

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL**

CAMPUS FELIZ — BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

VALÉRIA CRISTIANE RIBAS BERNARDI

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DE CORANTES PARA FLUIDO DE
RADIADORES:
ESTUDO DE CASO DE UMA EMPRESA DO RAMO AUTOMOTIVO E USO DE
UM MÉTODO ANALÍTICO ALTERNATIVO COM A UTILIZAÇÃO DO
APLICATIVO PHOTOMETRIX PRO®**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de bacharelado
em Engenharia Química.

Área da Engenharia Química: Química Analítica

Sub-área: Petróleo e Petroquímica

Orientador: Dr. Francisco Cunha da Rosa

FELIZ

2021

VALÉRIA CRISTIANE RIBAS BERNARDI

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DE CORANTES PARA FLUIDO DE
RADIADORES:
ESTUDO DE CASO DE UMA EMPRESA DO RAMO AUTOMOTIVO E USO DE UM
MÉTODO ANALÍTICO ALTERNATIVO COM A UTILIZAÇÃO DO APLICATIVO
PHOTOMETRIX PRO®**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de bacharelado em Engenharia Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharela em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Alessandra Smaniotto

Prof. Matheus Felipe Pedrotti

ORIENTADOR

Prof. Francisco Cunha da Rosa

Feliz, 21 de março de 2021.

RESUMO

Em fluidos de arrefecimento para motores endotérmicos se faz o uso de corantes para facilitar a identificação de vazamentos e comercialmente para ser mais atraente para o consumidor. O líquido de arrefecimento atua mantendo ideal a temperatura de funcionamento do motor, em torno de 90 °C. Dessa maneira, esse estudo objetivou analisar a viabilidade do uso de corantes verdes em fluidos de arrefecimento, verificando sua estabilidade. As amostras estudadas foram de seis diferentes tipos de corantes em sua concentração máxima de uso, recomendada pelos seus fabricantes. Para o desenvolvimento deste trabalho, procederam-se dois estudos. O primeiro foi realizado em uma indústria que produz e vende fluidos de arrefecimento (estudo de caso) e o segundo foi realizado a partir da proposição de um método analítico alternativo para a avaliação da estabilidade dos corantes nos fluidos ao longo do tempo. A metodologia utilizada para o estudo de caso envolveu os testes de estabilidade de corantes ao calor, frio e luz solar, análise de corrosão conforme NBR ABNT 13705:2016 para verificação se o corante não interfere no potencial inibidor do fluido e teste de reação com a formulação do fluido, empregando-se entre outras técnicas a espectrometria de absorção molecular para controle da intensidade da cor. Já, para o método alternativo proposto, as medidas foram realizadas através de um aplicativo gratuito para smartphones, denominado PhotoMetrix PRO®, para a avaliação de estabilidade dos corantes ao sol e à sombra, ambos em temperatura ambiente. Como resultado da aplicação, encontrou-se dois tipos de corantes que são mais indicados para a utilização em aditivos para radiador, pois apresentaram maior estabilidade que os demais, tanto no estudo de caso, quanto no método proposto. Além disso, o método alternativo proposto apresentou resultados concordantes com o estudo de caso, porém com vantagens associadas a uma maior simplicidade e um menor custo.

Palavras-chave: fluido de arrefecimento; corante; espectrofotômetro, PhotoMetrix PRO®.

ABSTRACT

In cooling fluids for endothermic engines, dyes are used to facilitate the identification of leaks and commercially to be more attractive to the consumer. The coolant acts to maintain the engine's operating temperature, around 90 °C, ideal. Thus, this study aimed to analyze the feasibility of using green dyes in cooling fluids, verifying their stability. The studied samples were of six different types of dyes in their maximum use concentration, recommended by their manufacturers. For the development of this work, two studies were carried out. The first was carried out in an industry that produces and sells cooling fluids (case study) and the second was carried out based on the proposition of an alternative analytical method for assessing the stability of dyes in fluids over time. The methodology used for the case study involved the dye stability tests to heat, cold and sunlight, corrosion analysis according to NBR ABNT 13705: 2016 to check if the dye does not interfere in the fluid's inhibitory potential and reaction test with the formulation of the fluid, using, among other techniques, molecular absorption spectrometry to control color intensity. For the proposed alternative method, the measurements were performed using a free smartphone app, called PhotoMetrix PRO®, to assess the stability of the dyes in the sun and in the shade, both at room temperature. As a result of the application, two types of dyes were found that are more suitable for use in additives for radiators, as they showed greater stability than the others, both in the case study and in the proposed method. In addition, the proposed alternative method showed results in agreement with the case study, but with advantages associated with greater simplicity and lower cost.

