um valor baixo de ângulo de contato θ é provavelmente mais importante. A tensão superficial está relacionada com as tensões superficiais individuais bem como as proporções dos componentes líquidos. Uma forma prática para se adaptar às tensões superficiais é aumentar a concentração de resina. Soluções de resina relativamente polares, resultam numa maior tensão superficial do meio líquido [75]. Quanto menor for o ângulo de contacto, mais fácil será a penetração do líquido nos poros. Os surfactantes atuam como agentes umectantes podendo reduzir significativamente o ângulo de contato. Assim, os agentes umectantes afetam fortemente a distribuição dos pigmentos floculados, aglomerados e agregados, reduzindo a energia necessária para o processo de dispersão e aumentando a velocidade de umectação.

Agentes umectantes típicos usados na prática são agentes tenso-ativos de pequena massa molecular que contêm vários grupos com diferentes composições químicas de ancoragem na mesma molécula. Estes vários grupos de ancoragem são necessários para oferecer locais de adsorção para diferentes superfícies de pigmentos. Esses agentes umectantes são conhecidos como “agentes umectantes multifuncionais”.

1.3 –DISPERSÃO DE PIGMENTOS

Após as partículas de pigmento terem sido parcialmente umectadas, a fase seguinte é o processo de dispersão onde os pigmentos floculados, agregados e aglomerados, são divididos em partículas menores. As interações entre as partículas sólidas podem ser superadas pela força induzida mecanicamente. A Desaglomeração é provocada por corte e trituração. O tipo de equipamento de dispersão determina em grande parte as condições de moagem e a eficiência do processo de separação. Para sistemas de fácil dispersão o “Dissolver” (Figura 1.5) é freqüentemente usado. Aqui a eficiência da dispersão está relacionada com o arrastamento viscoso da base de moagem.[76]



Figura 1.5 –Dissolver, utilizado em sistemas de fácil dispersão (catálogo BYK Chemie)

Para dispersar as partículas finas ou para moer pigmentos duros a dispersão com o “Dissolver” não é suficiente. Nestes casos, o moinho de esferas ou o de bolas têm sido particularmente bem-sucedidos como dispositivos de dispersão. A Figura 1.6 apresenta um moinho de esferas com câmara fechada horizontal.



Figura 1.6 – Moinho horizontal de esferas de laboratório (Fonte própria)

Na moagem o tamanho das partículas é reduzido passando do estado floculado, aglomerado, ou estado agregado para o estado não aglomerado. O objetivo é distribuir as partículas de pigmento no meio líquido, de modo que o produto final seja constituído por partículas primárias finas distribuídas uniformemente por todo o meio, e estabilizar as partículas neste estado. [77-78]

A estabilização refere-se à manutenção do estado disperso no material de revestimento acabado. A estabilização do estado obtido, ou seja, a prevenção de floculação, é uma condição de suma importância para as propriedades das tintas ideais. O status de dispersão [79] supõe, portanto, não apenas uma boa dispersão, mas igualmente a estabilidade da dispersão. As propriedades das tintas são em grande parte relacionadas com a estabilidade da dispersão [80] :

- Estabilidade durante o armazenamento
- Propriedades de aplicação das tintas líquidas
- Nível de brilho e estabilidade durante a exposição
- Desenvolvimento da cor e opacidade
- Cor e estabilidade da cor

O grau máximo de dispersão, D , é inversamente proporcional à energia despendida, E , para a dispersão dos pigmentos:

$$D_{max} \propto \frac{1}{E} \quad (1.6)$$

As propriedades de dispersão podem ser investigadas através de vários métodos, que serão resumidos a seguir.

1.3.1 - Medição de carga de superfície

As partículas de pigmento podem ser estabilizadas por forças eletrostáticas repulsivas se a densidade de carga for suficientemente interfacial. A carga elétrica interfacial sobre as partículas de pigmento é compensada por contra-íons no meio de dispersão, de modo a formar uma dupla camada elétrica difusa em torno da partícula.

1.3.2 - Acompanhamento do processo de dispersão

A dispersão de pigmentos em meios líquidos pode ser estudada por vários métodos. Um teste básico, para as experiências laboratoriais e controlar a produção, é a determinação do grau de moagem, pois é um método de medição rápido e fácil. Vários métodos estão disponíveis, a maior parte deles baseados no mesmo princípio: a determinação do tamanho das partículas mais grossas.

O medidor Hegman é um dispositivo utilizado para medir o grau de fineza das dispersões: uma pasta de moagem ou tinta é deslizada para baixo ao longo de um canal de profundidade afunilada; a profundidade mínima de partículas de pigmento que são observados para unificar com a superfície molhada lisa da tinta é medida em hegman ou micrometros (Figura 1.7).

O medidor normatizado pela ASTM (D1210) é quase idêntico à bitola Hegman. Este teste é rápido, barato e reprodutível. Uma desvantagem do método é o fato de apenas partículas de tamanhos maiores serem registradas e não se tem informação da distribuição do tamanho de partícula.



Figura 1.7– Medidor de fineza Hegman (Fonte própria)

1.3.3 - Grau de dispersão

O grau de dispersão de um dado pigmento influencia as características ópticas do revestimento. Propriedades tais como o desenvolvimento de cor, opacidade, cor, dispersão da luz e brilho estão todos relacionados com o tamanho de partícula e podem ser consideradas como uma medida do tamanho de partícula. Quando pigmentos brancos estão presentes, o grau de brancura pode ser usado para medir o grau de dispersão. A amostra de branco teste é misturada com uma pequena quantidade (geralmente 10%) de um pigmento azul; a força de branqueamento está diretamente relacionada com o grau de "brancura" da amostra mista. O grau de dispersão do pigmento branco está relacionado com a dispersão de luz e o brilho da amostra da pintura. O nível de brilho também é uma ferramenta usada para a determinação do grau de dispersão. O nível de brilho de uma camada de revestimento seco é afetado pelo índice de refração da camada, a textura da superfície e ângulo de luz.

1.4 – ESTABILIZAÇÃO DOS PIGMENTOS

Na ausência de forças de repulsão, partículas de pigmento em suspensão irão flocular devido às forças atrativas. As partículas de pigmento dispersas devem ser protegidas contra a floculação, não só durante o processo de produção do material de revestimento, mas também durante o armazenamento e aplicação para evitar problemas, tais como desvios de cor, sedimentação, mudança na viscosidade, etc. A principal função do agente dispersante [81-85] de pigmento é manter as partículas de pigmento dispersos no estado defloculado. Movimentos brownianos resultam de colisões contínuas entre as partículas de pigmento.[86-89] A estabilização insuficiente das partículas pode resultar em refloculação. Durante a aproximação entre duas partículas de pigmento dispersas, forças atrativas e repulsivas, operam entre as partículas.

1.4.1- Interações Intermoleculares entre as partículas de pigmento

- Forças de Van der Waals: Estas forças são atrações eletrostáticas resultantes de interações entre os dipolos nas partículas. São as forças de atração dominantes em dispersões coloidais. Dispersões coloidais têm tipicamente tamanhos de partícula de 1 μm no máximo. Estas interações são mais fracas que as ligações iônicas ou covalentes, mas são significativas quando a distância entre as partículas é inferior a 1 μm . À medida que as distâncias entre as partículas diminuem, o efeito de atração aumenta rapidamente até um máximo. A intensidade desta força atrativa depende também das propriedades típicas das partículas, bem como do meio de dispersão. Normalmente, a intensidade desta força é proporcional ao tamanho da partícula e inversamente proporcional à distância entre as partículas.

- A Ligação de hidrogênio é bem mais forte que as Forças de Van der Waals e chega a ser chamada de “ligação”. Os elétrons em H-X (X = elemento com alta eletronegatividade) se encontram muito mais próximos do elemento X do que do átomo de hidrogênio, e este, por sua vez fica com carga parcial positiva e praticamente desprotegido.

-As forças de atração eletrostática ou forças de Coulomb sobre a superfície do pigmento.

Além disso, a estabilização de pigmentos de partículas maiores do que 1 μm é bastante influenciada por forças gravitacionais. Os agentes de dispersão modificam a carga elétrica na superfície e podem introduzir impedimentos estéricos que aumentam a estabilidade [90-98]. Eles também podem alterar as propriedades de adsorção de superfície, para aumentar a adsorção dos materiais poliméricos, aumentando assim as barreiras à floculação [92].

1.4.2 - Forças repulsivas efetivas que resultam estabilização:

1.4.2.1- Estabilização por Repulsão Eletrostática

Trata-se da repulsão eletrostática entre as partículas carregadas. Este mecanismo de estabilização de uma dispersão, em que as forças iônicas repulsivas dominam é conhecido como "eletrostática" ou também como "estabilização coulômbica" (Figura 1.8).

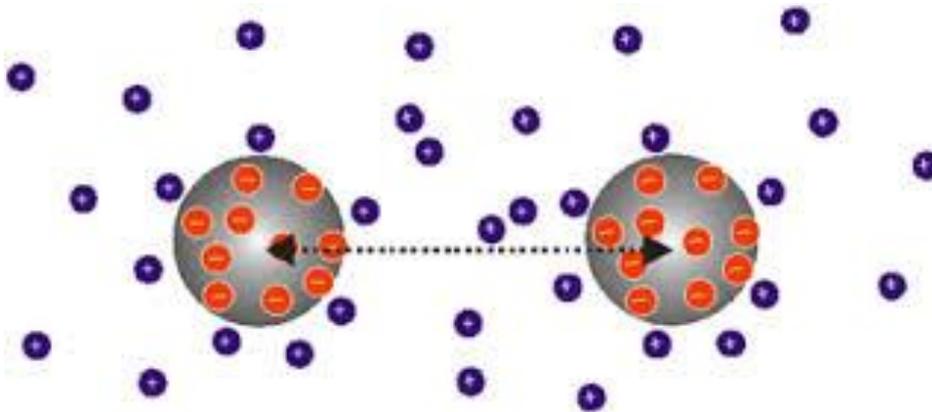


Figura 1.8- Estabilização eletrostática de uma dispersão [52]

A teoria DLVO [99-109] foi proposta pela primeira vez por Boris Derjaguin, depois estendida em um artigo em conjunto com Lev Landau, e posteriormente publicada mais amplamente em um livro de autoria de Evert Verwey e Jan Overbeek. A teoria foi inicialmente formulada para duas interfaces idênticas (sistemas simétricos), que corresponde ao caso da agregação de partículas idênticas (homoagregação). Este conceito foi posteriormente estendido para as duas interfaces diferentes (sistema assimétrico) e agregação de diferentes partículas (heteroagregação).

Essa teoria se baseia no conceito quantitativo de estabilidade de dispersão [110-112] e pode ser resumida da seguinte forma: as partículas dispersas estão sujeitas a forças que influenciam na possibilidade de duas partículas se encontrarem acidentalmente devido ao movimento browniano aleatório. As forças consideradas são:

-Forças Atrativas de Van der Waals.

-Forças repulsivas eletrostáticas entre as duplas camadas elétricas como indicado na Figura 1.9.

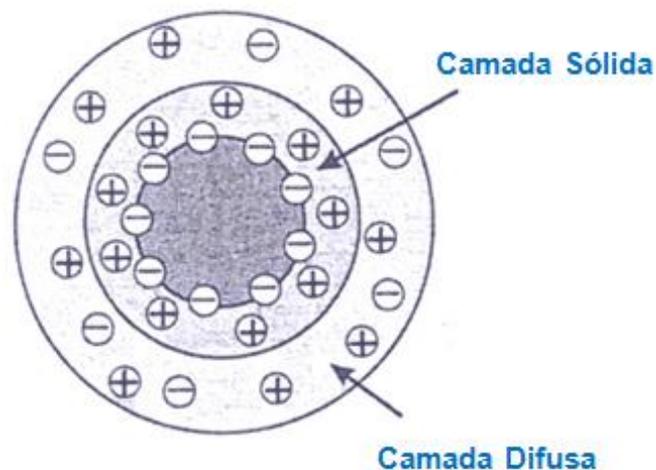


Figura 1.9-Mecanismo de estabilização eletrostática (Teoria DLVO) [52]

Estas forças surgem de fontes completamente diferentes e os seus valores podem ser medidos separadamente. A interação entre as partículas é a força resultante multiplicada pela distância entre elas (energia potencial).

O procedimento comum consiste em calcular a energia potencial total de interação (V_T) em função da distância de separação entre as partículas (convencionalmente, a atração é considerada negativa e a repulsão, positiva). A Figura 1.10 mostra um exemplo típico de energia de interação quando duas partículas se aproximam. A teoria DLVO expressa a energia potencial total como indicado na equação 1.7, na qual V_W é a energia devida às forças de Van der Waal e V_E é a energia devida às forças eletrostáticas de repulsão.

$$V_T = V_W + V_E \quad (1.7)$$

V_W depende de um parâmetro característico do material (a constante de Hamaker) e da geometria do sistema. V_E depende do potencial zeta [113] e da espessura da parte difusa da dupla camada elétrica das partículas.

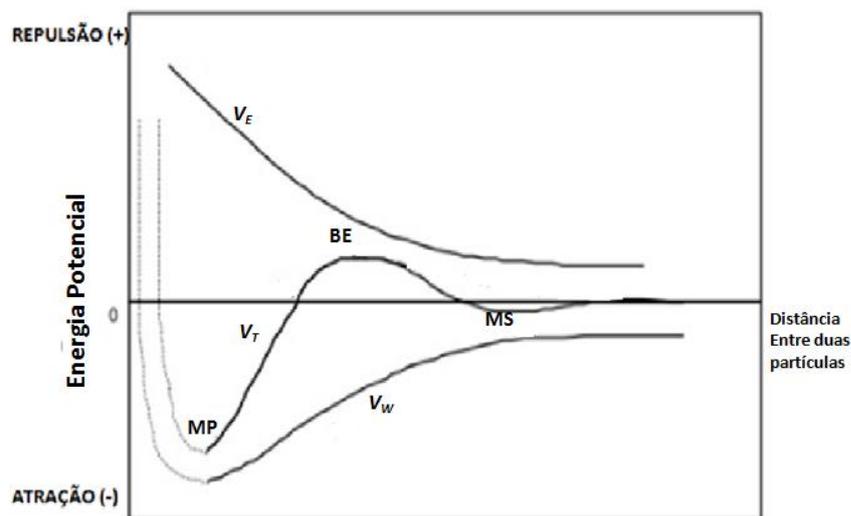


Figura 1.10- Interação entre duas partículas estabilizadas eletrostaticamente em função da distância (MP = mínimo primário, BE = barreira de energia e MS = mínimo secundário) [52]

Nessa figura, o potencial V_E é sempre positivo (repulsivo). O potencial V_W é atrativo (negativo), exceto quando as duas partículas estão muito próximas e ele se torna repulsivo abruptamente (representado pela linha mais clara na figura). O potencial total, V_T , é a energia resultante quando se soma os dois outros potenciais (atrativo e repulsivo). O mínimo apresentado pela curva V_T na Figura 1.10, quando a distância entre as duas partículas é pequena, é denominado mínimo primário, MP. O sistema é dito instável quando as partículas se aproximam suficientemente e elas se agregam, ocorrendo a dispersão floculada. Normalmente, a agregação é um processo irreversível. A profundidade do mínimo primário é determinada pela intensidade e alcance da repulsão que as partículas experimentam quando suas nuvens eletrônicas virtualmente se tocam. Pode ocorrer o mínimo secundário, MS, também previsto pela teoria DLVO. Ele ocorre a uma distância maior entre as partículas quando há uma agregação (atração) mais fraca. No entanto, essa agregação pode ser facilmente desfeita por uma agitação moderada, causando a redispersão do sistema.

O potencial zeta é uma medida da magnitude da repulsão ou da atração eletrostática ou das cargas entre partículas, sendo um dos parâmetros fundamentais que, sabidamente, afetam a estabilidade. Sua medição oferece uma visão sobre as causas da dispersão, agregação ou floculação, podendo ser aplicada para melhorar a formulação de dispersões. Portanto, é o nome que damos para a diferença de tensão elétrica entre a superfície de cada colóide e sua suspensão líquida. Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação. Um agente dispersante eficaz seria aquele que aumenta o potencial zeta na superfície do pigmento / extensor para uma mudança global negativa, de modo que as forças de repulsão iriam exceder as forças atrativas. Uma vez que o potencial zeta é medido a partir de alguma distância, este potencial é a soma do potencial de superfície e das cargas das substâncias ou impurezas adsorvidas. O potencial zeta é, portanto, um resultado de todas as cargas em torno da partícula e é uma boa medida para a estabilização eletrostática. [114]

1.4.2.2 – Estabilização por Repulsão estérica [115]

É a estabilização entre as camadas de polímeros adsorvidos sobre as partículas de pigmento solvatadas adjacentes, criando uma barreira estérica (estabilização estérica), como exemplificado na Figura 1.11. As cadeias carbônicas dos tensoativos solvatados na superfície do pigmento produz um impedimento estérico, não permitindo que as partículas de pigmento se aglomerem.

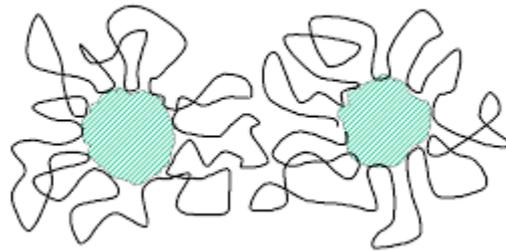


Figura 1.11– Diagrama da estabilização estérica. Os círculos representam as partículas dos pigmentos e os segmentos seriam as cadeias poliméricas do tensoativo [52].

A estabilização estérica engloba todos os aspectos da estabilização das partículas coloidais distribuídas por macromoléculas não iônicas. É aplicável a ambos os sistemas aquosos e não aquosos. Os seguintes fatores são de suma importância para a eficácia da estabilização estérica:

- A estrutura de camada adsorvida
- Espessura da camada adsorvida
- Segmentos adsorvidos e a sua densidade de adsorção

A molécula de polímero é adsorvida na interface sólido/líquido, na superfície das partículas de pigmento, por vários sítios de ancoragem existentes na molécula de polímero. Outras partes da mesma molécula permanecem dissolvidas na fase líquida. A concentração dos segmentos solvatados da camada adsorvida é mais elevada diretamente sobre a superfície; esta concentração diminui com a distância a partir da superfície.

Se duas partículas com tais camadas adsorvidas se aproximam uma da outra, o primeiro contato é entre as superfícies das camadas adsorvidas. Este processo também faz com que a concentração de polímero na camada da sobreposição aumente. Se as camadas poliméricas estão sobrepostas, a energia livre da mistura de polímero e do meio líquido aumenta. Devido à diferença de pressão osmótica entre a camada de sobreposição e a fase líquida ambiente, o solvente tende a difundir-se entre as zonas de partículas para dispersar-se até que as zonas não se sobreponham. Isto causa a repulsão entre as partículas, resultando na estabilização. Este mecanismo de estabilização é chamado de estabilização osmótica. Se as partículas são pressionadas em conjunto até que a distância entre duas partículas seja menor do que a espessura total das duas camadas adsorvidas, isto resulta em uma compressão das camadas. Assim, reduz-se o número de configurações das moléculas de polímero nessas camadas, em outras palavras, a entropia é reduzida.

A Figura 1.12 descreve a variação de energia potencial em função da distância entre duas partículas, de acordo com a teoria da estabilização por repulsão estérica. Nessa Figura, V_{sf} e V_{se} correspondem à repulsão estérica por adsorção de uma camada fina e à repulsão estérica por adsorção de uma camada com espessura (espessa), respectivamente. V_w é o potencial atrativo devido às forças de Van der Waals. V_t é o potencial resultante da soma das energias potenciais atrativas e repulsivas. Tanto a penetração mútua quanto a compressão das camadas adsorvidas resultam em repulsão entre as partículas. Esta força repulsiva facilmente excede as forças de atração de Van der Waals gerando o mínimo na curva de energia potencial, V_{min} (Figura 1.12). O valor de V_{min} , depende da espessura da camada adsorvida e da atração de Van der Waals, a esta distância. Se uma camada não é espessa o suficiente, a repulsão só será significativa a uma distância onde a atração de Van der Waals já predomina; isto resulta em uma atração líquida: a dispersão floclula ou aglomera quando o mínimo da curva de interação é atingido. A espessura da camada adsorvida, por consequência, determina a estabilidade.

A fim de obter a estabilização suficiente, por adsorção de polímeros, as partes não adsorvidas das moléculas devem estar a ser bem solvatadas e completamente solubilizada na fase líquida. Caso contrário a camada adsorvida encolhe, a espessura de uma camada diminui e as partículas irão flocular.

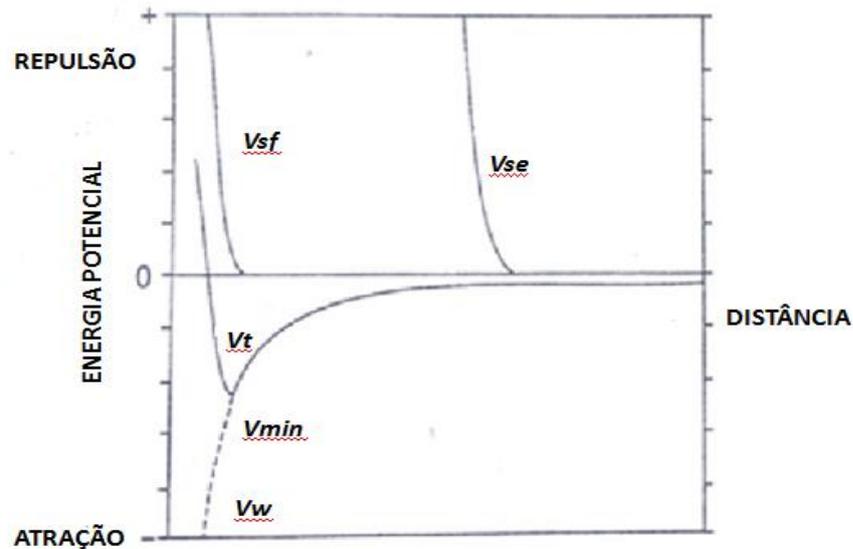


Figura 1.12- Interação entre duas partículas estabilizadas estericamente em função da distância [52]

A composição de solvente/agente ligante é importante para se alcançar a máxima eficiência de dispersão. Deve-se escolher agentes que facilmente imobilizam e solubilizam as moléculas de solvente dentro da camada adsorvida.

1.4.3- Estabilização em meio Apolar: uma avaliação prática

Os solventes orgânicos utilizados em revestimentos são menos polares e têm constantes dielétricas menores do que a da água. A contribuição de estabilização eletrostática em tais sistemas apolares não deve ser negligenciada. Uma pequena taxa já pode causar um elevado potencial de superfície. Partículas de pigmento dispersas nestes solventes são estabilizadas contra floculação por efeito estérico, resultante das camadas do polímero adsorvido na superfície dos pigmentos. As partículas de pigmento são repelidas mutuamente devido à compressão das camadas de adsorção. Como as forças de repulsão são eficazes apenas na região da camada de adsorção, uma estabilização estérica requer uma espessura maior da camada adsorvida. As forças atrativas de Van der Waals diminuem rapidamente com o aumento da distância e para uma estabilização estérica eficaz, algumas condições devem ser satisfeitas. Deve haver uma cobertura completa da superfície do pigmento com moléculas adsorvidas. Além disso, a camada adsorvida deve estar fortemente ancorada sobre a superfície e não deve ser desorvida durante, por exemplo, as colisões de partículas de pigmento ou a diluição da dispersão. A espessura da camada adsorvida deve ser suficiente para estabilização estérica e, finalmente, a camada adsorvida deve consistir de moléculas que se direcionam ao meio líquido de forma alongada e carregam uma cadeia solvatada, a fim de resultar em uma camada de máxima espessura.

Agentes de dispersão polimérica atendem a todas essas condições. Para cobrir as partículas de pigmento completamente e ligarem-se fortemente, altas energias de adsorção serão necessárias por molécula adsorvida. Os melhores resultados são obtidos com os materiais poliméricos, uma vez que eles oferecem muitos contatos de adsorção com a superfície do pigmento, resultando em uma soma adequada de energias de adsorção por molécula. Estatisticamente, a probabilidade de desorção completa da molécula é muito baixa. Para materiais de revestimento não aquosos, agentes dispersantes de pigmento do tipo AB poliméricos duplo-bloco são particularmente adequados. O segmento A é composto de vários grupos curtos com muitos sítios de ancoragem de adsorção.

A composição do segmento A pode ser escolhida de modo a proporcionar a melhor interação com a superfície específica do pigmento. O segmento A pode adsorver por ligação iônica ou de hidrogênio (Figura 1.13). Grupos funcionais típicos de ancoragem iônica para o segmento A são as carboxilas, aminas, sulfato e fosfato. Poliéter e poliamida são adequadas para a formação das ligações de hidrogênio.

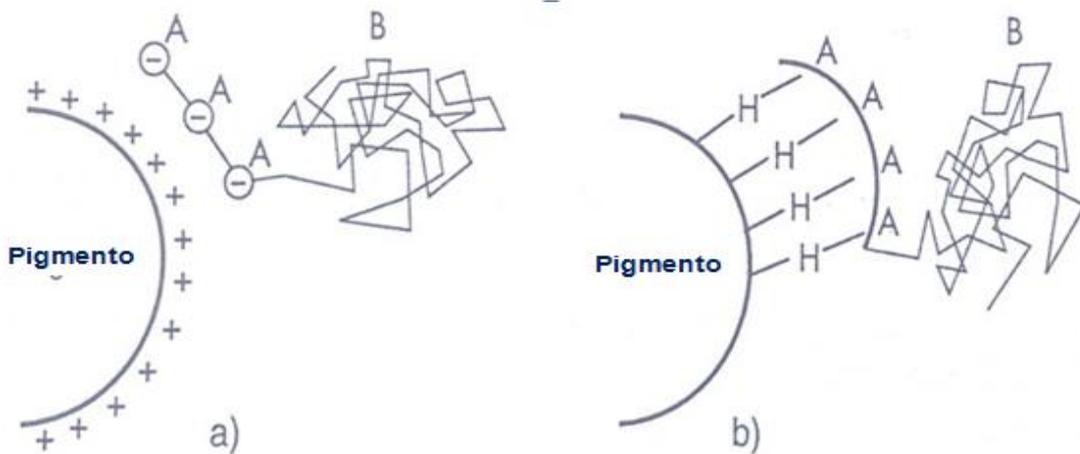


Figura 1.13 – Adsorção do copolímero AB. a) por ligação iônica. b) por ligação de hidrogênio [52]

O segmento B representa a cadeia lateral solvatada e é, portanto, a parte de estabilização da molécula. Um requisito essencial para melhor adaptar B é que este possa formar uma camada suficientemente espessa sobre a partícula de pigmento, ou seja, o segmento B precisa se dissolver completamente para ser móvel na fase líquida. As cadeias laterais na superfície do pigmento se dobras com a diminuição da solubilidade, causando uma diminuição na espessura do filme e, conseqüentemente, a capacidade de estabilização. Convém destacar que esta solubilidade também é importante durante a fase de secagem da tinta, porque caso contrário os pigmentos sofrerão floculação durante a secagem. Os polímeros adequados para o segmento B são especialmente modificados por poliacrilatos e polihidroxiestearato (Figura 1.14)

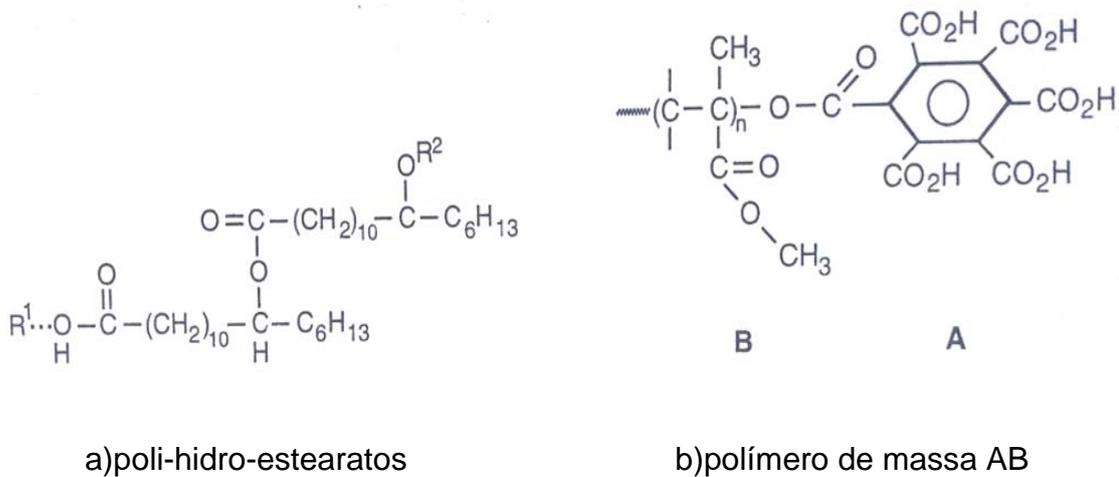


Figura 1.14-Agentes dispersantes poliméricos [52]

1.4.4- Composição química dos Dispersantes [116-132]

Agentes umectantes ou dispersantes são agentes tenso-ativos anfílicos, também conhecidos como surfactantes. Tenso-ativos anfílicos são definidos como "composições químicas, dissolvidos ou dispersos numa fase líquida, para serem adsorvidos nas interfaces e causar um número de propriedades físico-químicas ou propriedades químicas, que são de importância prática". A adsorção na interface resulta em uma diminuição da tensão superficial ou interfacial. A estrutura de características anfílicas refere-se à presença de um ou vários grupos hidrofóbicos (lipofílico), bem como de um ou vários grupos hidrofílicos (lipófilo) em uma mesma molécula. Devido a esta estrutura, os agentes tenso-ativos concentram-se na interface entre uma fase polar e uma não polar, em que a parte hidrofílica da molécula se volta para a parte polar e na interface da parte hidrofóbica com a parte não polar. Se o segmento hidrofílico na molécula surfactante é dominante, o produto irá ser solúvel em água. Se a parte hidrofóbica predomina, o composto será menos solúvel em água ou insolúvel em água. Se as partes hidrofóbicas e hidrofílicas são bem ajustadas a atividade de superfície que é necessária para o sistema é atingida.

Esquemáticamente compostos ativos de superfície podem ser representados por um modelo de cauda-cabeça (O-). Neste modelo, a cauda (-) simboliza o grupo hidrofóbico e a cabeça (O) o grupo hidrofílico, conforme mostrado na Figura 1.15.

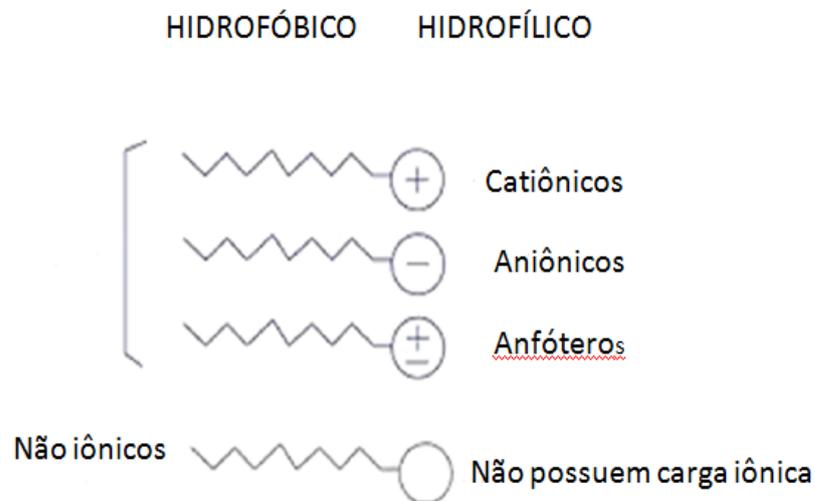


Figura 1.15- Modelos possíveis de cauda-cabeça de compostos ativadores de superfícies [52]

Algumas composições típicas usadas para os grupos hidrofóbicos e hidrofílicos em surfactantes como agentes umectantes e agentes dispersantes estão representados na Figura 1.16. Os surfactantes são caracterizados pela estrutura química dos seus grupos hidrofílicos. Estes grupos podem ser não iônicos ou iônicos [128-132] É comum classificá-los como: surfactantes aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfóteros. Os agentes tenso-ativos aniônicos são compostos anfifílicos, no qual as partes hidrofóbicas estão ligadas a grupos aniônicos, como sulfatos, sulfonatos, fosfatos e carboxilatos. O grupo aniônico é neutralizado com cátions tais como sódio, potássio e amônio. Os agentes tenso-ativos aniônicos são amplamente utilizados como agentes umectantes e agentes dispersantes.

HIDROFÓBICOS	HIDROFÍLICOS
$C_nH_{2n+1}-$	$-COO^-K^+$
$C_nH_{2n-1}-$	$-SO_3^-Na^+$
$C_nH_{2n+1}C_6H_4-$	$-PO_3^{2-}2Na^+$
$C_nF_{2n+1}-$	$-OSO_3^-Na^+$
	$-OPO_3^{2-}2Na^+$
	$-(OCH_2CH_2)_nOSO_3^-NH_4^+$
	$-(OCH_2CH_2)_n-OH$
	$-CON[(OCH_2CH_2O)_nOH]_2$
	$-N(CH_3)_2$
	$-NR_3^+Cl^-$
	$-PR_3^+Cl^-$
	$-SR_2^+Cl^-$
	$-N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$

Figura 1.16- Composições mais comuns para grupos hidrofóbicos e hidrofílicos em surfactantes [52]

Estes grupos também funcionam como uma âncora para a adsorção na superfície do pigmento. Isso se aplica tanto para dispersões polares como não polares. Agentes dispersantes aniônicos em baixas dosagens em geral proporcionam boa estabilidade na dispersão e tornam-se resistentes à água. No entanto, eles tendem a formar espuma e são sensíveis ao pH, eletrólitos e temperatura. Os surfactantes catiônicos são menos utilizados como umectantes e agentes dispersantes em tintas devido à sua elevada reatividade com os componentes aniônicos.

Os principais representantes deste grupo são os compostos anfífilos, na sua maioria derivados de aminas e com resíduos hidrofóbicos na forma de cátions. Compostos ativos de superfície não iônicos são compostos anfífilos que não podem se dissociar em íons em soluções aquosas. Os compostos de adição (adutos), que são normalmente produzidos a partir de óxido de etileno e / ou óxido de propileno são não iônicos. Estes adutos são produzidos pela adição do óxido de etileno, catalisados por bases ou ácidos de Lewis. Os agentes de dispersão não iônicos têm vantagens sobre os agentes de dispersão aniônicos por não serem sensíveis a alterações de pH.

1.4.5-Floating (Flotação) [133]

Um problema bem conhecido na prática é o fenômeno de *floating* [133]. *Floating* é um defeito encontrado em tintas coloridas contendo um ou mais pigmentos. Durante a secagem ou armazenamento, esse fenômeno ocorre na superfície não homogênea com a formação da célula de *Bernard*, manchas ou estrias. A pintura apresenta uma aparência manchada. Este fenômeno ocorre com frequência em revestimento que contém pigmentos de diferentes naturezas. A separação dos pigmentos está ligada à mobilidade distinta de cada pigmento. Durante a evaporação do solvente, ocorre um escoamento circular na camada de secagem do revestimento, o que leva à formação de células de *Bernard*. Estas células são muitas vezes associadas com a evaporação do solvente durante a secagem da tinta, independentemente do fato da tinta ser pigmentada ou não. Elas se formam como resultado do pequeno gradiente de temperatura, densidade, viscosidade e tensão superficial durante a evaporação do solvente. Esses gradientes formam-se quando os solventes, por evaporação da superfície da pintura, formam áreas localizadas de temperatura mais baixa. As áreas têm uma tensão superficial distinta da camada imediatamente abaixo. A corrente resultante ocasiona transferências circulares de material, por exemplo, partículas de pigmento, na camada superior (acima) de secagem. Esse material de transferência deverá levar à formação de células hexagonais, que permanecem na camada seca ou curada (Figuras 1.17 e 1.18).

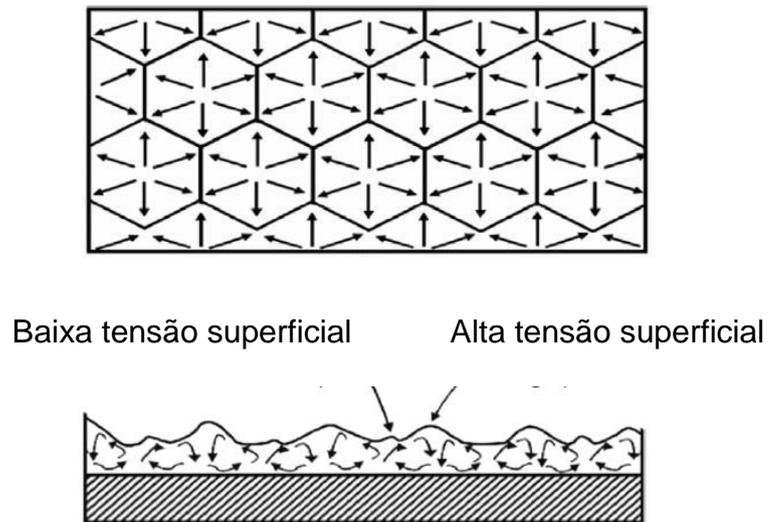


Figura 1.17-Superfície do revestimento: célula de *Bernard*

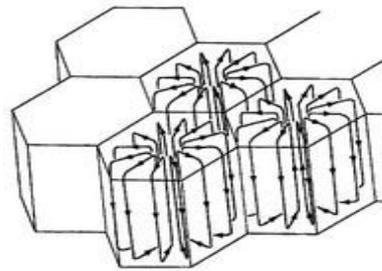


Figura 1.18 - Fluxo circular em cada célula, com o movimento para cima no centro da célula [52].

Se o material de revestimento contém vários tipos de pigmentos, com grandes diferenças no tamanho ou densidade de partículas, as correntes de convecção transportarão as partículas de pigmento individuais a uma velocidade diferente, de acordo com a sua estrutura. Essas diferentes mobilidades resultam na separação dos pigmentos, o que é especialmente evidente nas bordas. (Figura 1.19)

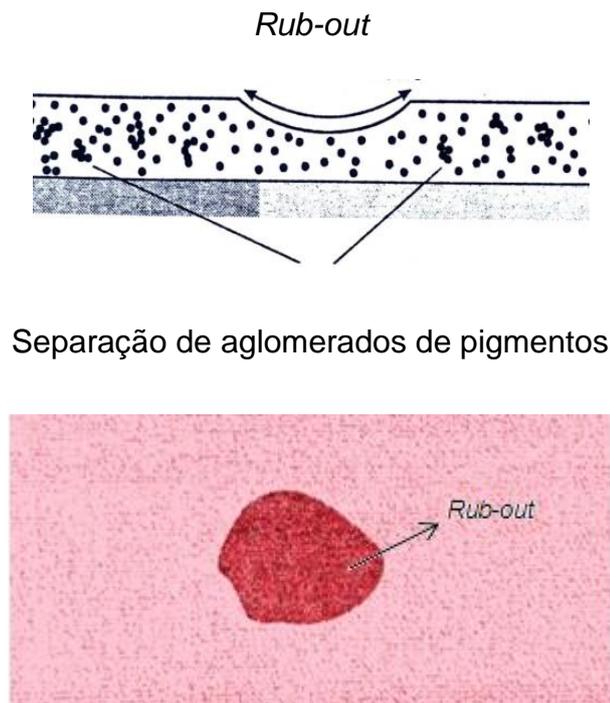


Figura 1.19-Teste de *Rub-out* (que será discutido na seção 1.4.7) [52]

A adição de aditivos apropriados pode prevenir essa separação de pigmento. O fenômeno de *Floating* pode ser minimizado se trabalharmos com os seguintes fatores:

- Mobilidade dos pigmentos
- Tamanho de partículas dos pigmentos
- Alastramento da película durante a secagem do revestimento

A mobilidade das partículas de pigmento depende do tamanho da partícula, gravidade específica, da morfologia e das propriedades físicas da superfície, bem como do grau de floculação do pigmento. Somando aos efeitos que influenciam os movimentos das partículas, através das propriedades de fluxo, a contribuição da gravidade deverá ser considerada. A gravidade influencia os movimentos das partículas na camada de secagem. De acordo com a lei de Stokes, a velocidade de sedimentação das partículas esféricas está relacionada com a densidade das partículas sólidas, densidade média do líquido, raio da partícula sólida, viscosidade média do líquido e aceleração da gravidade.

$$V = 2D(d_{pi} - d_{bi})r^2g/9\eta \quad (1.8)$$

onde V é a velocidade de sedimentação, D é um fator de proporcionalidade, d_{pi} é a densidade da partícula sólida, d_{bi} é a densidade média do líquido, r é o raio da partícula sólida, η é a viscosidade média do líquido e g é a aceleração da gravidade. De acordo com a Equação 1.8, a velocidade de sedimentação aumenta substancialmente com o aumento do tamanho de partícula. A Equação 1.8 é válida para partículas esféricas de dimensões coloidais. Para os pigmentos normalmente utilizados em revestimentos nem todos os requisitos para a lei de Stokes são satisfeitos, no entanto, essa equação mostra que um aumento no diâmetro das partículas sólidas conduz a um aumento da velocidade de sedimentação. O diâmetro da partícula afeta mais a velocidade de sedimentação do que a gravidade específica.

As matérias primas de revestimento geralmente contêm combinações de diferentes pigmentos constituídos por partículas relativamente grandes, como por exemplo, o dióxido de titânio, e pigmentos orgânicos com tamanhos de partículas pequenos. Quando o TiO_2 nesta mistura sofrer floculação, a velocidade de sedimentação das partículas de TiO_2 aumenta e ocorre uma separação mais rápida entre os pigmentos. O oposto também é possível, quando as partículas de pigmento de tamanho menor sofrem floculação, resultando em partículas grandes que podem separar mais rápido do que partículas maiores de TiO_2 . Aditivos, tais como dispersantes de pigmentos, evitam a floculação, reduzindo a possibilidade de flotação. O aumento da viscosidade é outra forma de evitar ou reduzir o *floating* de pigmentos. Aditivos mais apropriados são aqueles que causam um grau de pseudo-plasticidade para aumentar a viscosidade no intervalo de baixo cisalhamento.

1.4.6-Grau de Floculação

O grau de floculação está diretamente relacionado com o valor de brilho de uma película. A determinação da velocidade de sedimentação de dispersões não diluídas é um método que dá apenas uma informação qualitativa do grau de floculação. Os métodos mencionados acima têm a vantagem de que eles podem ser aplicados sem diluição da suspensão de pigmento. O brilho está relacionado com o tamanho das partículas: quanto maior o grau de partículas grosseiras, menor o brilho. Isto é demonstrado na Figura 1.20 em que o brilho é representado graficamente em relação à percentagem de partículas grosseiras, isto é, maior do que os 0,5 micrometros. A Determinação do poder de cobertura (opacidade) é outro método prático para estabelecer o grau de floculação. O poder de cobertura geralmente diminui em maior grau de floculação.

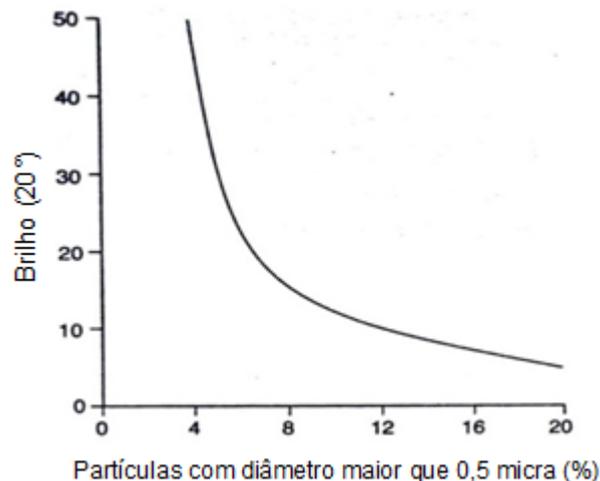


Figura 1.20 - Valor de brilho de um esmalte em relação à distribuição de tamanho

[52]

1.4.7- *Flooding* (Estratificação): Teste de *Rub-Out*

O termo *flooding* é usado para descrever o efeito causado pela concentração de um dos pigmentos na superfície de uma película do revestimento, ou seja, uma mudança nos resultados de cor da superfície. *Flooding* está relacionado com *floating*. No entanto, *flooding* refere-se a mudanças de cor uniformes, (Figura 1.22) enquanto *floating* (Figura 1.21) refere-se ao excesso local de uma só cor.

Flooding é muito afetado por diferenças de taxas de sedimentação de pigmentos e é, portanto, fortemente influenciado pela floculação.

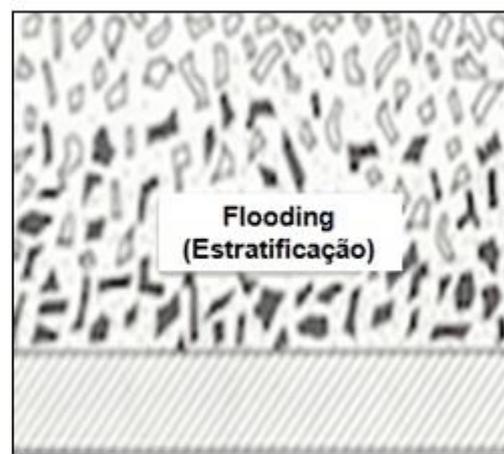
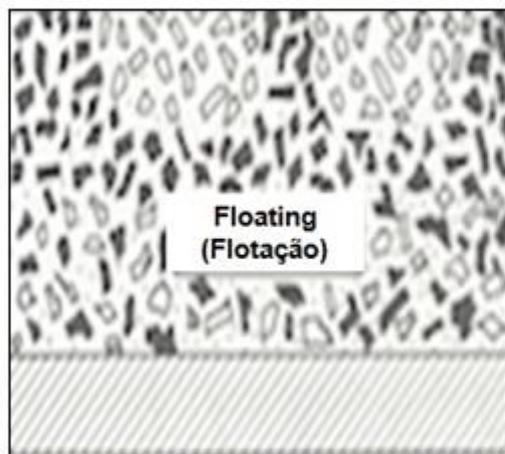


Figura 1.21: Efeito causado pelo excesso local de uma só cor [52]

Figura 1.22 : Efeito causado pela concentração de um dos pigmentos na superfície

O teste de "*rub-out*" é uma prova prática e simples de tornar o *flooding* visual e mensurável. Para o teste de *rub-out*, a camada de revestimento de secagem deve ser esfregada. Partículas floculadas serão re-dispersas devido à fricção. Como resultado, a intensidade de cor destas partículas aumenta. A diferença de cor entre a área friccionada e a área não friccionada indica o grau de floculação, bem como a extensão *flooding* [134]. *Flooding* é causado principalmente por floculação. No entanto, *flooding* também pode ser encontrado em dispersões não floculadas, se os pigmentos não estão homoganeamente distribuídos. Para quantificar a diferença de

cor, deve-se fazer a leitura comparativa de cor dos pontos friccionados e dos não friccionados. O "número *rub-out*" pode ser calculado de acordo com a expressão:

$$RN = \left\{ \frac{F_r}{F_{nr}} - 1 \right\} 100 \quad (1.9)$$

na qual *RN* é o número *rub-out*, F_r é a intensidade de cor da área esfregada e F_{nr} é a intensidade de cor da área não esfregada. O sinal do número *rub-out*, *RN*, pode ser positivo ou negativo. Um valor de *RN* positivo significa que a intensidade de cor da área esfregada é maior do que a intensidade da cor da área não esfregada. O oposto se aplica a um valor de *RN* negativo. Se *RN* é zero significa que não temos diferenças de cores entre as áreas. Na prática, o termo "efeito *rob-out*" é muitas vezes equiparado com o termo "floculação". Esses termos são intercambiáveis se a floculação for detectada por outras técnicas apropriadas como, por exemplo, microscopia.

1.4.8 – Mecanismo de ancoragem na superfície do pigmento

Os grupos de afinidade com pigmentos que estão presentes nos dispersantes são basicamente: grupos amina (principalmente amina terciária), ácidos carboxílicos e compostos com anel cíclico. A razão pela qual estes três grupos foram escolhidos é devido às forças intermoleculares atrativas. As forças necessárias entre os dispersantes e superfície dos pigmentos são as forças de Van Der Waals, ligação de hidrogênio, bem como as interações dipolo-dipolo.