Keywords: cooling fluid; dye; spectrophotometer, PhotoMetrix PRO®.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos Corantes	7
Figura 2 - Espectro Visível.....	12
Figura 3 - Representação do Sistema Colorimétrico CIELAB	13
Figura 4 - Coordenadas a^* e b^*	15
Figura 5 - Modelo RGB	16
Figura 6 - Representação Aparelho de Corrosão.....	20
Figura 7 - Representação Corpo de Prova Experimento Corrosão.....	20
Figura 8 - Representação do Espectrofotômetro Delta Vista.	21
Figura 9 - Fluxograma do Estudo de Caso.	22
Figura 10 - Cabine fotográfica desenvolvida para a captura de imagens para a avaliação dos corantes em diferentes condições ambiente.....	26
Figura 11 - Imagem dos frascos utilizados durante o teste de exposição de produtos com diferentes corantes em diferentes condições. A) frasco em que foi realizado o teste com sucesso e em B) frasco utilizado na primeira tentativa	27
Figura 12 - Sequência na interface do aplicativo PhotoMetrix PRO® para a obtenção dos valores de vetor RGB para os ensaios.	28
Figura 13 - Catálogo de cores Suvinil.....	29
Figura 14 - Interface para quantificar as amostras	29
Figura 15 - Frascos contendo as amostras após Teste de Reação em (a) todas as amostras comparadas e em (b) apenas as amostras contendo os corantes B e C que apresentaram manchas após ensaio.	31
Figura 16 - Efeito Termocrômico.....	32
Figura 17 - Aspecto do corantes: em A) está apresentado o corante D, em B) apresentado o corante A	33
Figura 18 - Exemplificação dos resultados de L^* a^* b^* em A) Amostra ao sol em relação ao controle e em B) Amostra que ficou a temperatura ambiente em relação ao controle.....	34
Figura 19 - Teste de diferença de cor em espectrofotômetro. Em a) apresenta os dados coletados através do Software i7, em b) curva espectral obtida comparadas para as três condições avaliadas após 30 dias e em c) gráfico de comparação de cor das três condições avaliadas após 30 dias.....	35
Figura 20 - Teste de cor para o corante F antes e após ser submetido ao ensaio de corrosão. Eixo x corresponde aos comprimentos de onda em nm (nanômetros) e eixo y corresponde a quantidade de luz refletida	37
Figura 21 - Aspecto visual do corante final do novo produto com o corante F aprovado para nova formulação pela empresa estudada.	38
Figura 22 - Comportamento do produto contendo o corante B ao longo de 15 dias em a) Com sinal do vetor RGB com calibração prévia com prancha de cores, em b) Com sinal do vetor RGB sem a necessidade de calibração prévia e em c) Com sinal do vetor G sem a necessidade de calibração prévia.	41

Figura 23 - Comparativo das diferentes condições para o produto com corante B com razões de sinal entre condição e controle em a) sinal em RGB e em b) sinal em G.....	42
Figura 24 - Imagem ampliada do frasco apresentando evaporação	43
Figura 25 - Comparativo das diferentes condições para o produto com corante F com razões de sinal entre condição e controle em a) sinal em G não calibrado e em b) sinal G condição/ controle não calibrado.	44
Figura 26 - Comparativo das diferentes condições para o produto com corante D com razões de sinal entre condição e controle em a) sinal em G não calibrado e em b) sinal G condição/ controle não calibrado.	46
Figura 27 - Comparativo das diferentes condições para o produto com corante A com razões de sinal entre condição e controle em a) sinal em G não calibrado e em b) sinal G condição/ controle não calibrado.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais descobrimentos dos Corantes	5
Tabela 2 - Grupos cromóforos e suas estruturas químicas	8
Tabela 3 - Faixas do espectro visível em nm (nanômetros)	11
Tabela 4 - Corantes analisados neste estudo	19
Tabela 5 – Resultado das médias e desvios do teste de corrosão para diferentes metais dos corpos de prova.....	36
Tabela 6 - RGB das cores escolhidas	40

LISTA DE ABREVIATURAS

CPMA – Associação de fabricantes de pigmentos de cor.

CIE – Comissão Internacional de Iluminação.

ETAD – Associação Ecológica e Toxicológica dos fabricantes de corantes e pigmentos orgânicos.

RSD - desvios padrão relativos.

RGB – Sistema de mistura aditiva ou sistema cor luz, vem do inglês que significa R (*red*, vermelho), G (*green*, verde) e B (*blue*, azul).

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Cálculo da diferença de cor no sistema CIELAB.....	13
Equação 2 – Cálculo da diferença de tonalidade no sistema CIELAB.....	13
Equação 3 – Equação de Lambert-Beer.....	15
Equação 4 – Cálculo do vetor do sistema RGB.....	17
Equação 5 – Cálculo da determinação de corrosão.....	24

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS.....	2
1.1.1	Objetivo geral	3
1.1.2	Objetivos específicos	3
2	REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1	CORANTES	4
2.1.1	Histórico	4
2.1.2	Diferença entre corantes e pigmentos.....	6
2.1.3	Classificação dos Corantes	7
2.2	FLUIDO DE ARREFECIMENTO	8
2.2.1	Diferença entre líquido, solução e aditivo para arrefecimento	9
2.2.2	Importância dos líquidos para arrefecimento.....	9
2.2.3	Diferença entre aditivo orgânico, inorgânico e híbrido	10
2.3	CONTROLE DE QUALIDADE DE CORANTES	10
2.3.1	Cor	11
2.3.2	Sistema CIELAB	13
2.3.3	Sistema RGB	16
2.4	ESTUDOS COM O EMPREGO DO PHOTOMETRIX PRO®	17
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1	ESTUDO DE CASO	19
3.1.1	Amostras	19
3.1.2	Materiais e reagentes	19
3.1.3	Procedimento	21
3.2	MÉTODO PROPOSTO PARA TESTE DE EXPOSIÇÃO DE PRODUTOS COM DIFERENTES CORANTES EM DIFERENTES CONDIÇÕES	25
3.2.1	Amostras	26
3.2.2	Materiais e reagentes	26
3.2.3	Procedimento	28