A superfície com cargas elétricas presentes nos pigmentos inorgânicos, no exemplo abaixo, de dióxido de titânio, (Figura 1.23) permite fácil ancoragem dos grupos de afinidades presentes nos dispersantes.

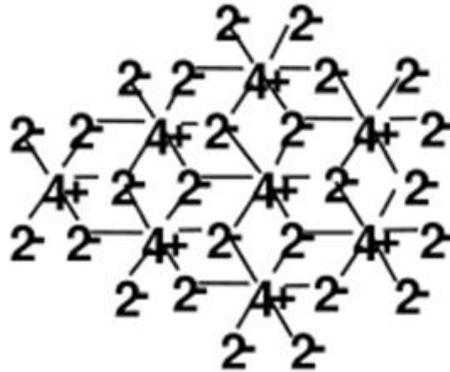


Figura 1.23 - Distribuição de cargas sobre a superfície do dióxido de titânio [52]

Um comportamento iônico destas superfícies também significa que eles estão com uma tensão superficial mais elevada facilitando sua umectação por um tenso ativo. [135-139].

Em pigmentos orgânicos como os da Figura 1.24, todos eles são ligados por ligações covalentes. Sua superfície apresenta-se com baixa polaridade e baixa tensão superficial. Observa-se que em pigmentos orgânicos, contêm derivados azo, bem como anéis aromáticos. Estas estruturas são necessárias para dar aos pigmentos orgânicos determinadas cores profundas e limpas. Assim, o uso de grupos de ancoragem no dispersante que também baseia-se em anel cíclico e amina (amina terciária, principalmente), promoverá interações dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, bem como forças de atração de Van der Waals.

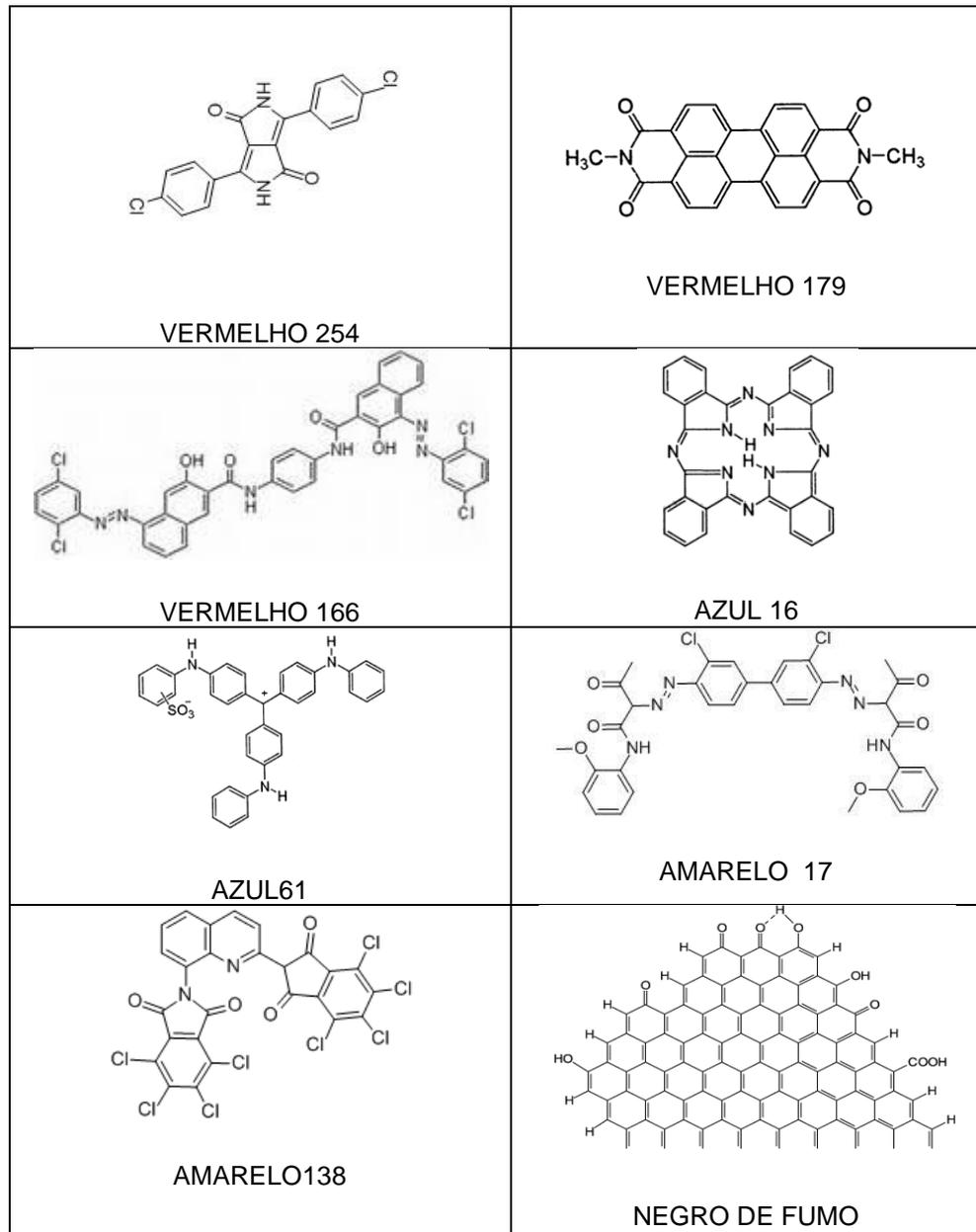
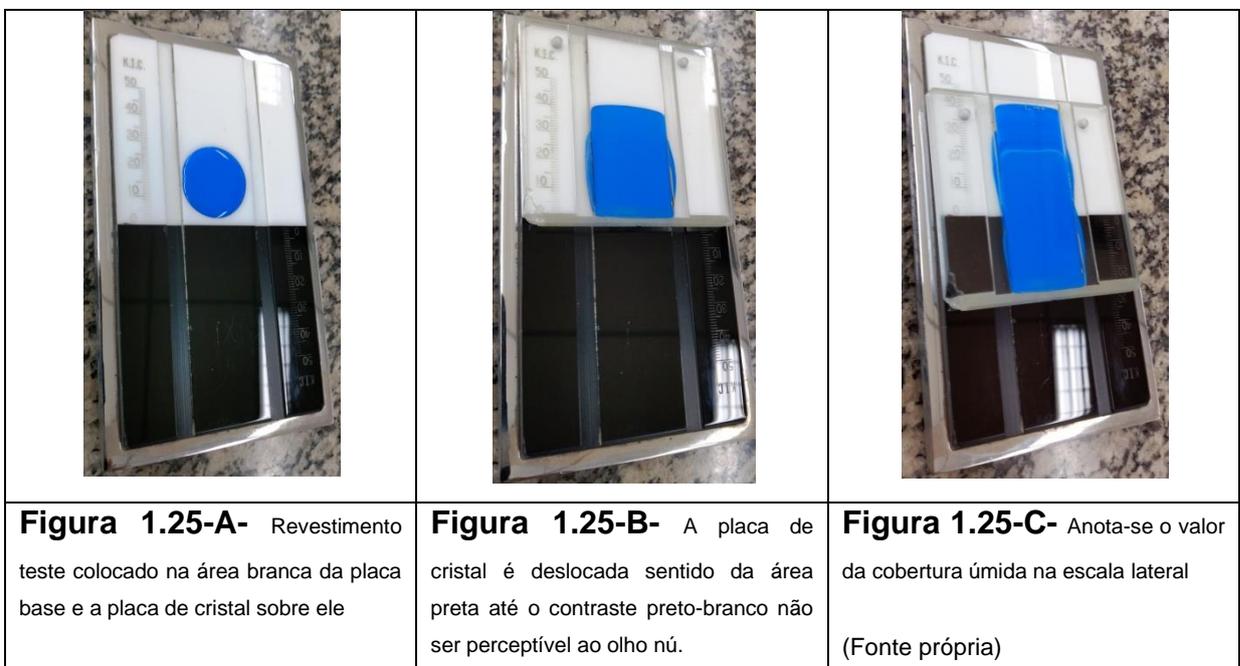


Figura 1.24- pigmentos orgânicos e negro de fumo [52]

1.5 FORMULAÇÃO DE TINTAS

Todo formulador define *a priori* o tipo de tinta, ou seja, um *primer* (fundo), um acabamento, ou um concentrado etc. A escolha do tipo de resina é feita mediante especificações do cliente. A primeira definição em relação à cor é a escolha dos pigmentos a serem usados, e a quantidade deles. A escolha dos pigmentos obedecerá aos critérios de preço, especificação de cobertura e constância de fornecimento. A quantidade de pigmento na formulação impactará no poder de cobertura. Esses valores de opacidade são quantificados através do aparelho criptômetro *pfund* (Figura 1.25).



Este aparelho consiste de uma placa base graduada em milímetros (placa preto-branco) e uma placa de cristal com espaçadores, que, ao se apoiar sobre a placa base forma um ângulo de inclinação (Figura 1.26). O revestimento a ser testado é colocado na área entre as placas, formando uma película (Figura 1.25-A). Ao deslizar a placa de cristal para a direção da área de cor preta, a divisa entre a cor branca e preta da placa base não é mais distinguível a olho nu (Figura 1.25-B). Neste ponto, a cobertura úmida é lida na escala em milímetros (Figura 1.25-C). Utilizam-se placas de cristal com diferentes coeficientes angulares α dependendo da opacidade do material.

Para revestimentos com menor opacidade utiliza-se a placa com coeficiente angular $\alpha = 0,007$, (placa 7), e para revestimentos mais opacos utiliza-se a placa de coeficiente angular $\alpha = 0,002$, (placa 2). (Figura 1.26)

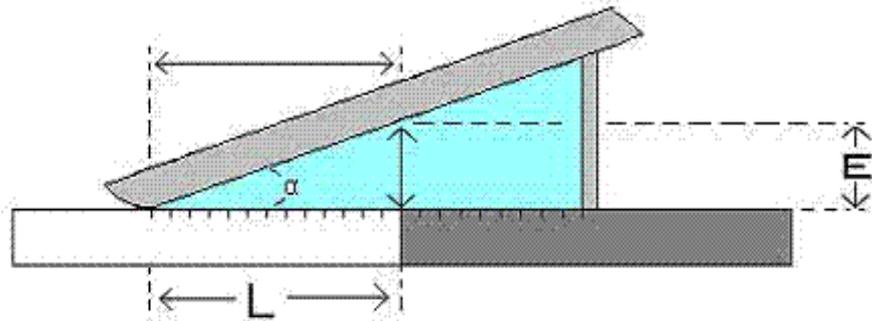


Figura 1.26 – Vista lateral do criptômetro pfund enfatizando o ângulo de inclinação entre as placas [30].

Os valores de porcentagem de pigmento na Tabela 1.3 referem-se a esmaltes, sendo obedecidos os valores máximos para cura em estufa e mínimos para curados ao ar. Para lacas usamos metade das porcentagens de pigmentos indicados na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 –Porcentagem de pigmento necessária para obtenção de cobertura [30]

COR	Cobertura Pfund	% de pigmento
Brancos	10 mm no vidro 0,007	20 a 25
Tons claros (pastéis)	10 mm no vidro 0,007	14 a 18
Amarelos	10 mm no vidro 0,007	16 a 20
Laranjas	10 mm no vidro 0,007	16 a 20
Rosa	10 mm no vidro 0,007	14 a 18
Azul Médio	8 mm no vidro 0,007	8 a 10
Verde Médio	8 mm no vidro 0,007	8 a 10
Cinza Médio	8 mm no vidro 0,007	8 a 10
Marrom Médio	8 mm no vidro 0,007	8 a 10
Vermelho Óxido	8 mm no vidro 0,007	12 a 14
Amarelo Óxido	8 mm no vidro 0,007	12 a 14
Azul Escuro	6 mm no vidro 0,007	4 a 7
Verde Escuro	6 mm no vidro 0,007	4 a 7
Cinza Escuro	6 mm no vidro 0,007	4 a 7
Marrom Escuro	6 mm no vidro 0,007	4 a 7
Ocre Escuro	6 mm no vidro 0,007	4 a 7
Vermelho Alaranjado	14 mm no vidro 0,007	12 a 14
Vermelho Carmim	14 mm no vidro 0,007	8 a 10
Vermelho Vinho	14 mm no vidro 0,007	8 a 10
Preto	10 mm no vidro 0,002	1,5 a 2

Existem instrumentos que medem o brilho de uma tinta, através da intensidade de reflexão de um raio luminoso. Os mais utilizados são aqueles em que a luz incide e reflete na superfície segundo um ângulo de 60° e 20°. Os valores de brilho medidos nestes aparelhos são expressos por números de 1 a 100, sendo que isto nos faculto representar o brilho de uma tinta em porcentagem. A determinação do brilho pode ser feita em um aparelho chamado de *Glossmeter*, ilustrado na Figura 1.27.

Em tintas a geometria mais usada é aquela em que a fonte de luz (lâmpada incandescente) e o fotodetector estão situados a um ângulo de 60° em relação à perpendicular do plano da superfície do filme da tinta. O feixe de luz incidente na superfície da tinta é refletido com o mesmo ângulo como em um espelho, e é recebido no fotodetector. Assim, quanto mais brilhante o corpo de prova, maior será a intensidade de luz recebida no fotodetector. O aparelho é calibrado com placas-padrão de cerâmica, antes de cada medida. A medida pode ser lida em um mostrador digital, em unidades de brilho. A Norma ASTM D523 recomenda a utilização de um equipamento multiângulo, que tenha a fonte e detector com geometrias de 20° , 60° e 85° . (Figura 1.27).

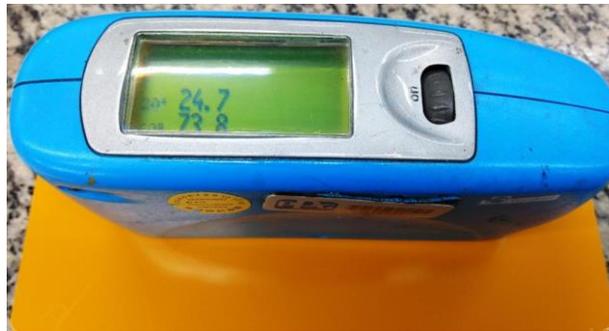


Figura 1.27 – Glossmeter -Aparelho de medir Brilho (Fonte própria)

A leitura deve ser iniciada a 60° . Se o valor obtido for maior que 70 unidades de brilho, a leitura deverá ser repetida em ângulo de 20° . Se for menor que 30 unidades de brilho, deverá ser repetida com um ângulo de 85° . Tintas muito brilhantes devem ser medidas a 20° e foscas a 85° . (Figura 1.28)

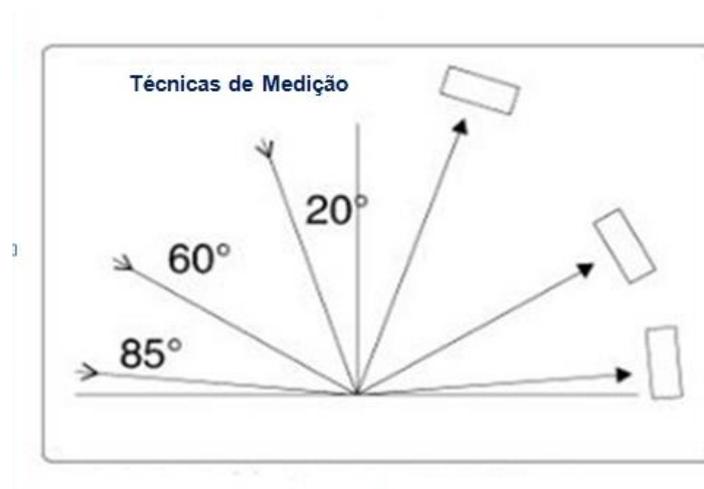


Figura 1.28—Ângulos de incidência da luz utilizados em função do brilho da tinta [30]

Continuando com a formulação de tintas, agora que já se sabe a quantidade de pigmento a usar, é necessário determinar a quantidade da resina. Dentro de certos limites, pelo brilho que se deseja dar à tinta e pela quantidade de pigmento a ser usada, tem-se a quantidade de resina necessária. Ela é calculada a partir da expressão:

$$PVC = \frac{\text{Volume de Pigmento} \cdot 100}{\text{Volume de Pigmento} + \text{Volume de Veículo Sólido}} \quad (1.10)$$

A sigla *PVC* significa *Pigment Volume Content*, ou seja, a relação entre pigmento e veículo contido na formulação. Os valores de *PVC* estão diretamente ligados ao brilho que se deseja nas tintas. O brilho depende principalmente da quantidade de pigmentos. É brilhante quando a quantidade de pigmento é reduzida, e fosco ou sem brilho quando a quantidade de pigmento é alta. Assim sendo, para tintas em geral têm-se os seguintes valores de brilho de acordo com o valor de *PVC* (Tabela 1.4).

Tabela 1.4 – Brilho em função do *PVC* (*pigment volume content*)[30]

Denominação	P V C	Brilho no Glossmeter 60°
Tintas altamente Brilhantes	Inferior a20	90 a 100 %
Tintas Brilhantes	20 a 25	60 a 90%
Tintas Semi-Brilhantes	25 a 30	35 a 60%
Tintas Semi-foscas	30 a 40	15 a 35%
Tintas Foscas	40 a 50	5 a 15%
Tintas Altamente Foscas	Superior a 50	0 a 5%

Vejamos agora um exemplo prático de formulação de um esmalte sintético branco de secagem ao ar. O esmalte formulado terá alta cobertura, ou seja, com 25% em massa de dióxido de titânio (densidade no valor de 4,1 g/cm³) altamente brilhante, ou seja, de *PVC* = 16, conforme orientação da Tabela 1.4. A quantidade de resina a ser usada é obtida a partir da equação 1.8

$$PVC = \frac{\text{Volume de Pigmento}}{\text{Volume de Pigmento} + \text{Volume de Veículo Sólido}}$$

$$16 = \frac{\frac{25}{4,1}}{\frac{25}{4,1} + \text{Volume do Veículo Sólido}}$$

Fazendo os cálculos o volume do veículo sólido encontrado é 32 cm³. Dispomos de uma resina de 60% de sólidos (em massa), e uma solução em xilol de peso específico igual a 1,02 g/cm³. Para transformar o valor do volume encontrado para % de massa, faremos os seguintes cálculos.

Tabela 1.5–Determinação da % volume do sólido da resina

		% Massa	% volume	
Solução de Resina	Sólidos	60	x =	51,64
	Xilol	40	40/0,862	46,40
	Total	100	100/1,02	98,04

O volume do sólido de resina correspondente a 40 g de xilol é obtido da seguinte maneira. O volume total de resina correspondente a massa de 100 g é de 98,04 cm³. Obteve-se este valor dividindo a massa total da solução de resina conhecida, pelo seu peso específico também conhecido. O volume de xilol correspondente a 40 g que é de 46,40 cm³. A porcentagem em volume de resina correspondente a 60 g será a diferença entre 98,04 - 46,40 =51,64 cm³. O peso específico do veículo sólido da resina será:

$$P.E. = \frac{60}{51,64} = 1,16 \text{ g/cm}^3$$

Voltando à fórmula, serão necessário 32 cm³ de resina sólida que corresponderá à seguinte massa: 1,16 x 32 = 37,1 g

Sabendo que em cada 100 g de solução de resina há 60 g resina sólida, em X g de solução tem-se 37,1 g de resina sólida.

$$X = \frac{37,1 \cdot 100}{60} = 61,83 \text{ g de solução de resina}$$

Na formulação há 25 g de dióxido de titânio e 61,83 de solução de resina = 86,83 % da fórmula. Os 13,17% restantes são constituídos de aditivos e solventes. Pode-se então elaborar à seguinte fórmula:

Tabela 1.6 – Esboço da formulação de um esmalte

CONSTITUINTES	% em massa
Solução de resina	61,83
TiO ₂	25,00
Dispersante	0,39
Anti-Sedimentante	0,50
Tingimento	0,10
Secantes	3,10
Agente anti-pele	0,10
Solvente	8,98
	100,00

1.5.1 – Conteúdo Crítico de Volume de Pigmento

Quando se faz uma tinta, cada partícula de pigmento fica envolvida por gotículas de veículo que impedem o seu reagrupamento com a ajuda do dispersante. A lógica nos mostra que ao aumentar progressivamente a porcentagem de pigmentos inertes atinge-se uma relação pigmento-veículo tal que o veículo contido na tinta será a quantidade exata para envolver cada partícula de pigmento-carga. Acima deste valor, tem-se que o pigmento e a carga não estarão totalmente envolvidos pelo veículo e conseqüentemente haverá espaços vazios ou poros em um filme seco de tinta. A flexibilidade e adesão deste produto serão deficientes e a proteção contra a corrosão será nula. Determinaremos este ponto crítico, para o caso de um *primer*. Este *primer* será na cor do óxido de ferro vermelho com % de pigmento de acordo com os valores aconselháveis já vistos, de 12% sobre a fórmula total da tinta. Como os inertes e cargas serão usados talco, barita e carbonato de cálcio nas porcentagens de 10, 8 e 12% respectivamente, sobre a fórmula total da tinta. A fórmula é:

$$PVC \text{ crítico} = \frac{\text{Volume de Pigmento} \times 100}{\text{Volume de Pigmento Absorvível} + \text{Volume Veículo sólido}} \quad (1.11)$$

Calcula-se primeiramente o veículo sólido mínimo que o pigmento juntamente com as cargas pode absorver. Temos já determinados, os valores das absorções de veículo de cada carga e pigmentos pelo processo *rub-out* (Tabela 1.7). Neste caso:

Tabela 1.7 – Mínimo de Veículo sólido absorvível do *primer*

	Quantidade (g)	Absorção de veículo sólido (%)	Absorção mínima (g)
Óxido de ferro	12	30	3,6
Talco	10	38	3,8
Barita	8	12	1
Carbonato de cálcio	12	40	4,8

13,2 g

A absorção mínima total de veículo sólido será de 13,2 g. O peso específico dos sólidos do veículo neste caso é 1,10 g/cm³. O volume de veículo sólido a ser usado será 13,2/ 1,10 = 12 mL. Calcula-se agora o volume de pigmentos e cargas da fórmula proposta:

Tabela 1.8 – Volume de pigmento e cargas

	Massa(gramas)	Peso específico (g/cm ³)	Volume (ml)
Óxido de ferro	12	4,0	3,0
Talco	10	2,8	3,57
Barita	8	4,2	1,90
Carbonato de cálcio	12	2,5	4,80

13,3 mL

Aplicando os valores na fórmula tem-se:

$$PVC \text{ crítico} = \frac{13,3 * 100}{13,3 + 12} = 52,57$$

Para um *primer* com este teor de pigmentos e cargas o mínimo de veículo sólido absorvível, o *PVC* crítico é 52,57. A fórmula percentual deste *primer* será:

Tabela 1.9 – fórmula final do *primer*

CONSTITUINTES	% em peso
Pigmento + Carga inerte	42
Solução de resina a 50% de sólidos	26,4
Aditivos + secantes + dispersantes	5,0
Solventes	26,6
Total	100,0

Este cálculo foi utilizado apenas para verificar se determinado produto não está acima do *PVC* crítico. Qualquer formulador ao elaborar uma tinta irá inicialmente calcular o mínimo de veículo sólido absorvível pelo pigmento e carga.

Obviamente utilizará uma quantidade superior. Ou seja, irá utilizar um *PVC* inferior a 52,57 para o caso da pigmentação acima.

1.6. CINÉTICA QUÍMICA – LEIS DE VELOCIDADE

A Cinética química estuda a velocidade das reações químicas, determinando a rapidez com que os reagentes são consumidos e os produtos são formados.[140] A velocidade da reação reflete as mudanças das propriedades de interesse iniciais e finais em um determinado intervalo de tempo e identifica as etapas intermediárias pelas quais passa uma reação.

A velocidade pode depender de variáveis controláveis, tais como a pressão, a temperatura e a presença de um catalisador.[140] O estudo das velocidades de reações leva a uma compreensão do mecanismo de uma reação e uma análise sequencial de etapas elementares. Experimentos demonstram que algumas reações simplesmente não ocorrem a menos que certa quantidade de energia seja fornecida ao sistema. Um sistema em transformação deve passar por um máximo de energia durante o curso da reação, localizado entre as energias de seu estado inicial e final. Essa posição de energia máxima é conhecida como estado de transição da reação, e a diferença com a energia inicial do sistema é conhecida como energia de ativação [140-142]. Quando sistemas químicos em transformação forem constituídos por duas ou mais reações elementares, são denominadas reações complexas ou compostas. Através da descrição sequencial de todas as reações elementares que ocorrem entre o estado inicial e final do sistema pode-se postular o mecanismo da reação, estimar as estruturas químicas e a estequiometria dos estados de transição de cada uma das reações elementares. Também é possível determinar equações matemáticas capazes de quantificar o comportamento do sistema, isto é, de definir as concentrações dos reagentes e/ou produtos em qualquer intervalo de tempo transcorrido após um tempo inicial arbitrário.[140] A estas equações dá-se o nome de leis de velocidade. Consideremos a seguinte reação



onde $a, b, \dots, e, f \dots$ são os coeficientes estequiométricos da equação química balanceada e A, B, \dots, E, F são espécies químicas. Considerando-a ocorrer em um sistema fechado, a velocidade com que qualquer reagente é consumido é proporcional ao seu coeficiente estequiométrico na reação:

$$\frac{\frac{dnA}{dt}}{\frac{dnB}{dt}} = \frac{a}{b} \quad \text{e} \quad \frac{1}{a} \frac{dnA}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dnB}{dt}$$

onde t é o tempo e nA é o número de mols de A presentes no instante t . A velocidade de conversão J para a reação 1.12 é :

$$J = - \frac{1}{a} \frac{dnA}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{dnB}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{dnE}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dnF}{dt} \quad (1.13)$$

Considerando que A está sendo consumido, $\frac{dnA}{dt}$ é negativo e J é positivo. No equilíbrio, $J = 0$. Para uma reação com várias etapas, o reagente A pode ser inicialmente convertido em algum intermediário da reação em vez de ser convertido diretamente em um produto. Se as concentrações de todos os intermediários da reação são muito pequenas ao longo da reação, seus efeitos sobre a estequiometria podem ser desprezados. A velocidade de conversão por unidade de volume, $\frac{J}{V}$, é denominada velocidade de reação r :

$$r = \frac{J}{V} = \frac{1}{V} \left(- \frac{1}{a} \right) \frac{dnA}{dt} \quad (1.14)$$

r é uma grandeza intensiva e depende de T , de P e das concentrações no sistema homogêneo. Na maioria dos sistemas, o volume é constante ou varia de uma quantidade desprezível. Quando V é praticamente constante, temos $\left(\frac{1}{V}\right) \cdot \left(\frac{dnA}{dt}\right)$

$$= \frac{d\left(\frac{nA}{V}\right)}{dt} = \frac{dc_A}{dt} = \frac{d[A]}{dt}, \text{ na qual } c_A \equiv [A] \text{ é a concentração molar de } A. \text{ Assim,}$$

para a reação 1.12:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = \frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} \quad (1.15)$$

A velocidade r no instante t está experimentalmente relacionada com as concentrações das espécies presentes no tempo t através da seguinte expressão

$$r = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots [F]^\lambda \quad (1.16)$$

Os expoentes $\alpha, \beta, \dots, \lambda$ podem ser inteiros ou fracionários ($1/2, 1/3, \dots$). A constante de proporcionalidade k , denominada constante de velocidade ou coeficiente de velocidade, é uma função da temperatura e da pressão. A dependência de k em relação à pressão é pequena e é geralmente desprezada. A reação é dita ser de ordem α em relação a A , de ordem β em relação a B , etc. Os expoentes α, β, \dots são também denominados ordens parciais. A soma $\alpha + \beta + \dots + \lambda = n$ é a **ordem global** (ou simplesmente ordem) da reação.

1.6.1 Reações de Primeira Ordem

Considerando que a reação $aA \rightarrow \text{produtos}$ seja de primeira ordem ($\alpha=1$) mediante 1.15 e 1.16, a lei de velocidade pode ser escrita como:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (1.17)$$

Definindo ak como k_A :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A] \quad \text{ou} \quad \frac{1}{[A]} \cdot d[A] = -k_A dt \quad (1.18)$$

O subscrito de k_A indica que esta constante de velocidade se refere à velocidade de variação da concentração de A .

As variáveis da Equação 1.18 são $[A]$ e t . Assumindo que no início da reação $t = t_0 = 0$ e a concentração de $[A] = [A]_0$ ao fazer a integração temos

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t \quad \text{ou} \quad [A] = [A]_0 e^{-k_A t} \quad (1.19)$$

no qual $[A]$ é a concentração de A no tempo t qualquer.

Casos em que a velocidade independa da concentração de reagentes, dizemos que a reação é de ordem zero. Reações de *ordem zero* são frequentemente vistas como decomposições químicas. A alteração da concentração não tem efeito sobre a velocidade da reação.

1.6.2- Reações de Segunda Ordem

As leis de velocidade de segunda ordem mais comuns são $r = k[A]^2$ e $r = k[A][B]$ (Equações 1.15 e 1.16, $\alpha = 2$), em que A e B são dois reagentes diferentes. Supondo que a reação $aA \rightarrow \text{produtos}$ seja de segunda ordem com $r = k[A]^2$, então $r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$. Definindo k_A como ak na Equação 1.18 e separando as variáveis temos

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A]^2 \quad \text{e} \quad \int_{[A]_0}^A \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k_A \int_{t=0}^t dt$$

O resultado da integral acima é

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = -k_A t$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k_A t [A]_0} \quad (1.20)$$

A partir da Equação 1.20, uma representação gráfica de $1/[A]$ em função de t resulta em uma linha reta cujo coeficiente angular é k_A .

1.6.3 - Relação da Lei da Velocidade com a Temperatura

Constantes de velocidade dependem diretamente da temperatura, normalmente aumentando rapidamente com a elevação de T (Figura 1.29-a). Uma regra aproximada, válida para muitas reações em solução, diz que próximo da temperatura ambiente, k duplica ou triplica para cada aumento de 10°C em T . Arrhenius em 1889, observou que os dados de $k(T)$ para muitas reações se ajustavam à equação.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1.21)$$

No qual A e E_a são constantes características da reação e R é a constante dos gases. E_a é a energia de ativação de Arrhenius e A é o fator pré-exponencial. As unidades de A são as mesmas de k . As unidades de E_a são iguais às de RT , isto é, energia por mol é geralmente expressa em kJ/mol ou kcal/mol. Arrhenius chegou à Equação 1.21 considerando que a dependência das constantes de velocidade com a temperatura seriam provavelmente semelhantes à dependência das constantes de equilíbrio em relação à temperatura. Aplicando \ln a ambos os lados da Equação 1.21 obtem-se

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.22)$$

Se a equação de Arrhenius é obedecida, um gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$ é uma linha reta com coeficiente angular igual a $-\frac{E_a}{RT}$ e com intersecção (coeficiente linear) igual a $\ln A$ (Figura 1.29-b). Isso permite que E_a e A sejam determinadas. [148]

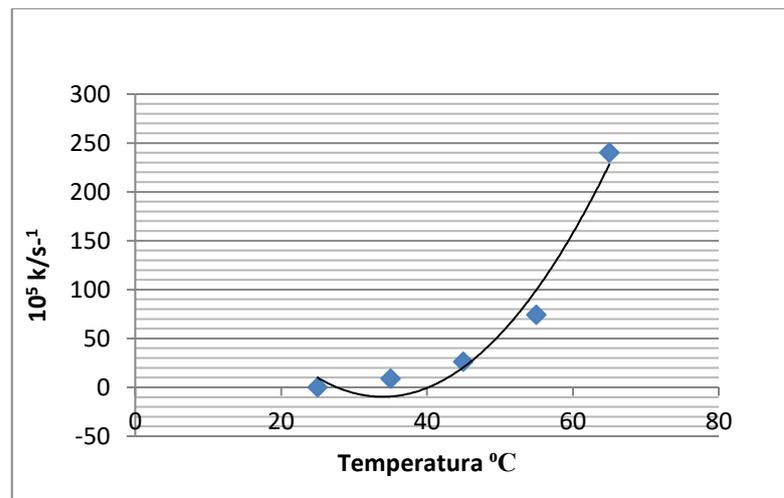


Figura 1.29-a: Constantes de velocidade em função da temperatura

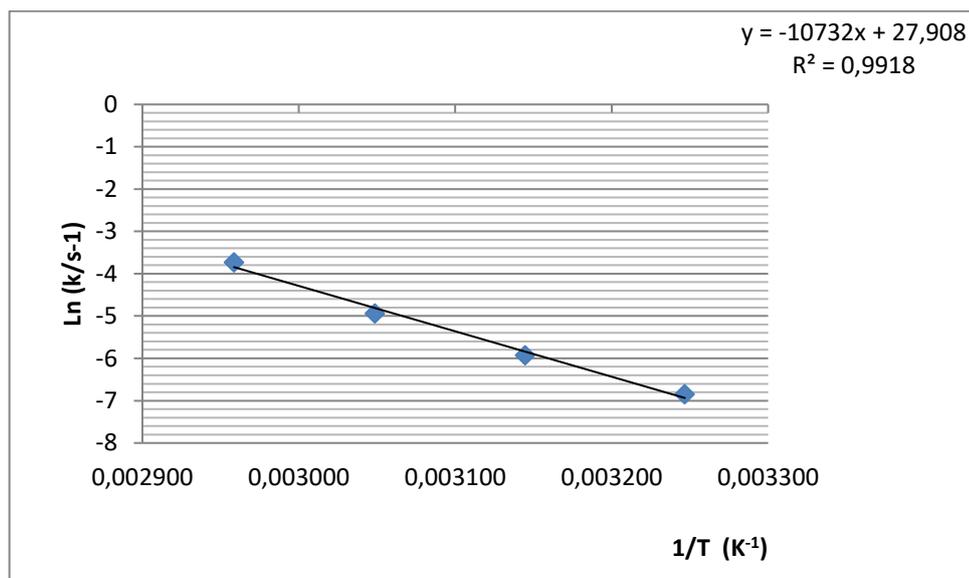


Figura 1.29-b: Representação gráfica de Arrhenius do $\ln k$ em função de $1/T$

Uma interpretação simples da Equação 1.21 é que duas moléculas colidindo necessitam certa quantidade mínima de energia cinética relativa para iniciar a quebra das ligações apropriadas e permitir que novos compostos sejam formados. Observe na Equação 1.21 que uma energia de ativação baixa significa uma reação mais rápida, e para uma energia de ativação alta a reação é mais lenta.

O aumento rápido de k quando a T aumenta é devido principalmente ao aumento do número de colisões cuja energia excede a energia de ativação. Sobre a Equação 1.21, ambos A e E_a são constantes. Teorias sofisticadas produzem uma equação semelhante a Equação 1.21, exceto que A e E_a dependem da temperatura. Quando $E_a \gg RT$ (o que é verdadeira para a maioria das reações químicas), as dependências de E_a e A em relação a temperatura são geralmente muito pequenas para serem detectadas pelos dados cinéticos inexatos disponíveis, a menos que um grande intervalo de temperatura seja estudado. A definição geral da energia de ativação E_a de qualquer processo cinético em que varia ou não com T .

$$E_A \equiv RT^2 \cdot \frac{d \ln k}{dT} \quad (1.23)$$

Se E_A é independente de T , o resultado da integração de 1.23 dá a equação 1.21, em que A também é independente de T . Se E_A depende ou não de T , o fator pré-exponencial A para qualquer processo cinético é definido, em analogia com a equação 1.21 :

$$A = k e^{E_a/RT} \quad (1.24)$$

A partir da Equação 1.22, obtemos $k = A e^{-E_a/RT}$, uma versão generalizada da equação 1.21, em que ambos A e E_A podem depender de T . [18]

1.6.4 – Teoria Cinética na Determinação do Prazo de Validade de concentrados

Embora largamente reconhecida pelo poder de previsão, a teoria cinética química formal é raramente utilizada para determinação da validade de produtos em geral. A natureza complexa de pigmentos, aditivos e resinas, os quais usualmente apresentam interações, torna impraticável a definição do prazo de validade através da determinação direta de concentrações de espécies químicas específicas. Contudo, a experiência mostra que uma aproximação da teoria cinética química formal pode ser utilizada para a determinação do prazo de validade de concentrados de pigmentos (tintas coloridas em geral).[140]

A variação da concentração molar de uma espécie química pode ser substituída pelos valores medidos de uma propriedade P de interesse qualquer:

$$v = \frac{dP}{dt} = k_T \cdot P^n \quad (1.25)$$

Sendo que v é a velocidade de alteração da propriedade P (no nosso caso a cor) ao longo do tempo; k_T é a constante de velocidade observável (ou experimental) e n é a pseudo-ordem do processo de degradação do produto. Igualmente a teoria cinética química clássica, a constante k_T , será positiva se o valor numérico de P aumentar como o tempo, e negativa se este valor diminuir. Entretanto é comum em estudos de validade converter o valor medido para porcentagem de alteração ou porcentagem de perda de qualidade no tempo, o que eliminaria a necessidade da convenção de sinais. A Equação 1.25 traz implícitas algumas premissas importantes. Inicialmente, assume-se que o valor medido da propriedade P em um tempo t qualquer é devido ao efeito líquido de uma série de reações químicas ou processos físicos. Deste modo, tais processos possuem, por sua vez, uma cinética química total mensurável através do estudo da variação de P . Uma das vantagens da teoria é que o conhecimento das cinéticas das reações que resultam na alteração da medida de P não precisa necessariamente ser determinado para que o prazo de validade do produto seja definido. Contudo o conhecimento de alguns processos reacionais e/ou processos físicos envolvidos da degradação do produto é fundamental quando se desejam adotar medidas para ampliar o prazo de validade do bem de consumo. Um fato bastante interessante é que P não precisa ser uma medida instrumental. Na literatura existem experimentos utilizando-se dados sensoriais [143][144]. A única condição para que a Equação 1.25 seja aplicada adequadamente é que os dados devem ser numéricos e contínuos. Outra premissa da teoria relacionada à Equação 1.25 é que a variação da propriedade P independe da variação de outras propriedades. É por esse motivo que a reação possui uma pseudo-ordem e a constante de velocidade é “observável experimentalmente”. Apesar de apresentarem certo grau de arbitrariedade, estas premissas são robustas no sentido em que desvios da idealidade não alteram significativamente as conclusões dos estudos de validade.

Como resultado das premissas da teoria dos estudos de validade, a experiência mostra que a grande maioria das propriedades segue cinéticas de pseudo-zero, pseudo-primeira ou pseudo-segunda ordem (ou seja, $n = 0, 1$ ou 2). A integração da Equação 1.25 leva às seguintes soluções analíticas:

Para a cinética de pseudo-ordem zero ($n = 0$):

$$P_t - P_{t_0} = k_T t \quad (1.26)$$

Para a cinética de pseudo-ordem um ($n = 1$)

$$\ln\left(\frac{P_t}{P_{t_0}}\right) = k_T t \quad (1.27)$$

Finalmente para a cinética de pseudo-ordem dois ($n = 2$)

$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_{t_0}} = k_T t \quad (1.28)$$

onde P_t e P_{t_0} são respectivamente, os valores da propriedade P nos tempos t_0 e $t = t_0 + \delta t$. Mediante a isso, tanto as pseudo-ordens como as constantes de velocidade experimentais dos processos de degradação do produto podem ser determinadas construindo-se gráficos lineares do tempo em função da transformação apropriada dos valores medidos da propriedade P no tempo. Quanto maior a ordem da reação mais rapidamente a propriedade P se degradará com o tempo. Deste modo, a estimativa correta da ordem de reação da propriedade P é de fundamental importância em estudos de validade de produtos uma vez que é através dela que a frequência de análise será estipulada. Caso seja conhecido que uma propriedade de interesse segue cinética de ordem pseudo-zero as avaliações podem ser igualmente espaçadas no tempo. Porém, as medições devem ser realizadas com maior frequência no início do estudo se for estimado que a propriedade siga cinética de pseudo-primeira ou pseudo-segunda ordem.[140]

É uma boa prática em estudos de *shelf-life*, armazenar uma quantidade de amostras superior àquela que seria efetivamente necessária para realizar todas as avaliações analíticas nas frequências estipuladas. Esta prática tem por objetivo garantir que haverá amostras suficientes para repetir quaisquer ensaios dúbios para que novos parâmetros sejam analisados em caso de necessidade ou para prolongar o estudo caso os parâmetros de qualidade alvo não alcancem níveis considerados inaceitáveis durante o prazo inicialmente estipulado do estudo. As condições de estocagem são normalmente estipuladas visando obter o *shelf-life* do produto no menor tempo possível. Nos estudos em tempo real (nas condições de mercado) o *shelf-life* do produto é determinado com base na avaliação de gráficos cinéticos construídos utilizando-se dados de variação de propriedades que definem sua qualidade na temperatura de mercado. A determinação do prazo de validade de um concentrado de pigmento em condições de mercado exige que o estudo de validade seja conduzido até que se atinja um nível inaceitável de qualidade de cor.

1.6.5. Estudos Acelerados de Prazo de Validade

Para estratégias industriais seria inviável conduzir um estudo completo em condições de mercado para produtos de longa validade porque novos lançamentos seriam significativamente atrasados. Pior que isso, uma quantidade considerável de recurso seria despendida sem nenhum retorno imediato. A estratégia é fazer uso dos estudos acelerados, que consistem em submeter o produto a alguma condição de estocagem mais severa do que aquela comumente encontrada no mercado de modo que a degradação de seus parâmetros de qualidade ocorra mais rapidamente que na condição ambiente [145-153]. As principais formas de aceleração dos estudos de validade consistem em submeter o produto a:

- 1- Temperatura relativamente elevada
- 2- Atmosfera com variação de umidade relativa.
- 3- Ciclos de temperatura
- 4- Fontes de radiação ultravioleta
- 5- Transições de fases
- 6- Atmosferas modificadas

Limitações logísticas, como disponibilidade de equipamentos e prazos de lançamentos do produto, também são levadas em consideração. Porém, não é aconselhável que as condições de estocagem em um estudo acelerado de validade sejam drásticas a ponto de mudar a ordem das reações com relação à condição de mercado, pois condições extremas podem alterar o mecanismo das reações de degradação e levar ao desenvolvimento de características que efetivamente não ocorreriam em situações mais brandas.

1.6.6- Armazenamento em Temperatura Elevada

O armazenamento em temperaturas elevadas é o principal (e o mais utilizado) modo de aceleração da degradação de produtos, principalmente porque é o mais fácil de se implementar nos laboratórios industriais. A aceleração do envelhecimento vem da observação de que a velocidade da maioria das reações de degradação dos produtos aumenta com o incremento da temperatura de acordo com a equação de Arrhenius. Nos estudos de validade, a energia de ativação define a sensibilidade térmica de um parâmetro de qualidade do produto [154,155]. Esta informação é de extrema importância, pois o produto será comercializado em várias regiões de climas diferentes, e será submetido a condições drásticas de temperatura durante o transporte. Nestas condições medidas de preservação adequadas, como transporte ou estocagem devem ser adotadas [156]. Em certos casos pode-se armazenar o produto em estudo sob condições controladas de flutuação de temperatura. Simuladores de ciclos climáticos podem ser programados com ciclos de temperatura que simulam com fidelidade considerável o perfil de temperatura ao qual produto estará submetido durante sua distribuição e estocagem.

1.6.7- Correlação entre Diferentes Temperaturas de Estocagem e Cálculo do Prazo de Validade[151]

Sejam quais forem as condições de aceleração, torna-se necessário formular relações entre as condições severas de armazenamento e as de mercado, nas quais o produto será realmente comercializado. O fator de aceleração α é o parâmetro que estabelece a relação entre as velocidades de degradação de uma propriedade P nas condições acelerada e de mercado é definido como:

$$\alpha_{CA,CM} = \frac{r_{CA}}{r_{CM}} = \frac{K_{CA}P^n}{K_{CM}P^m} \quad (1.29)$$

onde $\alpha_{CA,CM}$ é o fator de aceleração, r_{CA} e r_{CM} são, respectivamente, as velocidades de reação para as condições acelerada CA e de mercado CM e m e n são as ordens de reação dos processos de degradação em cada condição de estocagem. Quando os processos de degradação nas diferentes condições de estocagem seguem cinética de mesma ordem, a equação 1.29 pode ser re-escrita, de maneira simplificada, como:

$$\alpha_{CA,CM} = \frac{K_{CA}}{K_{CM}} \quad (1.30)$$

Para estudos de validade acelerados através de estocagem sob temperaturas elevadas, o fator de aceleração relaciona-se com a energia de ativação de acordo com a expressão

$$\alpha_{CA,CM} = e^{\frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{CA}} - \frac{1}{T_{CM}} \right)} \quad (1.31)$$

Uma vez que os fatores de aceleração das condições acelerada e de mercado são conhecidos, o prazo de validade final do produto pode então ser calculado de acordo com a expressão

$$Val_{CM} = Val_{CA} \cdot \alpha_{CA,CM} \quad (1.32)$$

onde Val_{CM} e Val_{CA} correspondem, respectivamente aos prazos de validade do produto nas condições de mercado e acelerada.