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1	RESULTADOS DO ESTUDO DE CASO	31
4.1.1	Teste de reação	31
4.1.2	Teste de exposição ao calor	32
4.1.3	Teste de aspecto visual	32
4.1.4	Teste de exposição em diferentes condições de ambiente.....	34
4.1.5	Teste de corrosão	36
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O MÉTODO PROPOSTO	38
4.2.1	Avaliação das condições de iluminação	38
4.2.2	Método proposto para teste de exposição de produtos com diferentes corantes em diferentes condições.....	39
4.2.2.1	Corante B.....	40
4.2.2.2	Corante F.....	43
4.2.2.3	Corante D.....	45
4.2.2.4	Corante A.....	46
4.2.2.5	Resumo dos resultados pelo método proposto.....	47
5	CONCLUSÕES	48
	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

Corantes são imprescindíveis na aparência de um produto quando se visa a aceitabilidade do mesmo no mercado consumidor. Neste contexto, fluidos de arrefecimento para motores endotérmicos utilizam-se de corantes para uma melhora estética, contribuindo para uma maior identificação dos consumidores com o produto (KAPOR *et al*, 2011; VELOSO, 2012). Além disso, os corantes têm uma função importante como parte integrante dos fluidos de arrefecimento que é a funcionalidade de indicativo de vazamentos (MELEGARI, 2017).

Líquidos de arrefecimento para motores endotérmicos são aditivos que tem como objetivo principal manter a temperatura do motor do carro na faixa de funcionamento ideal, assim como evitar ou minimizar a corrosão das partes metálicas que compõem o sistema de arrefecimento do veículo. Esses produtos são compostos principalmente por etilenoglicol, anticorrosivos, corantes, tensoativos e água. (BORGES, MONTEIRO, LOBO, 2007).

Outra finalidade de fluidos de radiadores é atuar aumentando a temperatura de ebulição e diminuindo a temperatura de congelamento da água, propriedades conhecidas respectivamente por ebuscopia e crioscopia, em que ao se colocar um soluto não – volátil a um solvente, a temperatura de ebulição do solvente aumenta e a temperatura de congelamento diminui (FOGAÇA, 2021), o que minimiza danos para a ignição do veículo e de incrementos bruscos de pressão no bloco por conta de vapor de água (BIEGELMEYER, 2019).

Desse modo, como componente integrante da formulação dos líquidos de arrefecimento, os corantes não devem interferir nas propriedades do aditivo em que estão inseridos. Para isso, devem ter algumas características importantes, tais como se manterem estáveis em altas e baixas temperaturas, não reagirem com a formulação, não interferirem no controle anticorrosivo, não oxidarem frente a luz solar e serem visualmente atraentes aos consumidores (MARTINS, 2019).

Ocorre que muitos corantes empregados nestes produtos podem apresentar problemas relacionados à oxidação frente à luz e ao calor, devido à exposição prolongada à luz dos raios solares quando ficam nos mostruários em postos de gasolina ou distribuidores. Além disso, alguns corantes que não suportam altas ou baixas temperaturas, perdem sua cor e precipitam, o que é indesejável (MARTINS, 2019).

O presente trabalho, com esse enfoque, apresenta um estudo de caso com corantes empregados em uma empresa do ramo automotivo que produz e comercializa fluidos de

radiador. Para tanto, serão avaliados seis tipos de corantes para serem utilizados nos fluidos de arrefecimento para motores endotérmicos.

Complementarmente, busca-se com esse estudo o desenvolvimento de um novo método analítico para determinar a estabilidade de corantes em diferentes ambientes, são eles: sol, sombra e controle, utilizando um aplicativo gratuito de smartphone chamado PhotoMetrix PRO[®], que através da captura de imagens com o smartphone, determina individualmente para uma amostra a intensidade das componentes vermelha (R), verde (G) e azul (B), além do sinal em forma de vetor RGB, de uma maneira barata, rápida e fácil (HELFER *et al.*, 2017).

Para tanto, serão avaliados parâmetros como estabilidade de corantes ao calor, frio e luz solar para serem utilizados em fluidos de arrefecimento, primeiramente, através de espectrometria de absorção molecular (estudo de caso) e, em um segundo momento, através do aplicativo mencionado (método proposto).

No estudo de caso, também será executado o teste de corrosão conforme a ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 13705:2016, para avaliar se durante o ensaio de corrosão o corante não interfere no potencial inibidor do fluido e investigar a estabilidade desses corantes frente a formulação do fluido híbrido.

Acredita-se que a relevância do estudo se dá pelo fato que esses corantes são utilizados em diversos segmentos da indústria. Ainda que o enfoque deste estudo seja para a aplicação nos fluidos para motores endotérmicos, o estudo de corantes se justifica pelo emprego de uma caracterização analítica mais completa desses aditivos químicos. Isso será importante para vários setores industriais, bem como poderá contribuir com a sociedade ou comunidade científica para um melhor entendimento deste produto.

Logo após a apresentação dos objetivos, a estrutura do trabalho envolverá primeiramente uma breve incursão teórica acerca dos assuntos abordados para o estudo. Os materiais e métodos, bem como os resultados, serão apresentados na sequência, tanto para o estudo de caso, quanto para o método proposto. Por fim, será apresentada a conclusão e as referências utilizadas.

1.1 Objetivos

A seguir serão apresentados o objetivo geral e os específicos que contêm a ideia central do trabalho e os meios necessários para a obtenção deste.

1.1.1 Objetivo geral

Analisar a viabilidade de corantes verdes aplicados em fluidos de arrefecimento para uma empresa do ramo automotivo. Para isso, pretende-se executar ensaios analíticos e físico-químicos que verifiquem a estabilidade dos corantes em diferentes condições em um fluido híbrido.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a estabilidade dos corantes quando submetidos ao calor, frio e raios solares através de espectrometria de absorção molecular;

- Comparar testes de corrosão dos corpos de prova pelo fluido com o corante, conforme a ABNT NBR 13705:2016, para verificar se o potencial inibidor do fluido se mantém inalterado;

- Através de teste de reação, averiguar a estabilidade desses corantes frente à formulação do fluido híbrido;

- Avaliar a estabilidade dos corantes a diferentes condições (sol, sombra e frio) através de um método analítico alternativo com um smartphone equipado com um aplicativo gratuito denominado PhotoMetrix PRO[®].

2 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura a seguir foi realizada subdividido em quatro temas, são eles: corantes, fluidos de arrefecimento, controle de qualidade de corantes e estudos do emprego do PhotoMetrix PRO®.

2.1 Corantes

Segundo Leal (2011) “Corantes são produtos [...] orgânicos que dão cor a matérias vivas ou inertes. São materiais normalmente aplicados em solução e que se fixam de alguma maneira a um substrato”. A coloração influencia na aceitabilidade e na preferência do consumidor por certos produtos e é a primeira qualidade sensorial de percepção que o consumidor tem acerca do objeto a ser comprado, por este fato que os aditivos coloridos são tão importantes nas indústrias (KAPOR *et al*, 2011).

Além disso, no caso dos corantes aplicados em fluidos de arrefecimento há a funcionalidade para a identificação de vazamentos. Assim, caso o carro apresente um vazamento de um líquido colorido é facilmente reconhecido como sendo o aditivo de radiador (MELEGARI, 2017).

2.1.1 Histórico

Desde a pré-história os corantes naturais são utilizados. Naquela época já havia interesse em materiais de coloração para aplicação em peles e tecidos (CLARK, 2011). De acordo com Menda (2011), “acredita-se que o tingimento de tecidos surgiu na Índia: indikos é o nome grego para hindu, o que deu origem ao nome índigo”. Até metade do século XIX, todos os corantes eram obtidos através de recursos da natureza (ROSSI, 2008).

Em 1856, no entanto, foi descoberto de forma acidental o primeiro corante sintético por William Henry Perkin, tratava-se de um composto conhecido pelos franceses como *Mauve*. Essa descoberta foi o marco da indústria de corantes sintéticos (ZOLLINGER, 2003; MENDA, 2011). Descobertas semelhantes foram alcançadas nos anos posteriores. Em 1859, Verguin e Griess descobriram dois compostos importantes para a indústria de corantes sintéticos. Verguin descobriu a *fucsina*, enquanto Griess descobriu compostos *diazo*, que corroborou com a descoberta dos compostos azo (CLARK, 2011). Desde então, milhares de corantes são sintetizados e produzidos em escala industrial (ZOLLINGER, 2003).

Nesse sentido, três companhias ganharam força na Alemanha em 1860: Basf, Hoechst e Bayer. Enquanto as duas primeiras produziam magenta, a última fabricava anilina. Na época, a produção da Basf e da Bayer representavam apenas uma pequena parcela do total produzido, mas no século XX já eram responsáveis por 90% do mercado mundial no segmento (MENDA, 2011). Ainda de acordo com Menda (2011):

A indústria de corantes, que hoje produz sobretudo pigmentos sintetizados em laboratório, abriu caminho para um setor que acabaria produzindo antibióticos, explosivos, perfumes, tintas para pintura, tintas de caneta e para impressão, pesticidas e plásticos (MENDA, 2011).

A Tabela 1 mostra um resumo da história dos corantes e seus respectivos anos de acontecimentos.

Tabela 1 - Principais descobrimentos dos Corantes

Ano	Ocorrência
1856	Síntese de malveína (Perkin)
1858	Reação de diazotação (Griess)
1859	Síntese da magenta (Verguin)
1862	Reação de sulfonação (Nicholson)
1873	1º Corante sulforoso (Croissant e Brentoniere)
1876	Síntese de crisoidina: 1º Corante azo
1880	Síntese de alizarina
1880	1º Corante azóico (Thomas e Robert Holliday)
1884	1º Corante direto: vermelho congo
1894	Síntese do índigo
1901	1º Corante à tina
1922	Corantes indigosois (tina pré-reduzidos)
1924	Corantes dispersos
1935	Corantes de ftalocianina
1956	Corantes reativos: DCT
1960	Corantes catiônicos modificados

Fonte: Adaptado de Salem (2010).