1.7. COLORIMETRIA [157-162]

De uma maneira geral, na produção de concentrados pigmentados para a fabricação de tintas, ou de qualquer outro produto colorido, todas as cores podem ser obtidas a partir do conjunto das cores primárias da Figura 1.30

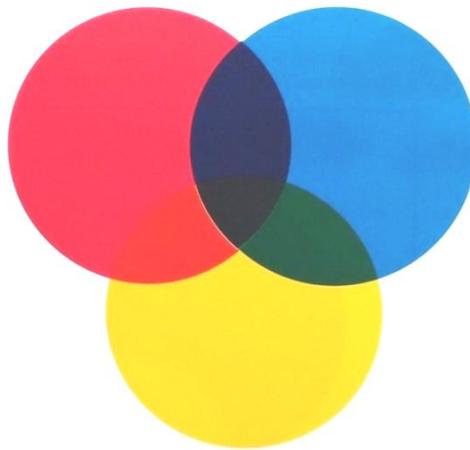


Figura 1.30– Mistura de cores primárias para obtenção das demais cores[30]

Quando todas as cores primárias são sobrepostas temos como resultado uma cor de tonalidade escura semelhante ao preto. Uma vez que cada um dos componentes coloridos de uma mistura de pigmentos absorve parte da luz incidente ou transmite a parte da radiação com comprimentos de onda correspondentes à sua cor característica. Baseando-se nessas observações e também em estudos que comprovaram a existência de três tipos de receptores (célula cone) no olho humano, os quais são responsáveis pela visão das cores, dois cientistas ingleses, W.D. Wrigfat e J. Guild, conduziram, entre 1928 e 1931, importantes pesquisas de composição de cores. Estes cientistas efetuaram um teste com 17 observadores em que analisaram, através de uma abertura de 2° de campo visual, dois dispositivos de composição de cores sobre uma mesma tela

branca, separados por uma divisória preta. A metade de baixo da tela foi iluminada por uma lâmpada-teste e os diferentes observadores deveriam então ajustar a intensidade de três lâmpadas de cores primárias na parte de cima da tela, até conseguirem igualar a parte superior com a cor mostrada na parte inferior. Este procedimento foi repetido para fontes luminosas-teste cobrindo todo o espectro visível, desde os 400 nm (azul) até os 700 nm (vermelho). O propósito do experimento era especificar todas as cores da parte de baixo em três números que representassem a quantidade de cada luz primária (verde, vermelho e azul), que seriam adicionadas para se compor estas cores. Sendo as três cores tão diferentes, uma ampla variedade de tonalidades poderia ser obtida; porém, para algumas cores, não houve qualquer combinação capaz de reproduzi-las. Para esses casos, seriam necessárias quantidades negativas de uma fonte primária, o que não é fisicamente possível. Criaram-se então, matematicamente, fontes de luzes primárias irrealis ou imaginárias, as quais foram adotadas pela CIE (Comissão Internacional de Iluminação) em 1931. (Figura 1.31) [161]

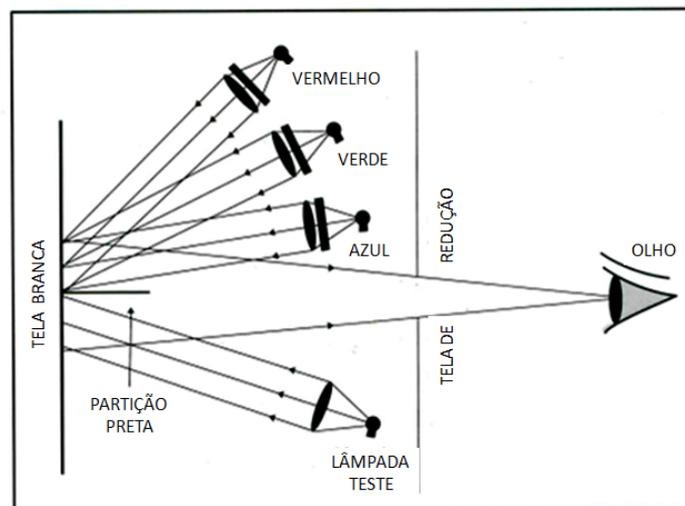


Figura 1.31 - Experimento de composição de cores [30]

Baseando-se nos valores obtidos originalmente, e após as transformações matemáticas necessárias, os dados foram adotados pela CIE como funções de resposta x,y,z sendo conhecidas como observador-padrão CIE 2° de 1931. Cada uma das curvas indica a quantidade relativa de três luzes imaginárias (verde, vermelho e azul) que misturadas entre si, poderiam compor a cor observada em cada comprimento de onda. Em 1931, por ocasião da realização deste experimento, o homem não tinha muito conhecimento da fisiologia do olho humano, O sistema de cores CIE, que foi desenvolvido e adotado pela CIE em 1931 passou desde então a ser um padrão internacional para medição, designação e acerto de cores. No sistema de cores CIE, a percentagem relativa de cada uma das cores, vermelho, verde e azul pode ser identificada utilizando-se um valor matemático derivado do gráfico sobre o diagrama de cromaticidade como um ponto cromático. A partir deste ponto cromático, o comprimento de onda predominante pode ser determinado. Todas as cores possíveis e visíveis pelo ser humano podem ser designadas no diagrama de cromaticidade. Para especificarmos a cromaticidade de uma cor no sistema CIE, faz-se necessário em primeiro lugar, medirmos os valores espectrofotométricos de reflexão, emissão ou transmissão de cada comprimento de onda. Estes valores são calculados pelos valores das três cores teóricas primárias (Figura 1.32)

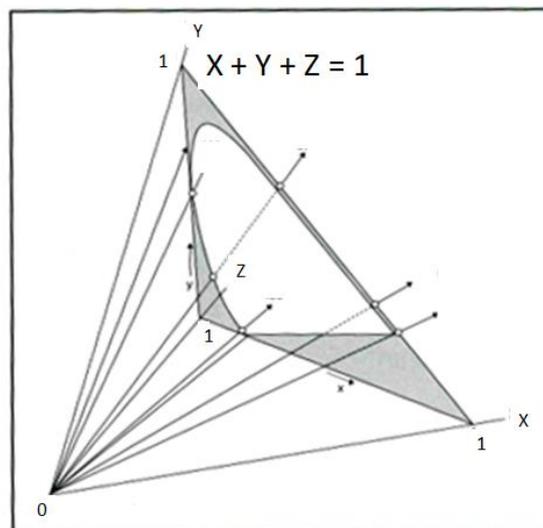


Figura 1.32 – Diagrama de Cromaticidade[30]

As equações introduzidas a seguir (1.33 – 1.35) são usadas para calcular a resultante que representará a quantidade de cada uma das cores: vermelho, verde e azul em cada comprimento de onda no intervalo de 400- 700 nanômetros, necessários para produzir o resultado medido pelo espectrofotômetro. Denominamos como valores triestímulo o resultado final do cálculo de cada uma dessas cores (vermelho, verde e azul), estes valores são designados pelas letras maiúsculas X, Y e Z. As coordenadas cromáticas de uma cor representam as percentagens relativas às quantidades de cada uma das cores necessárias para a composição dessa cor. Os valores utilizados para designar as coordenadas são expressos pelas letras minúsculas x para o vermelho, y para o verde e z para o azul. Os valores fracionários são facilmente computados a partir dos valores triestímulos de X, Y, Z de acordo com as seguintes equações:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (1.33)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (1.34)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (1.35)$$

Dessa forma, as coordenadas representam valores fracionários e a sua soma será sempre igual a 1 ($x+y+z=1$). Os valores de x e y são colocados no gráfico do diagrama de cromaticidade (Figura 1.32). Quando os valores das coordenadas cromáticas x, y forem demarcados no diagrama de cromaticidade CIE, o ponto de intersecção será a representação gráfica da cromaticidade de uma cor dada em relação às três cores no diagrama de cromaticidade. O valor Y= (verde) é também o fator de luminosidade. Os valores triestímulos são aqueles utilizados para calcular as coordenadas cromáticas da cor. Enquanto o valor de Y pode ser correlacionado com a luminosidade (0) para preto e (100) para o branco, X e Z isoladamente não podem ser associados com qualquer outro atributo de significado visual. A luminosidade (dimensão cartesiana Z) é definida pelo valor triestímulo Y(y) e esta terceira dimensão é representada pela perpendicular ao plano (x,y).

Este espaço colorimétrico foi chamado então de Y,x,y (Figura 1.33)

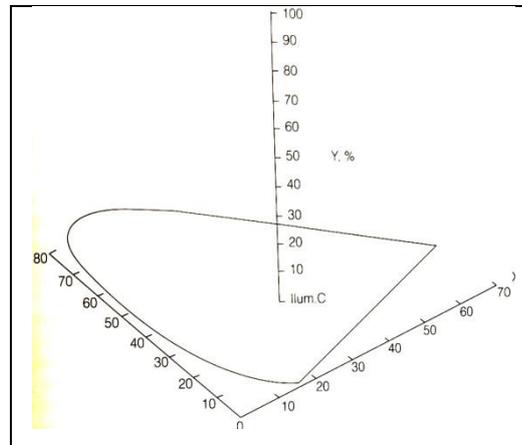


Figura 1.33 - Sistema de Coordenada CIE Y,x,y . No plano estão os eixos x e y . No eixo z estão os valores triestímulo [30]

Assim, todas as cores poderiam ter seu endereço especificado por essas coordenadas. O diagrama de cromaticidade CIE (Y,x,y) mostrado na Figura 1.34 apresenta um espaço colorimétrico não uniforme.

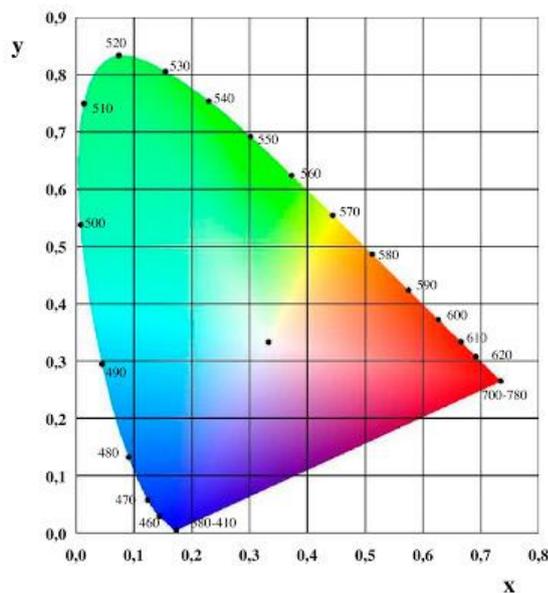


Figura 1.34 - Diagrama de cromaticidade (x,y) CIE 1931 [30]

Esse espaço é não uniforme porque o tamanho relativo das diferenças entre as cores de várias partes do espectro, colocadas em um gráfico não correspondem ao tamanho das diferenças percebidas pelo olho humano. Isto é facilmente compreendido quando lembramos que o experimento original exigia dos observadores somente para compor a cor de uma luz-teste com uma mistura de três luzes coloridas, e não para estimar as diferenças. Na Figura 1.35 vemos as diferenças perceptíveis em todo o diagrama ampliadas em dez vezes e podemos observar então que existe uma contração das elipses na menor porção do canto esquerdo do diagrama, o que demonstra uma maior sensibilidade do olho humano a alterações de x,y na região do violeta do que na região do verde. Um espaço colorimétrico ideal deveria mostrar círculos de igual diâmetro por toda a parte.

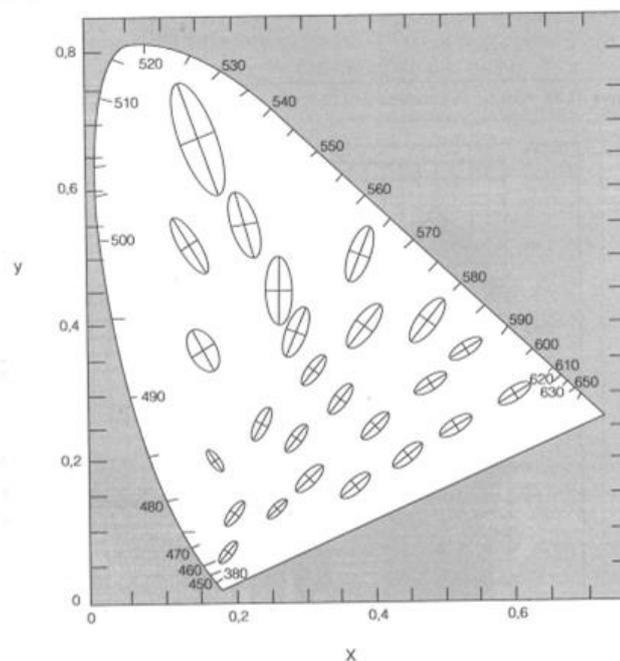


Figura 1.35 - Não uniformidade do espaço colorimétrico indicando maior sensibilidade do olho humano na região do violeta no canto inferior esquerdo [30]

Devido aos problemas de não uniformidade do espaço CIE 1931, muitas pesquisas foram realizadas e novas transformações matemáticas foram propostas sobre os valores originais. Essas transformações basearam-se principalmente em uma nova teoria sobre o mecanismo de visão do ser humano, **a teoria das cores oponentes**.

Esta teoria serviu de base para a obtenção da escala colorimétrica mais popular e conhecida, o espaço colorimétrico $L^*a^*b^*$ ou CIEL $^*a^*b^*$. Nesse espaço, os três eixos branco-preto (L^*), vermelho-verde (a^*) e amarelo-azul (b^*) indicam que a cor é percebida através de reações do olho a sensações de cores opostas como mostrado na Figura 1.36.

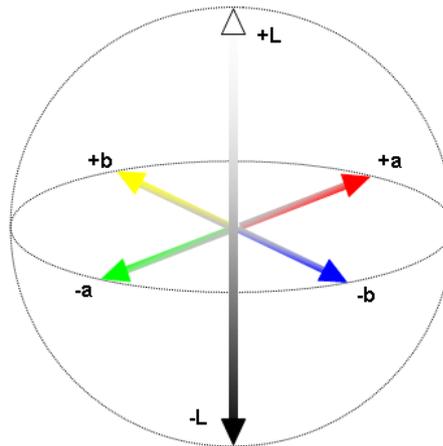


Figura 1.36 - Representação do espaço colorimétrico CIEL $^*a^*b^*$ [30]

O Espaço colorimétrico CIEL $^*a^*b^*$, introduzido pela Comissão Internacional de Iluminação em 1976 é o espaço mais completo de cor. Um espaço de cores $L^*a^*b^*$ é um espaço cor-oponente. L^* representa a luminosidade. Os valores negativos de L^* indicam preto e valores positivos de L^* indicam branco. Os valores negativos de a^* indicam verde e os positivos de a^* indicam vermelho.

O equipamento destinado à medição de cores tem por objetivo imitar o mais próximo possível uma das mais fantásticas faculdades do ser humano, que é a percepção das cores. Por isso, o equipamento deve possuir uma estrutura básica composta de fonte de luz, detector e ainda de um monocromador capaz de separar a luz a cada comprimento de onda. As fontes luminosas normalmente utilizadas em equipamentos comerciais são de dois tipos: 1) lâmpadas halógenas incandescentes de filamento de tungstênio, que são muito estáveis e eram as mais utilizadas até pouco tempo, e, 2) das lâmpadas de alta pressão de xenônio, as quais podem ser contínuas ou pulsantes.

As lâmpadas de tungstênio apresentam alguns inconvenientes, tais como o tempo de vida útil, que varia de 6 meses a 1 ano, dependendo de sua utilização, e

ainda o de possuir um espectro bem diferente da luz natural. Já as lâmpadas de xenônio, que são as mais utilizadas atualmente, apresentam um pulso igualmente constante e tempo de vida maior, além de não necessitarem de estabilização. É importante salientar que, embora as lâmpadas de xenônio possam ser consideradas uma evolução, isto não diminui a importância e a exatidão das lâmpadas de tungstênio, as quais ainda são largamente utilizadas.

Existem basicamente três tipos de monocromadores: os prismas, que são um tanto quanto inexatos; os filtros de interferência, que podem ser simples, contínuos, retos ou circulares; e as redes ou grades de difração, que são as mais utilizadas hoje em dia. Os detectores são fotocélulas de selênio ou silício que captam a luz que passa pelo monocromador e transmitem as sensações para fotomultiplicadores, os quais ampliam o sinal, aumentando a intensidade dessas sensações. Um outro aspecto importante em um equipamento construído para a medição de cores é a geometria do aparelho. O espectrofotômetro multiângulo é capaz de medir uma mesma cor em três (25° , 45° , 75°) ou em até cinco ângulos diferentes (15° , 25° , 45° , 75° , 110°). A Figura 1.37 mostra o funcionamento do espectrofotômetro Macbeth 7000-A (Figura 1.38) que foi utilizado neste trabalho.

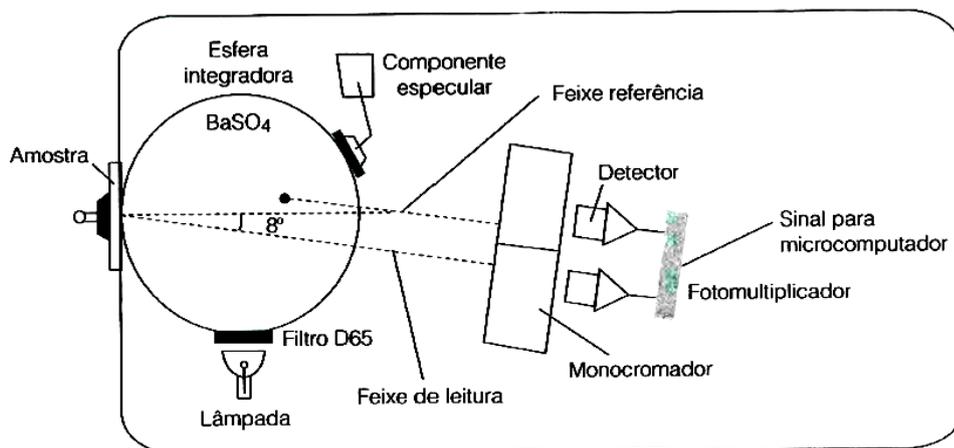


Figura 1.37 - Espectrofotômetro com esfera integradora

Fonte: Manual do MacBeth 7000A



Figura 1.38 - Espectrofotômetro Macbeth 7000A

Fonte: Própria

1.8. QUIMIOMETRIA

A Quimiometria é uma das áreas da Química utilizada para o planejamento de experimentos, para análise e interpretações de dados obtidos por diversos métodos disponíveis hoje em laboratório. Iniciou-se na primeira metade da década de 70, porém só com o desenvolvimento dos microcomputadores e seu interfaciamento aos instrumentos nos laboratórios, sua importância foi comprovada. As primeiras aplicações surgiram no final da década de 1960 com os artigos publicados na revista *Analytical Chemistry* [163-165]. A extração de informações dos dados adquiridos em um instrumento interfaciado a um computador normalmente envolve a análise de um considerável número de variáveis. [166-169] A Análise de Componentes Principais (*PCA*, do inglês *Principal Component Analysis*) é um dos principais métodos utilizados em quimiometria. Sua finalidade é reduzir a dimensão do conjunto de dados sem a perda das informações relevantes. Com isso obtém-se um número menor de novas variáveis (componentes principais), facilitando a interpretação dos dados. Essa compressão torna possível identificar, através de gráficos, a existência de padrões de similaridade existentes nos dados analisados [166,167].

Esse método está baseado na transformação das variáveis originais de uma matriz de dados, onde as linhas representam as amostras e as colunas as variáveis em novas variáveis não correlacionadas, chamadas componentes principais. Cada *PC* é uma combinação linear das variáveis originais e agrupa aquelas que são altamente correlacionadas. O resultado é que um número de *PC* significativamente menor que o número de variáveis inicial descreve uma quantidade substancial de informação, proporcionando uma melhor visualização do conjunto de dados através das *PC*. Sendo assim esse método é muito útil na extração de informações, em uma análise exploratória, na construção de modelos para calibração multivariada de reconhecimento de padrões, entre diversas outras aplicações. [170-174]. É uma prática comum centrar os dados na média na matriz de dados originais para evitar que a primeira *PCs* descreva a distância entre o centro do conjunto de dados e a origem do sistema de coordenadas, de modo que o centro do conjunto de dados coincida com a origem do sistema de coordenadas descrito pelas *PCs*. Para isso na Equação 1.36 calcula-se o valor médio de cada coluna da matriz de dados e esse valor é subtraído de cada um dos valores da respectiva coluna. [175-177].

$$x_{ij(cm)} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad (1.36)$$

Onde $x_{ij(cm)}$ é um elemento da matriz \mathbf{X} cujas colunas foram centradas na média, x_{ij} é um elemento da matrix \mathbf{X} de dados originais e \bar{x}_j é a média dos valores j -ésima coluna de \mathbf{X} . O Auto-escalamento é outro procedimento comumente empregado. É muito utilizado quando a matriz \mathbf{X} é composta por variáveis com dimensões diferentes, pois torna cada variável adimensional. Com esse pré-processamento todas as variáveis são igualmente importantes para análise. No auto-escalamento dos dados centradas na média as variáveis são divididas pelo respectivo desvio padrão [175-177].

$$x_{ij(a)} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} \quad (1.37)$$

No método PCA, a matriz pré-processada \mathbf{X} é decomposta em duas matrizes distintas, \mathbf{T} (escores) e \mathbf{L} (pesos).

$$X=TL^T \quad (1.38)$$

A matriz de pesos L descreve a contribuição de cada variável original para a construção das componentes principais. Uma variável pode possuir um peso considerável em uma dada PC , mas insignificante em outra [175-177]. A matriz de escores T contém as coordenadas de cada amostra no novo espaço definido pelas PC . É importante notar que nas matrizes T e L , os vetores definidos por suas colunas são ortogonais entre si não existindo colinearidade entre as componentes principais. Além disso, suas colunas são ordenadas em ordem decrescente de variância explicada em cada componente principal. Componentes principais que descrevem pouca variância geralmente contribuem apenas com ruído ou informação não-relevante e podem ser desprezadas. Assim a dimensionalidade do sistema é reduzida e um pequeno número de componentes principais é suficiente para descrever toda a informação relevante.

Objetivos

2.1 - OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar a potencialidade do teste de estabilidade de estocagem acelerada como um método para a determinação do prazo de validade de concentrados pigmentados. Para atingir o objetivo serão utilizados a cinética química e a colorimetria para monitorar a cor dos concentrados em um determinado intervalo de tempo e a Análise de Componentes Principais (*PCA*) para analisar dados. Em cada fase desse trabalho teve-se um objetivo específico, mas sempre mantendo o foco no objetivo geral.

2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Pesquisa bibliográfica para investigar dentre os métodos de ensaios existentes, quais seriam apropriados para a determinação do prazo de validade de concentrados pigmentados em tintas industriais à base de solvente.

- Definição das condições de estocagem, que basicamente constituem o tipo de embalagem e a quantidade de cada amostra a ser utilizada.

- Definição da frequência de amostragem. Para uma amostragem pouco espaçada teríamos valores mais exatos na determinação do prazo de validade.

- Definição das variáveis pertinentes à determinação propriamente dita do prazo de validade, no procedimento de envelhecimento acelerado: as temperaturas de estocagem e as medições instrumentais de ΔL , Δa e Δb das amostras dos vários concentrados pigmentados.

- Construção de gráficos cinéticos univariados a partir dos valores obtidos de ΔL , Δa e Δb para a determinação das ordens de reação e das constantes de reação para cada concentrado pigmentado.

- Determinação dos fatores de aceleração e conseqüentemente o prazo de validade nas condições de mercado.

- Definição, desenvolvimento e aplicação dos métodos multivariados utilizados para a determinação do prazo de validade.

- Validação do método proposto comparando se o envelhecimento acelerado reproduz adequadamente os resultados do envelhecimento natural (estabilidade acelerada *versus* longa duração).

Metodologia

3- METODOLOGIA

Fêz-se uma revisão dos métodos industriais (ASTM- American Society Test Method, ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas e ISO – International Standard) para investigar quais dos métodos existentes poderiam ser aplicáveis na determinação da vida de prateleira de concentrados de tintas em geral. A Tabela 3-1 apresenta uma lista de propriedades que a princípio poderiam ser medidas para a determinação do prazo de validade de um revestimento.

Tabela 3-1 - Propriedades inicialmente indicadas para a avaliação do potencial de vida de prateleira de um revestimento

PROPRIEDADES	MÉTODOS
Densidade	ASTM D1475, ABNT NBR 5.829, ISO 2811
Viscosidade	ASTM D1200, ASTM D4287, ASTM D7395, ISO 2884, ISO2431
Fineza	ASTM D1210, ABNT NBR 7.135
Tempo de secagem	ASTM D1640, ABNT NBR 9.558
Cor	ASTM D-1729

Para desenvolver o protocolo de teste do prazo de validade, o desempenho da tinta aplicada não pode ser considerado um pré-requisito. A resistência do revestimento pode ser testada independentemente se a tinta cumpre com os requisitos de vida de prateleira. A resistência física e química dos revestimentos orgânicos refere-se ao prazo de validade do revestimento após a aplicação deste no substrato. Esse não é nosso objetivo, pois nossa pesquisa busca determinar o prazo de validade na prateleira. Ou seja, do prazo de validade enquanto a tinta está no interior da lata.

A densidade como uma propriedade para a determinação do *shelf life* não foi considerada determinante. Pela prática e histórico na indústria de tintas, revestimentos considerados extremamente fora do prazo de validade apresentaram sua densidade inalterada.

A viscosidade é uma propriedade que pode variar com o passar do tempo, podendo em alguns casos ser uma propriedade determinante do *shelf life*. Contudo a viscosidade de aplicação na maioria dos casos é ajustada no momento da aplicação. A variação da viscosidade nem sempre classifica o produto como vencido. Mesmo com uma variação da viscosidade classificado como fora dos padrões de aprovação, o filme aplicado pode ser considerado dentro das especificações de durabilidade. A variação da viscosidade pode estar relacionada muito mais com a formulação de solventes ao conjunto de resinas (parâmetros de solubilidade). Aditivos que possam reagir com outras matérias primas podem alterar a viscosidade. Desconsiderou-se a viscosidade neste estudo, pois a variação de viscosidade pode estar mais relacionada a um erro de formulação. Em uma fórmula bem balanceada, a viscosidade não seria adequada para medir o prazo de validade.

A medição da fineza do concentrado poderia até ser uma propriedade para a determinação do *shelf life*, uma vez que esta monitora a dispersão das partículas dos pigmentos na resina. Porém as medições de fineza são um tanto subjetivas e existem produtos para os quais não são exigidos alto grau de fineza, como por exemplos os *primers* de enchimento ou *primers* aplicados em altíssimas camadas.

O tempo de secagem não poderia ser considerado uma propriedade para a determinação do *shelf life*, pois tintas extremamente fora do prazo de validade ainda apresentam secagem inalterada. O tempo de secagem estaria relacionado com dosagens de secantes, endurecedores e/ou balanço de solventes.

A estabilidade das cores de um revestimento durante um intervalo de tempo é decisiva na determinação do *shelf life*. Portanto, as medições das cores são fundamentais para esta finalidade. A cor é uma propriedade facilmente detectável (aqui representada pelos valores de ΔL , Δa e Δb). É de altíssima relevância no aspecto final do filme, de altíssima precisão e de baixo custo na sua medição.

3.1- ESTUDOS DO PRAZO DE VALIDADE NA PRÁTICA

Para que os objetivos dos testes do prazo de validade sejam atingidos, é necessário não apenas que se conheçam as premissas teóricas da técnica, mas também as restrições logísticas práticas envolvidas em sua execução. A Tabela 3.2 traz as principais etapas e atividades dos estudos práticos de prazo de validade para concentrados de tintas que podem servir como guia.

Tabela 3.2 – Principais etapas dos estudos do prazo validade

ETAPAS	ATIVIDADES
Planejamento	Definição de: Condições de estocagem Embalagens Quantidade de amostras Tempo total de estudo Frequência de amostragem Parâmetros a monitorar Métodos de análise Critérios de corte
Estocagem	Monitoramento da temperatura ou quaisquer outros parâmetros relevantes.
Caracterização	Medições instrumentais de cor (ΔL , Δa , Δb) Construção de gráficos cinéticos Determinação das ordens das reações Cálculo das constantes de velocidade Cálculo dos fatores de aceleração / Energia de ativação Determinação da validade efetiva do produto
Conclusões e Ações	O método proposto é válido? O envelhecimento acelerado reproduz os resultados do envelhecimento natural?

O planejamento é a fase mais importante nos estudos de prazo de validade. Decisões equivocadas na definição dos quesitos podem levar a conclusões errôneas.

Em nosso caso a condição de estocagem necessariamente deverá ter temperatura controlada e constante. Por tratar-se de produtos inflamáveis e voláteis, as partes elétricas da estufa e *freezer* devem ser blindadas e a prova de explosão. As embalagens são latas de 0,900 litros com tampa bem fechada para evitar evaporação do conteúdo e conseqüentemente perda de exatidão na preparação das tintas. Embalagens metálicas são necessárias para resistir a temperaturas mais altas como as de 60 °C. As quantidades a serem estocadas deverão ser suficientes para todas as pesagens a cada intervalo de 15 dias até o final do teste. Deve-se considerar a possibilidade de repetições no caso de dúvidas de preparação e/ou leitura de cor. Considera-se que 0,900 litros seja uma quantidade suficiente para cada amostra para temperaturas distintas. Uma segunda embalagem de cada amostra para cada temperatura seria suficiente, pois eventuais acidentes durante a manipulação devem ser considerados. Uma amostra envelhecida não será reproduzida preparando-a simplesmente. O tempo total de estudo é geralmente definido através de uma estimativa inicial da validade do produto que é estimado de 365 a 500 dias. Esse período a princípio é considerado longo para um lançamento de um produto novo com um prazo de validade definido. Porém nesse caso trata-se da validação do método, ou seja, uma confirmação e/ou comparação do tempo real obtido com o prazo de validade acelerado. Na prática nos laboratórios industriais, uma vez que o método proposto seja validado, o tempo para a determinação do prazo de validade será o tempo gasto pelo método acelerado somente. Não será necessário a determinação do prazo de validade experimental a 25 C. A frequência da amostragem foi estipulada em 15 dias em média. O parâmetro a monitorar além do tempo é a cor, mais especificamente os valores de ΔL , Δa e Δb .

Técnicas analíticas robustas e validadas, com precisão e exatidão adequadas, devem estar disponíveis para medições durante os estudos. O critério de corte adotado neste trabalho foi de $\Delta L \geq 2$ ou $\Delta a \geq 2$ ou $\Delta b \geq 2$. São valores considerados grandes em termos colorimétricos, porém esse é um valor em que essa diferença visualmente é perceptível a olhos não treinados na visualização de diferenças de cores. Determinar os valores dos deltas como critério de corte em si não é nosso objetivo.

O critério de corte pode variar de acordo com a exigência do cliente. É possível adotar critérios de aprovação colorimétrica mais exigentes, mas isso implicaria em trabalhos de reformulação, o que não é o objetivo desse trabalho.

3.2 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A Tabela 3.3 apresenta um resumo das etapas do estudo do prazo de validade discutidos no tópico anterior.

Tabela 3.3 Resumo das etapas dos estudos de validade

ETAPAS	ATIVIDADES
Planejamento	<ul style="list-style-type: none"> -Cada amostra de concentrado de pigmento será dividida em três embalagens distintas para serem estocadas nas temperaturas de 0 °C, 25°C e 60 °C. - A embalagem de 0,900 L escolhida foi de metal com tampa bem fechada. - Tempo total de estudo estimado : 365 a 500 dias. - A cada 15 dias foi feita uma amostragem da pesagem da tinta. - Os parâmetros a monitorar : ΔL, Δa e Δb -Métodos de análise: colorimetria, cinética química e a quimiometria. -Critérios de corte: $\Delta L \geq 2$ ou $\Delta a \geq 2$ ou $\Delta b \geq 2$
Estocagem	Monitoramento da temperatura de 0 °C, 25°C e 60 °C
Caracterização	<ul style="list-style-type: none"> Realização de leituras de cores (ΔL, Δa e Δb) para todas as tintas Construção de gráficos cinéticos Determinação das ordens das reações Cálculo das constantes de velocidade Cálculo dos fatores de aceleração e energia de ativação Determinação da validade efetiva do produto
Conclusões e Ações	Validação do método cinético. O prazo de validade atendeu às expectativas? Foi necessário aumentar o nível de preservação do produto?

3.2.1- Preparação dos Concentrados pigmentados

Os concentrados dos 5 pigmentos testados (vermelho, amarelo, azul, branco e preto) foram formulados e fabricados em laboratório considerando as especificações técnicas, principalmente a cobertura exigida e estratégias comerciais pré-definidas. Utilizaram-se os constituintes básicos descritos na introdução desse trabalho, ou seja, resinas, pigmentos, aditivos e solventes. Todos os conceitos descritos na introdução sobre formulação também foram considerados. Por razões de sigilo industrial as fórmulas dos concentrados não serão divulgadas, porém estaremos à disposição para esclarecer qualquer questionamento referente aos resultados obtidos relacionados à formulação.

3.2.2 – Preparação das tintas, aplicação e leitura das cores no tempo zero

Cada tinta foi preparada conforme Tabela 3.4. As cores vermelho, amarelo, azul e preto foram pesadas em balança, com precisão de duas casas depois da vírgula, e misturadas em disco dispersor de alta velocidade (*cowles*) com um concentrado branco padrão, simulando uma fórmula usual, cuja cor é de uso bastante comum. Vale observar que esse concentrado branco padrão não é o concentrado branco em estudo. Este é considerado padrão, pois é um produto de linha, cuja fórmula, qualidade e estabilidade de cor já está comprovada. O concentrado branco em estudo foi pesado e misturado com um concentrado azul padrão. Da mesma forma este concentrado azul padrão não é o concentrado azul em estudo.

Tabela 3.4 – Massa pesadas utilizando o concentrado teste e o concentrado-padrão, resultando nas tintas com as cores especificadas

	Tinta Vermelha	Tinta Amarela	Tinta Azul	Tinta Branca	Tinta Preta
Concentrado vermelho teste (g)	21,10				
Concentrado amarelo teste (g)		21,40			
Concentrado azul teste (g)			21,70		
Concentrado branco teste (g)				33,30	
Concentrado preto teste (g)					21,10
Concentrado Branco Padrão (g)	63,40	64,30	65,20	0	63,40
Concentrado Azul Padrão (g)	0	0	0	46,70	0
Acetato de butila (g)	15,50	14,30	13,00	20,00	15,50

Para cada aplicação das tintas testes pesadas e preparadas anteriormente, foi utilizado um extensor de fio de 150 μm para garantir a padronização da aplicação. Numa aplicação manual ou até automática a *spray* teríamos muitas variáveis a controlar (como vazão, pressão) e variáveis até não controláveis. A tinta foi aplicada em papel Leneta (Figura 3.1) e curada ao ar durante 24 horas.



Figura 3.1- Aplicação com extensor em papel leneta

A metodologia de medição foi padronizada para melhor reprodutibilidade dos valores. Para as tintas vermelha, amarela e preta, os valores de ΔL , Δa e Δb foram medidos em triplicata em lugares diferentes do papel leneta.

As leituras sobre a extensão da tinta foram feitas no início, meio e final do papel leneta, ou a cada 4 cm da extensão da Figura 3.1. Para as tintas azul e branca foram necessárias seis medições. As leituras foram feitas de modo similar, porém com intervalos de 2 cm de distância para cada medição, sobre o papel leneta (Figura 3.1). Mediu-se os valores de L, a e b no tempo zero com um espectrofômetro MacBeth 7000A. Esses valores são gravados na memória do espectrofotômetro como padrão. Uma vez realizadas as medidas, todas as amostras de tintas foram descartadas.

3.2.3 – Estocagem dos Concentrados pigmentados nas diferentes temperaturas

Após leitura do tempo zero de cada tinta, cada concentrado fabricado (vermelho, amarelo, azul, branco e preto) foi dividido em três embalagens de 0,9 litros com tampa bem fechada. Cada uma dessas três embalagens foi estocada em uma temperatura diferente. Ou seja, a primeira foi estocada em freezer a 0 °C. A segunda foi estocada a temperatura controlada de 25 °C do laboratório. A terceira foi estocada em estufa de 60 °C, conforme esquema da Figura 3. 2.

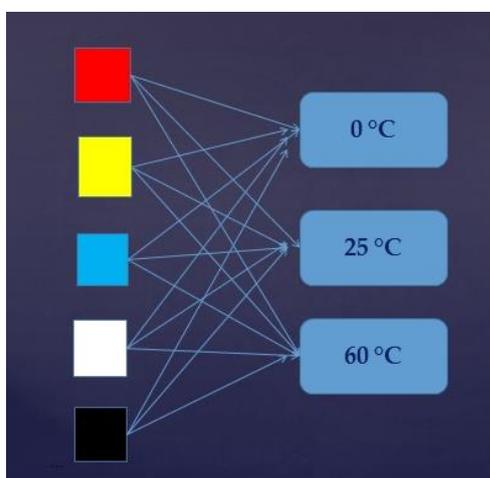


Figura 3.2– Esquema de estocagem dos concentrados testes nas três temperaturas selecionadas

3.2.4 – Leitura dos valores de ΔL , Δa e Δb

Optou-se pela leitura dos valores de ΔL , Δa e Δb pela facilidade que toda indústria de tintas teria. Esse tipo de leitura já é amplamente conhecido e utilizado rotineiramente. Após 15 dias de estocagem retirou-se cada amostra dos concentrados em estudo da estufa, freezer e da bancada de laboratório e deixou-se em repouso por 24 horas em temperatura ambiente. Repetiu-se a pesagem e preparação da tinta conforme a Tabela 3.4. Aplicou-se em papel Leneta e curou-se ao ar durante 24 horas. A seguir os valores de ΔL , Δa e Δb foram medidos. A coordenada ΔL determina e quantifica a luminosidade (branco e preto), a coordenada Δa quantifica a variação das cores do verde para o vermelho e a coordenada Δb a variação de azul para amarelo. Todos os valores de ΔL , Δa e Δb foram medidos em triplicata. As amostras de tinta foram descartadas e os concentrados foram devolvidos aos seus respectivos lugares de estocagem e temperatura. Para cada intervalo de aproximadamente 15 dias, repetiu-se o procedimento, até que a qualidade da cor fosse visualmente inaceitável. Adotou-se um limite de ΔL , Δa e Δb no valor 2. O tempo total de teste foi de 460 dias.

Para as tintas azul e branca todo o procedimento de preparação e medição teve que ser repetido, pois com os valores obtidos até então não foi possível uma análise de prazo de validade. Foi usado um intervalo de tempo menor para cada medição, de sete dias, e com 6 medições ao invés de três. O tempo adicional foi de mais 252 dias.

3.2.5 – Obtenção dos gráficos cinéticos de ΔL , Δa e Δb em função do tempo

Com os valores obtidos de ΔL , Δa e Δb a longo do tempo de análises fez-se gráficos cinéticos de ΔL , Δa e Δb em função do tempo. Analizou-se caso a caso para definir as ordens de reação e a seguir determinou-se experimentalmente as constantes de velocidade k de cada gráfico. Como consequência, obtêve-se os valores dos fatores de aceleração $\alpha_{CA/CM}$ e finalmente, os valores de prazo de validade nas condições de mercado. Ainda com os valores das constantes de velocidade k , foi possível obter os valores da energia de ativação para cada pigmento.

Resultados e Discussões

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Uma vez executados os experimentos, os dados adquiridos foram organizados na forma de matrizes para a construção dos gráficos cinéticos. A partir destes gráficos, foi possível extrair informações relevantes que nos levaram a várias conclusões, conforme veremos a seguir. Deve-se deixar claro que o nosso objetivo não é avaliar se os concentrados foram formulados com suas matérias primas nas proporções ótimas ou se os valores de ΔL , Δa ou Δb estão excessivos como limite de aceitação. O objetivo é apresentar um método de determinação do prazo de validade utilizando elementos de cinética química, colorimetria e a quimiometria. Cada tinta será analisada separadamente, iniciando pela tinta vermelha.

4.1-TINTA VERMELHA

No decorrer dos 460 dias acompanhou-se a estabilidade da cor do concentrado teste vermelho. A leitura da cor dos concentrados armazenados nas temperaturas de 0 °C, 25 °C e 60 °C foi feita em espectrofotômetro. A leitura no instante inicial (tempo de teste zero) foi considerada como padrão e ficou gravada no software do espectrofotômetro. Esse valor de referência foi mantido inalterado ao longo do tempo. Os valores de ΔL , Δa e Δb obtidos nas três temperaturas estão registrados nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.4, respectivamente. As colunas 1,2 e 3 em cada temperatura são as medições realizadas em três posições distintas sobre a extensão da tinta aplicada na superfície do papel leneta. As medidas relativas à coluna 1 foram realizadas no início da extensão, da coluna 2 no meio e da coluna 3 no final da extensão. A distância média entre as medições 1,2 e 3 foi de aproximadamente 5 cm. Quando ΔL , Δa ou Δb atingiu um valor igual ou maior do que 2 em uma determinada temperatura, a amostra de tinta foi considerada fora dos padrões de qualidade, ou seja, atingiu-se o prazo de validade para aquela temperatura. Logicamente quanto maior for a exigência colorimétrica, esse valor limite de ΔL , Δa e Δb deverá ser menor. Na Tabela 4.1 onde se encontram os valores de ΔL medidos para as três temperaturas, o valor limite não foi atingido durante os 300 dias para $T = 60$ °C, 445 dias para $T = 25$ °C dias e 460 dias para $T = 0$ °C.

Para o eixo Δa os valores de corte da Tabela 4.2 foram atingidos aos 275 e 420 dias de armazenagem nas temperaturas de 60 °C e 25 °C, respectivamente. Na Tabela 4.4 estão os valores de Δb . Verificou-se que os valores limite também não foram atingidos nesse eixo. Aos 275 dias de teste, a amostra de tinta vermelha a 60 °C apresentou qualidade inaceitável. Porém essa qualidade inaceitável da cor não foi devido aos valores de ΔL (claro/escuro). O que determinou 275 dias como data limite foi o valor de Δa no teste a 60 °C. Em condições de mercado (25 °C), a tinta vermelha apresentou qualidade inaceitável aos 420 dias.

Tabela 4.1- Resultados de ΔL para as três temperaturas estudadas para tinta vermelha

DIAS	ΔL (0 °C)					ΔL (25 °C)					ΔL (60 °C)				
	1	2	3	média	desvio padrão	1	2	3	média	desvio padrão	1	2	3	média	desvio padrão
15	-0,11	-0,15	-0,25	-0,17	0,07	0,07	0,03	-0,09	0,00	0,08	0,62	0,59	0,44	0,55	0,10
30	-0,36	-0,38	-0,43	-0,39	0,04	-0,30	-0,32	-0,43	-0,35	0,07	0,22	0,18	0,06	0,15	0,08
60	-0,31	-0,35	-0,45	-0,37	0,07	-0,19	-0,21	-0,32	-0,24	0,07	0,46	0,44	0,33	0,41	0,07
90	-0,27	-0,31	-0,43	-0,34	0,08	-0,17	-0,19	-0,24	-0,20	0,04	0,48	0,45	0,30	0,41	0,10
120	0,71	0,69	0,58	0,66	0,07	0,85	0,82	0,73	0,80	0,06	-0,41	-0,49	-0,32	-0,41	0,09
150	-0,34	-0,36	-0,41	-0,37	0,04	-0,16	-0,19	-0,25	-0,20	0,05	0,27	0,23	0,11	0,20	0,08
165	-0,34	-0,38	-0,48	-0,40	0,07	-0,25	-0,29	-0,41	-0,32	0,08	-0,27	-0,40	-0,38	-0,35	0,07
180	-0,41	-0,45	-0,57	-0,48	0,08	-0,38	-0,40	-0,51	-0,43	0,07	0,15	0,12	0,03	0,10	0,06
195	-0,51	-0,55	-0,67	-0,58	0,08	-0,62	-0,66	-0,76	-0,68	0,07	0,11	0,08	0,02	0,07	0,05
210	-0,49	-0,51	-0,62	-0,54	0,07	-0,40	-0,44	-0,56	-0,47	0,08	0,22	0,20	0,09	0,17	0,07
225	-0,39	-0,41	-0,52	-0,44	0,07	-0,35	-0,38	-0,47	-0,40	0,06	0,15	0,12	-0,03	0,08	0,10
250	-0,58	-0,61	-0,76	-0,65	0,10	-0,63	-0,66	-0,72	-0,67	0,05	-0,02	-0,06	-0,16	-0,08	0,07
275	-0,72	-0,74	-0,79	-0,75	0,04	-0,65	-0,67	-0,78	-0,70	0,07	-0,07	-0,09	-0,14	-0,10	0,04
300	-0,70	-0,73	-0,88	-0,77	0,10	-0,55	-0,57	-0,68	-0,60	0,07					
315	-0,73	-0,76	-0,91	-0,80	0,10	-0,55	-0,59	-0,71	-0,62	0,08					
330	-0,83	-0,86	-1,01	-0,90	0,10	-0,75	-0,78	-0,87	-0,80	0,06					
360	-0,90	-0,92	-1,03	-0,95	0,07	-0,66	-0,69	-0,75	-0,70	0,05					
390	-0,83	-0,86	-1,01	-0,90	0,10	-0,69	-0,73	-0,85	-0,76	0,08					
420	-1,03	-1,06	-1,21	-1,10	0,10	-0,77	-0,79	-0,84	-0,80	0,04					
445	-1,19	-1,22	-1,28	-1,23	0,05										
460	-1,18	-1,22	-1,34	-1,25	0,08										

Valores duvidosos em vermelho foram descartados

Analisando os resultados de ΔL da Tabela 4.1, observou-se que todos os valores obtidos aos 120 dias, para as temperaturas de 0 °C, 25 °C e 60 °C apresentaram-se duvidosos. Uma possível causa seria algum problema relacionado à calibração do equipamento. No dia 165 do teste o problema foi observado apenas nas leituras dos valores de ΔL a 60 °C, como podemos constatar na Tabela 4.1.

Nesse contexto, acreditamos que o problema não seja de calibração do equipamento, mas sim de pesagem da tinta.

Nas temperaturas de 0 °C e 25 °C não foram observadas quaisquer anomalias. Uma vez passado o tempo de leitura, não foi possível repeti-la, portanto os valores em vermelho da Tabela 4.1 não foram considerados nas análises posteriores. Utilizaram-se os valores médios de ΔL obtidos para a tinta vermelha para a construção do gráfico de ΔL em função do tempo (Figura 4.1). Somente os valores que estão dentro do prazo de validade foram considerados.

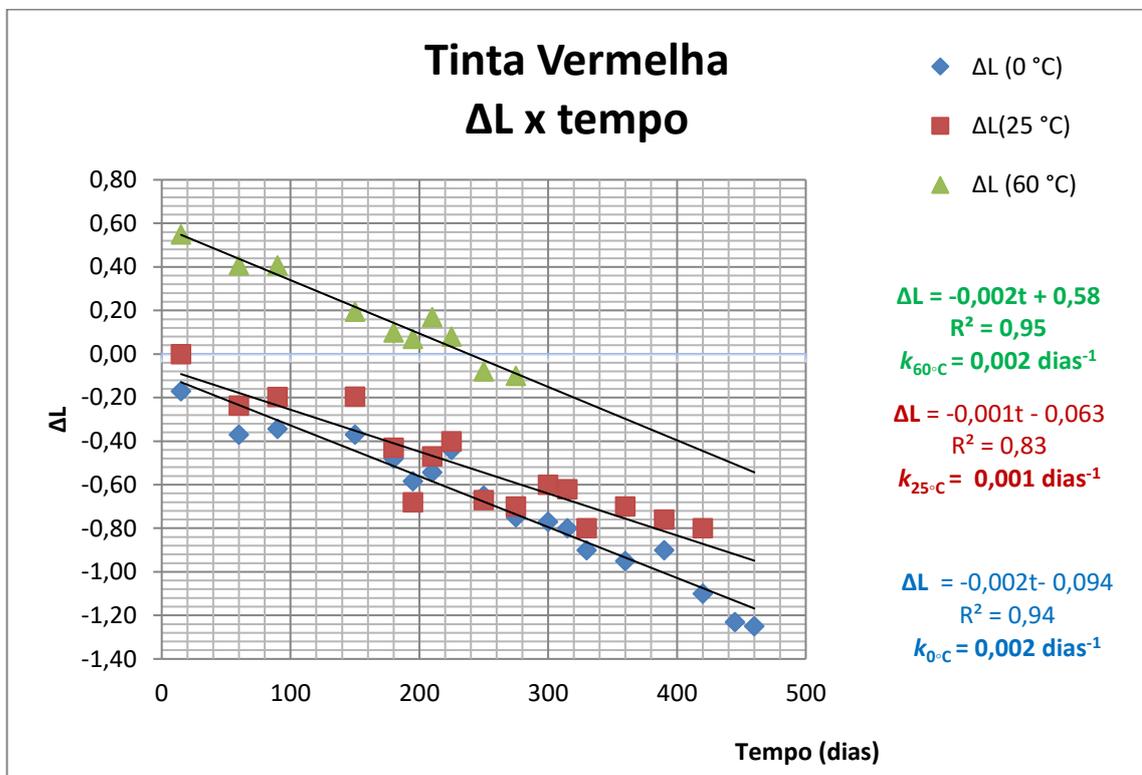


Figura 4.1 - Gráfico de ΔL (0 °C, 25 °C e 60 °C) x tempo

Os resultados da Figura 4.1 indicam que, com algumas exceções, os valores de ΔL registrados ao longo do tempo para as três temperaturas em questão, se ajustam razoavelmente a uma reta, indicando uma cinética de pseudo ordem zero.

Não foi possível distinguir diferenças significativas nos valores obtidos de ΔL entre as temperaturas de 25 °C e 0 °C nos intervalos quinzenais de medição durante os 460 dias de monitoramento. Pelo diagrama obtido na Figura 4.1 observa-se também que, para todas as três temperaturas de armazenamento (0 °C, 25 °C e 60 °C), os valores de ΔL assumiram valores cada vez mais negativos com o passar do tempo. Ou seja, uma correlação negativa entre a variável independente tempo e a variável dependente, ΔL . Em termos colorimétricos, ocorreu um escurecimento das amostras, sugerindo a ocorrência de uma floculação gradual do pigmento branco do concentrado branco padrão. Como resultado, diminuiu-se o poder de tingimento do concentrado branco. A Figura 4.1 indica que a amostra armazenada a 60 °C se apresentava mais branca que as amostras de 25 °C e 0 °C já na primeira leitura de 15 dias (ΔL mais positivo). Conforme será explicado na Figura 4.2-a (Gráfico de Δa x tempo), o pigmento vermelho apresentou uma perda significativa na dispersão e/ou estabilidade, desde o início do teste a 60 °C. Constatou-se que nessa temperatura, mesmo com somente 15 dias de teste, o pigmento vermelho já apresentou um grau de floculação acentuadamente maior que nas outras duas temperaturas (25 °C e 0 °C). Ao ficar menos vermelha, o espectrofotômetro detectou uma cor mais branca nessa amostra de 15 dias. Consequentemente os pontos da reta na amostra armazenada a 60 °C apresentaram-se mais positivos no gráfico de ΔL do que os das outras temperaturas. Em um primeiro momento uma análise de determinação do prazo de validade usando o método acelerado (fator de aceleração univariado) não foi feita pelo gráfico da Figura 4.1, pois a reta de 60 °C está acima das retas de 25 °C e 0 °C. Mesmo assim, os valores das constantes de velocidade, k , (inclinação da reta) nas três temperaturas foram determinados. Os valores de k obtidos são aproximadamente os mesmos para as três temperaturas, indicando que a estabilidade do pigmento branco (dióxido de titânio) no concentrado padrão é afetada proporcionalmente com a variação da temperatura na faixa das três temperaturas estudadas. Existe sim uma perda da estabilidade do pigmento branco, como podemos detectar pelas inclinações das retas no gráfico da Figura 4.1, contudo esses valores são numericamente pequenos quando comparados com o valor de k para Δa na temperatura de 60°C, como veremos a seguir.

Os valores de Δa (se referem ao eixo verde-vermelho) obtidos para a tinta vermelha nas três temperaturas distintas estão na Tabela 4.2. Conforme mencionado anteriormente, os prazos de validade da tinta vermelha a 60 °C e 25 °C foram atingidos nos dias 275 e 420, respectivamente, quando $\Delta a \geq 2,00$ e mais uma medida foi realizada 15 dias após. Os valores médios de Δa foram utilizados para a obtenção das curvas de Δa em função do tempo (Figura 4.2-a).

Tabela 4.2- Resultados de Δa para as três temperaturas estudadas para tinta vermelha

DIAS	$\Delta a(0^\circ\text{C})$					$\Delta a(25^\circ\text{C})$					$\Delta a(60^\circ\text{C})$				
	1	2	3	média	desvio padrão	1	2	3	média	desvio padrão	1	2	3	média	desvio padrão
15	0,22	0,18	0,08	0,16	0,07	0,05	0,03	-0,08	0,00	0,07	-0,77	-0,81	-0,91	-0,83	0,07
30	0,19	0,17	0,12	0,16	0,04	0,47	0,44	0,29	0,40	0,10	-0,43	-0,45	-0,50	-0,46	0,04
60	0,11	0,09	0,04	0,08	0,04	0,08	0,04	-0,06	0,02	0,07	-0,80	-0,84	-0,94	-0,86	0,07
90	0,21	0,17	0,07	0,15	0,07	0,33	0,29	0,17	0,26	0,08	-0,72	-0,76	-0,88	-0,79	0,08
120	0,16	0,14	0,09	0,13	0,04	0,23	0,19	0,09	0,17	0,07	-0,75	-0,77	-0,88	-0,80	0,07
150	0,16	0,13	-0,02	0,09	0,10	0,24	0,22	0,17	0,21	0,04	-0,70	-0,72	-0,77	-0,73	0,04
165	0,13	0,09	-0,04	0,06	0,09	-0,14	-0,16	-0,21	-0,17	0,04	-0,94	-0,98	-1,08	-1,00	0,07
180	0,02	0,00	-0,11	-0,03	0,07	-0,29	-0,32	-0,47	-0,36	0,10	-1,14	-1,18	-1,30	-1,21	0,08
195	-0,11	-0,14	-0,29	-0,18	0,10	-0,31	-0,35	-0,47	-0,38	0,08	-1,06	-1,10	-1,22	-1,13	0,08
210	-0,23	-0,25	-0,30	-0,26	0,04	-0,52	-0,54	-0,65	-0,57	0,07	-1,47	-1,49	-1,60	-1,52	0,07
225	-0,24	-0,28	-0,38	-0,30	0,07	-0,70	-0,73	-0,88	-0,77	0,10	-1,65	-1,67	-1,78	-1,70	0,07
250	-0,50	-0,54	-0,66	-0,57	0,08	-0,97	-0,99	-1,04	-1,00	0,04	-1,73	-1,76	-1,91	-1,80	0,10
275	-0,60	-0,62	-0,67	-0,63	0,04	-1,09	-1,13	-1,23	-1,15	0,07	-1,97	-1,99	-2,04	-2,00	0,04
300	-1,14	-1,18	-1,28	-1,20	0,07	-1,17	-1,21	-1,31	-1,23	0,07					
315	-0,65	-0,67	-0,78	-0,70	0,07	-1,26	-1,30	-1,42	-1,33	0,08					
330	-0,68	-0,71	-0,86	-0,75	0,10	-1,49	-1,53	-1,63	-1,55	0,07					
360	-0,93	-0,97	-1,09	-1,00	0,08	-1,55	-1,57	-1,68	-1,60	0,07					
390	-0,92	-0,98	-1,10	-1,00	0,09	-1,77	-1,79	-1,84	-1,80	0,04					
420	-1,14	-1,18	-1,28	-1,20	0,07	-1,94	-1,98	-2,08	-2,00	0,07					
445	-1,41	-1,44	-1,53	-1,46	0,06										
460	-1,46	-1,49	-1,55	-1,50	0,05										

Para as temperaturas de 0 °C e 25 °C os valores médios de Δa registrados ao longo do tempo se ajustaram razoavelmente a uma reta indicando uma cinética de degradação de pseudo ordem zero. No entanto, para a temperatura de 60 °C os valores de Δa , à primeira vista, ajustaram-se melhor a uma curva (Figura 4.2-a). Porém, é visível que os valores referentes aos dias 15, 30, 60, 90 e 120 de teste, mostraram-se aproximadamente constantes. Passado o tempo de 120 dias, notou-se um comportamento diferenciado entre as temperaturas, como se houvesse um tempo de indução para iniciar a degradação propriamente dita. Não havendo degradação durante esse intervalo de tempo, ela não causou mudança da cor. Decidiu-se então desconsiderar os valores obtidos até 120 dias.

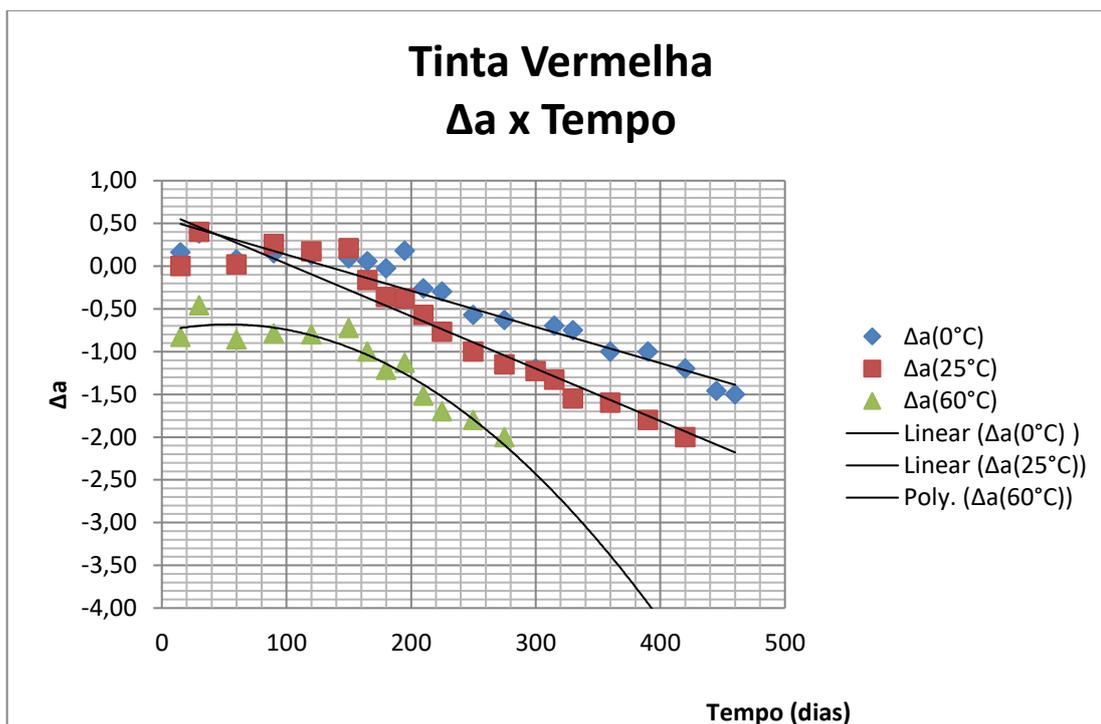


Figura 4.2-a- Gráfico de Δa (0°C , 25°C e 60°C) x tempo

Construiu-se um novo gráfico com os valores Δa registrados após 120 dias de testes (Figura 4.2-b). Após ajustes lineares, obteve-se os valores das constantes de velocidades, k , para as três temperaturas utilizando a Figura 4.2-b.

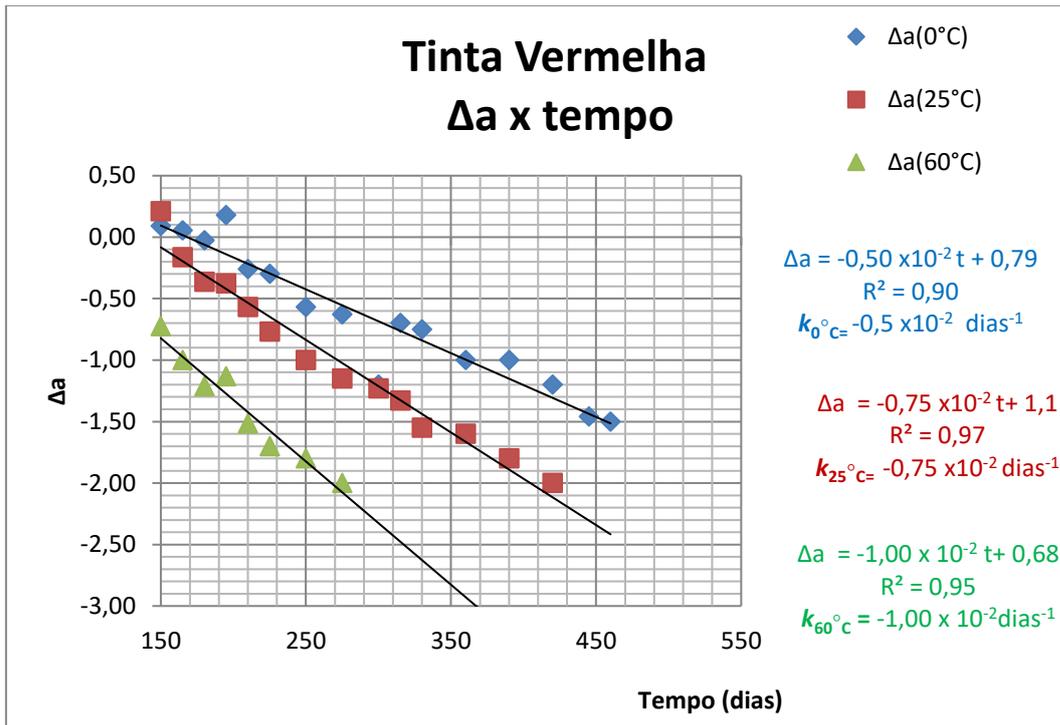


Figura 4.2-b – Gráfico de Δa (0 °C, 25 °C e 60 °C) x tempo e cálculo das constantes de velocidade

Resultados relevantes foram obtidos graficamente de Δa (Figura 4.2-b). Os ajustes lineares são de boa qualidade nas três temperaturas, confirmando a cinética de pseudo ordem zero. Chegou-se ao valor do prazo de validade de 275 dias na temperatura de 60 °C, pois o valor correspondente de Δa foi de -2,00. A equação da reta ajustada aos dados de cada temperatura está incluída nesta figura, bem como os valores das constantes de velocidade k , que são as inclinações das retas ajustadas para cada temperatura.

O fator de aceleração, que estabelece a relação entre as velocidades de degradação na condição acelerada, CA (60 °C), e de mercado, CM (25 °C), foi definido na metodologia (equação 1.30) [151]:

$$\alpha_{CA,CM} = \frac{k_{CA}}{k_{CM}} \quad \alpha_{60^\circ\text{C},25^\circ\text{C}} = \frac{k_{60^\circ\text{C}}}{k_{25^\circ\text{C}}} = 1,00 \times 10^{-2} / 0,75 \times 10^{-2} = 1,33$$

Uma vez que o fator de aceleração é conhecido, o prazo de validade final do produto nas condições de mercado pode ser estimado conforme descrito abaixo.

$$Val_{CM} = Val_{CA} \cdot \alpha_{CA,CM}$$

$$Val_{25^{\circ}C} = Val_{60^{\circ}C} \cdot \alpha_{60^{\circ}C,25^{\circ}C}$$

$$Val_{25^{\circ}C} = 275 \text{ dias} \cdot 1,33 = \mathbf{367 \text{ dias}}$$

Para validação do resultado numérico monitorou-se a qualidade da cor por mais tempo nas temperaturas de 25°C e 0 °C. Aos 420 dias de armazenamento foi constatado um valor de Δa igual a -2,00 na amostra teste de 25 °C.

Sabendo-se que o valor de corte é $\Delta a = -2$, pôde-se achar os prazos de validade pela teoria cinética univariada. Isto é, traçar uma linha horizontal na Figura 4.2b (ou usar diretamente as equações das retas) para estimar os prazos de validade nas três temperaturas. O valor da abscissa correspondente à intercessão dessa linha com a curva definida para a temperatura de 60 °C é de 268 dias.

Tabela 4.3 Prazos de validade (dias) univariado para a tinta vermelha

Temperatura de estocagem (°C)	Experimental	Teoria Cinética univariada	Teste acelerado- fator de aceleração univariado
60	275	268	
25	420	406	367

A Tabela 4.3 contém os prazos de validade obtidos nas temperaturas de 60 °C e 25 °C para o concentrado vermelho. A segunda coluna contém os prazos de validade experimentais. A terceira coluna apresenta os resultados obtidos pela teoria cinética com as equações de pseudo ordem zero.

Já a quarta coluna contém os resultados calculados pela teoria cinética quando se fez uso das constantes de velocidade e do fator de aceleração. Na prática, com as equações estimadas para cada temperatura e o prazo de validade acelerado 60 °C , foi possível estimar o prazo de validade na temperaturas de comércio (25 °C). Com isso temos uma redução de tempo em laboratório de 420 para 275 dias neste caso. No caso real das indústrias de tintas, os concentrados e tintas de um modo geral têm um prazo de validade estimado de 365 dias e são revalidados para mais 180 dias, após uma análise de revalidação. Nesse caso específico da tinta vermelha, o prazo de validade experimental (420 dias) foi coerente com o prazo de validade normalmente estimado (365 dias) nas indústrias. Porém uma revalidação por mais 180 dias seria uma prática perigosa. Valores de Δb (eixo amarelo-azul) obtidos para a tinta vermelha nas três temperaturas distintas se encontram na Tabela 4.4. De modo semelhante aos valores de ΔL (Tabela 4.1), os valores nos 120 dias de teste não apresentaram consistência. Como mencionado anteriormente, acredita-se que isso ocorreu devido a algum problema de calibração do equipamento. Também, de modo semelhante aos valores de ΔL aos 165 dias de teste, os valores de Δb foram discrepantes provavelmente devido a algum problema de preparação da amostra, pois nas outras temperaturas não se observou essa discrepância.

Tabela 4.4- Resultados de Δb para as três temperaturas estudadas para tinta vermelha

DIAS	$\Delta b(0^\circ\text{C})$					$\Delta b(25^\circ\text{C})$					$\Delta b(60^\circ\text{C})$				
	1	2	3	média	desvio padrão	1	2	3	média	desvio padrão	1	2	3	média	desvio padrão
15	0,25	0,21	0,09	0,18	0,08	0,06	0,02	-0,08	0,00	0,07	-1,09	-1,12	-1,27	-1,16	0,10
30	0,69	0,67	0,56	0,64	0,07	0,54	0,52	0,47	0,51	0,04	-0,74	-0,77	-0,92	-0,81	0,10
60	0,53	0,51	0,40	0,48	0,07	0,46	0,42	0,32	0,40	0,07	-0,85	-0,89	-1,01	-0,92	0,08
90	0,43	0,41	0,36	0,40	0,04	0,36	0,32	0,20	0,29	0,08	-0,99	-1,01	-1,12	-1,04	0,07
120	1,14	1,11	1,02	1,09	0,06	0,87	0,85	0,74	0,82	0,07	0,39	0,35	0,25	0,33	0,07
150	0,67	0,64	0,58	0,63	0,05	0,42	0,40	0,35	0,39	0,04	-0,49	-0,53	-0,65	-0,56	0,08
165	0,59	0,55	0,43	0,52	0,08	0,10	0,06	-0,04	0,04	0,07	0,46	0,44	0,39	0,43	0,04
180	0,57	0,55	0,44	0,52	0,07	0,07	0,03	-0,09	0,00	0,08	-0,93	-0,96	-1,05	-0,98	0,06
195	0,75	0,71	0,61	0,69	0,07	0,19	0,15	0,03	0,12	0,08	-0,79	-0,83	-0,95	-0,86	0,08
210	0,75	0,71	0,59	0,68	0,08	0,16	0,14	0,03	0,11	0,07	-0,93	-0,97	-1,09	-1,00	0,08
225	0,55	0,52	0,43	0,50	0,06	0,48	0,46	0,35	0,43	0,07	-0,91	-0,95	-1,07	-0,98	0,08
250	0,64	0,61	0,55	0,60	0,05	0,52	0,49	0,34	0,45	0,10	-0,75	-0,77	-0,88	-0,80	0,07
275	0,52	0,50	0,39	0,47	0,07	0,46	0,44	0,39	0,43	0,04	-0,79	-0,82	-0,97	-0,86	0,10
300	0,55	0,53	0,42	0,50	0,07	0,41	0,38	0,23	0,34	0,10					
315	0,64	0,60	0,48	0,57	0,08	0,43	0,40	0,25	0,36	0,10					
330	0,68	0,65	0,56	0,63	0,06	0,38	0,35	0,20	0,31	0,10					
360	0,54	0,51	0,45	0,50	0,05	0,25	0,23	0,12	0,20	0,07					
390	0,47	0,43	0,31	0,40	0,08	0,28	0,25	0,10	0,21	0,10					
420	0,53	0,51	0,46	0,50	0,04	0,37	0,34	0,19	0,30	0,10					
445	0,60	0,57	0,48	0,55	0,06										
460	0,57	0,53	0,41	0,50	0,08										

Valores duvidosos em vermelho foram descartados

Os valores médios de Δb obtidos para a tinta vermelha nas três temperaturas distintas foram utilizados para a obtenção do gráfico de Δb em função do tempo (Figura 4.3). Os valores considerados anômalos não foram incluídos no gráfico.

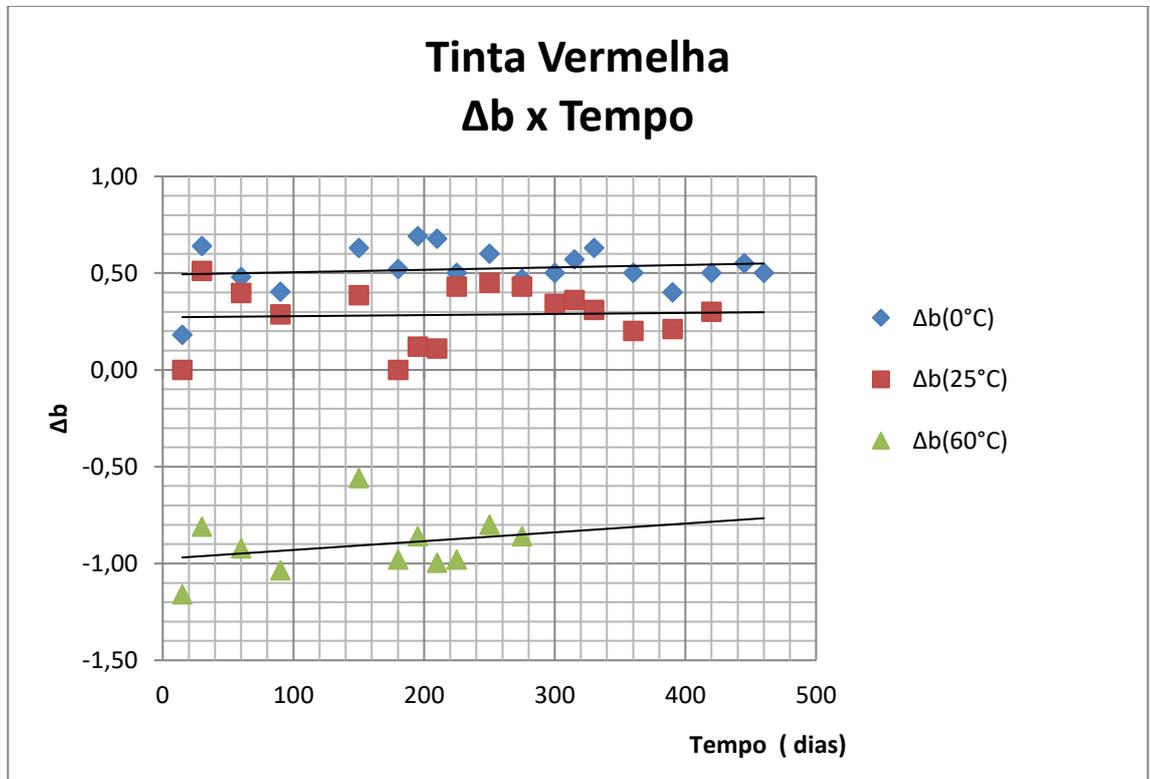


Figura 4.3- Gráfico de $\Delta b_{(0^\circ\text{C}, 25^\circ\text{C e } 60^\circ\text{C})}$ x tempo - Tinta Vermelha

Os valores negativos de Δa (eixo verde-vermelho) obtidos nas amostras armazenadas a 60°C indicam que a cor está mais verde. Isso não influenciou nos valores de Δb (eixo amarelo-azul). Uma possível explicação é que a cor verde, como se sabe, é resultante da mistura do azul e amarelo. Essa cor mais verde, ou seja, valores mais negativos de Δa contribuíram de forma neutra e/ou equivalente tanto para o azul como para o amarelo. (Figura 1.37 do Espaço Colorimétrico CIElab-1976). Pelos valores obtidos de Δb em 275 dias de monitoramento das amostras a 60°C , 420 dias de monitoramento das amostras a 25°C e 460 dias para as amostras de 0°C , não se constatou nenhuma tendência na variação de cor azul- amarelo. (Figura 4.3). Ou seja, durante o tempo de teste não se observou nenhuma tendência nos valores de Δb para que se possa inferir algo sobre o prazo de validade da tinta vermelha.

Os valores das constantes de velocidade obtidos pelos gráficos de Δb são semelhantes entre si, ou seja, as retas são aproximadamente paralelas. Sendo assim os valores de ΔL e Δb não foram decisivos para a determinação do prazo de validade da tinta vermelha nas condições de mercado, que nesse caso específico foi determinado unicamente pelos valores de Δa . Até este ponto do estudo considerou-se a média das três leituras e foi feita uma discussão independente e univariada dos resultados experimentais de ΔL , Δa e Δb .

Utilizando-se da *PCA* e considerando todos os dados obtidos simultaneamente, fez-se uma análise de componentes principais nos dados originais, sem qualquer pré-processamento. [186] A matriz de dados nesse caso tem nove colunas ($J = 9$), sendo três medidas para cada componente ΔL , Δa e Δb . Nas linhas da matriz estão as amostras ordenadas de acordo com o tempo (*tempo*) para cada temperatura (T_1 , T_2 e T_3), como indicado na Figura 4.4.

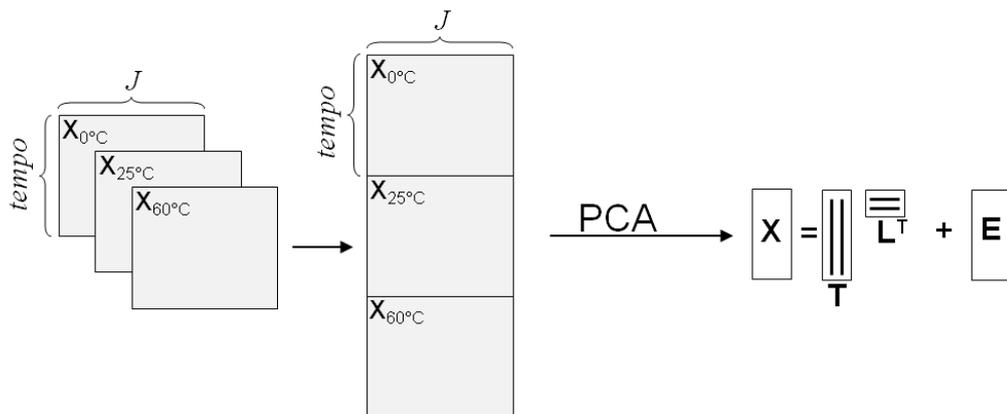


Figura 4.4 – Esquema da organização dos dados para análise multivariada de componentes principais. **T** e **L** são as matrizes de escores e pesos, respectivamente.

Os resultados obtidos da análise de componentes principais são os escores que representam as amostras e os pesos que descrevem as variáveis. Uma das vantagens dessa metodologia é que os resultados das nove variáveis podem ser simultaneamente visualizados por meio de gráficos. Na Figura 4.5 estão os escores e a Tabela de pesos das duas primeiras componentes principais.

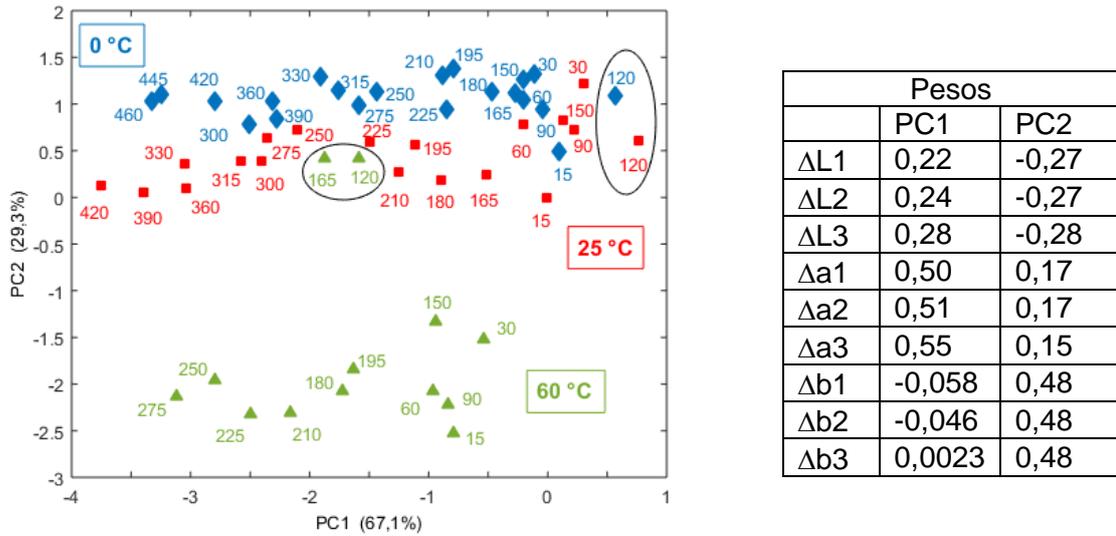


Figura 4.5–Gráfico dos escores PC1 x PC2 – Tinta Vermelha

As duas componentes principais descreveram 96,4% da informação original dos dados (67,1% na primeira e 29,3% na segunda componente principal). Os pontos mais acima, em azul correspondem às amostras armazenadas a 0 °C, as amostras em vermelho foram estocadas a 25 °C e em verde, estão as amostras de 60 °C. Os valores de escores em PC1 se tornam cada vez mais negativos à medida que o tempo passa. Logo, essa é a componente principal que está relacionada com o processo de degradação da tinta e, portanto, com o prazo de validade. A segunda componente principal está relacionada à temperatura de armazenamento do produto, sendo que as amostras estocadas em temperatura ambiente e a 0 °C se apresentam bem próximas.

Analisando os pesos dos diferentes eixos na primeira componente principal é bem visível que Δa é o mais importante, seguido por ΔL e finalmente Δb , que contribui com uma fração muito pequena de informação para essa PC. Para melhor entender os escores da primeira componente principal, eles serão reorganizados na forma original, como indica a Figura 4.6.

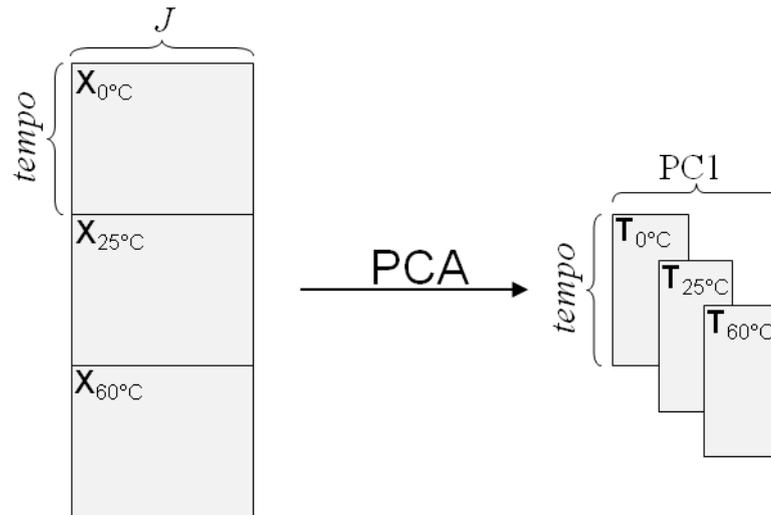


Figura 4.6 – Esquema da reorganização dos resultados da primeira componente principal.

A Figura 4.7 apresenta os escores de PC1 ao longo do tempo para as três temperaturas (0 °C, 25 °C e 60 °C).

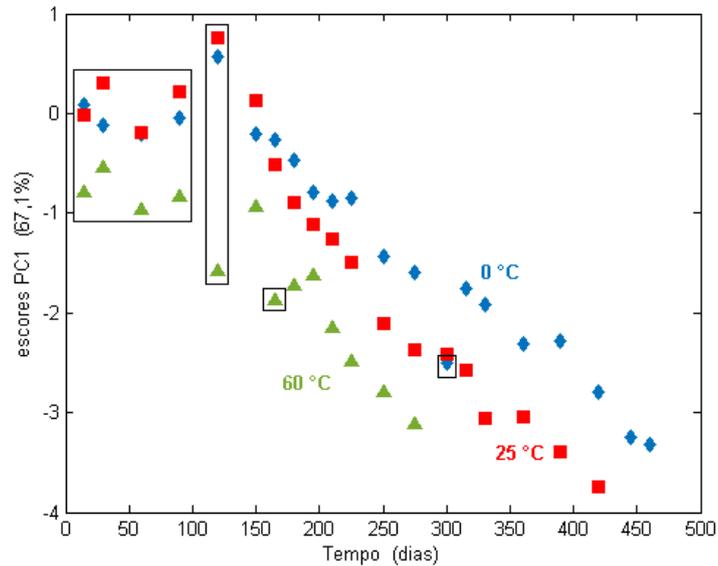


Figura 4.7 – Gráfico dos escores de PC1x tempo para as três temperaturas.

Notou-se que nos primeiros 100 dias, os escores apresentaram uma oscilação praticamente aleatória para as três temperaturas. Aos 120 dias ocorreu um problema de calibração do instrumento para as amostras a 0 e 25 °C. O prazo até 150 dias pode ser considerado como um período de indução para posterior início da degradação do concentrado, seguindo uma cinética de pseudo ordem zero. Fazendo os ajustes lineares utilizando apenas o tempo de degradação, a partir do tempo de 150 dias, foi possível obter uma constante de velocidade multivariada, k_m , para cada temperatura. Considerou-se as três leituras de ΔL , de Δa e de Δb para caso multivariado e não um único valor médio, como no caso univariado. Essa constante de velocidade multivariada considera simultaneamente as contribuições de ΔL , Δa e Δb . Os valores obtidos para as constantes (inclinações das retas ajustadas) estão indicados na Figura 4.8.

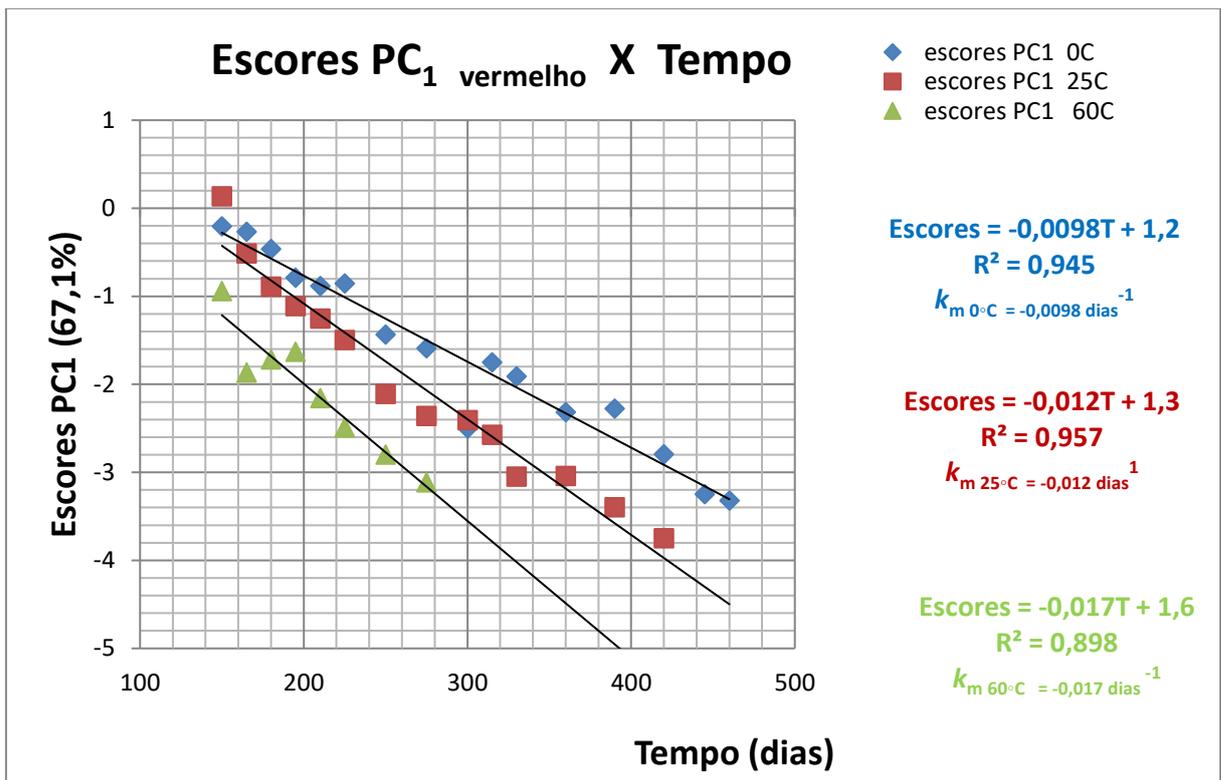


Figura 4.8- Gráfico dos escores de PC1 x tempo para a determinação das constantes de velocidade multivariadas

Uma vez obtidos os valores das constantes multivariadas k_m pelo gráfico da Figura 4.8 nas temperaturas de 0 °C, 25 °C e 60 °C, calculou-se o fator de aceleração α , que estabelece a relação entre as velocidades de degradação nas condições aceleradas CA (60 °C) e de mercado CM (25 °C).[151]

$$\alpha_{CA,CM} = \frac{k_{mCA}}{k_{mCM}}$$

$$\alpha_{60^{\circ}\text{C},25^{\circ}\text{C}} = \frac{k_{m60^{\circ}\text{C}}}{k_{m25^{\circ}\text{C}}} = -0,017/-0,012 = 1,42$$

Uma vez que o fator de aceleração das condições aceleradas (60 °C) e de mercado (25 °C) é conhecido, o prazo de validade final do produto nas condições de mercado pode ser calculado.

$$Val_{CM} = Val_{CA} \cdot \alpha_{CA,CM}$$

$$Val_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = Val_{60\text{ }^{\circ}\text{C}} \cdot \alpha_{60\text{ }^{\circ}\text{C},25\text{ }^{\circ}\text{C}}$$

$$Val_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 275 \text{ dias} \times 1,42 = \mathbf{390 \text{ dias}}$$

A Tabela 4.5 apresenta os prazos de validade obtidos pela teoria cinética utilizando os valores médios de Δa na análise univariada e através da análise multivariada dos escores das componentes principais. Pelo método multivariado o prazo de validade apresentou-se ligeiramente mais próximo do experimental, o que era de se esperar uma vez que na análise multivariada todas as contribuições de leitura da cor ($\Delta L, \Delta a$ e Δb) foram consideradas simultaneamente e não somente os valores de Δa como no caso univariado.

Tabela 4.5- Prazos de validade (dias) comparativos para tinta vermelha.

			Teste acelerado (Fator de aceleração)	
Temperatura de estocagem (°C)	Experimental	Teoria Cinética univariada	Univariado	Multivariado
60	275			
25	420	406	367	390

Os resultados listados na Tabela 4.5, indicam que os prazos de validade da tinta vermelha são de aproximadamente 400 dias em temperatura ambiente. A indústria de tintas normalmente utiliza 365 dias, o que não estaria muito diferente do prazo determinado aqui que foi de aproximadamente 400 dias. Logicamente se um prazo de validade maior ou uma exigência maior na avaliação da qualidade da cor for requerido, uma reformulação desse concentrado deverá pensada. Os valores encontrados são semelhantes e fica demonstrado que com 275 dias em condições aceleradas é possível estimar com certo grau de confiança o prazo de validade da

tinta em condições de mercado. Para a tinta vermelha os valores de ΔL (Figura 4.1) e Δa (Figura 4.2-b) indicaram uma tendência considerável no decorrer do tempo. Devido a dois eixos (ΔL e Δa) apresentarem variações significativas com o decorrer do tempo, o valor do prazo de validade obtido pelo fator de aceleração multivariado apresentou-se mais próximo ao prazo de validade experimental. A energia de ativação dos dados univariados e multivariados foram determinados e comparados. Uma vez que se determinou os valores das constantes $k_{\Delta a}$ (Figura 4.2-b) e k_m (Figura 4.8) para as diferentes temperaturas pôde-se obter também a energia de ativação da reação de degradação da tinta vermelha para os dados univariados e multivariados. Segundo a equação de Arrhenius, $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$, onde R é a constante igual a $8,3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e T a temperatura absoluta em Kelvin, a energia de ativação, E_a , é determinada através do gráfico de $\ln k$ versus $1/T$.

$k_{\Delta a}$	k_m	T	$\ln k_{\Delta a}$	$\ln k_m$	1/T
0,0050	0,0098	273	-5,3	-4,6	0,0037
0,0075	0,012	298	-4,9	-4,4	0,0034
0,010	0,017	333	-4,6	-4,1	0,0030

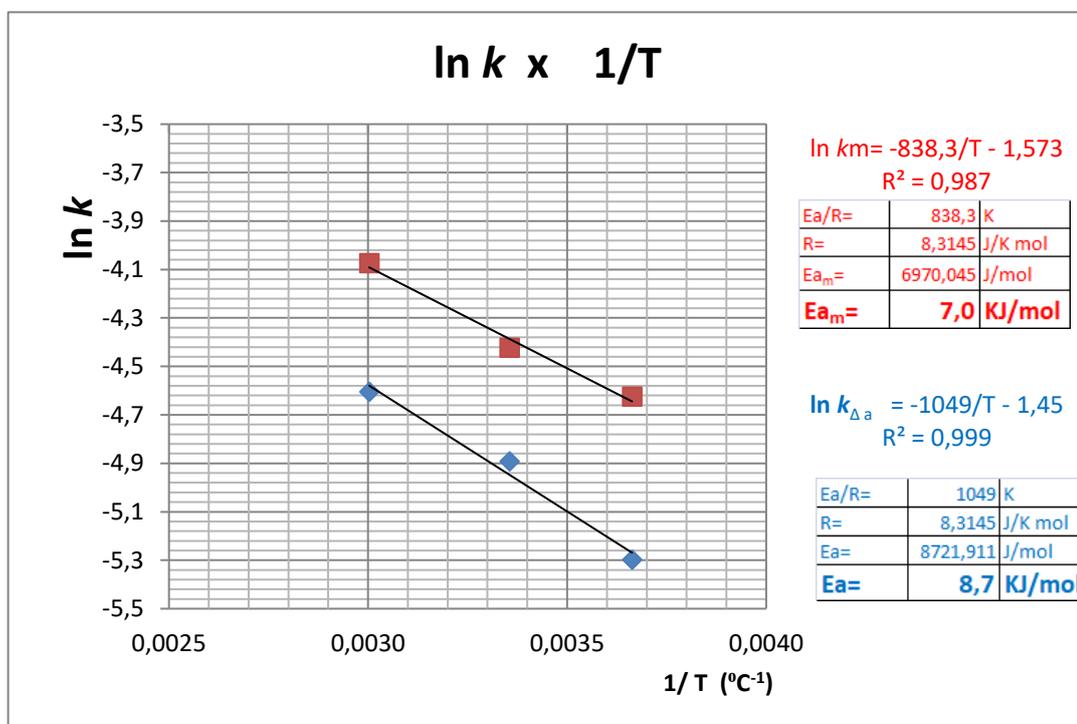


Figura 4.9– Gráfico comparativo de $\ln k_m \times 1/T$ e $\ln k_{\Delta a} \times 1/T$ para o cálculo da energia de ativação univariado e multivariado da tinta vermelha

Pela figura 4.9 obteve-se E_a multivariado ligeiramente menor que E_a univariado. Utilizando as informações multivariadas, a barreira para transpor para o início da degradação da tinta vermelha teoricamente é menor. Numericamente obteve-se um prazo de validade menor do que quando utilizamos informações univariadas.

4.2- TINTA AMARELA

De maneira similar a tinta vermelha, fez-se as medições de ΔL , Δa e Δb da tinta amarela a cada 15 dias, conforme a metodologia descrita anteriormente. Deve-se lembrar que a mudança na cor da tinta sobre a extensão em papel leneta foi acompanhada visualmente e verificou-se que quando o concentrado foi considerado fora dos padrões de qualidade em uma determinada temperatura, o valor de ΔL , Δa ou Δb atingiu um valor maior ou igual a ± 2 .

Para a tinta vermelha, o valor de Δa foi o fator determinante do prazo de validade quando a tinta visualmente se mostrou inadequada a 60 °C. As contribuições de ΔL e Δb foram pequenas uma vez que não se aproximaram do valor de corte.

Para a tinta amarela, os valores de Δb demonstraram ser importantes na determinação do prazo de validade para a análise univariada. No entanto, as contribuições de Δa também se fazem visíveis nas três temperaturas. Já os valores de ΔL não atingiram os valores iguais ou maiores que ± 2 no intervalo de tempo trabalhado.

Notou-se que para a tinta amarela, os prazos de validade nas três temperaturas são bem menores do que para a tinta vermelha. Conforme planejado, as medidas foram realizadas no mesmo dia, com intervalos de 15 dias. Mesmo o prazo de validade tendo sido detectado em um eixo, optou-se em continuar as leituras para se ter idéia do comportamento do mecanismo de degradação (floculação). As leituras foram feitas até que os valores medidos em um segundo eixo (valores de Δa nesse caso) atingissem o valor de corte.

Tabela 4.6- Resultados de ΔL para as três temperaturas estudadas para tinta amarela

DIAS	$\Delta L (0^\circ\text{C})$					$\Delta L (25^\circ\text{C})$					$\Delta L (60^\circ\text{C})$				
	1	2	3	Média	Desvio padrão	1	2	3	Média	Desvio padrão	1	2	3	Média	Desvio padrão
15	0,11	0,07	-0,03	0,05	0,07	0,05	0,03	-0,08	0,00	0,07	-0,07	-0,11	-0,21	-0,13	0,07
30	-0,01	-0,03	-0,08	-0,04	0,04	-0,04	-0,07	-0,22	-0,11	0,10	-0,07	-0,11	-0,23	-0,14	0,08
60	-0,08	-0,1	-0,15	-0,11	0,04	-0,04	-0,08	-0,18	-0,10	0,07	-0,28	-0,3	-0,35	-0,31	0,04
90	-0,27	-0,31	-0,41	-0,33	0,07	-0,09	-0,13	-0,25	-0,16	0,08	-0,17	-0,2	-0,35	-0,24	0,10
120	-1,14	-1,16	-1,21	-1,17	0,04	-1,27	-1,31	-1,41	-1,33	0,07	-0,84	-0,88	-1	-0,91	0,08
150	-0,67	-0,7	-0,85	-0,74	0,10	-0,5	-0,52	-0,57	-0,53	0,04	-0,27	-0,29	-0,4	-0,32	0,07
165	-1,04	-1,08	-1,2	-1,11	0,08	-0,81	-0,83	-0,88	-0,84	0,04	-0,77	-0,81	-0,91	-0,83	0,07
180	-0,81	-0,83	-0,94	-0,86	0,07	-0,61	-0,64	-0,79	-0,68	0,10	-1,01	-1,03	-1,08	-1,04	0,04
195	-0,63	-0,66	-0,81	-0,70	0,10	-0,32	-0,36	-0,48	-0,39	0,08	-0,22	-0,26	-0,36	-0,28	0,07
210	-1,24	-1,26	-1,31	-1,27	0,04	-1,24	-1,26	-1,37	-1,29	0,07	-1,02	-1,04	-1,15	-1,07	0,07
225	-0,94	-0,98	-1,08	-1,00	0,07	-0,93	-0,96	-1,11	-1,00	0,10	-0,93	-0,97	-1,09	-1,00	0,08
250	-1,18	-1,22	-1,34	-1,25	0,08	-1,07	-1,09	-1,14	-1,10	0,04	-1,23	-1,25	-1,36	-1,28	0,07
275	-1,17	-1,19	-1,24	-1,20	0,04	-1,09	-1,13	-1,23	-1,15	0,07					
300	-1,44	-1,48	-1,58	-1,50	0,07	-1,24	-1,28	-1,38	-1,30	0,07					
315	-1,65	-1,67	-1,78	-1,70	0,07										
330	-1,68	-1,71	-1,86	-1,75	0,10										
360	-1,83	-1,87	-1,99	-1,90	0,08										

Valores duvidosos em vermelho foram descartados.

Analisando os valores obtidos na tabela 4.6, observou-se que todos os valores de ΔL obtidos aos 120 dias de armazenamento da tinta para as três temperaturas apresentaram-se com a exatidão duvidosa, de modo semelhante à tinta vermelha. Observou-se valores atípicos também nos tempos de 195 e 210 dias. Estes estão destacados em vermelho e não foram considerados na construção do gráfico dos valores médios de ΔL (Figura 4.10).

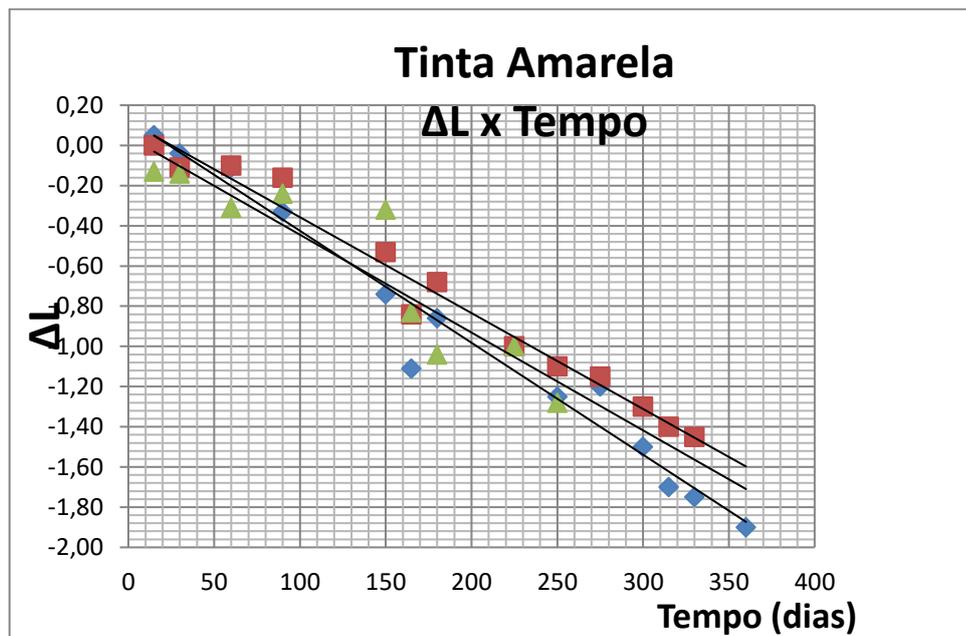


Figura 4.10– Gráfico de ΔL (0°C , 25°C e 60°C)x tempo – Tinta Amarela

Observou-se pelos resultados da Figura 4.10 que os valores de ΔL registrados ao longo do tempo para as três temperaturas em questão, se ajustaram a uma reta, indicando uma cinética de pseudo ordem zero. Observou-se também que para as três temperaturas os valores de ΔL assumiram valores cada vez mais negativos. Essa correlação negativa entre o tempo e ΔL indica um escurecimento das amostras devido à provável floculação gradual do pigmento branco do concentrado padrão. Um fato que chamou a atenção na Figura 4.10 foi o comportamento semelhante das curvas nas três temperaturas. As curvas ajustadas estão todas juntas e praticamente com inclinações semelhantes. Isso indica que a estabilidade do pigmento branco (dióxido de titânio) no concentrado padrão branco não é tão afetada pela variação da temperatura. O que comprova e reforça as afirmações feitas na tinta vermelha.