Ainda segundo Salem (2010), nas primeiras descobertas de sintetização dos corantes foi empregada a destilação fracionada do alcatrão da hulha, a partir disso foram obtidas matérias primas que não tinham utilidade até aquele momento. Atualmente, a indústria petroquímica é a principal fonte de subprodutos para a indústria de corantes e pigmentos.

2.1.2 Diferença entre corantes e pigmentos

Segundo Zollinger (2003) “os colorantes podem ser corantes ou pigmentos e frequentemente são usados indiscriminadamente”. As definições de corantes e pigmentos apresentadas a seguir são acordadas internacionalmente pela Associação Ecológica e Toxicológica dos fabricantes de corantes e pigmentos orgânicos (ETAD, 2013) e Associação de fabricantes de pigmentos de cor (CPMA, 2013) (COLOUR INDEX, 2018):

Segundo a ETAD (2013), corantes são definidos como:

(...) substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes, que conferem cor a um substrato por absorção seletiva de luz. São solúveis e / ou passam por um processo de aplicação que, pelo menos temporariamente, destrói qualquer estrutura cristalina por absorção, solução e retenção mecânica ou por ligações químicas iônicas ou covalentes (ETAD, 2013).

Já pigmentos, segundo a CPMA (2013), são:

(...) sólidos orgânicos ou inorgânicos particulados coloridos, pretos, brancos ou fluorescentes que geralmente são insolúveis e essencialmente fisicamente e quimicamente não são afetados pelo veículo ou substrato no qual são incorporados. Eles alteram a aparência por absorção seletiva e / ou dispersão da luz. Os pigmentos são geralmente dispersos em veículos ou substratos para aplicação, como por exemplo, na fabricação de tintas, plásticos ou outros materiais poliméricos. Os pigmentos retêm uma estrutura cristalina ou particulada durante todo o processo de coloração (CPMA, 2013).

Zollinger (2003, p.2), contudo, apresenta uma diferenciação e simplificação da definição entre corantes e pigmentos. Segundo o autor, pigmentos são praticamente insolúveis e corantes são parcialmente ou completamente solúveis. Bem como, pigmentos precisam de um composto para ser adicionado ao substrato. Enquanto que corantes são aplicados a vários substratos a partir de um líquido em que eles se solubilizam.

Menda (2011) define também esta diferença em termos de propriedades de transparência e coloração:

Pigmentos e corantes são substâncias que quando aplicadas a um material lhe conferem cor. A principal diferença entre pigmentos e corantes é que, quando aplicados, os pigmentos são insolúveis e os corantes são solúveis. Outro diferencial entre os dois produtos diz respeito à cobertura: quando se usa o pigmento numa tinta ele promove simultaneamente a cobertura, a opacidade, o tingimento e a cor; o corante só promove o tingimento, sem proporcionar cobertura. Desta forma, o corante mantém

a transparência do objeto tingido; já o pigmento dá cor e tira a transparência (MENDA, 2011).

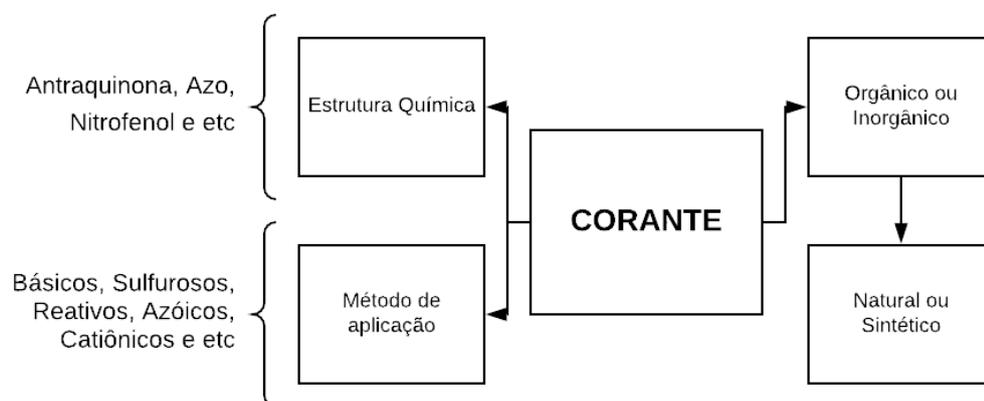
Deste modo, em fluidos de arrefecimento para motores endotérmicos ocorre a utilização de corantes, pois é necessário que ele seja solúvel a base em que está sendo inserido.

2.1.3 Classificação dos Corantes

Os corantes se dividem em dois grandes grupos: orgânicos e inorgânicos. Além disso, subdividem-se em naturais e sintéticos (ZOLLINGER, 2003). Ainda segundo Zollinger (2003), essa última classificação, no entanto, “nem sempre é muito significativa, pois hoje em dia muitos corantes naturais são produzidos sinteticamente”.