Tabela 4.7- Resultados de Δa para as três temperaturas estudadas para tinta amarela

DIAS	$\Delta a(0^\circ\text{C})$					$\Delta a(25^\circ\text{C})$					$\Delta a(60^\circ\text{C})$				
	1	2	3	Média	Desvio padrão	1	2	3	Média	Desvio padrão	1	2	3	Média	Desvio padrão
15	0,16	0,12	0,02	0,10	0,07	0,02	0,01	-0,03	0,00	0,03	0,25	0,21	0,11	0,19	0,07
30	-0,08	-0,1	-0,15	-0,11	0,04	-0,19	-0,19	-0,22	-0,20	0,02	0,16	0,14	0,09	0,13	0,04
60	0,11	0,08	-0,07	0,04	0,10	-0,04	-0,04	-0,1	-0,06	0,03	0,31	0,28	0,22	0,27	0,05
90	0,06	0,04	-0,07	0,01	0,07	-0,03	0,05	0,04	0,02	0,04	0,15	0,28	0,26	0,23	0,07
120	-1,7	-1,73	-1,79	-1,74	0,05	-1,91	-1,92	-2,05	-1,96	0,08	-0,86	-0,87	-1	-0,91	0,08
150	-0,84	-0,85	-0,89	-0,86	0,03	-0,55	-0,53	-0,6	-0,56	0,04	0,12	0,14	0,07	0,11	0,04
165	-1,23	-1,23	-1,26	-1,24	0,02	-1,32	-1,19	-1,21	-1,24	0,07	-0,85	-0,85	-0,88	-0,86	0,02
180	-0,63	-0,63	-0,75	-0,67	0,07	-0,81	-0,71	-0,67	-0,73	0,07	-0,66	-0,66	-0,72	-0,68	0,03
195	-0,41	-0,42	-0,55	-0,46	0,08	0,5	0,6	0,64	0,58	0,07	1,3	1,27	1,21	1,26	0,05
210	-1,4	-1,38	-1,45	-1,41	0,04	-1,68	-1,68	-1,71	-1,69	0,02	-1,03	-0,9	-0,92	-0,95	0,07
225	-1,28	-1,28	-1,34	-1,30	0,03	-1,49	-1,47	-1,54	-1,50	0,04	-1,46	-1,49	-1,55	-1,50	0,05
250	-1,45	-1,37	-1,38	-1,40	0,04	-1,53	-1,53	-1,59	-1,55	0,03	-1,94	-1,98	-2,08	-2,00	0,07
275	-1,42	-1,29	-1,31	-1,34	0,07	-1,55	-1,57	-1,68	-1,60	0,07					
300	-1,58	-1,48	-1,44	-1,50	0,07	-2,06	-2,09	-2,15	-2,10	0,05					
315	-1,69	-1,69	-1,72	-1,70	0,02										
330	-1,85	-1,86	-1,99	-1,90	0,08										
360	-2,27	-2,29	-2,34	-2,30	0,04										

Valores duvidosos em vermelho foram descartados.

Utilizou-se os valores médios de Δa obtidos para a tinta amarela nas três temperaturas distintas (Tabela 4.7) para a construção do gráfico de Δa em função do tempo (Figura 4.11). Os resultados de Δa nas temperaturas estudadas referentes aos 120 e 195 dias de armazenamento foram descartados conforme citado anteriormente na análise de ΔL .

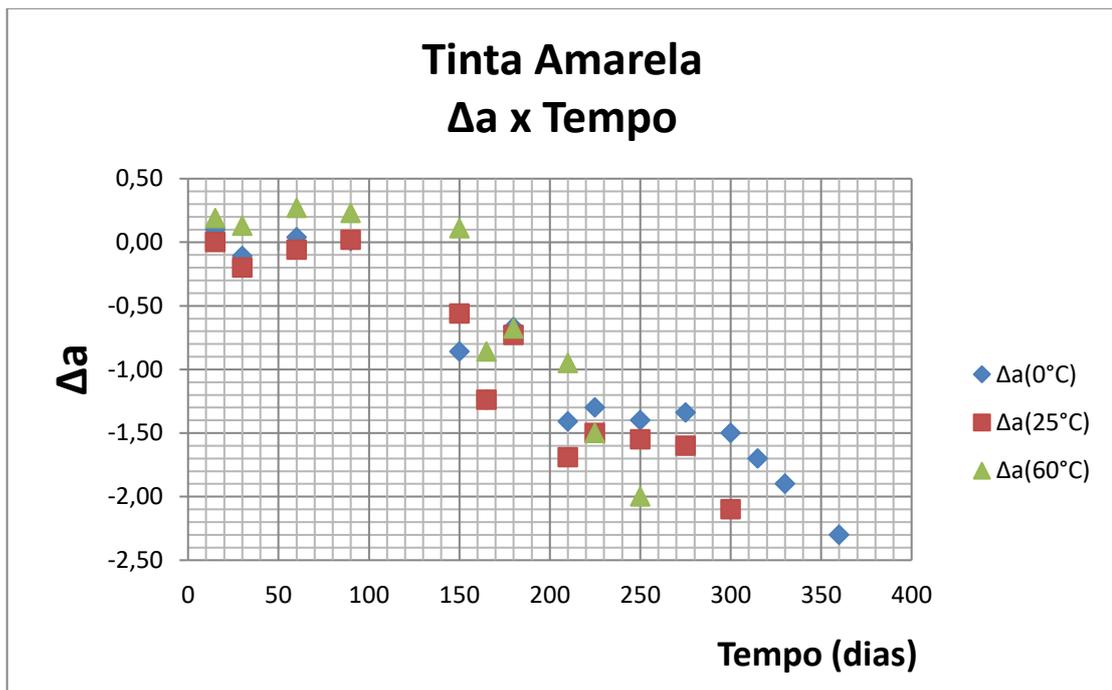


Figura 4.11 – Gráfico de Δa (0 °C, 25 °C e 60 °C) X tempo - Tinta Amarela

Analisando a Figura 4.11, embora os pontos não evidenciem retas perfeitas, percebe-se uma correlação negativa, ou tendência para valores negativos nas três temperaturas analisadas. Colorimetricamente as amostras estão ficando mais verdes no decorrer do tempo. Numa primeira análise pareceu estranho uma variação tão significativa nesse eixo, uma vez que na blenda que compõem a tinta não há nenhum concentrado de pigmento verde, nem vermelho. Esta tendência ao “esverdeamento” pode ser explicada analisando os gráficos de Δa e Δb (eixo do Azul para o amarelo) em conjunto. No gráfico (Figura 4.12), Δb tendeu a valores cada vez mais negativos. Isto nos levou a pensar à floculação e perda do poder tintorial do amarelo, que corresponde colorimetricamente à valores mais azulados. A cor verde é uma mistura das cores azul e amarelo. Logo, esse azulado em combinação com o amarelo já presente resultou em valores esverdeados (valores de Δa mais negativos). Paralelamente, existe também um amarelamento natural da resina que acaba entrando nessa contabilização com o azul formando valores mais verdes; ou seja, valores de Δa mais negativos. Isso demonstra que os valores de Δa e Δb são importantes para a determinação do prazo de validade. A seguir serão analisados os valores de Δb para a tinta amarela, seguindo a mesma metodologia já adotada até o momento.

Tabela 4.8- Resultados de Δb para as três temperaturas estudadas para tinta amarela

DIAS	Δb(0°C)					Δb(25°C)					Δb(60°C)				
	1	2	3	Média	Desvio padrão	1	2	3	Média	Desvio padrão	1	2	3	Média	Desvio padrão
15	0,09	0,05	-0,05	0,03	0,07	0,07	0,03	-0,09	0,00	0,08	-0,26	-0,3	-0,4	-0,32	0,07
30	-0,11	-0,13	-0,18	-0,14	0,04	-0,15	-0,17	-0,28	-0,20	0,07	-0,37	-0,39	-0,44	-0,40	0,04
60	0,3	0,26	0,16	0,24	0,07	0,33	0,31	0,2	0,28	0,07	-0,34	-0,36	-0,41	-0,37	0,04
90	-0,49	-0,49	-0,55	-0,51	0,03	-0,37	-0,39	-0,44	-0,40	0,04	-0,99	-1,03	-1,13	-1,05	0,07
120	-1,73	-1,75	-1,86	-1,78	0,07	-2,02	-2,05	-2,14	-2,07	0,06	-1,94	-1,96	-2,01	-1,97	0,04
150	-0,93	-0,94	-0,98	-0,95	0,03	-0,85	-0,88	-0,94	-0,89	0,05	-1,19	-1,22	-1,37	-1,26	0,10
165	-1,36	-1,4	-1,5	-1,42	0,07	-1,11	-1,15	-1,27	-1,18	0,08	-2,12	-2,16	-2,28	-2,19	0,08
180	-0,79	-0,83	-0,95	-0,86	0,08	-0,87	-0,87	-0,93	-0,89	0,03	-2,1	-2,12	-2,23	-2,15	0,07
195	-0,9	-0,88	-0,95	-0,91	0,04	-0,27	-0,19	-0,2	-0,22	0,04	-0,65	-0,68	-0,83	-0,72	0,10
210	-1,72	-1,72	-1,75	-1,73	0,02	-1,89	-1,93	-2,05	-1,96	0,08	-2,54	-2,56	-2,61	-2,57	0,04
225	-1,35	-1,37	-1,48	-1,40	0,07	-1,15	-1,18	-1,27	-1,20	0,06	-2,74	-2,78	-2,88	-2,80	0,07
250	-1,53	-1,56	-1,71	-1,60	0,10	-1,76	-1,79	-1,85	-1,80	0,05	-2,83	-2,87	-2,99	-2,90	0,08
275	-2,07	-2,09	-2,14	-2,10	0,04	-2,15	-2,17	-2,28	-2,20	0,07					
300	-1,93	-1,96	-2,11	-2,00	0,10	-2,35	-2,37	-2,48	-2,40	0,07					
315	-1,93	-1,96	-2,11	-2,00	0,10										
330	-2,03	-2,06	-2,21	-2,10	0,10										
360	-2,29	-2,27	-2,34	-2,30	0,04										

Valores duvidosos em vermelho foram descartados.

A Tabela 4.8 e a Figura 4.12 descrevem o comportamento de Δb ao longo do tempo de análise.

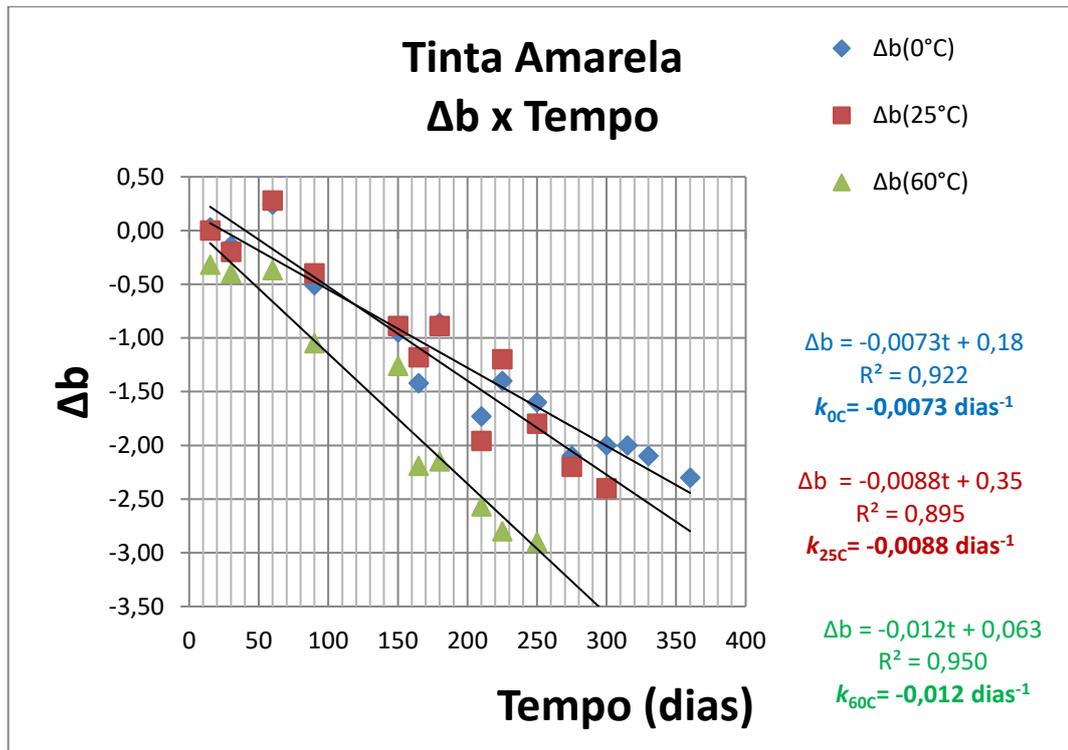


Figura 4.12 – Gráfico de Δb (0 °C, 25 °C e 60 °C.) x tempo e cálculo das constantes de velocidade - Tinta Amarela

Os valores de Δb nos 120 e 195 dias foram descartados conforme explicado anteriormente. As curvas da Figura 4.12 novamente indicam uma cinética de degradação de pseudo ordem zero. Observa-se na Figura 4.12 que os valores de Δb assumiram valores cada vez mais negativos o que, em termos colorimétricos quer dizer que deixou de ser amarelo, se tornando azulado. Em outras palavras, o pigmento amarelo está gradualmente perdendo a estabilidade. Os valores das constantes de velocidades (k) foram determinados pela inclinação das retas da Figura 4.12 nas três temperaturas. O fator de aceleração α , que estabelece a correlação entre as velocidades de degradação (de Δb neste caso) nas condições aceleradas CA (60 °C) e de mercado CM (25 °C) foi calculado conforme indicado abaixo.[151]

$$\alpha_{CA,CM} = \frac{K_{CA}}{K_{CM}} \quad \alpha_{60\text{ }^{\circ}\text{C},25\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{k_{60\text{ }^{\circ}\text{C}}}{k_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}} = -0,012/-0,0088 = 1,36$$

Se os fatores de aceleração das condições aceleradas(60 °C) e de mercado (25 °C) são conhecidos, o prazo de validade final do produto pode ser calculado de acordo com a equação 3.26, onde o prazo de validade da amostra estocada a 60 °C é de 165 dias.

$$Val_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = Val_{60\text{ }^{\circ}\text{C}} \cdot \alpha_{60\text{ }^{\circ}\text{C},25\text{ }^{\circ}\text{C}}$$

$$Val_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 165 \text{ dias} \cdot 1,36 = \mathbf{225 \text{ dias}}$$

Pela teoria cinética univariada, a equação obtida pelas leituras de Δb somente, conforme Figura 4.12 ($\Delta b = -0,008T + 0,35$) obteve-se um prazo de validade de 165 dias quando Δb atinge o valor de -2. Para a tinta amarela (blenda de concentrado amarelo e branco), os gráficos de ΔL , Δa e Δb podem possuir informações complementares. Neste caso, a análise de componentes principais (PCA) com todos os dados obtidos de ΔL , Δa e Δb foi mais esclarecedora. Fez-se a análise de componentes principais utilizando os dados das Tabelas 4.6 a 4.8 sem qualquer pré-processamento [186]. O gráfico de escores e a Tabela de pesos se encontram na Figura 4.13.

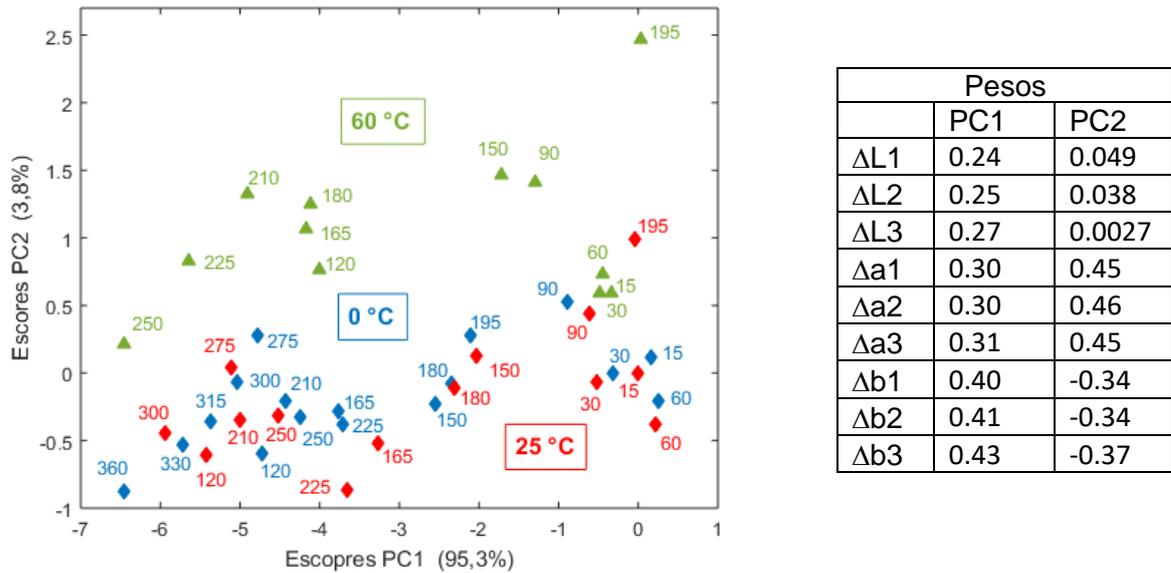


Figura 4.13- Gráfico de escores de PC1 x PC2 - Tinta Amarela.

Pelo gráfico de escores, vê-se que a primeira componente principal (descrevendo 95,3% da variância total dos dados) está relacionada com o processo de degradação da tinta amarela pois é aquela que tem características temporais. A segunda componente principal, descrevendo apenas 3,8% da informação original dos dados, está relacionada com as temperaturas de estocagem da tinta. Destaca-se ainda nessa figura, as medidas iniciais, de 15 a 60 dias que são bem parecidas. Os escores das amostras a 0 °C e 25 °C estão bem próximos entre si, evidenciando a similaridade entre as amostras nos dois primeiros meses de teste. O mesmo pode-se dizer para as amostras estocadas a 60 °C. A partir de 90 dias, as amostras em condições de stress se distinguem em PC2, quando provavelmente já desencadeou o processo mais acelerado de degradação da tinta amarela. Pode-se identificar esse estágio inicial de dois meses como sendo um período de indução. Ainda na Figura 4.13 observou-se que os pesos dos diferentes eixos na primeira componente principal são todos significativos, na seguinte ordem de importância: Δb , Δa e ΔL . Na segunda componente principal, os pesos de Δa são positivos e os de Δb são negativos. Essa componente principal discrimina as amostras estocadas em temperaturas ambiente e de 0 °C daquelas estocadas a 60 °C (que possuem maiores valores de Δa). O comportamento temporal dos dados pode ser visualizado na Figura 4.14. Nesse gráfico é possível identificar as respostas anômalas

identificadas anteriormente e que deverão ser excluídas juntamente com as medidas nos tempos de 15 a 60 dias de armazenagem antes de determinar as constantes de velocidade.

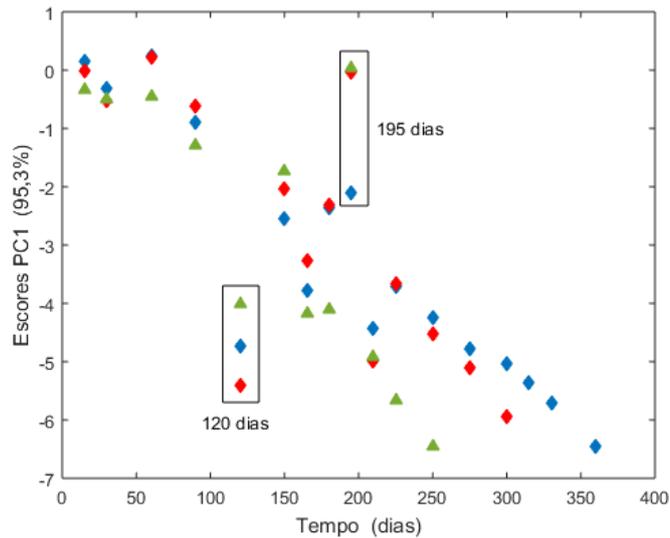


Figura 4.14 - Gráfico de escores de PC1 x tempo - Tinta Amarela.

Os novos valores de scores em função dos intervalos de tempo das medições se encontram na figura 4.15, juntamente com as curvas cinéticas.

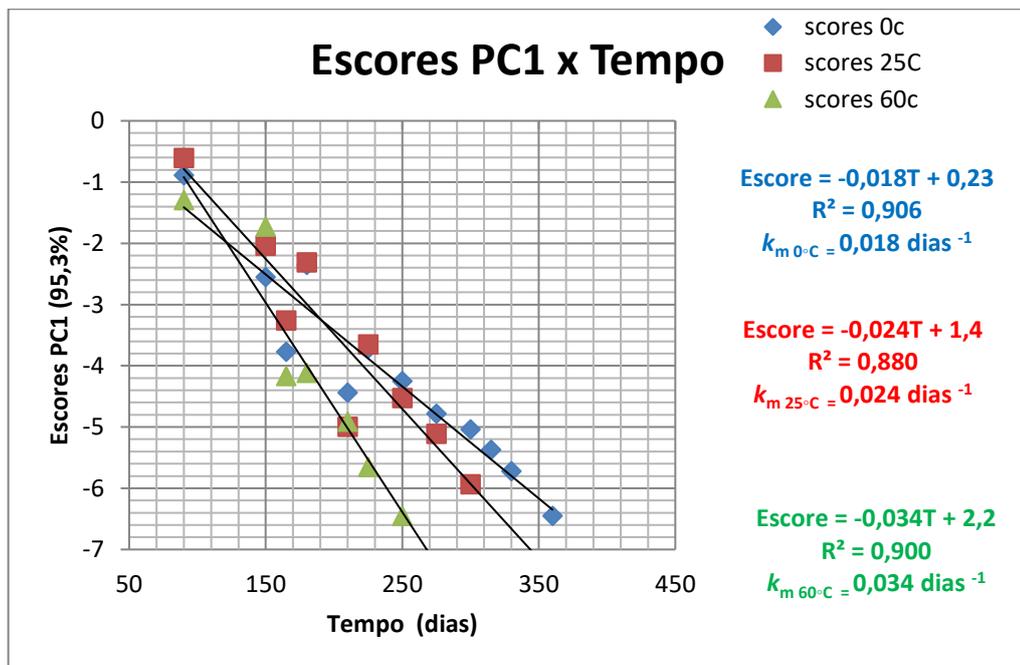


Figura 4.15 – Gráfico dos escores de PC1 x tempo para determinação das constantes de velocidade multivariada -Tinta Amarela.

Uma vez obtidos os valores das constantes multivariadas k_m pelo gráfico da Figura 4.15 nas temperaturas de 0 °C, 25 °C e 60 °C, calculou-se o fator de aceleração, α , que estabelece a relação entre as velocidades de degradação nas condições aceleradas CA (60 °C) e de mercado CM (25 °C).[151]

$$\alpha_{CA,CM} = \frac{k_{mCA}}{k_{mCM}} \quad \alpha_{60^\circ\text{C},25^\circ\text{C}} = \frac{k_{m60^\circ\text{C}}}{k_{m25^\circ\text{C}}} = 0,034/0,024 = 1,42$$

Uma vez que os fatores de aceleração das condições aceleradas (60 °C) e de mercado (25 °C) são conhecidos, o prazo de validade final do produto nas condições de mercado pode ser calculado.

$$Val_{CM} = Val_{CA} \cdot \alpha_{CA,CM}$$

$$Val_{25^\circ\text{C}} = Val_{60^\circ\text{C}} \cdot \alpha_{60^\circ\text{C},25^\circ\text{C}}$$

$$Val_{25^\circ\text{C}} = 165 \text{ dias} \times 1,42 = \mathbf{234 \text{ dias}}$$

Tabela 4.9. Prazos de validade (dias) comparativos para a Tinta Amarela

			Teste acelerado (Fator de aceleração)	
Temperatura de estocagem (°C)	Experimental	Teoria Cinética (univariada)	Univariado	Multivariado
60	165			
25	275	265	225	234

Pelos valores obtidos na Tabela 4.9, o prazo de validade obtido pelo fator de aceleração multivariado (PCA) apresentou-se mais próximo ao valor obtido experimentalmente. Se considerarmos uma tinta composta de mais de um concentrado em sua composição, a determinação do prazo de validade pelo método multivariado seria teoricamente mais completa por considerar todos os eixos.

Pelo diagrama obtido na Figura 4.16 observou-se que para o inverso das três temperaturas absolutas, os valores de $\ln k_{\Delta b}$ e $\ln k_m$ assumiram valores cada vez mais negativos. Utilizando a inclinação da reta ajustada foi possível calcular a energia de ativação com dados univariados e multivariados.

$k_{\Delta b}$	k_m	T	$\ln k_{\Delta b}$	$\ln k_m$	1/T
0,0073	0,018	273	-4,91988	-4,01738	0,0037
0,0088	0,024	298	-4,733	-3,7297	0,0034
0,012	0,034	333	-4,42285	-3,38139	0,0030

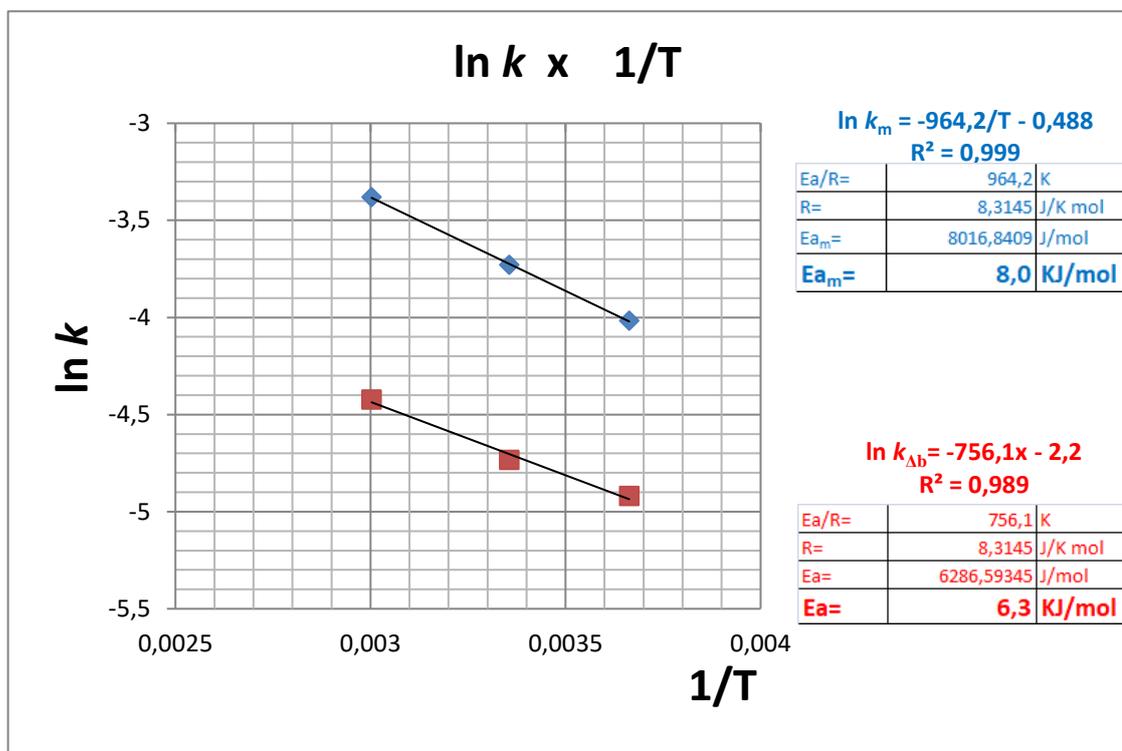


Figura 4.16– Gráfico comparativo de $\ln k_m \times 1/T$ $\ln k_{\Delta b} \times 1/T$ para o cálculo da energia de ativação univariada e multivariada da tinta amarela

Analisando a Figura 4.16, notou-se uma inclinação aproximada, com valores numéricos de energia de ativação na mesma ordem de grandeza. De modo similar à tinta vermelha, os valores de prazo de validade da tinta amarela obtidos pelo fator de aceleração univariado e pelo fator de aceleração multivariado são valores próximos.

Esses valores obtidos são numericamente baixos comparados com os encontrados na literatura [144-146] em estudo de cinética química:

Reações exemplos:	E_a (kJ/mol)
Ciclobutano \rightarrow 2C ₂ H ₄	261
N ₂ O \rightarrow N ₂ + O	250
Cl + H ₂ \rightarrow HCl + H	23
2 N ₂ O ₅ \rightarrow 4NO ₂ + O ₂	103

4.3- TINTA PRETA

No decorrer dos 460 dias para os testes a 0 °C e 25 °C e 275 dias para 60 °C respectivamente, acompanhou-se a leitura da cor da tinta preta. Obtiveram-se os valores de ΔL , Δa e Δb , nas três temperaturas, registrados nas tabelas 4.10, 4.12 e 4.13. De modo semelhante às outras tintas, determinou-se o prazo de validade mediante acompanhamento da leitura da cor em espectrofotômetro em intervalo de aproximadamente 15 dias. No caso do concentrado preto aos 275 dias de teste a amostra a 60 °C foi inutilizada por danificação da embalagem na estocagem em estufa. Essa amostra a 60 °C, aos 275 dias o valor de ΔL já praticamente tinha atingido o valor crítico, $\Delta L \geq \pm 2$, ($\Delta L = 1,80$ aos 275 dias). As leituras feitas até então de ΔL foram suficientes para extrair as informações necessárias. Ao finalizar 460 dias de intervalo de medição, os valores de ΔL , Δa e Δb nas temperaturas 25 °C e 0 °C não atingiram o valor de corte $\Delta \geq \pm 2$.

As leituras no tempo de teste zero foram consideradas padrões. Um Padrão líquido na cor do concentrado ou tinta não teve sentido, pois esta sofreria a ação do tempo do mesmo modo, com modificações em sua estabilidade no decorrer do tempo. Para isso salvou-se os dados da primeira leitura (tempo = 0) no espectrofotômetro como sendo o padrão.

Tabela 4.10-Resultados de ΔL para as três temperaturas estudadas para tinta preta

DIAS	$\Delta L (0\text{ }^\circ\text{C})$					$\Delta L(25\text{ }^\circ\text{C})$					$\Delta L (60\text{ }^\circ\text{C})$				
	1	2	3	Média	Desvio padrão	1	2	3	Média	Desvio padrão	1	2	3	Média	Desvio padrão
15	-0,13	-0,14	-0,27	-0,18	0,08	-0,08	0,02	0,06	0,00	0,07	0,05	0,04	-0,09	0,00	0,08
30	-0,35	-0,36	-0,49	-0,40	0,08	0,18	0,15	0,00	0,11	0,10	-0,28	-0,31	-0,37	-0,32	0,05
60	-0,25	-0,28	-0,43	-0,32	0,10	-0,24	-0,26	-0,37	-0,29	0,07	-0,25	-0,23	-0,30	-0,26	0,04
90	-0,02	-0,04	-0,15	-0,07	0,07	-0,25	-0,15	-0,11	-0,17	0,07	-0,16	-0,16	-0,22	-0,18	0,03
120	-0,52	-0,42	-0,38	-0,44	0,07	-0,58	-0,59	-0,72	-0,63	0,08	-0,62	-0,63	-0,76	-0,67	0,08
150	-0,29	-0,32	-0,38	-0,33	0,05	-0,36	-0,37	-0,50	-0,41	0,08	-0,14	-0,12	-0,19	-0,15	0,04
165	-0,31	-0,32	-0,45	-0,36	0,08	-0,26	-0,24	-0,31	-0,27	0,04	0,18	0,18	0,12	0,16	0,03
180	-0,35	-0,38	-0,44	-0,39	0,05	-0,34	-0,34	-0,40	-0,36	0,03	0,31	0,31	0,25	0,29	0,03
195	-0,26	-0,13	-0,15	-0,18	0,07	0,13	0,12	-0,01	0,08	0,08	0,66	0,66	0,60	0,64	0,03
210	-0,17	-0,15	-0,22	-0,18	0,04	-0,35	-0,38	-0,53	-0,42	0,10	1,12	1,11	0,98	1,07	0,08
225	-0,18	-0,18	-0,24	-0,20	0,03	-0,15	-0,17	-0,28	-0,20	0,07	1,41	1,41	1,38	1,40	0,02
250	-0,05	-0,06	-0,19	-0,10	0,08	-0,18	-0,08	-0,04	-0,10	0,07	1,61	1,63	1,56	1,60	0,04
275	0,06	0,08	0,01	0,05	0,04	0,14	0,11	0,05	0,10	0,05	1,81	1,81	1,78	1,80	0,02
300	0,06	0,06	0,03	0,05	0,02	0,45	0,44	0,31	0,40	0,08					
315	0,11	0,11	0,08	0,10	0,02	1,01	1,01	0,98	1,00	0,02					
330	0,12	0,14	0,07	0,11	0,04	0,61	0,63	0,56	0,60	0,04					
360	0,41	0,41	0,38	0,40	0,02	0,81	0,81	0,78	0,80	0,02					
390	0,54	0,51	0,45	0,50	0,05	1,34	1,31	1,25	1,30	0,05					
420	0,32	0,31	0,27	0,30	0,03	1,72	1,71	1,67	1,70	0,03					
445	0,44	0,41	0,35	0,40	0,05	1,84	1,81	1,75	1,80	0,05					
460	0,42	0,52	0,56	0,50	0,07	1,92	1,91	1,87	1,90	0,03					

Utilizou-se os valores médios de ΔL listados na Tabela 4.10 nas três temperaturas distintas, para a obtenção das curvas de ΔL em função do tempo (Figura 4.17-a).

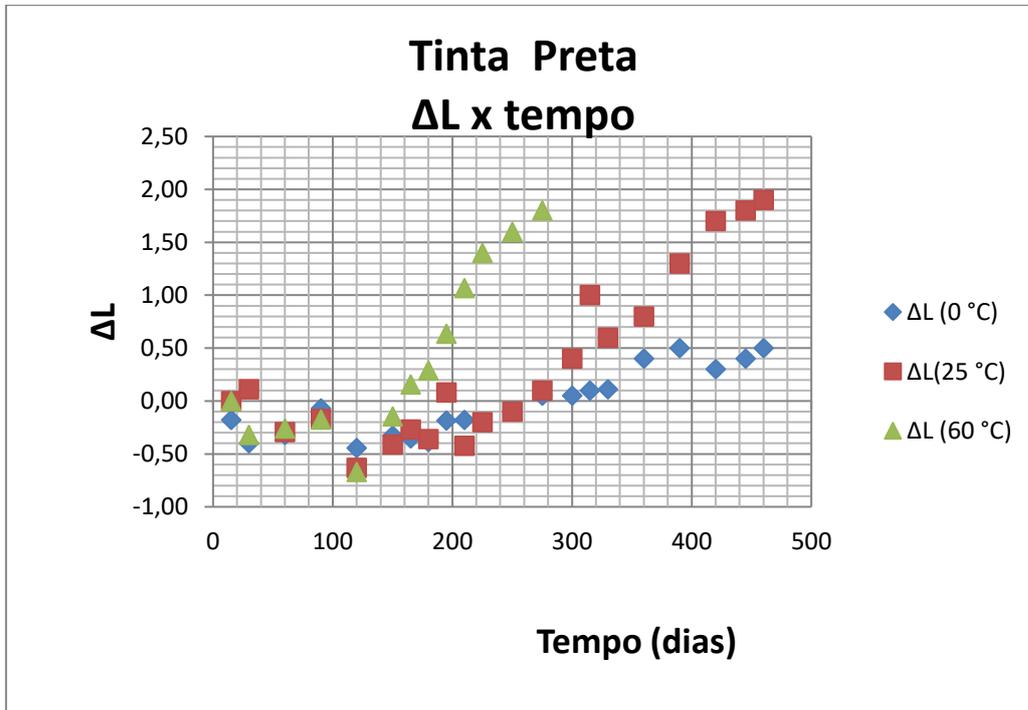


Figura 4.17-a - Gráfico de ΔL ($0\text{ }^\circ\text{C}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$ e $60\text{ }^\circ\text{C}$) x tempo - Tinta Preta

Nos quatro primeiros meses, os valores de ΔL mostraram-se razoavelmente inalterados em relação ao tempo, indicando que não houve floculação visível. Os valores de ΔL aparentemente apresentaram um comportamento linear. Decidiu-se então desprezar os valores iniciais e construir um novo gráfico considerando apenas os valores a partir de 120 dias (Figura 4.17-b).

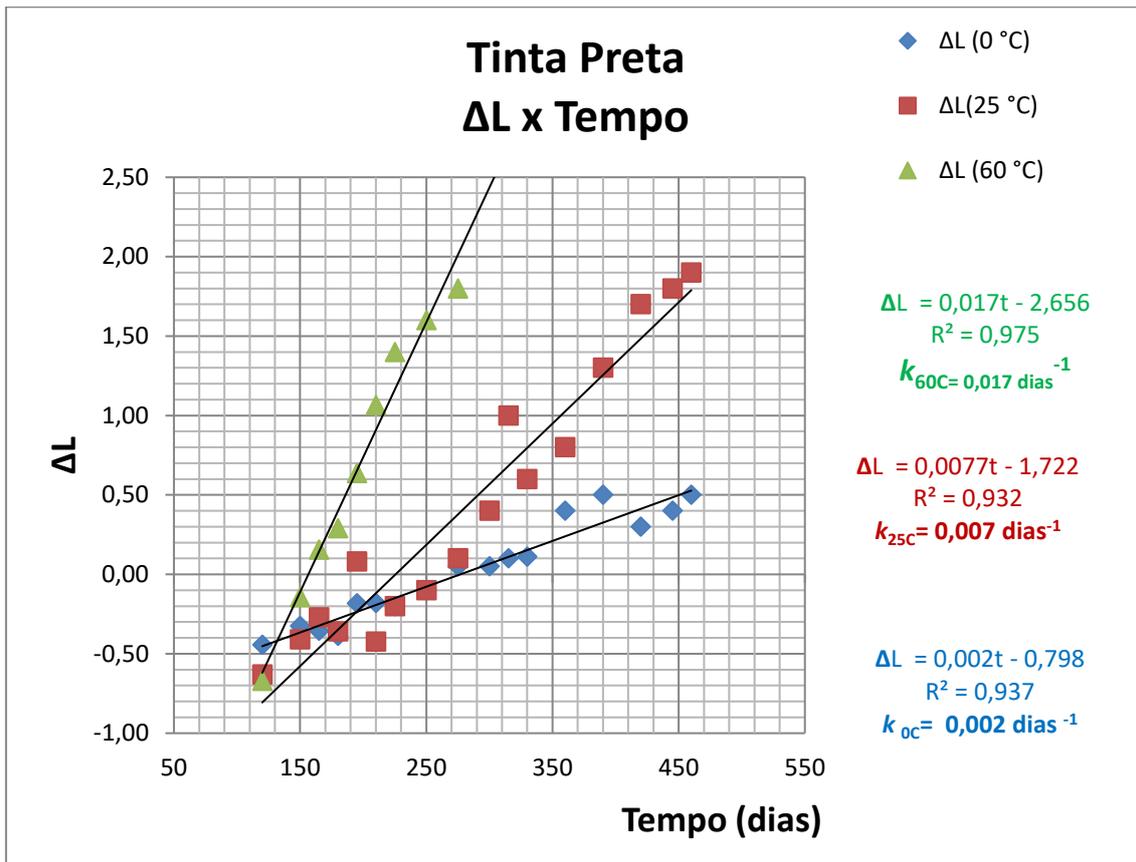


Figura 4.17-b – Gráfico de ΔL (0 °C, 25 °C e 60 °C) x tempo e cálculo das constantes de velocidade - Tinta Preta

Conforme a Figura 4.17-b observou-se um aumento gradativo de ΔL para as três temperaturas em estudo (0 °C, 25 °C e 60°C). O concentrado branco padrão utilizado, mesmo sendo considerado produto de qualidade comprovada, possui também uma velocidade de floculação gradativa, diminuindo seu poder tintorial com o tempo. Sempre existe um “envelhecimento natural”. Ou seja, poderíamos esperar valores cada vez mais negativos de ΔL no decorrer do tempo. Porém neste caso os resultados obtidos são valores cada vez mais positivos, indicando que houve um branqueamento gradativo da tinta preta. A tinta contém pigmento branco misturado

com preto (blenda de concentrado preto teste e concentrado branco padrão). O pigmento preto sofrendo floculação, a tinta aparentará estar menos preta. O mesmo acontece com a floculação natural do pigmento branco quando a tinta fica menos branca. O branqueamento gradativo da tinta preta pode ser explicado considerando que a velocidade de floculação do pigmento preto apresentou-se maior que a velocidade de floculação do pigmento branco, resultando um ΔL mais positivo durante esse período.

Comparando os valores do coeficiente de Determinação R^2 , pôde-se afirmar que os valores de ΔL registrados na Figura 4.17-b registrados ao longo do tempo para as três temperaturas em questão se ajustaram razoavelmente a uma reta, indicando uma cinética de pseudo ordem zero. Os valores das constantes de velocidades (k) estão indicados na Figura 4.17-b.

O parâmetro de aceleração foi calculado para a determinação do prazo de validade final do produto [151]:

$$\alpha_{CA,CM} = \frac{k_{CA}}{k_{CM}} \quad \alpha_{60^\circ\text{C},25^\circ\text{C}} = \frac{k_{60^\circ\text{C}}}{k_{25^\circ\text{C}}} = 0,017/0,0077 = 2,2$$

$$Val_{CM} = Val_{CA} \cdot \alpha_{CA,CM}$$

$$Val_{25^\circ\text{C}} = Val_{60^\circ\text{C}} \cdot \alpha_{60^\circ\text{C},25^\circ\text{C}}$$

$$Val_{25^\circ\text{C}} = 275 \text{ dias} \cdot 2,2 = \mathbf{605 \text{ dias}}$$

A Tabela 4.11 resume os resultados obtidos dos prazos de validade para o concentrado preto, através dos valores de ΔL .

Tabela 4.11. Prazos de validade (dias) univariado - tinta preta

Temperatura de estocagem (°C)	Experimental	Teoria Cinética univariada	Teste acelerado- fator de aceleração univariado
60	275		
25	460	483	605

A segunda coluna da Tabela 4.11 apresenta os resultados obtidos experimentalmente. A terceira coluna é o resultado obtido pelo gráfico e equação da reta fazendo-se a extrapolação das curvas cinéticas até $\Delta L = +2$. A quarta coluna contém os resultados calculados pela teoria cinética através do uso das constantes de velocidade univariadas e do fator de aceleração. Assumindo que o concentrado preto tenha um prazo de validade de 275 dias a 60 °C, as constantes cinéticas k calculadas para cada temperatura são suficientes para uma estimativa do prazo de validade na temperatura de comércio (25°C).

Pelos dados obtidos pelo método univariado, à primeira vista parece que a temperatura tem uma influência muito grande no prazo de validade para pigmentos pretos. Apenas com esses resultados univariados poderíamos pensar em aumentar o prazo de validade de tintas, preservando-as em baixas temperaturas. Porém caberia aqui um estudo de viabilidade econômica.

A seguir, serão analisados os resultados obtidos para o eixo Δa , que estão na Tabela 4.12.

Tabela 4.12- Resultados de Δa para as três temperaturas estudadas para tinta preta

DIAS	$\Delta a(0^\circ\text{C})$					$\Delta a(25^\circ\text{C})$					$\Delta a(60^\circ\text{C})$				
	1	2	3	Média	Desvio padrão	1	2	3	Média	Desvio padrão	1	2	3	Média	Desvio padrão
15	0,02	0,01	-0,12	-0,03	0,08	0,01	0,03	-0,04	0,00	0,04	0,11	0,11	0,05	0,09	0,03
30	0,05	0,05	-0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,02	0,02	0,18	0,17	0,04	0,13	0,08
60	0,17	0,16	0,03	0,12	0,08	0,17	0,19	0,12	0,16	0,04	0,25	0,23	0,12	0,20	0,07
90	0,08	0,06	-0,05	0,03	0,07	0,07	0,07	0,04	0,06	0,02	0,13	0,13	0,10	0,12	0,02
120	-0,02	-0,02	-0,05	-0,03	0,02	0,06	0,04	-0,01	0,03	0,04	0,19	0,15	0,05	0,13	0,07
150	0,05	0,01	-0,09	-0,01	0,07	0,09	0,09	0,03	0,07	0,03	0,11	0,11	0,08	0,10	0,02
165	0,02	0,02	-0,01	0,01	0,02	0,13	0,13	0,07	0,11	0,03	-0,04	0,06	0,10	0,04	0,07
180	-0,02	0,08	0,12	0,06	0,07	0,11	0,11	0,08	0,10	0,02	0,19	0,15	0,05	0,13	0,07
195	0,09	0,05	-0,05	0,03	0,07	0,14	0,10	0,00	0,08	0,07	0,11	0,11	0,05	0,09	0,03
210	0,07	0,03	-0,07	0,01	0,07	0,09	0,09	0,03	0,07	0,03	0,06	0,08	0,01	0,05	0,04
225	0,04	0,06	-0,01	0,03	0,04	0,09	0,11	0,04	0,08	0,04	0,12	0,12	0,09	0,11	0,02
250	0,05	0,05	-0,01	0,03	0,03	0,11	0,11	0,08	0,10	0,02	0,06	0,08	0,01	0,05	0,04
275	0,06	0,05	-0,08	0,01	0,08	0,22	0,18	0,08	0,16	0,07	0,21	0,21	0,18	0,20	0,02
300	0,09	0,07	-0,04	0,04	0,07	0,18	0,18	0,15	0,17	0,02					
315	-0,06	0,04	0,08	0,02	0,07	0,06	0,16	0,20	0,14	0,07					
330	0,08	0,05	-0,01	0,04	0,05	0,16	0,12	0,02	0,10	0,07					
360	0,01	0,01	-0,05	-0,01	0,03	0,03	0,03	-0,04	0,01	0,03					
390	0,03	0,05	-0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	-0,02	0,02	0,03					
420	0,05	0,05	-0,01	0,03	0,03	0,10	0,08	-0,03	0,05	0,07					
445	0,00	0,02	-0,05	-0,01	0,04	0,12	0,12	0,06	0,10	0,03					
460	0,06	0,06	0,03	0,05	0,02	0,13	0,12	-0,01	0,08	0,08					

Os valores médios de Δa (Tabela 4.12) para a tinta preta nas três temperaturas distintas foram utilizados para a construção do gráfico de Δa x tempo.

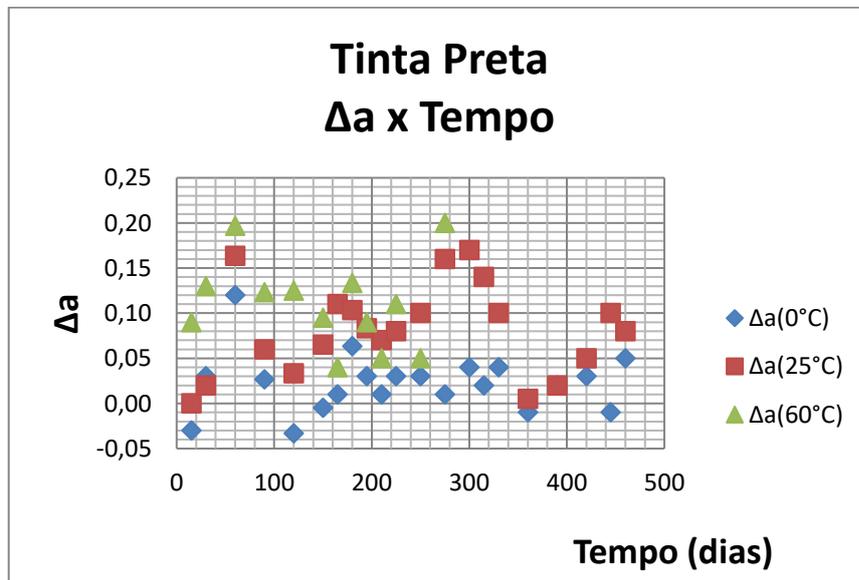


Figura 4.18 – Gráfico de $\Delta a(0^\circ\text{C}, 25^\circ\text{C}$ e $60^\circ\text{C})$ x tempo - Tinta Preta

A variação de Δa nas diferentes temperaturas é bem pequena (entre -0,05 e +0,2) e não foi constatada nenhuma tendência. Como pode ser visto na Figura 4.18, os valores de Δa não se alteram com o decorrer todo tempo.

Seguidamente, serão analisados os resultados ao longo do eixo Δb . Os resultados obtidos experimentalmente estão na Tabela 4.13.

Tabela 4.13- Resultados de Δb para as três temperaturas estudadas para tinta preta

DIAS	$\Delta b(0^\circ\text{C})$					$\Delta b(25^\circ\text{C})$					$\Delta b(60^\circ\text{C})$				
	1	2	3	Média	Desvio padrão	1	2	3	Média	Desvio padrão	1	2	3	Média	Desvio padrão
15	0,01	0,03	-0,04	0,00	0,04	0,02	0,02	-0,04	0,00	0,03	0,13	0,10	-0,05	0,06	0,10
30	0,06	0,06	0,00	0,04	0,03	0,10	0,10	0,04	0,08	0,03	0,13	0,11	0,00	0,08	0,07
60	0,05	0,04	-0,09	0,00	0,08	0,11	0,11	0,05	0,09	0,03	0,15	0,17	0,10	0,14	0,04
90	0,04	0,06	-0,01	0,03	0,04	0,07	0,05	-0,06	0,02	0,07	0,19	0,19	0,13	0,17	0,03
120	0,19	0,19	0,16	0,18	0,02	0,21	0,21	0,18	0,20	0,02	0,41	0,40	0,27	0,36	0,08
150	0,41	0,38	0,32	0,37	0,05	0,46	0,42	0,32	0,40	0,07	0,49	0,51	0,44	0,48	0,04
165	0,48	0,47	0,34	0,43	0,08	0,54	0,54	0,48	0,52	0,03	0,49	0,49	0,46	0,48	0,02
180	0,45	0,45	0,33	0,41	0,07	0,43	0,45	0,38	0,42	0,04	0,43	0,53	0,57	0,51	0,07
195	0,35	0,45	0,49	0,43	0,07	0,53	0,53	0,47	0,51	0,03	0,61	0,57	0,47	0,55	0,07
210	0,67	0,69	0,62	0,66	0,04	0,72	0,71	0,58	0,67	0,08	0,77	0,75	0,64	0,72	0,07
225	0,57	0,57	0,54	0,56	0,02	0,71	0,69	0,58	0,66	0,07	0,67	0,77	0,81	0,75	0,07
250	0,70	0,66	0,56	0,64	0,07	0,62	0,72	0,76	0,70	0,07	0,84	0,81	0,75	0,80	0,05
275	0,72	0,72	0,66	0,70	0,03	0,84	0,81	0,75	0,80	0,05	0,88	0,86	0,81	0,85	0,04
300	0,85	0,83	0,78	0,82	0,04	0,93	0,91	0,86	0,90	0,04					
315	0,92	0,92	0,86	0,90	0,03	0,98	0,98	0,92	0,96	0,03					
330	0,95	0,95	0,89	0,93	0,03	1,02	1,02	0,96	1,00	0,03					
360	1,00	1,00	0,97	0,99	0,02	1,21	1,21	1,18	1,20	0,02					
390	1,04	1,01	0,95	1,00	0,05	1,25	1,23	1,12	1,20	0,07					
420	1,22	1,21	1,17	1,20	0,03	1,21	1,17	1,07	1,15	0,07					
445	1,41	1,41	1,38	1,40	0,02	1,26	1,22	1,12	1,20	0,07					
460	1,27	1,24	1,09	1,20	0,10	1,19	1,16	1,10	1,15	0,05					

Os valores médios de Δb obtidos (Tabela 4.13) para a tinta preta nas três temperaturas distintas foram utilizados para obtenção do gráfico Δb em função do tempo de teste (Figura 4.19).

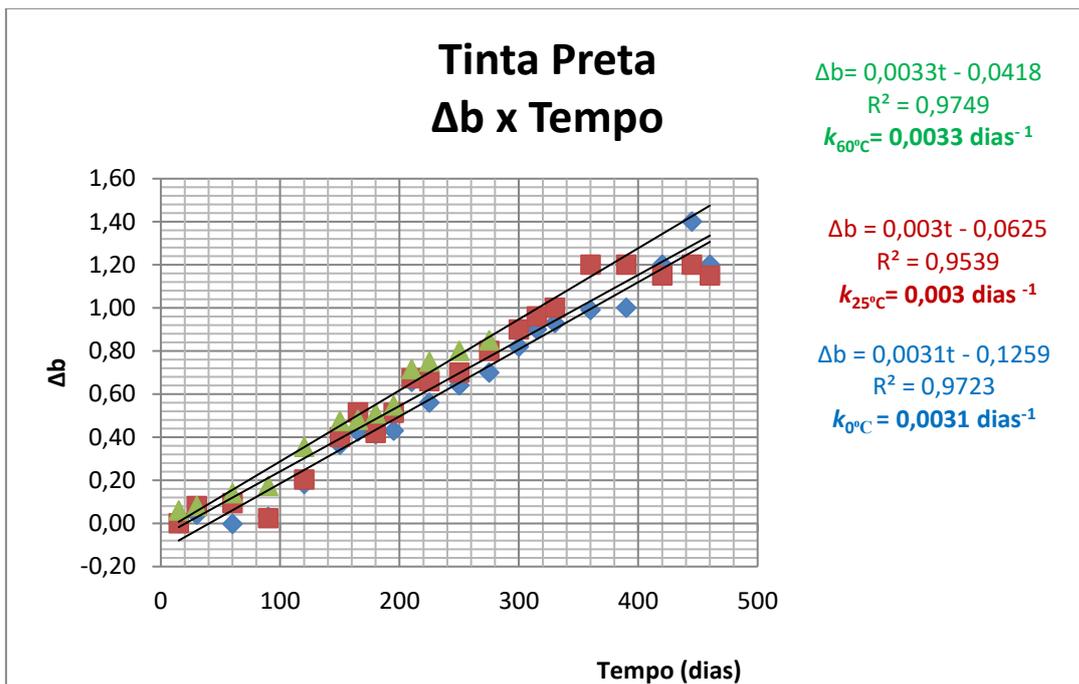


Figura 4.19- Gráfico de Δb (0 °C, 25 °C e 60 °C) x tempo e cálculo das constantes de velocidade- Tinta preta

Os valores cada vez mais positivos de Δb no decorrer do tempo, para as três temperaturas (0 °C, 25 °C e 60 °C) seguem a mesma tendência (pois a inclinação das retas ajustadas é basicamente a mesma). Analisando a magnitude dos valores de Δb , ocorre um amarelamento gradual, mas de magnitude pequena ao longo do tempo. Esse amarelamento supostamente é ocasionado pela oxidação da resina.

Utilizando-se de métodos quimiométricos, consideraram-se todas as leituras simultaneamente e não os valores médios, como nos casos univariados. Aplicou-se a análise de componentes principais aos dados originais. Os escores obtidos da análise de componentes principais podem ser visualizados graficamente na Figura 4.20 juntamente com a Tabela de pesos.

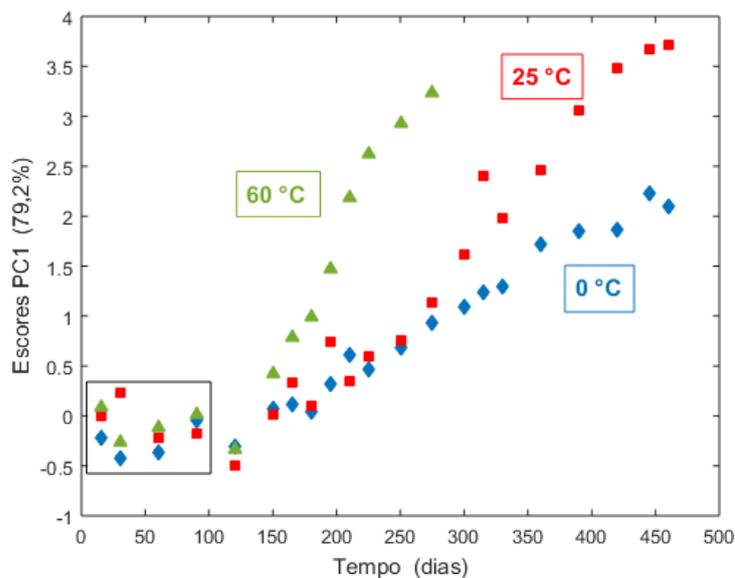


Figura 4.21-a – Gráfico dos escores de PC1 x tempo – Tinta Preta

Notou-se novamente que os valores iniciais referentes aos três primeiros meses apresentaram-se inalterados nas três temperaturas. Decidiu-se desconsiderar esses valores de escores e construir um novo gráfico apenas com os valores a partir de 120 dias (Figura 4.21-b)

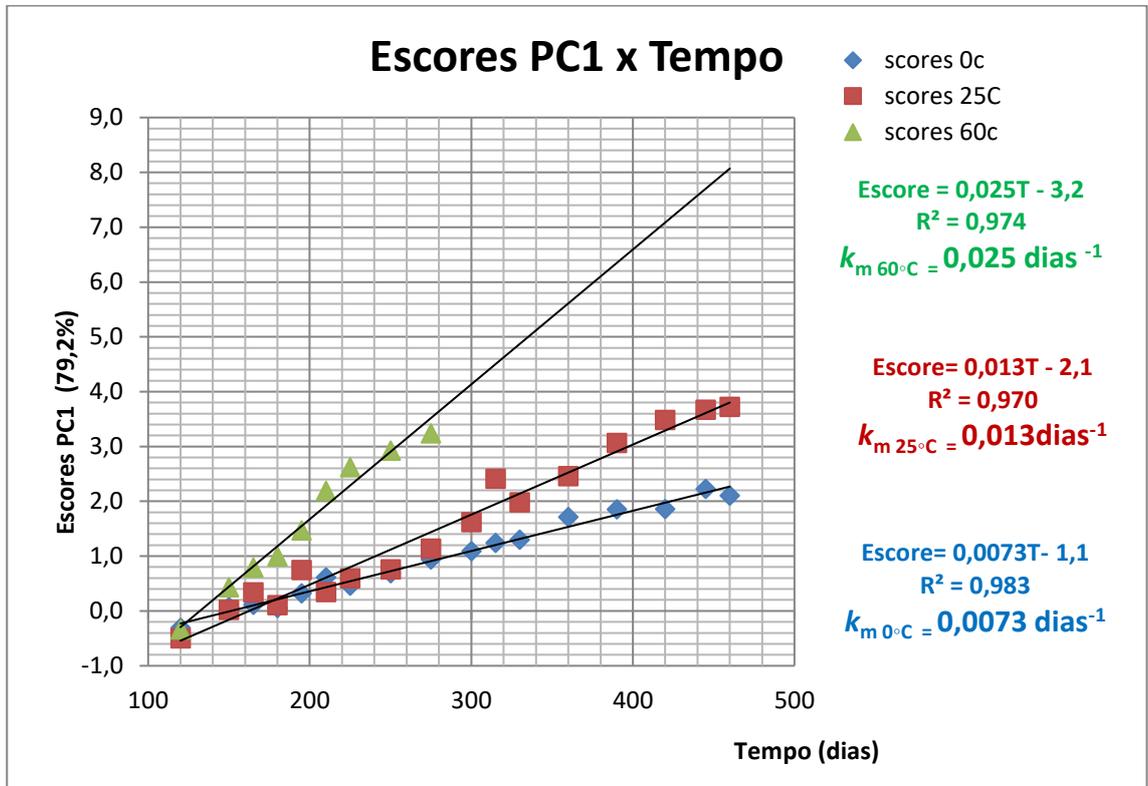


Figura 4.21-b – Gráfico dos escores de PC1 x tempo para determinação das constantes de velocidade multivariada – Tinta Preta

O parâmetro de aceleração, que estabelece a relação entre as velocidades de degradação nas condições aceleradas CA (60 °C) e de mercado CM (25 °C) foi calculado para a determinação do prazo de validade final do produto, conforme descrito abaixo.[151]

$$\alpha_{CA,CM} = \frac{k_{mCA}}{k_{mCM}}$$

$$\alpha_{60^{\circ}C,25^{\circ}C} = \frac{k_{m60^{\circ}C}}{k_{m25^{\circ}C}} = 0,025/0,013=1,9$$

$$Val_{CM} = Val_{CA} \cdot \alpha_{CA,CM}$$

$$Val_{25^{\circ}C} = Val_{60^{\circ}C} \cdot \alpha_{60^{\circ}C,25^{\circ}C}$$

$$Val_{25^{\circ}C} = 275\ \text{dias} \cdot 1,9 = 523\ \text{dias}$$

Foi mencionado anteriormente que a segunda componente principal também apresenta uma correlação com o tempo a partir dos quatro primeiros meses de análise. A Figura 4.22 mostra os escores de PC2 ao longo do tempo a partir de 165 dias.

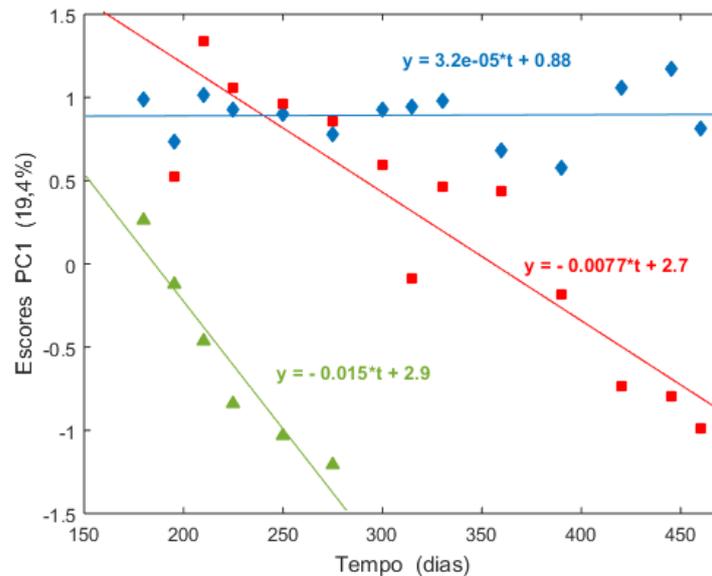


Figura 4.22 – Gráfico dos escores de PC2 x tempo – Tinta Preta.

Fazendo os cálculos das constantes de velocidade e do fator de aceleração, obtém-se um valor de $\alpha_{60^{\circ}\text{C},25^{\circ}\text{C}} = 0,015/0,00077=1,9$. Esse valor é igual àquele obtido quando consideramos os escores da primeira componente principal, confirmando o prazo de validade multivariado encontrado anteriormente de 523 dias.

A constante de velocidade para as amostras estocadas a 0 °C é igual a zero ($3,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), indicando que essa componente principal não contém informação alguma da degradação da tinta no decorrer do tempo.

Tabela 4.14. Prazos de validade (dias) comparativos para a Tinta Preta

			Teste acelerado (Fator de aceleração)	
Temperatura de estocagem (°C)	Experimental (dias)	Teoria Cinética (univariado)	Univariado (dias)	Multivariado (dias)
60	275			
25	460	483	605	523

Neste caso da tinta preta, os valores de ΔL (Figura 4.17-b) e Δb (Figura 4.19) apresentaram tendências significativas no decorrer do teste. Pela Tabela 4.14 observou-se que pelo fator de aceleração multivariado foi possível obter um prazo de validade mais próximo do valor experimental. Mediante a influência de ΔL e Δb ser notória, considerar o cálculo do prazo de validade pelo fator de aceleração multivariado nos pareceu mais lógico.

Utilizando os valores das constantes de velocidade obtidas graficamente nas diferentes temperaturas pelas Figuras 4.19-b e 4.21-b (Scores x tempo) foi possível calcular graficamente a energia de ativação univariada e multivariada, baseando-se na equação de Arrhenius (Figura 4.23).

$k_{\Delta L}$	k_m	T	$\ln k_{\Delta L}$	$\ln k_m$	1/T
0,002	0,0073	273	-6,21461	-4,91988	0,0037
0,0077	0,013	298	-4,86653	-4,34281	0,0034
0,017	0,025	333	-4,07454	-3,68888	0,0030

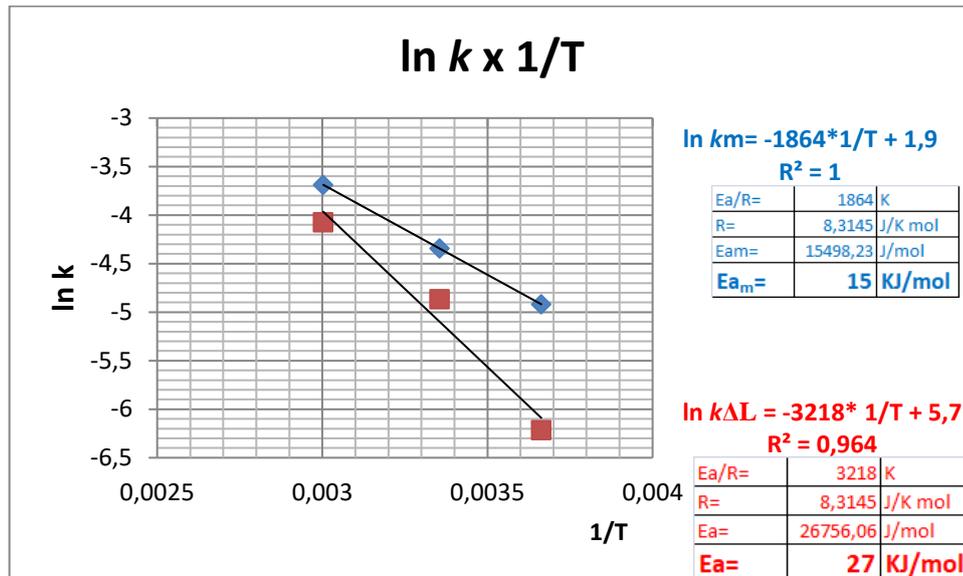


Figura 4.23– Gráfico comparativo de $\ln k_m$ e $\ln k_{\Delta L} \times 1/T$ para o cálculo da energia de ativação univariado e multivariado da tinta preta

A energia de ativação determinada utilizando as constantes de escores (multivariada, k_m), $E_a = 15$ KJ/mol, apresentou-se menor que a energia de ativação univariada calculada pelas constantes $k_{\Delta b}$ ($E_a = 27$ KJ/mol). De acordo com abordagem multivariada, foi “mais fácil” transpor as barreiras energéticas para o início da degradação do concentrado preto.

Utilizando-se uma análise multivariada obteve-se um resultado mais crítico, onde todos os dados de ΔL , Δa e Δb contribuíram na determinação do prazo de validade mais real e completo.

4.4- TINTA AZUL

Para as tintas azul e branca, as quantidades de medições a princípio, não foram suficientes para obtenção de gráficos com curvas significativas para uma análise de prazo de validade. Por essa razão ao invés de triplicata utilizou-se seis medições e os valores de ΔL , Δa e Δb foram medidos semanalmente (Tabelas 4.15, 4.16 e 4.17). Considerou-se como nos casos anteriores, o valor de corte de $\Delta \pm 2$. Ou seja, quando o valor de ΔL , Δa ou Δb atingisse um valor ≥ 2 , a amostra de concentrado e conseqüentemente da tinta estaria fora dos padrões de qualidade.[164] Lembrando que esse valor de $\Delta \geq 2$ foi escolhido pois é um valor detectável visualmente para a maioria das pessoas. Quanto menor esse valor, mais crítico indicaria a estabilidade exigida e conseqüentemente o prazo de validade. A tinta azul mostrou-se inadequada na condição acelerada (60 °C) em 196 dias quando o valor médio de Δb atingiu o valor de corte, como pode ser visto na Tabela 4.17. Nas Tabelas 4.15 e 4.16 onde se encontram os valores médios de ΔL e Δa , respectivamente, os valores de corte não foram atingidos para nenhuma das temperaturas.

Tabela 4.15- Resultados de ΔL para as três temperaturas estudadas para tinta azul

DIAS	ΔL (0 °C)							ΔL (25 °C)							ΔL (60 °C)									
	1	2	3	4	5	6	Média	Desvio padrão	1	2	3	4	5	6	Média	Desvio padrão	1	2	3	4	5	6	Média	Desvio padrão
0	-0,37	-0,34	-0,28	-0,28	-0,38	-0,35	-0,33	0,04	-0,24	-0,23	-0,19	-0,23	-0,19	-0,24	-0,22	0,02	0,28	0,29	0,35	0,35	0,27	0,28	0,30	0,04
7	-0,47	-0,47	-0,41	-0,41	-0,48	-0,48	-0,45	0,03	-0,34	-0,34	-0,31	-0,31	-0,34	-0,34	-0,33	0,02	0,49	0,47	0,54	0,52	0,46	0,52	0,50	0,03
14	-0,21	-0,23	-0,16	-0,22	-0,16	-0,22	-0,20	0,03	-0,27	-0,28	-0,22	-0,28	-0,22	-0,27	-0,25	0,02	0,43	0,43	0,45	0,42	0,45	0,45	0,44	0,02
21	-0,32	-0,32	-0,26	-0,26	-0,33	-0,31	-0,30	0,03	-0,28	-0,29	-0,26	-0,26	-0,29	-0,29	-0,28	0,02	0,38	0,38	0,44	0,44	0,37	0,39	0,40	0,03
28	-0,25	-0,24	-0,11	-0,14	-0,17	-0,29	-0,20	0,07	-0,33	-0,26	-0,28	-0,28	-0,34	-0,34	-0,32	0,03	0,51	0,54	0,60	0,68	0,57	0,59	0,55	0,04
35	-0,34	-0,31	-0,25	-0,25	-0,33	-0,32	-0,30	0,04	-0,31	-0,28	-0,22	-0,22	-0,30	-0,29	-0,27	0,04	0,39	0,37	0,44	0,42	0,36	0,42	0,40	0,03
42	-0,26	-0,24	-0,13	-0,25	-0,25	-0,13	-0,21	0,06	-0,29	-0,26	-0,20	-0,22	-0,23	-0,30	-0,25	0,04	0,48	0,48	0,51	0,47	0,50	0,50	0,49	0,02
49	-0,26	-0,23	-0,17	-0,19	-0,27	-0,20	-0,22	0,04	-0,21	-0,20	-0,16	-0,20	-0,16	-0,21	-0,19	0,02	0,49	0,49	0,52	0,52	0,49	0,49	0,50	0,02
56	-0,23	-0,20	-0,14	-0,14	-0,22	-0,21	-0,19	0,04	-0,19	-0,16	-0,10	-0,12	-0,20	-0,13	-0,15	0,04	0,54	0,52	0,59	0,57	0,51	0,57	0,55	0,03
63	-0,21	-0,23	-0,16	-0,18	-0,24	-0,18	-0,20	0,03	-0,26	-0,23	-0,17	-0,17	-0,25	-0,24	-0,22	0,04	0,54	0,54	0,57	0,53	0,56	0,56	0,55	0,02
70	-0,19	-0,19	-0,16	-0,16	-0,19	-0,19	-0,18	0,02	-0,11	-0,11	-0,08	-0,09	-0,09	-0,12	-0,10	0,02	0,48	0,48	0,54	0,53	0,51	0,46	0,50	0,03
77	-0,13	-0,12	-0,08	-0,12	-0,08	-0,13	-0,11	0,02	-0,10	-0,10	-0,07	-0,07	-0,10	-0,10	-0,09	0,02	0,56	0,59	0,65	0,65	0,57	0,58	0,60	0,04
84	-0,25	-0,25	-0,22	-0,25	-0,25	-0,24	-0,24	0,02	-0,21	-0,18	-0,12	-0,14	-0,15	-0,22	-0,17	0,04	0,39	0,39	0,42	0,41	0,41	0,38	0,40	0,02
91	-0,21	-0,18	-0,12	-0,14	-0,15	-0,22	-0,17	0,04	-0,11	-0,10	-0,06	-0,10	-0,06	-0,11	-0,09	0,02	0,68	0,69	0,75	0,73	0,72	0,65	0,70	0,04
98	-0,18	-0,18	-0,15	-0,16	-0,19	-0,16	-0,17	0,02	-0,10	-0,10	-0,07	-0,07	-0,10	-0,10	-0,09	0,02	0,60	0,61	0,65	0,61	0,65	0,60	0,62	0,02
105	-0,11	-0,10	-0,06	-0,10	-0,06	-0,11	-0,09	0,02	-0,16	-0,18	-0,11	-0,11	-0,17	-0,17	-0,15	0,03	0,58	0,58	0,61	0,61	0,58	0,58	0,59	0,02
112	-0,15	-0,12	-0,06	-0,08	-0,16	-0,09	-0,11	0,04	-0,08	-0,08	-0,05	-0,08	-0,05	-0,08	-0,07	0,02	0,69	0,67	0,74	0,74	0,68	0,68	0,70	0,03
119	-0,14	-0,11	-0,05	-0,05	-0,13	-0,12	-0,10	0,04	-0,08	-0,05	0,01	-0,01	-0,02	-0,09	-0,04	0,04	0,59	0,59	0,62	0,59	0,62	0,59	0,60	0,02
126	-0,10	-0,10	-0,07	-0,08	-0,08	-0,11	-0,09	0,02	-0,14	-0,13	-0,09	-0,13	-0,09	-0,14	-0,12	0,02	0,50	0,53	0,59	0,57	0,56	0,49	0,54	0,04
133	-0,15	-0,12	-0,06	-0,08	-0,09	-0,16	-0,11	0,04	-0,13	-0,10	-0,04	-0,06	-0,14	-0,07	-0,09	0,04	0,68	0,68	0,74	0,72	0,66	0,72	0,70	0,03
140	-0,01	-0,01	0,02	-0,01	0,02	-0,01	0,00	0,02	-0,09	-0,06	0,00	0,00	-0,08	-0,07	-0,05	0,04	0,67	0,67	0,70	0,67	0,70	0,67	0,68	0,02
147	-0,14	-0,11	-0,05	-0,07	-0,08	-0,15	-0,10	0,04	0,00	0,02	0,13	0,01	0,01	0,13	0,05	0,06	0,71	0,74	0,80	0,78	0,77	0,70	0,75	0,04
154	0,01	0,01	0,04	0,04	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,01	0,05	0,01	0,05	0,00	0,02	0,02	0,77	0,77	0,80	0,77	0,80	0,77	0,78	0,02
161	0,09	0,07	0,14	0,14	0,08	0,08	0,10	0,03	0,02	0,05	0,11	0,09	0,08	0,01	0,06	0,04	0,68	0,69	0,75	0,73	0,72	0,65	0,70	0,04
168	0,09	0,09	0,12	0,09	0,12	0,09	0,10	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,01	0,02	0,63	0,64	0,68	0,64	0,68	0,63	0,65	0,02
175	0,01	0,04	0,10	0,08	0,07	0,00	0,05	0,04	0,05	0,08	0,14	0,12	0,11	0,04	0,09	0,04	0,76	0,76	0,79	0,79	0,76	0,76	0,77	0,02
182	0,05	0,08	0,10	0,08	0,10	0,05	0,07	0,02	0,06	0,09	0,15	0,13	0,12	0,05	0,10	0,04	0,76	0,79	0,85	0,83	0,82	0,75	0,80	0,04
189	0,06	0,09	0,15	0,13	0,05	0,12	0,10	0,04	0,06	0,06	0,09	0,06	0,09	0,06	0,07	0,02	0,69	0,69	0,72	0,71	0,69	0,71	0,70	0,02
196	0,01	0,04	0,10	0,10	0,02	0,03	0,05	0,04	0,11	0,14	0,20	0,18	0,17	0,10	0,15	0,04	0,76	0,76	0,79	0,76	0,79	0,76	0,77	0,02
203	0,15	0,13	0,20	0,18	0,12	0,18	0,16	0,03	0,04	0,07	0,13	0,11	0,10	0,03	0,08	0,04	0,65	0,68	0,94	0,92	0,91	0,84	0,69	0,04
210	0,01	0,04	0,10	0,08	0,07	0,00	0,05	0,04	0,00	0,02	0,13	0,01	0,01	0,13	0,05	0,06								
217	0,09	0,09	0,12	0,12	0,09	0,09	0,10	0,02	0,10	0,13	0,19	0,17	0,09	0,16	0,14	0,04								
224	0,15	0,13	0,20	0,20	0,14	0,14	0,16	0,03	0,12	0,15	0,21	0,21	0,13	0,14	0,16	0,04								
231	0,09	0,09	0,12	0,09	0,12	0,09	0,10	0,02	0,09	0,07	0,14	0,12	0,06	0,12	0,10	0,03								
238	0,09	0,07	0,14	0,12	0,06	0,12	0,10	0,03	0,19	0,19	0,22	0,22	0,19	0,19	0,20	0,02								
245	0,17	0,17	0,20	0,20	0,17	0,17	0,18	0,02	0,18	0,19	0,23	0,19	0,23	0,18	0,20	0,02								
252	0,09	0,07	0,14	0,14	0,08	0,08	0,10	0,03	0,14	0,14	0,17	0,14	0,17	0,14	0,15	0,02								

Utilizou-se os valores médios de ΔL obtidos (Tabela 4.15) nas três temperaturas distintas para obtenção do gráfico ΔL em função do tempo (Figura 4.24).

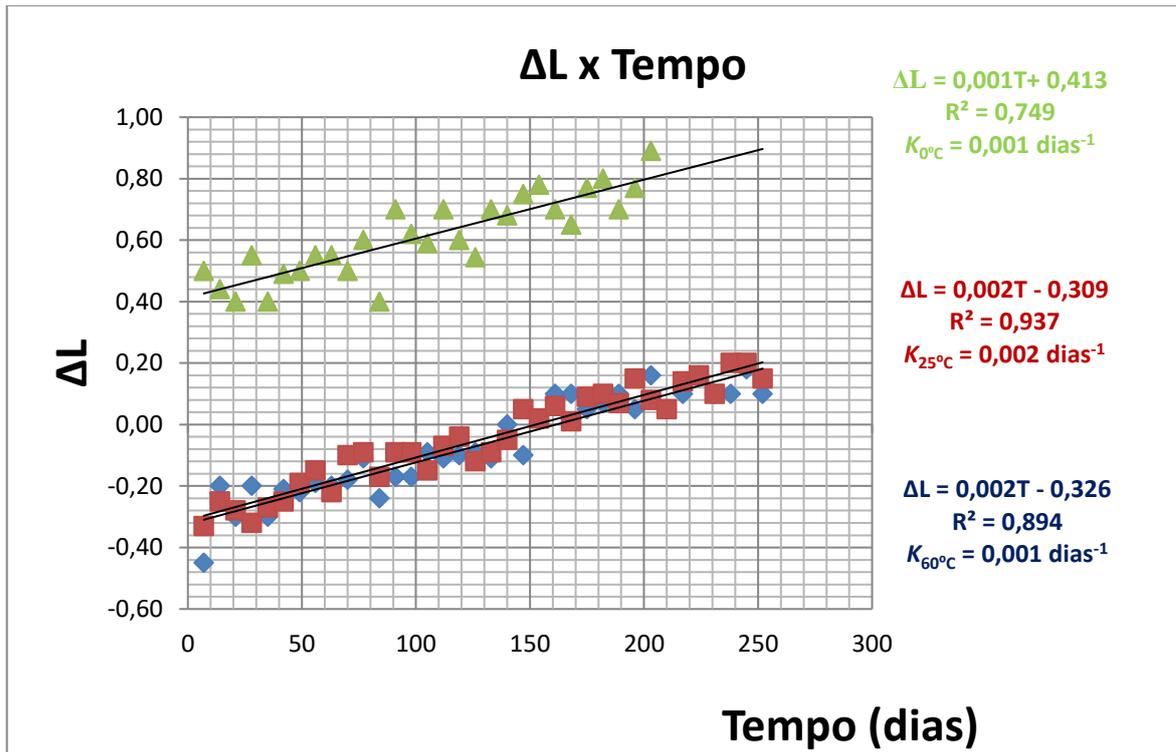


Figura 4.24– Gráfico de ΔL (0 °C, 25 °C e 60 °C) x tempo e cálculo das constantes de velocidade- Tinta Azul

Conforme a Figura 4.24 observou-se um acréscimo gradativo nos valores de ΔL para as três temperaturas em estudo (0 °C, 25 °C e 60 °C). O concentrado branco padrão utilizado, mesmo sendo considerado um produto de qualidade comprovada, possui também uma perda de estabilidade, ou diminuição da dispersão do pigmento, diminuindo seu poder de tingimento. Deveríamos então esperar valores cada vez mais negativos de ΔL no decorrer do tempo. Porém neste caso os resultados registrados de ΔL são cada vez mais positivos. Ou seja, temos um branqueamento gradativo da tinta azul (blenda azul/branco). Apesar do pigmento branco sofrer também uma floculação natural e a tinta se tornar menos branca, a velocidade de floculação do pigmento azul se apresenta dominante. Por outro lado, a tinta aparentará estar menos azul à medida que o pigmento azul perde sua estabilidade. Como a tinta contém pigmento branco misturado com azul, com a floculação mais rápida do pigmento azul, a tinta ficará menos azul, e mais branca. Conforme a Figura 4.24 observou-se que a amostra estocada a 60 °C já na primeira leitura a 15 dias apresentou-se mais branca (ou seja, ΔL mais positivo) que as amostras a 25 °C e 0 °C. O pigmento azul estocada a 60 °C ,apresentou uma perda

significativa na dispersão e/ou estabilidade (um grau de floculação acentuadamente maior que nas duas outras temperaturas de teste). Ao ficar menos azul o espectrofotômetro detectou uma amostra mais branca após 07 dias de teste.

Pela Figura 4.24 constatou-se nos valores de ΔL uma correlação positiva ao longo do tempo, em todas as temperaturas analisadas. O processo de degradação segue uma cinética de ordem pseudo zero. As curvas ajustadas têm praticamente a mesma inclinação e o comportamento em ΔL para as temperaturas ambiente e a 0 °C são os mesmos. Contudo para o estudo univariado, a princípio as variações de ΔL não foram consideradas para a determinação do prazo de validade.

Tabela 4.16- Resultados de Δa para as três temperaturas estudadas para tinta azul

Dias	Δa(0°C)						Δa(25°C)						Δa(60°C)											
	1	2	3	4	5	6	Média	Desvio padrão	1	2	3	4	5	6	Média	Desvio padrão	1	2	3	4	5	6	Média	Desvio padrão
0	-0,12	-0,12	-0,06	-0,07	-0,09	-0,14	-0,10	0,03	-0,06	-0,03	0,03	0,01	0,00	-0,07	-0,02	0,04	0,55	0,47	0,48	0,54	0,51	0,45	0,50	0,04
7	-0,13	-0,10	-0,04	-0,06	-0,07	-0,14	-0,09	0,04	-0,12	-0,11	-0,07	-0,11	-0,07	-0,12	-0,10	0,02	0,34	0,34	0,37	0,33	0,36	0,36	0,33	0,02
14	-0,10	-0,09	-0,05	-0,09	-0,05	-0,10	-0,08	0,02	-0,05	-0,05	-0,02	-0,02	-0,05	-0,05	-0,04	0,02	0,29	0,32	0,38	0,36	0,35	0,28	0,33	0,04
21	-0,10	-0,07	-0,01	-0,03	-0,11	-0,04	-0,06	0,04	-0,08	-0,10	-0,03	-0,03	-0,09	-0,09	-0,07	0,03	0,35	0,36	0,40	0,38	0,40	0,35	0,37	0,02
28	-0,11	-0,08	-0,02	-0,02	-0,10	-0,09	-0,07	0,04	-0,04	-0,04	-0,01	-0,04	-0,01	-0,04	-0,03	0,02	0,43	0,43	0,46	0,43	0,46	0,43	0,44	0,02
35	-0,21	-0,23	-0,16	-0,18	-0,24	-0,18	-0,20	0,03	-0,15	-0,12	-0,06	-0,08	-0,09	-0,16	-0,11	0,04	0,41	0,44	0,50	0,48	0,47	0,40	0,45	0,04
42	-0,11	-0,11	-0,05	-0,07	-0,13	-0,07	-0,09	0,03	-0,22	-0,21	-0,17	-0,21	-0,17	-0,22	-0,20	0,02	0,30	0,30	0,33	0,30	0,33	0,30	0,31	0,02
49	-0,12	-0,12	-0,06	-0,07	-0,09	-0,14	-0,10	0,03	-0,07	-0,04	0,02	0,00	-0,08	-0,01	-0,03	0,04	0,36	0,39	0,45	0,43	0,42	0,35	0,40	0,04
56	-0,21	-0,21	-0,18	-0,19	-0,22	-0,19	-0,20	0,02	-0,34	-0,31	-0,25	-0,25	-0,33	-0,32	-0,30	0,04	0,56	0,59	0,65	0,63	0,62	0,55	0,60	0,04
63	-0,34	-0,31	-0,25	-0,27	-0,28	-0,35	-0,30	0,04	-0,05	-0,02	0,04	0,02	0,01	-0,06	-0,01	0,04	0,18	0,19	0,23	0,22	0,17	0,21	0,20	0,02
70	0,09	0,09	0,12	0,09	0,12	0,09	0,10	0,02	-0,24	-0,23	-0,19	-0,23	-0,19	-0,24	-0,22	0,02	0,42	0,43	0,47	0,43	0,47	0,42	0,44	0,02
77	-0,12	-0,09	-0,03	-0,05	-0,06	-0,13	-0,08	0,04	0,06	0,09	0,15	0,13	0,05	0,12	0,10	0,04	0,19	0,20	0,24	0,20	0,24	0,19	0,21	0,02
84	-0,10	-0,07	-0,01	-0,03	-0,04	-0,11	-0,06	0,04	-0,24	-0,23	-0,19	-0,23	-0,19	-0,24	-0,22	0,02	0,46	0,49	0,55	0,53	0,45	0,52	0,50	0,04
91	-0,08	-0,08	-0,05	-0,06	-0,09	-0,06	-0,07	0,02	-0,08	-0,05	0,01	-0,01	-0,09	-0,02	-0,04	0,04	0,21	0,21	0,27	0,26	0,24	0,19	0,23	0,03
98	-0,10	-0,10	-0,07	-0,10	-0,07	-0,10	-0,09	0,02	-0,10	-0,07	-0,01	-0,01	-0,09	-0,08	-0,06	0,04	0,55	0,53	0,60	0,58	0,52	0,58	0,56	0,03
105	-0,13	-0,10	-0,04	-0,06	-0,07	-0,14	-0,09	0,04	-0,09	-0,11	-0,04	-0,06	-0,12	-0,06	-0,09	0,03	0,40	0,40	0,46	0,44	0,38	0,44	0,42	0,03
112	0,08	0,08	0,11	0,10	0,07	0,10	0,09	0,02	0,08	0,09	0,13	0,09	0,13	0,08	0,10	0,02	0,28	0,31	0,37	0,36	0,27	0,33	0,32	0,04
119	-0,10	-0,10	-0,07	-0,10	-0,07	-0,10	-0,09	0,02	-0,03	-0,03	0,00	-0,03	0,00	-0,03	-0,02	0,02	0,42	0,45	0,51	0,43	0,48	0,41	0,46	0,04
126	-0,10	-0,07	-0,01	-0,03	-0,04	-0,11	-0,06	0,04	0,06	0,09	0,15	0,13	0,12	0,05	0,10	0,04	0,46	0,46	0,52	0,51	0,49	0,44	0,48	0,03
133	-0,25	-0,23	-0,22	-0,24	-0,24	-0,22	-0,20	0,06	-0,24	-0,21	-0,15	-0,17	-0,18	-0,25	-0,20	0,04	0,42	0,43	0,47	0,43	0,47	0,42	0,44	0,02
140	0,08	0,09	0,13	0,09	0,13	0,08	0,10	0,02	-0,11	-0,11	-0,05	-0,06	-0,08	-0,13	-0,09	0,03	0,50	0,50	0,53	0,52	0,49	0,52	0,51	0,02
147	-0,24	-0,21	-0,15	-0,17	-0,18	-0,25	-0,20	0,04	-0,08	-0,05	0,01	-0,01	-0,02	-0,09	-0,04	0,04	0,09	0,09	0,12	0,09	0,12	0,09	0,10	0,02
154	0,09	0,09	0,12	0,09	0,12	0,09	0,10	0,02	-0,06	-0,03	0,03	0,01	0,00	-0,07	-0,02	0,04	0,17	0,20	0,26	0,24	0,23	0,16	0,21	0,04
161	-0,34	-0,31	-0,25	-0,27	-0,28	-0,35	-0,30	0,04	0,06	0,06	0,09	0,06	0,09	0,06	0,07	0,02	0,10	0,11	0,15	0,11	0,15	0,10	0,12	0,02
168	-0,24	-0,21	-0,15	-0,17	-0,18	-0,25	-0,20	0,04	-0,34	-0,31	-0,25	-0,27	-0,28	-0,35	-0,30	0,04	0,51	0,54	0,60	0,58	0,50	0,57	0,55	0,04
175	-0,31	-0,31	-0,28	-0,31	-0,28	-0,31	-0,30	0,02	-0,16	-0,15	-0,11	-0,15	-0,11	-0,16	-0,14	0,02	0,59	0,59	0,62	0,61	0,58	0,61	0,60	0,02
182	-0,12	-0,09	-0,03	-0,05	-0,06	-0,13	-0,08	0,04	0,02	0,05	0,11	0,09	0,08	0,01	0,06	0,04	0,21	0,21	0,24	0,21	0,24	0,21	0,22	0,02
189	-0,07	-0,06	-0,02	-0,06	-0,02	-0,07	-0,05	0,02	-0,07	-0,04	0,02	0,00	-0,01	-0,08	-0,03	0,04	0,41	0,44	0,50	0,48	0,47	0,40	0,45	0,04
196	-0,09	-0,06	0,00	-0,02	-0,10	-0,03	-0,05	0,04	-0,05	-0,05	-0,02	-0,03	-0,06	-0,03	-0,04	0,02	0,44	0,44	0,47	0,46	0,43	0,46	0,45	0,02
203	-0,13	-0,10	-0,04	-0,04	-0,12	-0,11	-0,09	0,04	-0,04	-0,04	0,02	0,00	-0,06	0,00	-0,02	0,03	0,59	0,59	0,62	0,59	0,62	0,59	0,60	0,02
210	-0,31	-0,31	-0,28	-0,31	-0,28	-0,31	-0,30	0,02	-0,05	-0,05	-0,02	-0,03	-0,06	-0,03	-0,04	0,02								
217	-0,12	-0,09	-0,03	-0,05	-0,06	-0,13	-0,08	0,04	-0,10	-0,10	-0,07	-0,10	-0,07	-0,10	-0,09	0,02								
224	0,05	0,07	0,18	0,06	0,06	0,18	0,10	0,06	-0,26	-0,23	-0,17	-0,19	-0,20	-0,27	-0,22	0,04								
231	0,08	0,09	0,13	0,09	0,13	0,08	0,10	0,02	-0,11	-0,09	0,02	-0,10	-0,10	0,02	-0,06	0,06								
238	-0,14	-0,11	-0,05	-0,07	-0,08	-0,15	-0,10	0,04	-0,22	-0,21	-0,17	-0,21	-0,17	-0,22	-0,20	0,02								
245	0,07	0,07	0,10	0,09	0,06	0,09	0,08	0,02	0,09	0,09	0,12	0,09	0,12	0,09	0,10	0,02								
252	-0,34	-0,31	-0,25	-0,27	-0,28	-0,35	-0,30	0,04	0,06	0,09	0,15	0,13	0,12	0,05	0,10	0,04								

Utilizou-se os valores médios de Δa obtidos para a tinta azul nas três temperaturas distintas para obtenção do gráfico de Δa em função do tempo de teste (Figura 4.25),

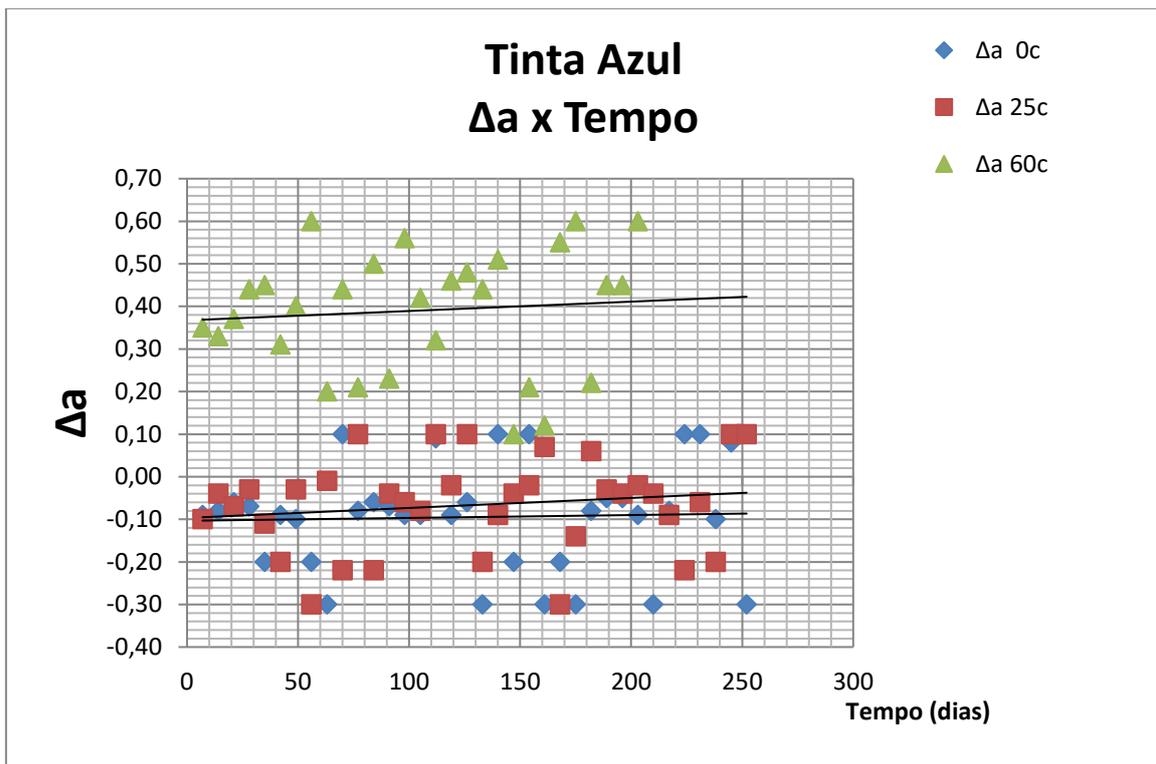


Figura 4.25 – Gráfico de $\Delta a(0\text{ }^{\circ}\text{C}, 25\text{ }^{\circ}\text{C e } 60\text{ }^{\circ}\text{C})$ x Tempo - Tinta Azul

Pelos valores obtidos de Δa não constatou-se nenhuma tendência na variação de cor vermelho-verde (Figura 4.25). Os valores de Δa mostraram-se aproximadamente constantes nas temperaturas estudadas. Tendem a serem próximos de zero na temperatura de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ligeiramente maiores na temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para um estudo de tinta azul os valores de Δb sem dúvida serão interessantes conforme veremos adiante.