Conforme pode ser observado na Figura 1, outra classificação ocorre de acordo com sua estrutura química, em que os corantes são divididos de acordo com seu grupo principal (antraquinona, azo, nitrofenol e etc.) ou pela sua aplicação (básicos, sulfurosos, reativos, azóicos, catiônicos e etc.) (GUARATINI, ZANONI, 1999; SALEM, 2010).

Figura 1 - Classificação dos Corantes

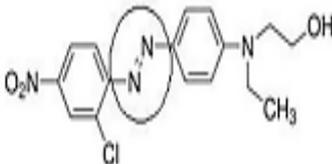
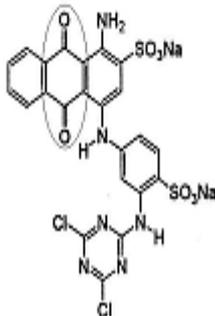
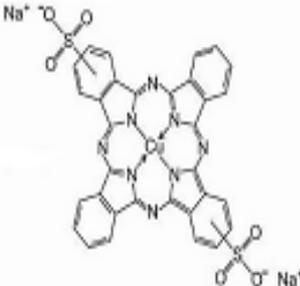


Fonte: Adaptado de Salem (2010).

Salem (2010) traz algumas propriedades necessárias aos corantes, tais como cor intensa, afinidade, solubilidade, difundibilidade e solidez. Ainda segundo o autor, a afinidade pode-se dividir em substantividade ou reatividade, além de ser classificada como permanente, temporária ou dispersável.

A seguir serão apresentados na Tabela 2 os principais grupos cromóforos, bem como sua estrutura química correspondente.

Tabela 2 - Grupos cromóforos e suas estruturas químicas

Cromóforo	Estrutura química
Azo	 <p>Disperse Red 13</p>
Antraquinona	 <p>Reactive Blue 4</p>
Ftalocianinas	 <p>Direct Blue 86</p>

Fonte: Adaptado de ZONINE e HIDEKO (2016, p. 28).

2.2 Fluido de arrefecimento

Os fluidos de arrefecimento são produtos em que os corantes são necessários. Esses fluidos atuam mantendo a temperatura de funcionamento do motor ideal, em uma média de 90 °C. Desse modo, asseguram proteção contra congelamento, fervura, cavitação e corrosão. (JANUÁRIO, BATISTA, GONÇALVES, 2019; FERREIRA, 2017). A simples utilização de água no sistema gera problemas como corrosão e cavitação, por isso é importante o emprego

de aditivos para radiadores. Estes aditivos possuem em sua composição: anticorrosivo, tensoativo e corante (JANUÁRIO; BATISTA; GONÇALVES, 2019).

Segundo Veloso (2012) “a coloração de um produto tem associação direta com a aparência, o valor final e com a aceitação deste pelo público consumidor. ” O corante nos fluidos de arrefecimento tem, além da funcionalidade de indicativo de vazamentos, essa função de “contribuição para o sucesso de um produto”. (CROMEX, 2001). Ainda segundo Cromex (2001 apud Veloso, 2012), “o reconhecimento dessa ferramenta comercial leva à intensificação de estudos sobre a cor e, conseqüentemente, à especialização nos métodos de coloração”.

2.2.1 Diferença entre líquido, solução e aditivo para arrefecimento

Segundo a NBR 13705 (ABNT, 2016, p.3), como definição, líquido de arrefecimento refere-se tanto à solução arrefecedora, quanto ao aditivo para arrefecimento. A solução seria o produto já diluído no percentual correto, de acordo com o fabricante, pronto para ser usado. Em contrapartida, aditivo para arrefecimento refere-se ao produto em sua forma concentrada, em que será necessário realizar a diluição no percentual correto com água desmineralizada, antes de ser utilizada nos motores endotérmicos (ABNT, p.2-3, 2016).

Segundo Biegelmeier (2019), o produto pronto para uso tem a vantagem de aplicabilidade, pois não é necessário fazer misturas, basta seguir as orientações e completar no carro até a capacidade total. Já, o concentrado torna a mistura necessária e requer o cuidado do uso da água apropriada (desmineralizada), nas proporções corretas.

2.2.2 Importância dos líquidos para arrefecimento

A função principal de um líquido de arrefecimento é transferir calor do motor para o radiador, ao mesmo tempo em que atua contra a corrosão, congelamento, fervura e cavitação deste. O produto possui uma capacidade anticorrosiva que atua na proteção do motor, ao contrário do que ocorre apenas com água (VILANOVA, 2015).

Assim, a importância e as vantagens da utilização dos fluidos para arrefecimento devem-se a aspectos como evitar a corrosão, manter o motor na temperatura correta de trabalho, impedir o congelamento e evitar a evaporação da água (BIEGELMEYER, 2019).

Líquidos de arrefecimento podem ser do Tipo A, B ou C, que contém respectivamente monoetilenoglicol, monopropilenoglicol ou glicerina em sua composição (ABNT, p.3, 2016).

Esses itens atuam aumentando a temperatura de ebulição e diminuindo a temperatura de congelamento da água, pois eles fazem ligações de hidrogênio com a água que são forças intensas que prendem fortemente as moléculas umas às outras e essa interação faz com que resulte em uma temperatura de ebulição maior e de congelamento menor que a da água (CARVALHO, 2021). Ou seja, o fluido atua refrigerando o motor e assim evitando o superaquecimento, bem como, ao diminuir a temperatura de congelamento, protege o motor mantendo sua capacidade de funcionamento mesmo em temperaturas muito baixas (VILANOVA, 2015).