Tabela 4.17- Resultados de Δb para as três temperaturas estudadas para tinta azul

DIAS	Δb(0°C)							Δb(25°C)							Δb(60°C)									
	1	2	3	4	5	6	Média	Desvio padrão	1	2	3	4	5	6	Média	Desvio padrão	1	2	3	4	5	6	Média	Desvio padrão
0	-0,19	-0,19	-0,13	-0,14	-0,16	-0,21	-0,17	0,03	-0,10	-0,18	-0,17	-0,11	-0,14	-0,20	-0,15	0,04	-0,11	-0,11	-0,05	-0,06	-0,08	-0,13	-0,09	0,03
7	-0,17	-0,17	-0,11	-0,13	-0,19	-0,13	-0,15	0,03	-0,16	-0,16	-0,13	-0,17	-0,14	-0,14	-0,15	0,02	-0,04	-0,03	0,10	0,10	-0,06	-0,01	0,01	0,07
14	-0,11	-0,10	-0,06	-0,10	-0,06	-0,11	-0,09	0,02	-0,12	-0,12	-0,08	-0,07	-0,09	-0,14	-0,10	0,03	0,17	0,20	0,26	0,25	0,16	0,22	0,21	0,04
21	-0,01	-0,11	-0,15	-0,13	-0,13	-0,01	-0,09	0,06	-0,16	-0,16	-0,10	-0,12	-0,18	-0,12	-0,14	0,03	0,27	0,14	0,16	0,25	0,11	0,21	0,19	0,06
28	-0,10	-0,09	-0,05	-0,09	-0,05	-0,10	-0,08	0,02	-0,06	-0,06	-0,03	-0,04	-0,07	-0,04	-0,05	0,02	0,11	0,14	0,20	0,10	0,18	0,17	0,15	0,04
35	-0,05	-0,04	0,00	-0,04	0,00	-0,05	-0,03	0,02	-0,02	0,02	0,12	0,11	0,05	-0,04	0,04	0,07	0,26	0,26	0,32	0,31	0,29	0,24	0,28	0,03
42	0,08	-0,02	-0,06	0,06	-0,08	0,02	0,00	0,06	0,04	0,06	0,17	0,15	0,11	0,01	0,09	0,06	0,46	0,46	0,52	0,50	0,44	0,50	0,48	0,03
49	-0,04	-0,01	0,05	0,03	0,02	-0,05	0,00	0,04	0,08	0,12	0,22	0,19	0,06	0,17	0,14	0,06	0,46	0,46	0,52	0,51	0,49	0,44	0,48	0,03
56	0,10	0,02	0,03	0,09	0,06	0,00	0,05	0,04	0,21	0,11	0,07	0,09	0,09	0,21	0,13	0,06	0,39	0,39	0,42	0,41	0,38	0,41	0,40	0,02
63	0,07	0,07	0,10	0,06	0,09	0,09	0,08	0,02	0,18	0,21	0,36	0,35	0,26	0,14	0,25	0,09	0,63	0,67	0,77	0,76	0,70	0,61	0,69	0,07
70	0,09	0,09	0,12	0,09	0,12	0,09	0,10	0,02	0,25	0,12	0,14	0,23	0,09	0,19	0,17	0,06	0,73	0,71	0,78	0,76	0,70	0,76	0,74	0,03
77	0,05	0,08	0,14	0,12	0,11	0,04	0,09	0,04	0,13	0,13	0,19	0,18	0,16	0,11	0,15	0,03	0,69	0,69	0,72	0,68	0,71	0,71	0,70	0,02
84	0,07	0,10	0,25	0,24	0,15	0,03	0,14	0,09	0,25	0,27	0,38	0,34	0,34	0,22	0,30	0,06	0,75	0,75	0,81	0,80	0,78	0,73	0,77	0,03
91	0,13	0,15	0,26	0,24	0,10	0,20	0,18	0,06	0,29	0,33	0,43	0,42	0,36	0,27	0,35	0,07	0,98	0,88	0,84	0,83	0,89	0,98	0,90	0,07
98	0,08	0,09	0,13	0,09	0,13	0,08	0,10	0,02	0,38	0,38	0,44	0,42	0,36	0,42	0,40	0,03	1,00	0,90	0,86	0,98	0,84	0,94	0,92	0,06
105	0,33	0,23	0,19	0,21	0,21	0,33	0,25	0,06	0,43	0,44	0,48	0,44	0,48	0,43	0,45	0,02	0,90	0,82	1,03	0,99	0,99	0,87	0,95	0,06
112	0,28	0,18	0,14	0,16	0,16	0,28	0,20	0,06	0,30	0,31	0,44	0,44	0,28	0,33	0,35	0,07	1,04	1,08	1,18	1,17	1,11	1,02	1,10	0,07
119	0,23	0,26	0,41	0,40	0,31	0,19	0,30	0,09	0,42	0,45	0,51	0,50	0,41	0,47	0,46	0,04	0,95	0,97	1,08	1,06	1,02	0,92	1,00	0,06
126	0,29	0,33	0,43	0,42	0,36	0,27	0,35	0,07	0,61	0,51	0,47	0,46	0,52	0,61	0,53	0,07	1,44	1,48	1,58	1,55	1,42	1,53	1,50	0,06
133	0,25	0,27	0,38	0,36	0,32	0,22	0,30	0,06	0,63	0,53	0,49	0,61	0,47	0,57	0,55	0,06	1,35	1,27	1,28	1,34	1,31	1,25	1,30	0,04
140	0,35	0,37	0,48	0,46	0,42	0,32	0,40	0,06	0,54	0,54	0,57	0,56	0,53	0,56	0,55	0,02	1,36	1,37	1,41	1,37	1,41	1,36	1,38	0,02
147	0,44	0,48	0,58	0,55	0,42	0,53	0,50	0,06	0,59	0,63	0,73	0,72	0,66	0,57	0,65	0,07	1,66	1,67	1,71	1,67	1,71	1,66	1,68	0,02
154	0,48	0,38	0,34	0,36	0,36	0,48	0,40	0,06	0,59	0,57	0,64	0,62	0,56	0,62	0,60	0,03	1,78	1,68	1,64	1,76	1,62	1,72	1,70	0,06
161	0,38	0,41	0,56	0,56	0,46	0,34	0,45	0,09	0,69	0,69	0,72	0,68	0,71	0,71	0,70	0,02	1,96	1,99	1,65	1,63	1,62	1,55	1,60	0,04
168	0,58	0,45	0,47	0,56	0,42	0,52	0,50	0,06	0,60	0,62	0,73	0,69	0,69	0,57	0,65	0,06	1,78	1,70	1,71	1,77	1,74	1,68	1,73	0,04
175	0,38	0,38	0,44	0,43	0,41	0,36	0,40	0,03	0,64	0,68	0,78	0,77	0,71	0,62	0,70	0,07	1,86	1,86	1,89	1,85	1,88	1,88	1,87	0,02
182	0,30	0,32	0,43	0,39	0,39	0,27	0,35	0,06	0,55	0,57	0,68	0,66	0,62	0,52	0,60	0,06	1,79	1,78	1,84	1,82	1,76	1,82	1,80	0,03
189	0,54	0,58	0,68	0,67	0,51	0,52	0,60	0,07	0,64	0,68	0,79	0,75	0,62	0,73	0,70	0,06	1,97	1,98	2,02	1,98	2,02	1,97	1,99	0,02
196	0,42	0,32	0,38	0,27	0,33	0,42	0,34	0,07	0,95	0,67	0,68	0,94	0,91	0,95	0,90	0,04	1,85	1,96	2,09	2,09	1,93	1,98	2,00	0,07
203	0,68	0,58	0,54	0,66	0,52	0,52	0,60	0,06	0,88	0,78	0,74	0,76	0,76	0,88	0,80	0,06	2,10	2,13	2,19	2,16	2,09	2,15	2,14	0,04
210	0,50	0,52	0,63	0,61	0,57	0,47	0,55	0,06	0,68	0,68	0,68	0,74	0,73	0,71	0,68	0,03								
217	0,44	0,48	0,58	0,55	0,42	0,53	0,50	0,06	0,80	0,82	0,93	0,89	0,89	0,77	0,85	0,06								
224	0,58	0,60	0,71	0,69	0,55	0,65	0,62	0,06	0,69	0,73	0,83	0,82	0,76	0,57	0,75	0,07								
231	0,52	0,53	0,57	0,53	0,57	0,52	0,54	0,02	0,73	0,75	0,86	0,84	0,80	0,70	0,78	0,06								
238	0,68	0,58	0,54	0,56	0,56	0,68	0,60	0,06	0,94	0,88	0,88	0,98	0,95	0,82	0,90	0,06								
245	0,63	0,64	0,68	0,64	0,68	0,63	0,65	0,02	0,92	0,82	0,78	0,80	0,80	0,92	0,84	0,06								
252	0,53	0,43	0,39	0,51	0,37	0,47	0,45	0,06	0,80	0,83	0,88	0,97	0,98	0,78	0,87	0,09								

Utilizou-se os valores médios de Δb nas três temperaturas para obtenção do gráfico Δb em função do tempo. (Figura 4.26)

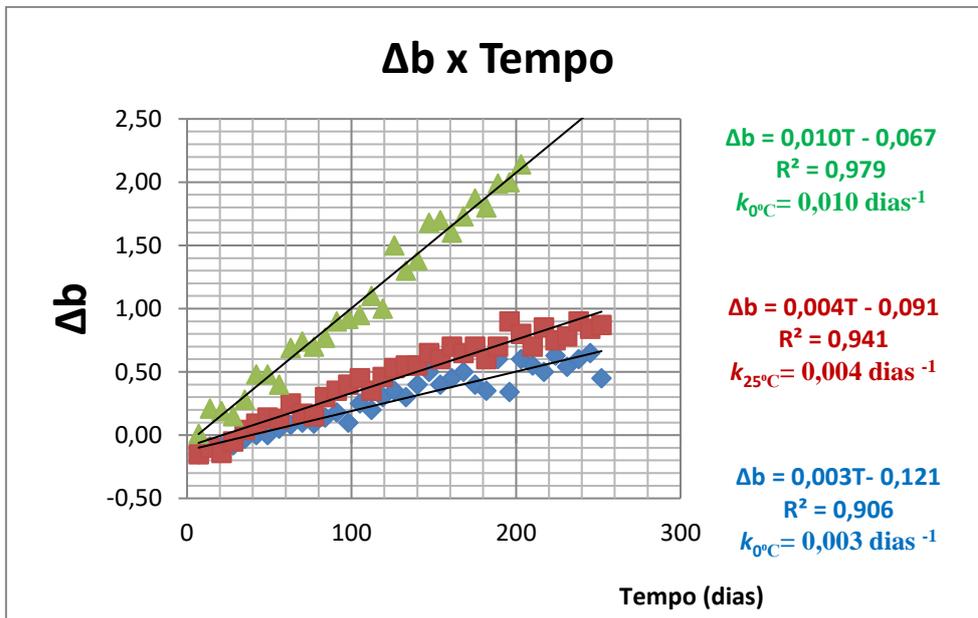


Figura 4.26 – Gráfico de Δb (0 °C, 25 °C e 60 °C) x tempo, - Tinta Azul

Os resultados da Figura 4.26 indicaram que, os valores de Δb registrados ao longo do tempo para as três temperaturas em questão, se ajustaram razoavelmente a uma reta, indicando uma cinética de pseudo-ordem zero. Pelo diagrama obtido na Figura 4.26 observou-se o comportamento de “diminuição do azul”, ou seja, valores mais positivos de Δb para todas as três temperaturas (0 °C, 25 °C e 60 °C), indicando a floculação gradual do pigmento azul. A amostra estocada a 60 °C já na primeira leitura a 15 dias apresentou-se menos azulada (ou seja Δb mais positivo) que as amostras a 25 °C e 0 °C. Mediante os valores de coeficiente de determinação R^2 aceitáveis (Figura 4.26) continuou-se a análise univariada na determinação do prazo de validade mediante os cálculos das constantes de velocidade. O parâmetro que estabelece a correlação entre as velocidades de degradação (de Δb neste caso) nas condições aceleradas CA (60 °C) e de mercado CM (25 °C) é definido conforme equação 1.30 :

$$\alpha_{CA,CM} = \frac{k_{CA}}{k_{CM}} \qquad \alpha_{60\text{ }^{\circ}\text{C},25\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{k_{60\text{ }^{\circ}\text{C}}}{k_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}} = 0,010/0,004 = 2,5$$

Se os fatores de aceleração das condições aceleradas (60 °C) e de mercado (25 °C) são conhecidos, o prazo de validade final do produto pode ser calculado de acordo com a equação 3.26: [151]

$$Val_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = Val_{60\text{ }^{\circ}\text{C}} * \alpha_{60\text{ }^{\circ}\text{C},25\text{ }^{\circ}\text{C}}$$

$$Val_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 196 \text{ dias} * 2,5 = \mathbf{490 \text{ dias}}$$

Para temperaturas próximas de 0 °C, o prazo de validade poderia ser ainda maior, conforme abaixo:

$$\alpha_{60\text{ }^{\circ}\text{C},0\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{k_{60\text{ }^{\circ}\text{C}}}{k_{0\text{ }^{\circ}\text{C}}} = 0,010/0,003 = 3,3$$

$$Val_{0\text{ }^{\circ}\text{C}} = Val_{60\text{ }^{\circ}\text{C}} , \alpha_{60\text{ }^{\circ}\text{C},0\text{ }^{\circ}\text{C}}$$

$$Val_{0\text{ }^{\circ}\text{C}} = 196 \text{ dias} , 3,3 = \mathbf{647 \text{ dias}}$$

Constatou-se que o pigmento azul é mais sensível à temperatura de 60 °C do que em 25 °C e 0 °C. Como as medições de cores foram feitas até 253 dias, não foi possível determinar o prazo de validade experimentalmente para a tinta azul nas temperaturas de 25 °C e 0 °C.

Tabela 4.18-Prazos de validade (dias) comparativos para Tinta Azul

Temperatura de estocagem (°C)	Experimental	Teoria Cinética univariada	Teste acelerado- fator de aceleração univariado
60	196		
25		522	490
0		707	647

O prazo de validade da Tinta Azul pela teoria cinética univariada foi determinado pela variação de Δb . No caso da tinta azul monitorou-se a qualidade da cor à temperatura ambiente 25 °C e 0 °C até 253 dias. Como já foi demonstrado para os outras cores que o uso do teste acelerado é adequado e os valores ainda estavam longe do valor de corte, parou-se com as medições. O objetivo de se aplicar o teste acelerado a 60 °C é justamente não ter que dispor desse tempo todo de acompanhamento do prazo de validade.

Para a análise multivariada se encontram na Figura 4.27.

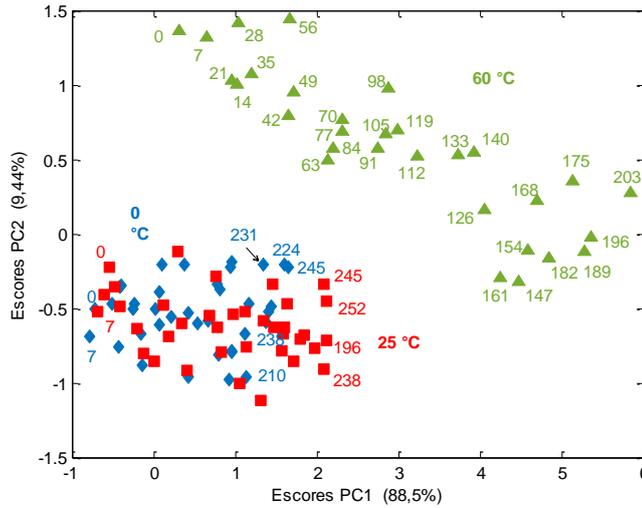


Figura 4.27 – Gráfico dos Escores PC1 x - Tinta Azul

Pelo gráfico de escores, notou-se que a primeira componente principal (descrevendo 88,5% da variância dos dados) está relacionada com o processo de degradação da tinta azul, pois tem características temporais. A segunda componente principal descrevendo 9,44% da informação original está relacionada com as temperaturas de estocagem da tinta sendo que não há uma diferenciação das amostras estocadas a 25 °C e 0 °C.

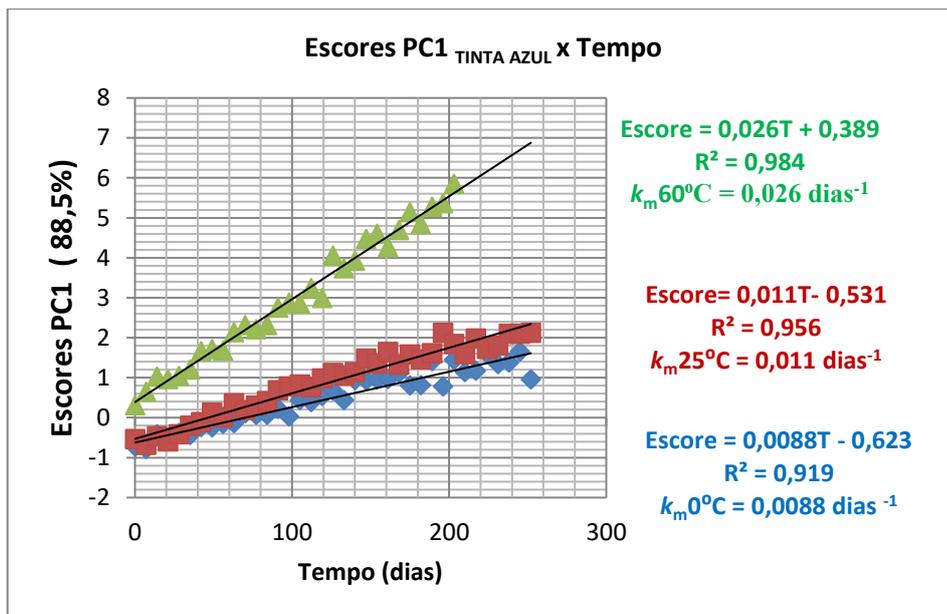


Figura 4.28 – Gráfico de escores PC1 x Tempo para a determinação das constantes multivariadas de velocidade da tinta azul

Obtidos os valores das constantes multivariadas, k_m , pelo gráfico da Figura 4.28 nas temperaturas de 0 °C, 25 °C e 60 °C, calculou-se o fator de aceleração α , obtendo-se assim a relação entre as velocidades de degradação das condições aceleradas CA (60 °C) e de mercado CM (25°C). [151]

$$\alpha_{CA,CM} = \frac{k_{CA}}{k_{CM}} \quad \alpha_{60\text{ }^{\circ}\text{C},25\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{k_{60\text{ }^{\circ}\text{C}}}{k_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}} = 0,026/0,011 = 2,36$$

Conhecido o fator de aceleração das condições aceleradas (60 °C) e de mercado (25 °C), o prazo de validade final do produto nas condições de mercado pode ser estimado.

$$Val_{CM} = Val_{CA} \cdot \alpha_{CA,CM}$$

$$Val_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = Val_{60\text{ }^{\circ}\text{C}} \cdot \alpha_{60\text{ }^{\circ}\text{C},25\text{ }^{\circ}\text{C}}$$

$$Val_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 196 \text{ dias} \cdot 2,36 = \mathbf{463 \text{ dias}}$$

Para temperaturas menores próximos a 0 °C, o prazo de validade estimado seria:

$$\alpha_{60\text{ }^{\circ}\text{C},0\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{k_{60\text{ }^{\circ}\text{C}}}{k_{0\text{ }^{\circ}\text{C}}} = 0,026/0,0088 = 2,95$$

$$Val_{0\text{ }^{\circ}\text{C}} = Val_{60\text{ }^{\circ}\text{C}} \cdot \alpha_{60\text{ }^{\circ}\text{C},0\text{ }^{\circ}\text{C}}$$

$$Val_{0\text{ }^{\circ}\text{C}} = 196 \text{ dias} \cdot 2,95 = \mathbf{578 \text{ dias}}$$

Complementando a Tabela 4.18 com resultados obtidos com a análise multivariada temos a Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Prazos de validade (dias) comparativos - Tinta Azul

Temperatura de estocagem (°C)	Experimental	Teoria Cinética univariado	Teste acelerado (Fator de aceleração)	
			Univariado	Multivariado
60	196			
25		522	490	463
0		707	647	578

Notou-se que o prazo de validade encontrado pela teoria cinética multivariada apresentou significativamente menor do que pela teoria cinética univariada. Existe uma evidente contribuição de ΔL e Δb para a definição do prazo de validade menor, no caso multivariado.

Pelos valores de k obtidos graficamente nas diferentes temperaturas pelas Figuras 4.26 e 4.28 pôde-se calcular graficamente a energia de ativação univariado e multivariado, baseando-se na equação de Arrhenius (equação 1.22): $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

O valor de Coeficiente de Determinação R^2 obtido próximo da unidade nos dois casos, na figura 4.29 indicou que o modelo proposto foi adequado.

Pela reta obtida, foi possível calcular a inclinação da reta e conseqüentemente a Energia de ativação univariada e multivariada para o início da degradação da tinta azul.

$k_{\Delta b}$	k_m	T (K)	$\ln k_{\Delta b}$	$\ln k_m$	1/T
0,001	0,026	273	-6,90776	-4,7	0,0037
0,004	0,011	298	-5,52146	-4,5	0,0034
0,010	0,0088	333	-4,60517	-3,6	0,0030

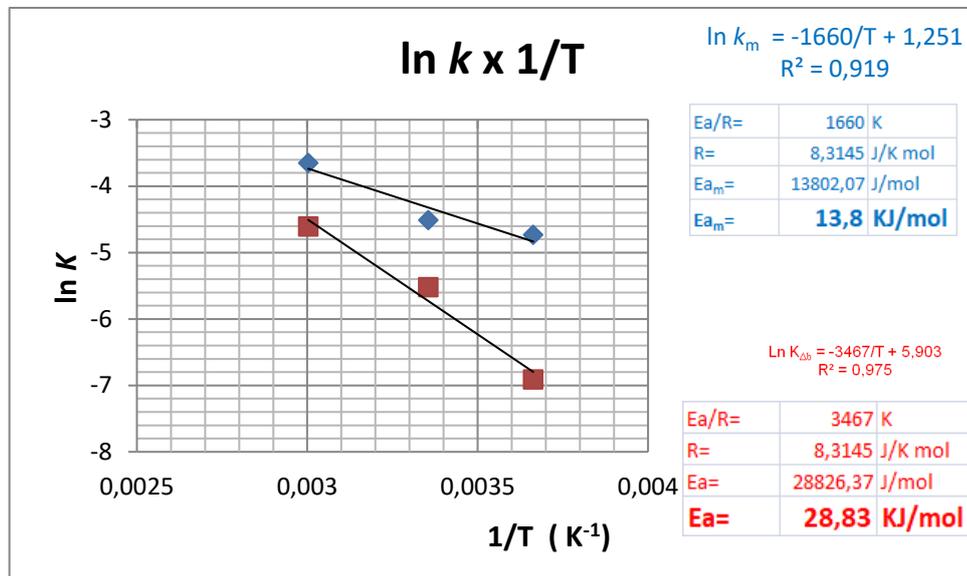


Figura 4.29– Gráfico comparativo $\ln k_m \times \ln k_{\Delta b} \times 1/T$ para cálculo da energia de ativação univariada e multivariada - Tinta Azul

Com os valores obtidos das constantes k_m (Figura 4.28) para as três temperaturas em análise, calculou-se a energia de ativação com os dados multivariados da tinta azul (Figura 4.29). Pelo método multivariado obteve-se uma energia de ativação menor. Isso ficou evidente pela diferença de inclinação da reta obtida. Evidenciou-se a contribuição significativa de ΔL e Δb (e em menor parcela de Δa) para a determinação do prazo de validade da tinta azul.

4.5-TINTA BRANCA

A Tinta Branca, do mesmo modo da tinta azul, foram seis medições e os valores de ΔL , Δa e Δb foram medidos semanalmente, (Tabelas 4.20). Como sempre, o valor de corte de Δ foi de ± 2 . Quando o valor de ΔL , Δa ou Δb atingiu um valor ≥ 2 , a amostra foi considerada fora dos padrões de qualidade.

Tabela 4.20- Resultados de ΔL para as três temperaturas estudadas para tinta branca

DIAS	$\Delta L (0\text{ }^\circ\text{C})$						$\Delta L (25\text{ }^\circ\text{C})$						$\Delta L (60\text{ }^\circ\text{C})$											
	1	2	3	4	5	Média	1	2	3	4	5	Média	1	2	3	4	5	Média						
7	-0,08	-0,07	0,06	0,06	-0,10	-0,05	-0,03	0,07	-0,09	-0,11	-0,04	-0,06	-0,12	-0,06	-0,08	0,03	-0,82	-0,92	-0,96	-0,84	-0,98	-0,88	-0,90	0,06
14	-0,08	-0,05	0,10	-0,11	-0,02	0,10	-0,01	0,09	-0,10	-0,10	-0,07	-0,11	-0,08	-0,08	-0,09	0,02	-0,56	-0,54	-0,43	-0,47	-0,47	-0,53	-0,51	0,06
21	-0,15	-0,13	-0,02	-0,14	-0,14	-0,02	-0,10	0,06	-0,32	-0,32	-0,26	-0,26	-0,33	-0,31	-0,30	0,03	-0,83	-0,83	-0,77	-0,78	-0,80	-0,85	-0,81	0,03
28	0,03	-0,07	-0,11	0,03	-0,09	-0,09	-0,05	0,06	-0,15	-0,14	-0,01	-0,04	-0,07	-0,19	-0,10	0,07	-1,04	-1,03	-0,90	-0,90	-1,06	-1,01	-0,99	0,07
35	-0,14	-0,11	-0,05	-0,05	-0,13	-0,12	-0,10	0,04	-0,41	-0,43	-0,36	-0,38	-0,44	-0,38	-0,40	0,03	-1,12	-1,12	-1,06	-1,07	-1,09	-1,14	-1,10	0,03
42	-0,15	-0,14	-0,01	-0,04	-0,07	-0,19	-0,10	0,07	-0,42	-0,42	-0,39	-0,43	-0,40	-0,40	-0,41	0,02	-1,00	-1,00	-0,97	-0,98	-1,01	-0,98	-0,99	0,02
49	-0,43	-0,43	-0,31	-0,45	-0,41	-0,31	-0,39	0,06	-0,36	-0,46	-0,50	-0,52	-0,40	-0,40	-0,44	0,06	-1,17	-1,27	-1,31	-1,32	-1,26	-1,17	-1,25	0,07
56	-0,35	-0,33	-0,22	-0,24	-0,28	-0,38	-0,30	0,06	-0,50	-0,52	-0,45	-0,47	-0,53	-0,47	-0,49	0,03	-1,22	-1,32	-1,36	-1,24	-1,38	-1,28	-1,30	0,06
63	-0,44	-0,41	-0,35	-0,35	-0,43	-0,42	-0,40	0,04	-0,51	-0,51	-0,48	-0,52	-0,49	-0,49	-0,50	0,02	-1,54	-1,51	-1,45	-1,47	-1,48	-1,55	-1,50	0,04
70	-0,42	-0,42	-0,39	-0,40	-0,40	-0,43	-0,41	0,02	-0,47	-0,47	-0,41	-0,42	-0,44	-0,49	-0,45	0,03	-1,72	-1,71	-1,67	-1,71	-1,67	-1,72	-1,70	0,02
77	-0,47	-0,44	-0,29	-0,50	-0,41	-0,29	-0,40	0,09	-0,57	-0,67	-0,71	-0,72	-0,68	-0,57	-0,65	0,07	-1,44	-1,41	-1,35	-1,37	-1,45	-1,36	-1,40	0,04
84	-0,45	-0,42	-0,36	-0,36	-0,39	-0,46	-0,41	0,04	-0,76	-0,74	-0,63	-0,63	-0,77	-0,73	-0,71	0,06	-1,47	-1,57	-1,61	-1,59	-1,59	-1,47	-1,55	0,06
91	-0,57	-0,56	-0,52	-0,56	-0,52	-0,57	-0,55	0,02	-0,84	-0,81	-0,75	-0,77	-0,78	-0,85	-0,80	0,04	-1,87	-1,84	-1,69	-1,70	-1,79	-1,91	-1,80	0,09
98	-0,57	-0,57	-0,54	-0,54	-0,57	-0,57	-0,56	0,02	-0,72	-0,71	-0,67	-0,71	-0,67	-0,72	-0,70	0,02	-1,96	-1,92	-1,82	-1,88	-1,84	-1,98	-1,90	0,06
105	-0,61	-0,63	-0,56	-0,56	-0,62	-0,62	-0,60	0,03	-0,82	-0,82	-0,96	-0,94	-0,94	-0,82	-0,90	0,06	-1,32	-1,32	-1,86	-1,88	-1,94	-1,88	-1,90	0,03
112	-0,51	-0,51	-0,48	-0,51	-0,48	-0,51	-0,50	0,02	-1,04	-1,01	-0,86	-0,87	-0,96	-1,08	-0,97	0,09	-1,92	-1,91	-1,87	-1,91	-1,87	-1,92	-1,90	0,02
119	-0,64	-0,61	-0,55	-0,57	-0,58	-0,65	-0,60	0,04	-0,95	-0,93	-0,82	-0,84	-0,98	-0,88	-0,90	0,06	-2,12	-2,22	-2,26	-2,24	-2,24	-2,12	-2,20	0,06
126	-0,62	-0,59	-0,53	-0,53	-0,61	-0,60	-0,58	0,04	-1,02	-0,99	-0,93	-0,95	-1,03	-0,96	-0,98	0,04								
133	-0,75	-0,75	-0,72	-0,73	-0,73	-0,76	-0,74	0,02	-1,07	-1,17	-1,21	-1,19	-1,19	-1,07	-1,15	0,06								
140	-0,72	-0,69	-0,54	-0,75	-0,66	-0,54	-0,65	0,09	-1,11	-1,08	-0,93	-0,94	-1,03	-1,15	-1,04	0,09								
147	-0,79	-0,76	-0,70	-0,72	-0,73	-0,80	-0,75	0,04	-1,05	-1,07	-1,00	-1,02	-1,08	-1,02	-1,04	0,03								
154	-0,69	-0,66	-0,60	-0,62	-0,63	-0,70	-0,65	0,04	-1,11	-1,11	-1,08	-1,12	-1,09	-1,09	-1,10	0,02								
161	-0,83	-0,82	-0,78	-0,82	-0,78	-0,83	-0,81	0,02	-1,37	-1,37	-1,31	-1,32	-1,34	-1,39	-1,35	0,03								
168	-0,84	-0,94	-0,98	-0,96	-0,96	-0,84	-0,92	0,06	-1,07	-1,17	-1,21	-1,22	-1,16	-1,07	-1,15	0,07								
175	-0,76	-0,78	-0,71	-0,73	-0,79	-0,73	-0,75	0,03	-1,35	-1,33	-1,22	-1,22	-1,36	-1,32	-1,30	0,06								
182	-0,85	-0,85	-0,82	-0,86	-0,83	-0,83	-0,84	0,02	-1,32	-1,32	-1,26	-1,28	-1,34	-1,28	-1,30	0,03								
189	-0,75	-0,85	-0,89	-0,91	-0,79	-0,79	-0,83	0,06	-1,48	-1,47	-1,43	-1,47	-1,43	-1,48	-1,46	0,02								
196	-1,11	-1,13	-1,06	-1,08	-1,14	-1,08	-1,10	0,03	-1,27	-1,37	-1,41	-1,43	-1,31	-1,31	-1,35	0,06								
203	-1,16	-1,16	-1,13	-1,17	-1,14	-1,14	-1,15	0,02	-1,56	-1,58	-1,51	-1,53	-1,59	-1,53	-1,55	0,03								
210	-1,12	-1,12	-1,09	-1,12	-1,09	-1,12	-1,11	0,02	-1,66	-1,68	-1,61	-1,61	-1,67	-1,67	-1,65	0,03								
217	-1,09	-1,06	-1,00	-1,02	-1,03	-1,10	-1,05	0,04	-1,82	-1,82	-1,79	-1,82	-1,79	-1,82	-1,81	0,02								
224	-1,11	-1,08	-1,02	-1,02	-1,10	-1,09	-1,07	0,04	-1,68	-1,65	-1,59	-1,61	-1,62	-1,69	-1,64	0,04								
231	-1,31	-1,33	-1,26	-1,28	-1,34	-1,28	-1,30	0,03	-2,00	-1,98	-1,87	-1,99	-1,99	-1,87	-1,95	0,06								
238	-1,16	-1,16	-1,13	-1,17	-1,14	-1,14	-1,15	0,02	-2,04	-2,14	-2,18	-2,04	-2,16	-2,16	-2,12	0,06								
245	-1,25	-1,25	-1,13	-1,27	-1,23	-1,13	-1,21	0,06	-1,96	-1,93	-1,87	-1,87	-1,95	-1,94	-1,92	0,04								
252	-1,50	-1,48	-1,37	-1,39	-1,43	-1,53	-1,45	0,06	-2,18	-2,15	-2,09	-2,11	-2,12	-2,19	-2,14	0,04								

Utilizou-se os valores de ΔL (Tabela 4.20) para obtenção do gráfico ΔL (Figura 4.30),

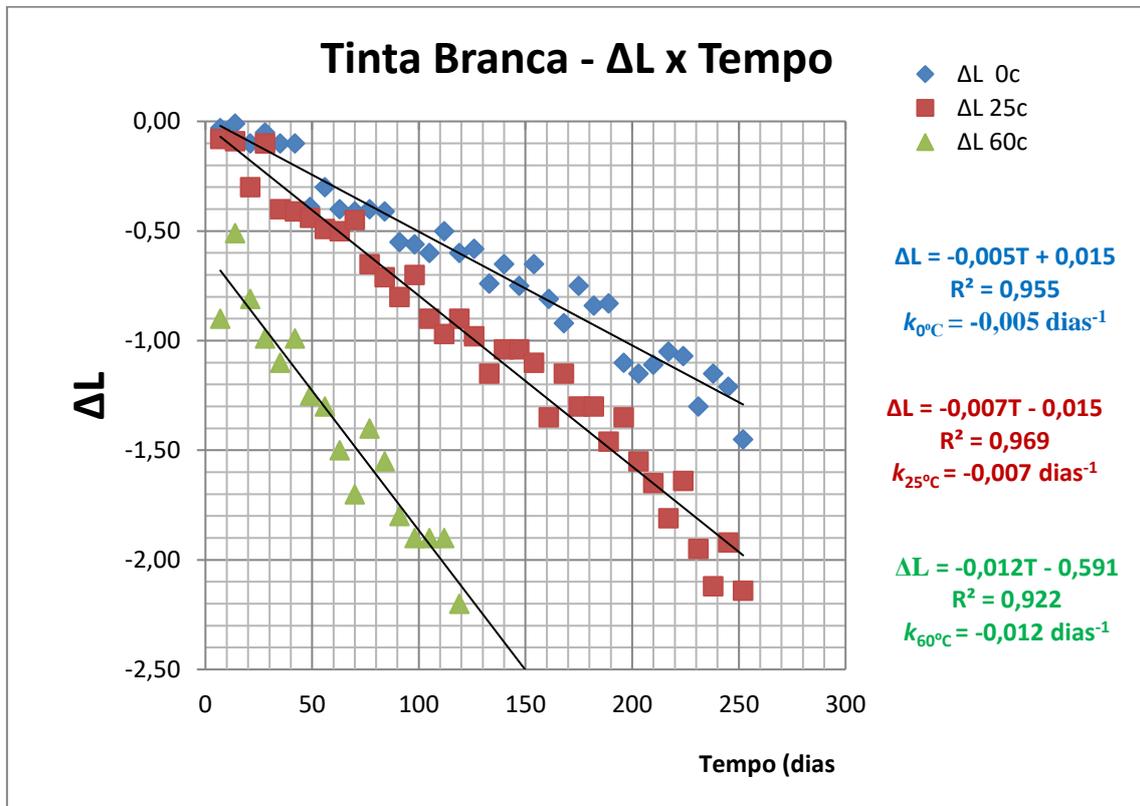


Figura 4.30- Gráfico de $\Delta L(0\text{ }^\circ\text{C}, 25\text{ }^\circ\text{C e } 60\text{ }^\circ\text{C})$ x tempo e cálculo das constantes de velocidade Tinta Branca

Pelos resultados obtidos na Figura 4.30 constatou-se que os valores de ΔL registrados ao longo do tempo para as temperaturas de 0 °C, 25 °C e 60 °C se ajustaram a uma reta, indicando uma cinética de pseudo ordem zero. Observou-se também que para todas as três temperaturas (0 °C, 25 °C e 60 °C) os valores de ΔL assumiram valores cada vez mais negativos. Ocorreu um escurecimento das amostras, indicando uma floculação gradual do pigmento branco. Ajustes lineares foram feitos e as constantes de velocidades (k) para as temperaturas de 0 °C, 25 °C e 60 °C foram obtidos utilizando a Figura 4.30.

O parâmetro que estabelece a correlação entre as velocidades de degradação nas condições aceleradas CA (60 °C) e de mercado CM (25 °C) é definido conforme equação 1.30: [151]

$$\alpha_{CA,CM} = \frac{k}{k_{CM}} \qquad \alpha_{60\text{ }^{\circ}\text{C},25\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{k_{60\text{ }^{\circ}\text{C}}}{k_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}} = = -0,012/-0,007 = 1,71$$

Se os fatores de aceleração das condições aceleradas (60 °C) e de mercado (25 °C) são conhecidos, o prazo de validade final do produto pode ser calculado de acordo com a equação 3.26:

$$Val_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = Val_{60\text{ }^{\circ}\text{C}} \cdot \alpha_{60\text{ }^{\circ}\text{C},25\text{ }^{\circ}\text{C}}$$

$$Val_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = 119 \text{ dias} \cdot 1,71 = \mathbf{203 \text{ dias}}$$

Para temperatura de 0 °C:

$$\alpha_{CA,CM} = \frac{k_{CA}}{k_{CM}} \qquad \alpha_{60\text{ }^{\circ}\text{C},0\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{k_{60\text{ }^{\circ}\text{C}}}{k_{0\text{ }^{\circ}\text{C}}} = = -0,012/-0,005 = 2,4$$

Se os fatores de aceleração das condições aceleradas 60 °C e 0 °C são conhecidos, o prazo de validade final do produto pode ser calculado de acordo com a equação 3.26:

Utilizou-se os valores de Δa (Tabela 4.22) para a tinta branca nas três temperaturas distintas para obtenção do gráfico Δa em função do tempo (Figura 4.31).

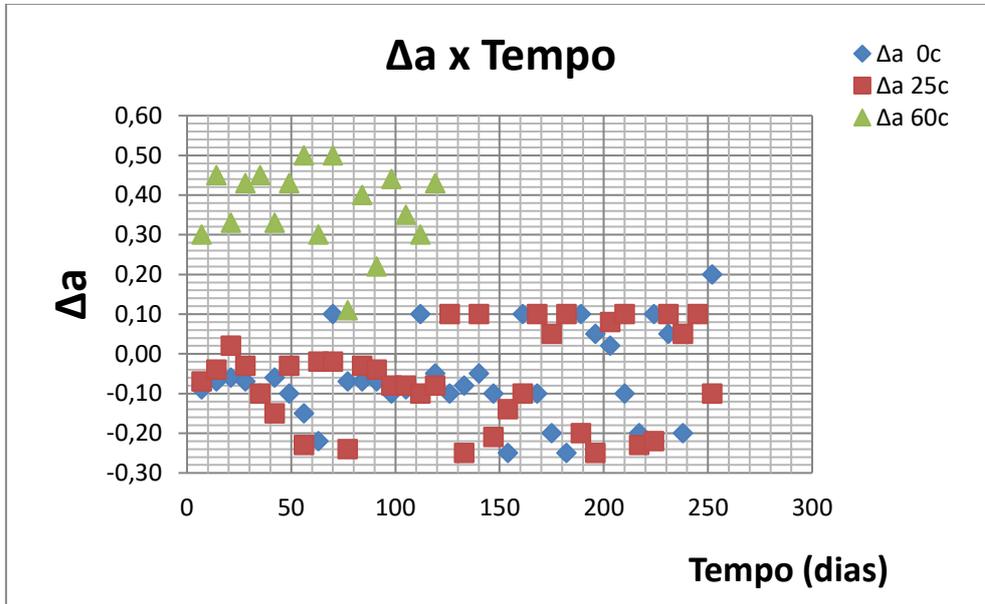


Figura 4.31– Gráfico de Δa (0 °C, 25 °C e 60 °C) x tempo -Tinta branca

Pelos valores obtidos de Δa das amostras a 60 °C, 25 °C e 0 ° não constatou-se tendência na variação de cor vermelho-verde (Figura 4.31). Tratando-se do estudo do pigmento branco na forma de concentrado, misturado com um concentrado azul padrão, pensaríamos não encontrar variações de Δa , que medem variações de vermelho-verde. Utilizou-se os valores de Δb (Tabela 4.23) para a tinta branca nas três temperaturas distintas para obtenção do gráfico Δb (Figura 4.32).

Tabela 4.23- Resultados de Δb para as três temperaturas estudadas para tinta branca

DIAS	$\Delta b(0^\circ\text{C})$								$\Delta b(25^\circ\text{C})$								$\Delta b(60^\circ\text{C})$							
	1	2	3	4	5	6	Média	Desvio padrão	1	2	3	4	5	6	Média	Desvio padrão	1	2	3	4	5	6	Média	Desvio padrão
0	-0,06	-0,06	0,00	-0,01	-0,03	-0,08	-0,04	0,03	0,02	-0,06	-0,05	0,01	-0,02	-0,08	-0,03	0,04	0,50	0,42	0,43	0,49	0,46	0,40	0,45	0,04
7	-0,14	-0,13	0,00	0,00	-0,16	-0,11	-0,09	0,07	-0,08	-0,08	-0,05	-0,09	-0,06	-0,06	-0,07	0,02	0,29	0,29	0,32	0,28	0,31	0,31	0,30	0,02
14	-0,11	-0,08	-0,02	-0,03	-0,12	-0,06	-0,07	0,04	-0,09	-0,07	0,04	0,02	-0,12	-0,02	-0,04	0,06	0,43	0,43	0,49	0,48	0,46	0,41	0,45	0,03
21	0,02	-0,11	-0,09	0,00	-0,14	-0,04	-0,06	0,06	-0,04	0,00	0,10	0,04	0,08	-0,06	0,02	0,06	0,31	0,31	0,37	0,35	0,29	0,35	0,33	0,03
28	-0,11	-0,08	-0,02	-0,12	-0,04	-0,05	-0,07	0,04	-0,04	-0,04	-0,01	-0,04	-0,01	-0,04	-0,03	0,02	0,42	0,42	0,45	0,44	0,41	0,44	0,43	0,02
35	-0,12	-0,12	-0,06	-0,07	-0,09	-0,14	-0,10	0,03	-0,14	-0,11	-0,05	-0,07	-0,08	-0,15	-0,10	0,04	0,39	0,43	0,53	0,52	0,46	0,37	0,45	0,07
42	-0,06	-0,08	-0,02	-0,04	-0,10	-0,04	-0,06	0,03	-0,22	-0,19	-0,04	-0,05	-0,14	-0,26	-0,15	0,09	0,28	0,30	0,41	0,39	0,35	0,25	0,33	0,06
49	-0,12	-0,12	-0,06	-0,07	-0,09	-0,14	-0,10	0,03	-0,08	-0,06	0,05	0,03	-0,11	-0,01	-0,03	0,06	0,37	0,41	0,51	0,48	0,35	0,46	0,43	0,06
56	-0,16	-0,16	-0,13	-0,14	-0,17	-0,14	-0,15	0,02	-0,27	-0,24	-0,18	-0,20	-0,21	-0,28	-0,23	0,04	0,58	0,48	0,44	0,46	0,46	0,58	0,50	0,06
63	-0,28	-0,24	-0,14	-0,15	-0,21	-0,30	-0,22	0,07	-0,04	-0,03	0,01	0,00	-0,05	-0,01	-0,02	0,02	0,23	0,26	0,41	0,40	0,31	0,19	0,30	0,09
70	0,09	0,07	0,14	0,12	0,06	0,12	0,10	0,03	-0,04	-0,03	0,01	-0,03	0,01	-0,04	-0,02	0,02	0,58	0,45	0,47	0,56	0,42	0,52	0,50	0,06
77	-0,08	-0,08	-0,05	-0,09	-0,06	-0,06	-0,07	0,02	-0,26	-0,26	-0,20	-0,21	-0,23	-0,28	-0,24	0,03	0,09	0,09	0,15	0,14	0,12	0,07	0,11	0,03
84	-0,09	-0,09	-0,03	-0,04	-0,06	-0,11	-0,07	0,03	-0,08	-0,06	0,05	0,01	0,01	-0,11	-0,03	0,06	0,35	0,37	0,48	0,44	0,44	0,32	0,40	0,06
91	0,01	-0,09	-0,13	-0,14	-0,08	0,01	-0,07	0,07	-0,10	-0,06	0,04	0,03	-0,03	-0,12	-0,04	0,07	0,16	0,20	0,30	0,29	0,23	0,14	0,22	0,07
98	-0,02	-0,12	-0,16	-0,04	-0,18	-0,08	-0,10	0,06	-0,10	-0,10	-0,04	-0,06	-0,12	-0,06	-0,08	0,03	0,42	0,42	0,48	0,46	0,40	0,46	0,44	0,03
105	-0,14	-0,12	-0,01	-0,05	-0,05	-0,17	-0,09	0,06	-0,10	-0,10	-0,04	-0,05	-0,07	-0,12	-0,08	0,03	0,33	0,34	0,38	0,34	0,38	0,33	0,35	0,02
112	0,04	0,08	0,18	0,17	0,11	0,02	0,10	0,07	-0,11	-0,11	-0,08	-0,09	-0,12	-0,09	-0,10	0,02	0,25	0,26	0,39	0,39	0,23	0,28	0,30	0,07
119	-0,10	-0,08	0,03	0,01	-0,03	-0,13	-0,05	0,06	-0,14	-0,10	0,00	-0,01	-0,07	-0,16	-0,08	0,07	0,39	0,42	0,48	0,47	0,38	0,44	0,43	0,04
126	0,22	0,12	0,08	0,20	0,06	0,16	0,14	0,06	-0,22	-0,22	-0,16	-0,18	-0,24	-0,18	-0,20	0,03								
133	-0,01	0,01	0,12	0,08	0,08	-0,04	0,04	0,06	-0,15	-0,14	-0,10	-0,14	-0,10	-0,15	-0,13	0,02								
140	0,01	0,01	0,07	0,06	0,04	-0,01	0,03	0,03	-0,18	-0,15	-0,09	-0,11	-0,12	-0,19	-0,14	0,04								
147	0,08	0,08	0,14	0,12	0,06	0,12	0,10	0,03	-0,32	-0,31	-0,27	-0,28	-0,33	-0,29	-0,30	0,02								
154	0,06	-0,04	-0,08	-0,09	-0,03	0,06	-0,02	0,07	-0,37	-0,36	-0,32	-0,36	-0,32	-0,37	-0,35	0,02								
161	-0,07	-0,17	-0,21	-0,09	-0,23	-0,13	-0,15	0,06	-0,30	-0,30	-0,24	-0,25	-0,27	-0,32	-0,28	0,03								
168	-0,09	-0,06	0,00	-0,10	-0,02	-0,03	-0,05	0,04	-0,28	-0,28	-0,22	-0,24	-0,30	-0,24	-0,26	0,03								
175	-0,17	-0,17	-0,11	-0,12	-0,14	-0,19	-0,15	0,03	-0,46	-0,46	-0,40	-0,41	-0,43	-0,48	-0,44	0,03								
182	-0,15	-0,11	-0,01	-0,02	-0,08	-0,17	-0,09	0,07	-0,59	-0,59	-0,56	-0,57	-0,60	-0,57	-0,58	0,02								
189	-0,30	-0,28	-0,17	-0,19	-0,23	-0,33	-0,25	0,06	-0,47	-0,47	-0,41	-0,42	-0,44	-0,49	-0,45	0,03								
196	-0,26	-0,24	-0,13	-0,17	-0,17	-0,29	-0,21	0,06	-0,62	-0,62	-0,56	-0,58	-0,64	-0,58	-0,60	0,03								
203	-0,32	-0,32	-0,26	-0,27	-0,29	-0,34	-0,30	0,03	-0,62	-0,72	-0,76	-0,77	-0,71	-0,62	-0,70	0,07								
210	-0,35	-0,35	-0,29	-0,30	-0,32	-0,37	-0,33	0,03	-0,74	-0,73	-0,69	-0,73	-0,69	-0,74	-0,72	0,02								
217	-0,46	-0,46	-0,40	-0,42	-0,48	-0,42	-0,44	0,03	-0,67	-0,67	-0,61	-0,62	-0,64	-0,69	-0,65	0,03								
224	-0,34	-0,32	-0,21	-0,25	-0,25	-0,37	-0,29	0,06	-0,71	-0,69	-0,58	-0,62	-0,62	-0,74	-0,66	0,06								
231	-0,54	-0,50	-0,40	-0,41	-0,47	-0,56	-0,48	0,07	-0,89	-0,86	-0,80	-0,82	-0,83	-0,90	-0,85	0,04								
238	-0,56	-0,54	-0,43	-0,45	-0,49	-0,59	-0,51	0,06	-0,80	-0,79	-0,75	-0,76	-0,81	-0,77	-0,78	0,02								
245	-0,42	-0,42	-0,36	-0,37	-0,39	-0,44	-0,40	0,03	-0,77	-0,76	-0,72	-0,76	-0,72	-0,77	-0,75	0,02								
252	-0,70	-0,68	-0,57	-0,61	-0,61	-0,73	-0,65	0,06	-0,94	-0,94	-0,88	-0,89	-0,91	-0,96	-0,92	0,03								

Tratando-se de um fenômeno de degradação de pigmento, branco no caso, constatou-se valores cada vez mais negativos de Δb (mais azul) com o tempo. Esse fato confirma que a velocidade de degradação (ou perda de estabilidade ou dispersão) do pigmento branco predomina sobre a perda de estabilidade do concentrado azul padrão presente na mistura da tinta. Quanto menos branco, mais azul apareceu nas leituras. A predominância da degradação do concentrado branco é evidente pelos valores de Δb tendendo a valores cada vez mais negativos.

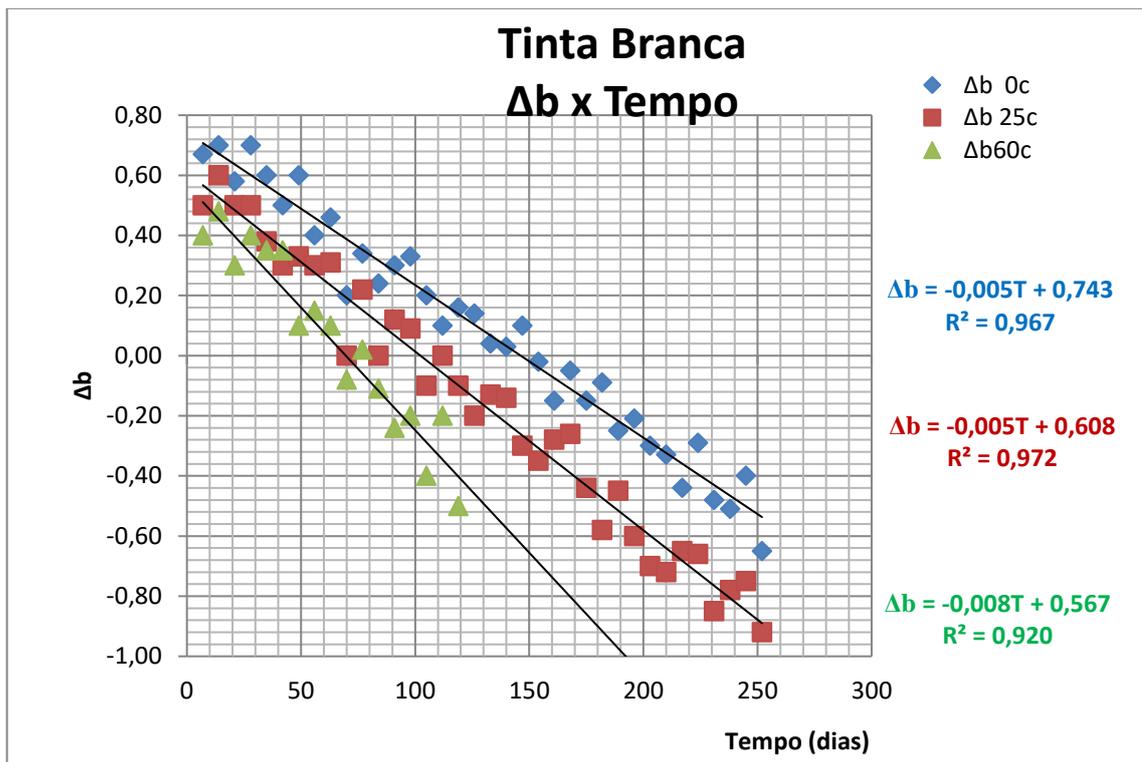


Figura 4.32– Gráfico de Δb (0 °C, 25 °C, 60 °C) x tempo

Pela Figura 4.32 observou-se que nas três temperaturas em estudo 0 °C, 25 °C, 60 °C obteve-se valores cada vez mais negativos de Δb . Isso nos leva a pensar que a velocidade de degradação do concentrado branco seria maior que a velocidade de degradação do concentrado azul padrão. A tinta tornando-se menos branca predominará valores mais azulados (valores mais negativos de Δb) com o decorrer do tempo.

Para um estudo univariado utilizaram-se os valores de ΔL para a determinação do prazo de validade por tratar-se de um pigmento branco, e também pela magnitude dos valores obtidos de ΔL . Porém o comportamento observado em ΔL , Δa e Δb ocorrem ao mesmo tempo. Para isso um estudo multivariado foi interessante.

Consideraram-se as seis leituras de ΔL , Δa e Δb para o caso multivariado e não um valor médio, como no caso univariado. No cálculo da constante de velocidade k_m consideraram-se simultaneamente as contribuições de ΔL , Δa e Δb .

A Figura 4.33 mostra o gráfico de escores da PC1. As três primeiras leituras apresentaram-se muito semelhantes, por isso foram descartadas.

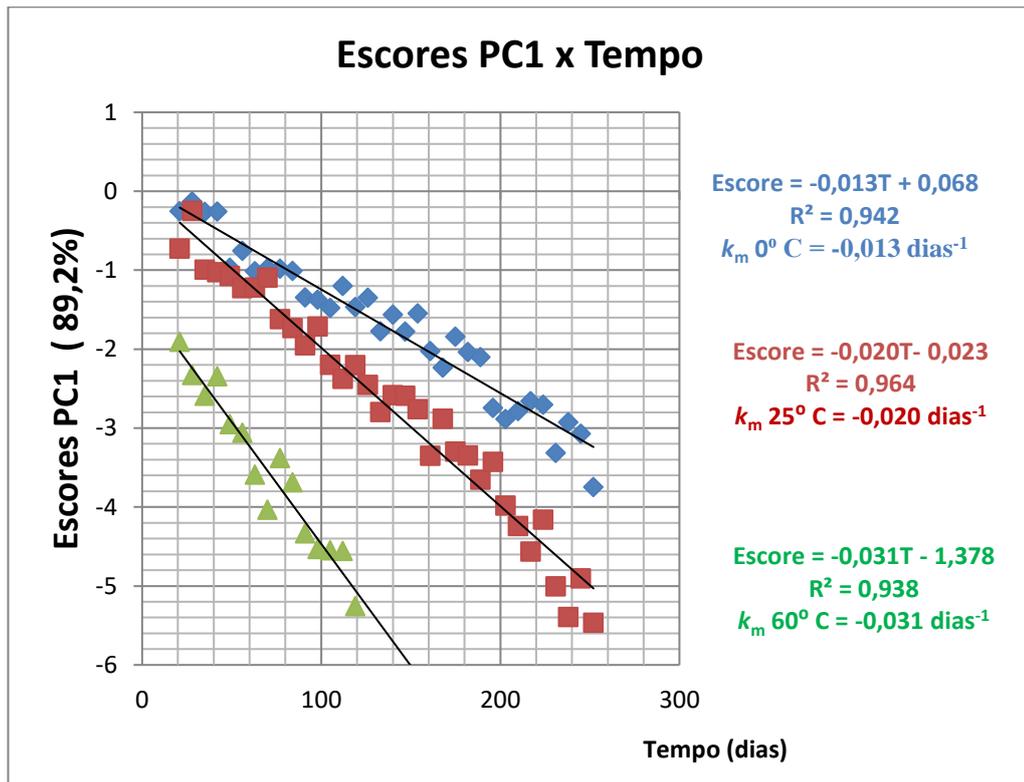


Figura 4.33 – Gráfico de escores de PC1 x Tempo para determinação das constantes de velocidade multivariadas - Tinta Branca

Com os valores das constantes multivariadas k_m da Figura 4.33 nas temperaturas estudadas, calculou-se o fator de aceleração α , obtendo-se assim a relação entre as velocidades de degradação das condições aceleradas CA (60 °C) e de mercado CM (25 °C). [151]

$$\alpha_{CA,CM} = \frac{k_{CA}}{k_{CM}} \alpha_{60^{\circ}\text{C},25^{\circ}\text{C}} = \frac{k_{60^{\circ}\text{C}}}{k_{25^{\circ}\text{C}}} = 0,031/0,020 = 1,55$$

Conhecido o fator de aceleração das condições aceleradas (60 °C) e de mercado (25 °C), o prazo de validade final do produto nas condições de mercado pode ser estimado.

$$Val_{CM} = Val_{CA} \cdot \alpha_{CA,CM}$$

$$Val_{25^{\circ}\text{C}} = Val_{60^{\circ}\text{C}} \cdot \alpha_{60^{\circ}\text{C},25^{\circ}\text{C}}$$

$$Val_{25^{\circ}\text{C}} = 119 \text{ dias} \cdot 1,55 = \mathbf{185 \text{ dias}}$$

Para temperaturas menores próximos a 0 °C, o prazo de validade:

$$\alpha_{60^{\circ}\text{C},0^{\circ}\text{C}} = \frac{k_{60^{\circ}\text{C}}}{k_{0^{\circ}\text{C}}} = 0,031/0,013 = 2,39$$

$$Val_{0^{\circ}\text{C}} = Val_{60^{\circ}\text{C}} \cdot \alpha_{60^{\circ}\text{C},0^{\circ}\text{C}}$$

$$Val_{0^{\circ}\text{C}} = 119 \text{ dias} \cdot 2,39 = \mathbf{284 \text{ dias}}$$

Complementando a Tabela 4.21 com resultados obtidos:

Tabela 4.24 – Prazos de validade (dias) comparativos para a Tinta Branca

Temperatura de estocagem (°C)	Experimental	Teoria Cinética univariado	Teste acelerado (Fator de aceleração)	
			Univariado	Multivariado
60	119	117		
25	238	281	203	185
0		393	285	284

Nesse caso da tinta branca, para a temperatura de 25 °C o prazo de validade encontrado pela teoria cinética multivariada apresentou-se numericamente menor comparada a teoria cinética univariada. Isto devido às contribuições dos valores de Δb em menor proporção dos valores de Δa . Já em temperaturas mais

baixas (0 °C) as contribuições de Δb e Δa não foram significativas. Os resultados obtidos pelos fatores de aceleração univariado e multivariado apresentaram-se mais críticos que os obtidos graficamente pela reação de pseudo ordem zero.

Pelos valores de k obtidos graficamente nas diferentes temperaturas na Figura 4.30 (gráfico ΔL x tempo - Tinta branca) pôde-se calcular graficamente a energia de ativação, baseando-se na equação de Arrhenius (equação 1.22): $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

Pela reta obtida, foi possível calcular a inclinação da reta e com isso a Energia de ativação para o início da degradação do concentrado branco, tendo como foco o eixo de ΔL , para este caso univariado. De modo similar com os valores das constantes multivariadas de velocidade k_m , calculou-se a energia de ativação para os dados multivariados para a tinta branca. (Figura 4.36)

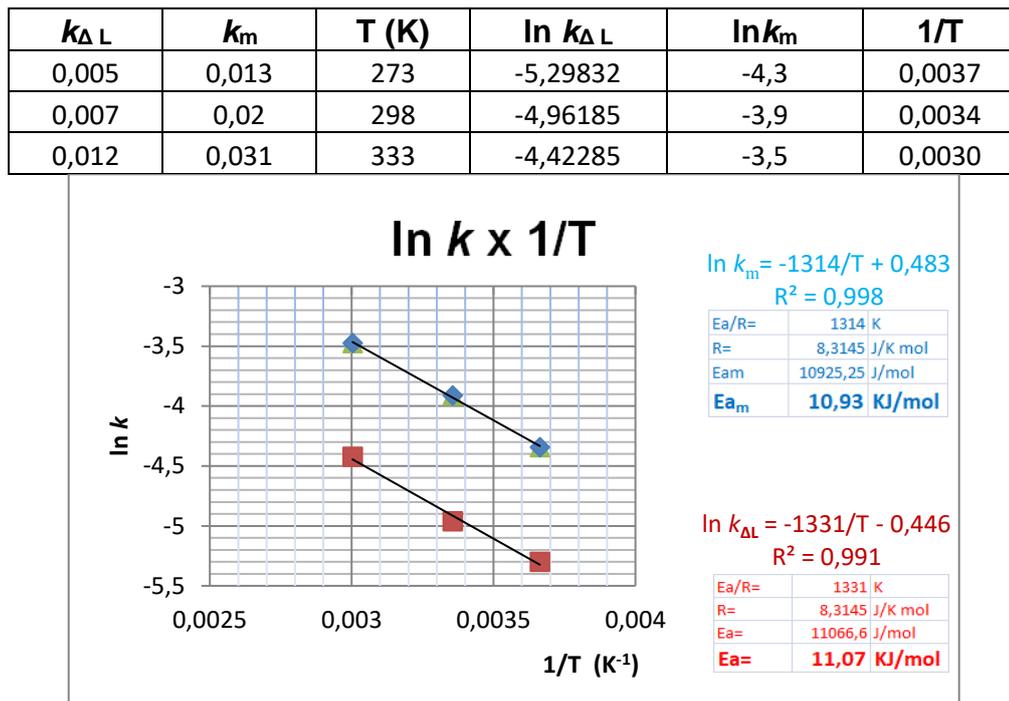


Figura 4.34 – Gráfico comparativo de $\ln k_m$ x $\ln k_{\Delta L}$ x $1/T$ para o cálculo da energia de ativação univariada e multivariada - Tinta branca

Como nos casos das tintas anteriormente estudadas, quando utilizamos todos os dados para uma análise multivariada têm-se resultados mais completos e/ou reais, resultando assim geralmente um prazo de validade menor, dependendo do grau de contribuição de informações de ΔL , Δa e Δb para cada caso. No caso

específico da tinta branca, pôde-se constatar que a energia de ativação obtida com os dados multivariados apresentou-se muito próximo a energia de ativação obtida com os dados univariados (média dos valores de ΔL no decorrer do tempo).

Mediante todos os resultados obtidos temos condições de validar a metodologia proposta (cinética química, colorimetria, quimiometria) para a determinação do prazo de validade de tintas para utilização nas indústrias.

Os resultados finais obtidos para as cinco tintas estudadas são mostrados na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 – Comparativo final entre prazos de validade (dias)

PRAZO DE VALIDADE (DIAS)					
TINTA	25 °C			Atualmente utilizado na Indústria	60 °C
	Experimental	Fator de aceleração univariada	Fator de aceleração multivariada		Experimental
Vermelha	420	367	390	365	275
Amarela	275	225	234		165
Preta	≈460	605	523		275
Azul	>252	490	463		196
Branca	238	203	185		119

Constatou-se que nas tintas vermelha, amarela e branca o prazo de validade obtido pelo método multivariado foi ligeiramente menor que o prazo de validade experimental na temperatura de 25 °C. Na tinta preta, pelo contrário, obteve-se um prazo de validade ligeiramente maior que o experimental. Já na tinta azul não foi possível constatar um prazo de validade experimental a temperatura ambiente (25 °C) durante o tempo de teste.

Os valores de prazo de validade obtidos pelo método acelerado multivariado mostraram-se bem mais coerentes com os valores experimentais, comparado àquele estimado pela indústria de 365 dias.

Com isso, pode-se pensar que para as tintas amarela e branca teremos grandes chances de termos problemas de qualidade de cor com os consumidores

finais se adotarmos o que hoje as indústrias de tintas estimam como prazo de validade de 365 dias.

A tinta vermelha não poderia ser revalidada após o prazo de validade de 365 dias, atualmente estimado pelas indústrias de tintas.

Já para as tintas azul e preta o problema será outro. Teremos um produto ainda com excelentes padrões de qualidade de cor no momento do recolhimento para uma revalidação. Recursos desnecessários seriam gastos com a logística de devolução e com todos os procedimentos e testes internos para revalidação. A definição do tempo extra de validade do produto vencido também seria uma outra estimativa perigosa. Enquanto todos esses retrabalhos desnecessários seriam efetuados, os recursos humanos e infraestrutura para fabricação de novos itens seriam perdidos. Sem informações confiáveis de prazo de validade para cada tinta teremos uma falha em potencial no processo produtivo, e o que é pior, uma fonte de gastos desnecessários.

Quando analisamos o tempo gasto para a determinação do prazo de validade, podemos concluir que nas condições aceleradas esse tempo foi reduzido em 34,5% para o pigmento vermelho, 40% para o amarelo e preto, 50% para o branco. Para a tinta azul não foi possível determinar o tempo ganho, pois o prazo de validade a 25 °C não foi atingido durante o tempo estudado que foi de 252 dias.

Conclusões

5-CONCLUSÕES

O método de determinação do prazo de validade em condições aceleradas que foi proposto nesse estudo utilizando conceitos de cinética química, colorimetria e quimiometria, apresentou resultados mais coerentes que aquele praticado hoje pelas indústrias de tintas, que é fixo em 365 dias. Portanto, esse método é justificável a qualquer auditoria de qualidade, pois está baseado em conceitos científicos e não em uma simples estimativa. A PCA mostrou-se eficaz para análise de dados complexos em medições de cores de tintas. Prazos de validade obtidos pelo fator de aceleração multivariado apresentaram valores mais reais comparados ao univariado por considerar todas as medições ΔL , Δa e Δb simultaneamente.

Apesar de não ser o objetivo desse trabalho, foi constatada a tendência do aumento do prazo de validade de tintas quando estas são conservadas em temperaturas próximas de 0 °C. Seria ainda um estudo a ser explorado pelas indústrias, caso haja viabilidade econômica. Constatou-se também nas tintas vermelha e preta um período de indução. Este é caracterizado como o intervalo de tempo, (no início estudo cinético) em que os valores de ΔL , Δa e Δb permanecem praticamente inalterados. Ao desconsiderarmos esse período de indução para o estudo cinético obteve-se resultados mais consistentes.

Vale à pena lembrar que a finalidade deste trabalho não era obter a melhor formulação de concentrado, muito menos obter o maior prazo de validade possível. As fórmulas utilizadas não estavam otimizadas e foram utilizadas apenas para este trabalho. Os valores de corte de ΔL , Δa e Δb usados como critério de reprovação da qualidade nesse trabalho foi 2. De acordo com a criticidade solicitada os valores de corte de ΔL , Δa e Δb podem ser menores que 2 .

Mediante a utilização do método proposto foi possível estimar o prazo de validade dos cinco concentrados, a partir das condições aceleradas, em tempo bem menor. Houve em média uma economia de 40% do tempo necessário para que o produto atingisse o prazo de validade, quando já é possível tomar decisões. A comprovação experimental do prazo de validade em temperatura ambiente poderá ser feita em paralelo ao lançamento desse concentrado. Isto representaria economia de tempo gasto em pesquisa e com a obtenção de resultados mais confiáveis e

reais. Conseqüentemente, decisões mais seguras poderiam ser tomadas pelas indústrias de tintas. Evitar-se-ia desperdício de tempo e os recursos poderiam ser direcionados com maior segurança.

Referências Bibliográficas

1. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Resolução – RDC 429, de outubro de 2020: Regulamento Técnico para Rotulagem.
2. Agência Nacional de Vigilância sanitária (ANVISA), Resolução – RDC 317 de outubro de 2019: Prazo de validade e a documentação para manutenção de regularização de medicamentos.
3. Orique LR, Mori M, Wongtschowski P, Shelf Life para a Indústria Química, 1th Ed., Rio de Janeiro, 2014.
4. Orique LR, Mori M, Wongtschowski P, Freitas SR, Santos JGM, Definition of shelf life for chemical product: the importance of a specific stability guide for segment, *Química Nova*, 2011,10,1869.
5. Orique LR, Mori M, Wongtschowski P, Guide for determining the stability of chemical products, *Química Nova*, 2013, 2,340.
6. Acevedo AFG, Lacerda VR, Santos JA, Aguilar AS, Vasque H, Vieites RL, Effect of different modified atmosphere packaging and storage time on bioactive compounds in fresh-cut tropic beauty peaches, *Research Society and Development*, 2021,10,5.
7. Kebede B, Ting V, Eyres G, Oey I, Volatile changes during storage of shelf stable apple juice:integrating GC-MS finger printing and Chemometrics, *Foods*, 2020,9,165.
8. Banker GS, Rhodes CT, Modern Pharmaceutics, 4th Ed., Marcel Dekker, New York, 2002.
9. Kusznierevicz B et al, Food packaging and shelf life, *Elsevier*, 2020, 24,100478.
10. Hoa et al, A Study on shelf life of prepackaged retail-ready korean native black pork belly and shoulder butt slices during refrigerated display, *Anim,Biosci*, 2021,34,12, 2012.
11. Renumarn P, Coosuk N, Influences of packaging and storage condition on the quality and shelf life pf chewy santol (kraton-yee) candies, *E3S WEB of Conferences*, 2020,141,2002.
12. Kuvei FG, Khodanazary A, Zamani I, Quality index method (QIM) sensory scheme for gutted greenback grey mullet chelon subviridis and shelf life determination, *International Journal of Food Properties*, 2019,22,1,618.

13. Zahn M, Handbook of Stability Testing in Pharmaceutical Development-regulations, methodologies and best practices, Springer, 2008.
14. Haynes JD, Worldwide Virtual Temperatures for Product stability Testing, *Journal of Pharmaceutical Sciences*,1971, 60, 927.
15. O'Donnel K, Mean kinetic temperature, storage vs. shipping and the vagaries of regulatory requirements, 2008.
16. Gillatt, AC. Bacterial and fungal spoilage of water borne formulations. *Additives*. 1992,10, 387.
17. Adeleye IA, Adeleye OA, Isolation and identification of microbes associated with paints and weathered painted wall. *Journal of Science and Research Development* 1999, 4, 71.
18. Anderson G, Scott M, Determination of product shelf life and activation energy for five drugs of abuse. *Clinical Chemistry* 1991,37,398.
19. Trees EH, Sky H, Mokka M, Kinunen A, Lindstrom M, Lahtenmaki L, Ahrencinen R, Korkeala H, Safety evaluation of sous vide-processed products with respect to non proteolytic Clostridium botulinum by use of challenge studies and predictive microbiological models. *Applied and Environmental Microbiology* 2000,66, 223.
20. McDonald K, Sun DW. Predictive food microbiology for the meat industry: a review. *International Journal of Food Microbiology*,1999, 52,1.
21. McMkeen TA, Ross T. Predictive microbiology: Providing a knowledge-based framework for change management. *International Journal of Food Microbiology* 2002, 78,133.
22. Duan J, Gherian G, Zhao Y, Quality enhancement in fresh and frozen lingcod (*Ophiodon elongates*)fillets by employment of fish oil incorporated chitosan coating. *Food Chemistry*, 2010. 119, 524.
23. Riber AE, Antioxidant Compounds in skin and pulp of fruits change among genotypes and maturity stages in highbush blueberry grown in southern chile. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2010,10, 509.
24. Sarkis JR, Effects of ohmic and conventional heating on anthocyanin degradation during the processing of blueberry pulp. *Lwt-Food Science and Technology*, 2013, 51,79.

25. Quevedo R, Color changes in the surface of fresh cut meat: A fractal kinetic application. *Food Research International*, 2013, 54, 1430.
26. Quevedo R, Characterizing the Variability of Enzymatic Browning in Fresh-cut Apple Slices. *Food and Bioprocess Technology*, 2014, 7, 1526.
27. Larsen RA, Schaalje GB, Lawson JS, Food shelf life: estimation and optimal design. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 2010, 80, 143.
28. Cavaiulo, M, Identification of innovative potential quality markers in rocket and melon fresh-cut produce. *Food Chemistry*, 2015, 188, 225.
29. Barraza AF, Quevedo R, Alvarez P, Kinetics of protein and textural changes in Atlantic salmon under frozen storage. *Food Chemistry*, 2015, 182, 120.
30. Fazenda JMR, Tintas e Vernizes, 2005. Editora Edgard Blucher. ABRAFATI- Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas.
31. Dry CM, Sottos N: in Varadian (Ed.), *Smart Structures and Materials*, 1995.
32. Shchukin DG, Möhwald H, Surface-Engineered Nanocontainers for entrapment of corrosion inhibitors, *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 1451.
33. Brown EN, Kessler MR, Sottos NR, White SR, In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene, *J. Microencapsul.* 2003, 20 719.
34. Cho SH, White SR, Braun PV Self-Healing Polymer Coatings, *Adv. Mater.* 2009, 21, 645.
35. García SJ Fischer HR, White PA, Mardel J, González-García Y, Mol JMC, Hughes AE, Self -Healing anticorrosive organic coating based on na encapsulated water reative silyl eter, *Prog. Org. Coat.* 2011, 70, 142.
36. Snihirova D, Lamaka, SV Montemor MF, "SMART" protective ability of water based epoxy coating loaded with CaCO₃ microbeds impregnated with corrosion inhibitors applied on AA2024 substrate, *Electrochim. Acta*, 2012, 3, 439.
37. Snihirova D, Lamaka SV, Taryba, M. Salak AM, Kallip S, Zheludkevich ML, Ferreira MGS., Montemor MF., Hydroxy apatite microparticles as feedbacks-ative reservoirs of corrosion inhibitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2010, 2, 3011.
38. Skorb V, Shchukin DG, Möhwald H, Sviridov DV., Photocatalytically-active and photocontrollable coatings based on titania-loaded hybrid sol-gel films, *J. Mater. Chem.* 2009, 19 4931.

39. Montemor MF, Ferreira MGS., Analytical characterization of silane films modified with cerium activated nanoparticles and its relation with the corrosion protection of galvanised steel substrates, *Prog. Org. Coat.* 2008, 63, 330.
40. Li GL, Zheng Z, Möhwald H, Shchukin DG, Silica/Polymer Double-Walled Hybrid Nanotubes: Synthesis and Application as Stimuli-Responsive Nanocontainers in Self-Healing Coatings, *ACS Nano*, 2013, 7, 2470.
41. Montemor MF, Snihirova DV, Taryba MG, Lamaka SV, Kartsonakis IA, Balaskas AC, Kordas GC, Tedim J, Kuznetsova A, Zheludkevich ML, Ferreira MGS, Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors, *Electrochim. Acta* 2012, 60, 31.
42. Hugles AE, Cole IS, Muster TH, Varley RJ, Designing Green, self healing coating for metal protection, *NPG Asia Mater* 2010, 2,143.
43. Carneiro J, Tedim J, Fernandes SCM, Freire CSR, Silvestre AJD, Gandini A, Ferreira MGS, Zheludkevich ML, Chitosan-based self-healing protective coatings doped with cerium nitrate for corrosion protection of aluminum alloy 2024, *Prog. Org. Coat.* 2012, 75, 8.
44. Tedim J, Kuznetsova A, Salak AN, Montemor MF, Snihirova D, Pilz M, Zheludkevich ML, Ferreira MGS, Zn–Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings, *Corros. Sci.* 2012, 55, 1.
45. Balaskas AC, Kartsonakis IA, Tziveleka LA, Kordas GC, Improvement of anti-corrosive properties of epoxy-coated AA 2024-T3 with TiO₂ nanocontainers loaded with 8-hydroxyquinoline, *Prog. Org. Coat.* 2012, 74, 418.
46. Plawecka M, Snihirova D, Martins B, Warszynski P, Montemor MF, Self healing ability of inhibitor-containing nanocapsules loaded in epoxy coatings applied on aluminium 5083 and galvanized substrates, *Electrochim. Acta* 2014,140,282.
47. Ghosh B, Urban MW, Self-Repairing Oxetane-Substituted Chitosan Polyurethane Networks, *Science* 2009, 323, 1458.
48. Montemor MF, Ferreira MGS, Self-Healing Properties of New Surface Treatments, *European Federation of Corrosion Series* 2011, 58, 280.
49. Montemor MF, Pinto R, Ferreira MGS, Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO₂ nanoparticles, *Electrochim. Acta* 2009, 54, 5179.

50. Hansen CM, The three-dimensional solubility parameters – Key to paint component affinities: (I) Solvents, plasticizers, polymers and resins. *Journal of paint technology*, 1967, 39, 505.
51. Hansen CM, The three-dimensional solubility parameters (II) – Dyers, emulsifiers, mutual solubility and compatibility and pigments. *Journal of paint technology*, 1967, 39, 511.
52. Bieleman JH, Additives for Coatings, Wiley/VCH, Weinheim, 2000.
53. Frankel E N, Lipid oxidation, The oily press LTD, Dundee, Scotland, 1998.
54. Waters WA, The kinetics and mechanism of metal-catalyzed autoxidation, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 1971, 48, 427.
55. Chalk AJ, Smith JF, Catalysis of cyclohexene autoxidation by trace metals in non polar media, *Trans. Farad. Soc.* 1957, 53, 1214.
56. Denisov ET, Emanuel NM, Catalysis by salts of metal of variable oxidation state in liquid-phase oxidation reactions, *Russ. Chem. Rev.* 1960, 29, 645.
57. Heaton FW, Uri N, The aerobic oxidation of unsaturated fatty acids and their esters: cobalt stearate-catalyzed oxidation of linoleic acid, *J. Lipid Res.* 1961, 2, 152.
58. Kamiya Y, Ingold KU, Lafortun.A, Beaton S, The metal-catalyzed autoxidation of tetralin, *Can. J. Chem.* 1963, 41, 2034.
59. Kamiya Y, Ingold KU, Beaton AS, The metal-catalyzed autoxidation of tetralin, *Can. J. Chem.* 1963, 41, 2020.
60. Black JF, Metal-Catalyzed Autoxidation. The Unrecognized Metal-Catalyzed Autoxidation. The Unrecognized, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 527.
61. Schaich KM, Metals and lipid oxidation. Contemporary issues, *Lipids* 1992, 27, 209.
62. Dyer E, Kenneth RC, Weiman DE, Effect of cobaltous 2-ethylhexanoate and other other salts on the decomposition of tetralin hydroperoxide, *J. Org. Chem.*, 1958, 23, 1464.
63. Ingold KU, Inhibition of the autoxidation of organic substances in the liquid phase, *Chem. Rev.* 1961, 61, 563.
64. Haber F, Weiss J, The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts, *Proc. Roy. Soc. (London)* 1934, A147, 332.

65. Sheldon RA, Kochi JK, in *Advances in Catalysis, Vol. 25* (Eds.: D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz), Academic Press, New York, 1976.
66. Uri N, Metal Ion Catalysis and Polarity of Environment in the Aerobic Oxidation of Unsaturated Fatty Acids, *Nature* 1956, 177, 1177.
67. Smith P, Waters WA, Oxidations of organic compounds by cobaltic salts. Part XII. Oxidations of unsaturated acids, *J. Chem. Soc. B* 1969, 462.
68. Ingold KU, Peroxy Radicals, *Acc. Chem. Res.* 1969, 2, 1.
69. Abrahao RT, Postal V, Paiva JL, Guardani R, Wettability Study for pigmentary titanium dioxide. *J. Coat. Postal*, 2013, 10, 829.
70. Parfitt GD, Dispersion of Powders in Liquids, 2nd Ed., Applied Science, London, 1973.
71. Zhuang A, Yang L, Liao R, Guo C, Zuo Z, Yuan Y, A simple method to make mechanically robust, adhesive and superhydrophobic surface based on epoxy resin. *J. Coat. Technol. Res.*, 2015, 12, 609.
72. Sas I, Gorga RE, Joines JA, Thoney KA, Literature review on superhydrophobic self-cleaning surfaces produced by electrospinning. *J. Polymer Science*, 2012, 50, 845.
73. Seo K, Kim M, Kim DH, Candle-based process for creating a stable superhydrophobic surface. *Carbon*, 2014, 68, 583.
74. Latthe SS, Rao AV, Superhydrophobic SiO₂ micro-particle coating by spray method. *Surf. Coat. Technol.*, 2012, 207, 478.
75. Psarki M, Celichowski G, Marczak J, Gumowski K, Sobieraj GB. Superhydrophobic dual-sized filler epoxy composite coating. *Surf. Coat. Technol.*, 2013, 225, 66.
76. Abrahao RT, Postal V, Paiva JL, Guardani R, Study on Required energy to deagglomerate pigmentary Titanium dioxide in water. *J. Coat Technol. Res.*, 2014, 11, 239.
77. Getzmann GmbH, Fimenbrochure Dispermat 1993.
78. Killmann E, Eisenlauer J, The Stability of Silica-(Aerosil)-Hydrosols under the Influence of Polymer Adsorption, In: Tadros, ThF (ed.) *The Effect of Polymers on Dispersion Properties*, Academic Press, London 1982.
79. Silber D, Heilen W, Reuter E, Reinhardt R, Wetting and Dispersing Additives for Selected Pigments, *Paint Coat. Industry Mag.*, 2001, 40

80. Palmqvist L, Lyckfeldt O, Carlstrom E, Davoust P, Kauppi A, Holmberg K, Dispersion Mechanisms in Aqueous Alumina Suspensions at High Solids Loadings, *Colloids Surf.*, 2006, 274, 100.
81. Schwartz S, Lee SJ, Chan A, The Use of Comb-Branched Copolymers as Pigment Dispersants, Proceedings IS&T NIP 19: *International Conference on Digital Printing Technologies*, 2003, 215 .
82. Somasundaran, P, Chandar, P, Chari, K, A Study of the Interactions between Particles and Bubbles in Surfactant Solutions, *Colloids Surf.*, 1983, 8 .
83. Chandar P, Somasundaran P, Turro N, Fluorescence Probing Studies on the Structure of Adsorbed Layer of Dodecylsulfate at the Alumina-Water Interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, 117, 31.
84. Sato T, Ruch R, Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption, *Surfactant Science Series*, 1980, 9.
85. Singh BP, Menchavez R, Takai C, Fuji M, Takahashi M, Stability of Dispersions of Colloidal Alumina Particles in Aqueous Suspensions, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, 291, 181.
86. Giles CH, MacEwan TH, Nakhawa SN, Smith D, Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids, *J. Chem. Soc.*, 1960, 3, 3973.
87. Liu T, Jia S, Kowalewski T, Matyjaszewski K, Water dispersible carbon Black nanocomposites prepared by surface initiated atom transfer radical polymerization in protic media, *Macromolecules*, 2006, 39, 548.
88. Investigation of the Interactions between 1960 Pigment Particles Dispersed in Aqueous Solutions of Short Chain Phosphates, *Colloid Surf.*, 2001, 190, 35.
89. Pusey PN, In: Green, JHS, Dietz, R (eds.) *Industrial Polymers: Characterization by Molecular Weight*. Transcripta Books, London, 1973.
90. Napper DH, Steric Stabilization, *J. Colloid Interface Sci.*, 1977, 58, 390.
91. Siffert B, Li JF, Adsorbed Polymer Layer Thickness Determination at the Solid-Liquid Interface by Different Techniques, *Colloids Surf.*, 1992, 62, 307.
92. Alexander SJ, Adsorption of Chain Molecules with a Polar Head a Scaling Description, *Le J. Phys.*, 1977, 38, 983.
93. Sato T, Stability of Dispersions, *J. Coat. Technol.*, 1993, 65, 113.

94. Zhou Y, Yu D, Wang CL, Chen SL, Effect of Ammonium Salt of Styrene-Maleate Copolymer on the Rheology of Quinacridone Red Pigment Dispersion, *J. Dispers. Sci. Technol.*, 2004, 25, 209.
95. Pirrung FOH, Quednau PH. Auschra C, Wetting and Dispersing Agents, *Chimia*, 2002, 56,170.
96. Napper DH, *Polymeric Stabilisation of Colloidal Dispersions*, Academic Press, London, 1983.
97. Shofield JD, in L.J.Calbo (Ed). *Handbook of Coating Additives*, vol2, Marcel Decker, Ney York, 1992.
98. Dukhin A, Goetz P, Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy for Characterizing Concentrated Dispersions and Emulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2001, 92, 73.
99. Derjaguin B, A theory of interaction of particles in presence of electric double-layers and the stability of lyophobic colloids and disperse systems, *Acta Phys. Chim.*, 1939,10, 333.
100. Derjaguin B and Landau LD, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes, *Acta Phys. Chim.*,1941,14, 633.
101. Verwey EJW and Overbeek JTG. *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier Amsterdam. 1948
102. Russel WB, Saville DA, and Schowalter WR, *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press Cambridge.1989
103. Elimelech M, Gregory J, Jia X., and Williams RA, *Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modeling, and Simulation*. Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford.1995
104. Israelachvili J, *Intermolecular and Surface Forces*, 3 ed. Academic Press London, 2011
105. Holthoff H, Schmitt A, Fernandez-Barbero A, Borkovec M, Cabrerizo-Vilchez MA, Schurtenberger P, Hidalgo-Alvarez R. , Measurement of absolute coagulation rate constants for colloidal particles: Comparison of single and multiparticle light scattering techniques, *J. Colloid Interface Sci.*,1997,192, 463.

106. Grasso D, Subramaniam K, Butkus M, Strevett K, Bergendahl J, A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems, *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology* 2002,1,17.
107. Trefalt G, Szilagyí I, Borkovec M, Poisson-Boltzmann description of interaction forces and aggregation rates involving charged colloidal particles in asymmetric electrolytes, *J. Colloid Interf. Sci.* 2013, 406,111.
108. Behrens SH, Borkovec M, Influence of the secondary interaction energy minimum on the early stages of colloidal aggregation, *J. Colloid Interface Sci.*,2000, 225, 460.
109. Trefalt G, Montes Ruiz-Cabello FJ, Borkovec M, Interaction forces, heteroaggregation and deposition involving charged colloidal particles, *J. Phys. Chem.*,2014, B 118, 6346.
110. Carnie SL, Chan DYC, Interaction free energy between plates with charge regulation: A linearized model, *J. Colloid Interface Sci.*1993,161, 260.
111. Verwey EJ, Overbeek JTG, *Theory of Stability of Lypholic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
112. Hulden M, Dissertation, Abo Akaademie Universitat, Finland, 1994
113. Napper DH, *Polymeric Stabilisation of Colloidal Dispersions*, Academic Press London, 1993.
114. Sennet P, Oliver JP, Colloidal Dispersions, Electrokinetic Effects, and the Concept of Zeta Potential, *J. Ind. Eng. Chem.*,1965, 57, 32.
115. Garvey MJ, Tadros ThF, Vincent B, A Comparison of the Volume Occupied by Macromolecules in the Adsorbed State and in Bulk Solution: Adsorption of Narrow Molecular Weight Fractions of Poly(Vinyl Alcohol) at the Polystyrene/Water Interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 1974, 49, 57.
116. Barsted SJ, Nowakowska LT, Wagstaff I, Walbridge DJ, Measurement of Steric Stabilizer Barrier Thickness in Dispersions of Poly(Methyl Methacrylate) in Aliphatic Hydrocarbon, *Trans. Faraday Soc.*, 1971, 67, 3598.
117. Kilau HW, Pahlman JE, Coal Wetting Ability of Surfactant Solutions and the Effect of Multivalent Anion Additions, *Colloids Surf.*, 1987, 26, 217.
118. Van Brakel J, Heertjes PM, Capillary Rise in Porous Media. Part I. A Problem, *Powder Technol.*, 1977, 16, 75.

119. Labajos-Broncano L, Gonzalez-Martin ML, Bruque JM, Gonzalez-Garcia CM, Comparison of the Use of Washburn's Equation in the Distance-Time and Weight-Time Imbibition Techniques, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 233, 356.
120. Bergstrom L, Colloidal Processing of Ceramics, Holmberg, K (ed.) Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Vol. 1, Chapter 9. Wiley, New York ,2001.
121. Schick MJ, Surface Films of Nonionic Detergents. I. Surface Tension Study, *J. Colloid Sci.*, 1962, 17, 801.
122. Ma C, Xia Y, Mixed Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate and Ethoxylated Nonylphenols on Carbon Black and the Stability of Carbon Black Dispersions in Mixed Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate and Ethoxylated Nonylphenols, *Colloids Surf.*,1992, 66, 215.
123. Gupta, SD, Bhagwat, SS, Adsorption of Surfactants on Carbon Black-Water Interface, *J. Dispers. Sci. Technol.*, 2005, 26, 69.
124. Tatsuo, S, Rheology of Suspensions, *J. Coat. Technol.* 1995, 67, 69.
125. Huynh L, Jenkins P, A rheological and electrokinetic investigation of the interactions between pigment particles dispersed in aqueous solutions of short-chain phosphates, *Colloids Surf Physicochem Eng Aspects* 2001,190,35.
126. Doroszkowski A, Lambourne R, A Viscometric Technique for Determining the Layer Thickness of Polymer Adsorbed on Titanium, *Journal of Colloid and Interface Science* 1968, 26, 214.
127. Huybrechts J, Bruylants P, Vaes A, De Marre A, Surfactant Free Emulsions for Waterborne Two-Component Polyurethane Coatings, *Prog. Org. Coat.* 2000, 38, 67.
128. Park SH, Chung D, Hartwig A, Kima BK, Hydrolytic Stability and Physical Properties of Waterborne Polyurethane Based on Hydrolytically Stable Polyol, *Colloids Surf. A*, 2007, 305, 126.
129. Lee HT, Wu SY, Jeng RJ, Effects of Sulfonated Polyol on the Properties of the Resultant Aqueous Polyurethane Dispersions, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 2006, 276, 176.
130. Lee SK, Kim BK, High Solid and High Stability Waterborne Polyurethanes Via Ionic Groups in Soft Segments and Chain Termini, *Journal Colloid Interface Science* 2009, 336, 208.

131. Tadros TF, Polymeric Surfactants, Holmberg, K (ed.) Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, Vol. 1, Chapter 16. Wiley, New York 2001.
132. Schofield J, Handbook Coating Additives, 1992.
133. Karlson L, Olsson M, Bostrom G, Picullell L, Influence of added surfactante on particle flocculation in water borne polymer particle systems. *J.Coat.Technol.Res.*,2008, 5, 447.
134. Ying H, Jiang C, Xiufang W. Flooding and Floating in Latex Paint. *J.C.T.Research*, 2004,1, 213.
135. Schulze W, Werle R, *Dispersions-Silikasysteme*, 1995, 378.
136. VanDyk A, Nakatani A, Shear Rate-dependent structure of polymer-stabilized TiO₂ dispersions. *J.Coat.Technol. Res.*,2013,10,297.
137. Catarino RC, Perez E, Gama AG, On the potential of mean force of a sterically stabilized dispersion. *J.Coat Technol.Res.*,2014,11,1023.
138. Gama AG, A model for the stability of a TiO₂ Dispersion. *ISRN Mater. Sci.* 2013,1.
139. Hauptman N, Klanjsek GM, Kunaver M, Bester-Rogac M, Influence of Dispersing Additives on the conductivity of carbono Black pigment dispersion. *J.Coat.Technol. Res.*, 2011, 8, 553.
140. Laidler KL, Chemical Kinetics, 3rd Ed., Benjamin Cummings, New York, 1997.
141. House JE, Principles of Chemical Kinetics, 2nd Ed., Academic Press, Burlington 2007.
142. Houston PL, Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, Dover Pub., New York, 2006
143. Amodio ML, Dollo L, Rinaldi R, Colelli G, Degradation patterns for external and nutritional quality parameters of fresh-cut "cantaloupe" melons. *Acta Horticulturae*, 2012, 934, 641.
144. Amodio ML, Derossi A, Mastrandrea L, Colelli G, A study of the 479 estimated shelf life of fresh rocket using a non-linear model. *Journal of Food Engineering*, 2015, 150, 19.
145. Amodio ML, Derossi A, Mastrandrea L, Martinez Hernandez GB, Colelli G, The use of multivariate analysis as a method for obtaining a more reliable shelf life estimation of fresh-cut produce: a study on pineapple *Acta Horticulturae*, , 2016, 1141, 131.

146. Calligaris S, Manzocco L, Anese M, Nicoli MC, Accelerated shelf life testing. In Galanakis CM (Eds.), *Food Quality and Shelf Life*, 2019, 359.
147. Chaudhry M, Amodio ML, Babellahi F, Chiara M, Rubio J, Colelli G, Hyperspectral imaging and multivariate accelerated shelf life testing (MASLT) approach for determining shelf life of rocket leaves. *Journal of Food Engineering*, 2018, 238, 122.
148. Córdova A, Quezada C, Saavedra J, A MALST method comparison over univariate kinetic modeling for determination of shelf-life in cereal snack of dried apples. *Procedia Food Science*, 2011, 1, 1045.
149. Derossi A, Mastrandrea L, Amodio ML, De Chiara MLV, Colelli G, Application of multivariate accelerated test for the shelf life estimation of fresh-cut lettuce. *Journal of Food Engineering*, 2016, 169, 122.
150. Saavedra J, Córdova A, Galvez L, Quezada C, Navarro R, Principal component analysis as an exploration tool for kinetic modeling of food quality: A case study of a dried apple cluster snack, *Journal of food engineering*, 2013, 119, 229.
151. Richards M, De Kock HL, Buys EM, Multivariate accelerated shelf-life test of low fat UHT milk, *International Dairy Journal*, 2014, 36, 38.
152. Sehwaig S, Upadhyay R, Das M, Optimization and multivariate accelerated shelf life testing (MASLT) of a low glycemic whole jamun (*Syzygium cumini* L.) confection with tailored quality and functional attributes. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 55, 4887.
153. Garcia-Garcia P, Lopez-Lopez A, Garrido Fernandez A, Study of the shelf life of ripe olives using an accelerated test approach. *Journal of Food Engineering*, 2008, 84, 569.
154. Pedro AMK, Ferreira MMC, Multivariate accelerated shelf life testing: a novel approach for determining the shelf life of foods, *J Chemometrics*, 2006, 20, 76.
155. Haouet MN, Tommasino M, Mercuri ML, Benedetti F, Bella SD, Framboas M, Pelli S, Altissimi MS, Experimental accelerated shelf life determination of a ready-to-eat processed food, *Italian Journal of Food Safety*, 2019, 7, 6919.
156. Niu Y, Yun J, Bi Y, Wang T, Zhang Y, Liu H, Zhao F, Predicting the shelf life of postharvest *Flammulina velutipes* at various temperatures based on mushroom

- quality and specific spoilage organisms, *Postharvest Biology and Technology* 2020, 167,111235.
157. Hunter, RS, Photoelectric Color – Difference Meter, *Journal Optical Society of America* 1948, 38, 661.
158. Hunter RS, Accuracy, Precision, and Stability of New Photo-electric Color-Difference Meter, *Journal Optical Society of America* 1948,38,1094.
159. *International Color Consortium, specification ICC.1;2004-10* (Profile version 4.2.0.0) Image technology colour management – Architecture, profile format, and data structure, 2006.
160. Margulis D, Dan , *Photoshop Lab Color: The Canyon Conundrum and Other Adventures in the Most Powerful Color Space*, Berkeley, Calif.: London:Peachpit; Pearson Education, 2006
161. Adobe Acrobat Reader4.0 User Guide “The color model Acrobat Reader uses is called CIELAB...”
162. Fairchild MD, “Color and Image Appearance Models” Color Appearance Models. John Wiley and Sons, 2005
163. Jurs PC, Kowalski BR, Isenhour TL, Reilly CN, Computerized learning machines applied to chemical problems, *Anal. Chem.* 1969,41,690.
164. Jurs PCKowalski BR, Isenhour TL, Reille CN, Computerized learning machines applied to chemical problems: multicategory pattern classification by least squares, 1969,41, *Anal. Chem.*, 1969, 695.
165. Jurs PC, Kowalski BR, Isenhour TL, Reilly CN, Computerized learning machines applied to chemical problems: Interpretation of infrared spectrometry data, 1969, 41, *Anal. Chem.*, 1969, 1949.
166. Malinowski ER, Factor Analysis in Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1991.
167. Beebe KR, Pell RJ, Seasholtz MB, Chemometrics: A Practical Guide, John Wiley & Sons, New York, 1998.
168. Jolliffe IT, Principal Component Analysis, 2nd Ed., Springer, New York, 2002.
169. Ferreira MMC, Quimiometria conceitos métodos e aplicações, Editora da Unicamp, 1nd Ed.,2015.
170. Tzeng DY, Berns RS, A review of principal components analysis and its applications to color technology. *Color Res Appl.* 2005, 30,4.

171. Vrhel MJ, Thussell HJ. Color correlation using principal components. *Color Res Appl.*, 1992,17,328.
172. Hodge VJ, Austin J. A survey of outlier detection methodologies. *Artif Intell Ver*, 2004, 22, 85.
173. Martens H, Naes T, *Multivariate Calibration*, John Wiley & Sons, Chichester, 1993.
174. Gupta S, Sahu OP, Gupta R, Goel A. A Bespoke approach for face recognition using PCA. *IJCSE*. 2010, 2, 155
175. Ferreira MMC, Antunes AM, Melo MS, Volpe PLO, Qumimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial, *Quimica Nova*, 1999, 22, 724.
176. Bro R, Smilde AK, Centering and scaling in component analysis, *J. Chemometrics* 2003, 17, 16.
177. Pedro AMK, Desenvolvimento do método multivariado acelerado para a determinação de prazo de validade de produtos unindo a quimiometria e cinética química. Tese Doutorado. Insituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Março 2009.