2.2.3 Diferença entre aditivo orgânico, inorgânico e híbrido

Segundo a NBR 13705 (ABNT, 2016, p.3), a diferença entre aditivo orgânico e inorgânico consiste na composição do pacote anticorrosivo, baseado em sais orgânicos e sais inorgânicos, respectivamente. Sais orgânicos são compostos obtidos por uma reação de neutralização entre um ácido orgânico e uma base, geralmente composta por metais alcalinos como o sódio. Sais inorgânicos, da mesma forma, são provenientes de uma reação de neutralização, só que com um ácido inorgânico (SILVA, 2019).

Um aditivo híbrido, ainda segundo a NBR 13705 (ABNT, 2016, p.3), no pacote anticorrosivo, em quase sua totalidade, é composto por sais orgânicos misturados a um sal inorgânico, para se obter uma característica suplementar, tais como uma proteção a mais para as partes metálicas ou baixar o custo do produto. Os três tipos mais comuns podem ser compostos por azóis.

2.3 Controle de qualidade de corantes

Existem dois tipos de equipamentos que podem relacionar suas medidas com a cor das substâncias: espectrofotômetros e colorímetros (GONÇALEZ; JANIN; SANTORO, 2001). Através destas técnicas analíticas instrumentais, a percepção subjetiva que o cérebro nos traz pela energia radiante que é recebida pelos olhos é transformada em um dado objetivo e concreto expresso numericamente (SALEM, 2010).

A diferença entre espectrofotômetros e colorímetros baseia-se no fato de que enquanto o primeiro mede a curva espectral, o segundo apenas captura as informações triestímulos (Azul, Verde e Vermelho) (BECKER, 2013).

2.3.1 Cor

Cor pode ser definida de diversas formas. Segundo Ferreira e Spricigo (2017) “A química a emprega como termo genérico ligado a corantes, pigmentos e materiais similares”. Segundo Kraemer e Marques (2018) as cores dependem da luz. Assim, quando um objeto é iluminado ele absorve e reflete em direção aos olhos as cores que são processadas no cérebro, que é quem determina qual é a coloração (MORATO, MACHADO, 2017).

Para ter a observação da cor são necessários três atributos: fonte de luz, objeto colorido e o observador. Os objetos precisam ser iluminados ou luminosos para serem vistos (SALEM, 2010). Segundo Zollinger (2003) os colorantes ou aditivos que dão cor “são caracterizados por sua capacidade de absorver ou emitir luz na faixa visível (~ 400 – 700 nm) ”.

Luz é o nome dado para essa faixa de comprimento de onda visível aos seres humanos. Newton, em 1672, através de seu experimento com um feixe de luz atravessando um prisma, demonstrou que a cor se decompõe em bandas de luz, com diferentes comprimentos de onda que vão desde o vermelho até o violeta e, respectivamente, do comprimento de onda (610 até 700 nm) e (400 até 430 nm), conforme Tabela 3, que mais tarde foi comprovado por Max Planck (SALEM, 2010; SILVA, MARTINS, 2003).

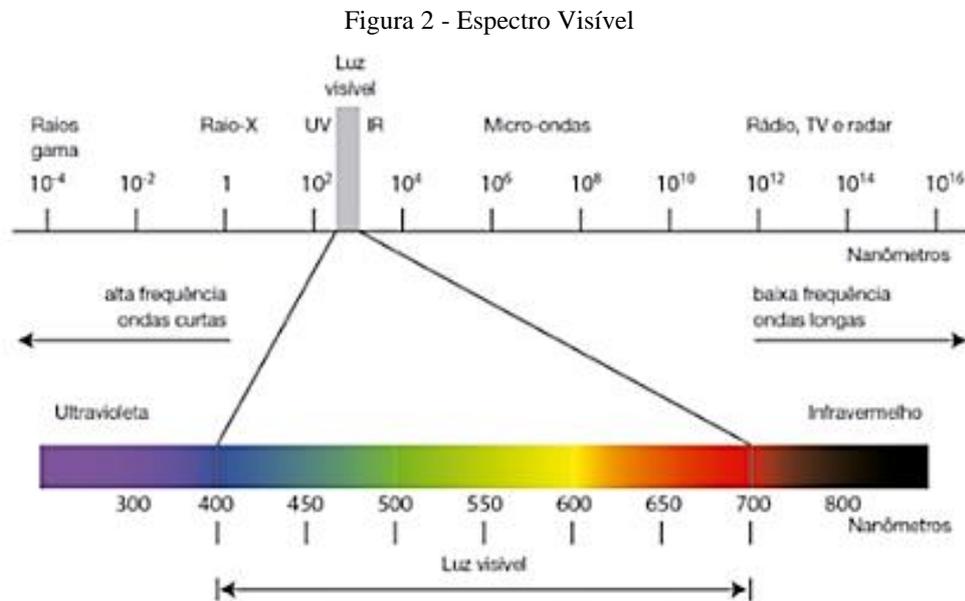
Tabela 3 - Faixas do espectro visível em nm (nanômetros)

Cor	Faixa do Espectro (nm)
Vermelho	610 – 700
Laranja	595 – 610
Amarelo	570 – 595
Verde	485 – 570
Azul	430 – 485
Violeta	400 – 430

Fonte: Adaptado de Salem (2010).

Em 1905, Albert Einstein mostrou que a luz possui caráter dual, ou seja, ela é composta por vários comprimentos de onda e também por partículas, os chamados fótons. Einstein demonstrou que o fóton era o agente responsável pela ejeção de um elétron, uma partícula de luz que transfere aos elétrons uma parte de sua energia, ejetando-o do material, mas é necessário para que isso ocorra que a frequência seja grande o suficiente para acontecer essa ejeção (KRAEMER, MARQUES, 2018). A luz é uma onda eletromagnética, ou seja, uma onda que se

propaga no vácuo com uma certa frequência. Essas frequências determinam cores e pode-se observá-las no espectro de luz visível (Figura 2) (MILONE *et al*, 2019).



Fonte: Adaptado de Prâkel (2015, p.10).

Em resumo, foi em 1931 que através de um experimento conseguiu-se traçar graficamente as três curvas (XYZ) em um gráfico para um observador padrão 2° . No entanto, em 1964, se conseguiu com um ângulo de visão de 10° e teve-se assim uma maior percepção do espectro (DELTA COLOR, 2013).

O observador padrão representa a sensibilidade do olho humano para o sistema triestímulo, que são as cores: vermelho, verde e azul. Sendo assim, essa padronização seria a escolha de duas áreas da retina, que abrange cones e bastonetes, sendo que o primeiro promove a visão colorida (observador 2°) e o último inclui tanto a colorida quanto a preto e branco (observador 10°) (MINOLTA, 1993).

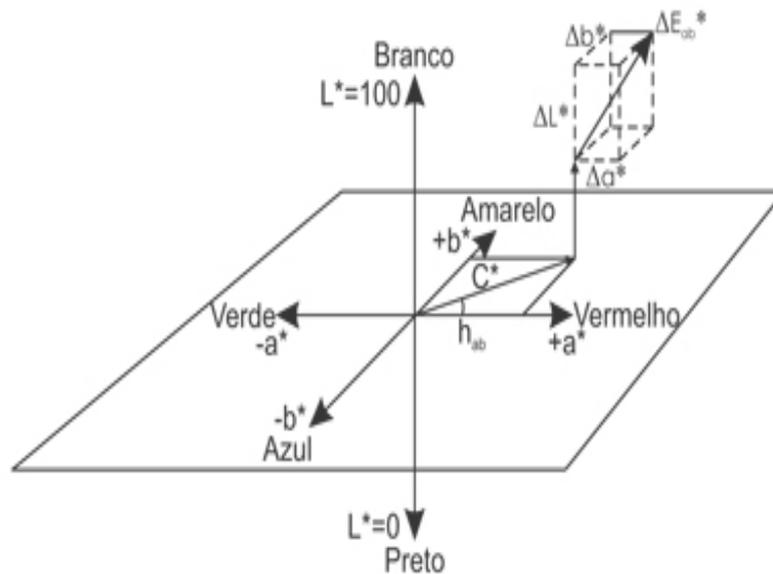
Cada cor tem um comprimento de onda e uma frequência correspondente. Sendo que a relação frequência (f) e comprimento de onda (λ) é inversamente proporcional (KRAEMER, MARQUES, 2018), demonstrada pela equação $\lambda = c/f$, em que $c = 3 * 10^8$ m/s (velocidade da luz no vácuo).

2.3.2 Sistema CIELAB

Existem três espaços de cor recomendado pelo CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) que são CIE XYZ, CIE L*a*b* e CIELAB (COSTA, 2019). Um espaço de cor pode ser descrito como um método ou um modelo matemático para se expressar a cor de um objeto (SAMPAIO, 2009).

O espaço de cor L*a*b*, também conhecido como espaço de cor CIELAB (Figura 3) é um sistema de coordenadas retangulares, cujos eixos são designados por: (L*) que determina a claridade, encontra-se no eixo vertical, em que sua base é o preto e o topo é branco. O (a*) que representa o eixo vermelho e verde. Por fim, o (b*) determina o eixo amarelo/azul (Figura 3) (SALEM, 2010; COSTA, 2019).

Figura 3 - Representação do Sistema Colorimétrico CIELAB



Fonte: Adaptado de Minolta (1998).

CIELAB é um espaço de cor bastante utilizado, mesmo nenhum espaço de cor conseguindo representar todas as cores do espectro, esse espaço chega o mais próximo possível, além de correlacionar consistentemente os valores de cor com a percepção visual (SAMPAIO, 2009). Atualmente, também são empregados os valores:

- (L*) que significa claridade;
- (h*) que apresenta a tonalidade;
- (C*) que indica a pureza da cor.

Ainda segundo Salem (2010), a colorimetria apresenta medições de diferença de cor entre padrão e ensaio. Essas medições são feitas através de coordenadas (SALEM, 2010), conforme equações a seguir:

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

$$\Delta h^* = (\Delta E^{*2} - \Delta L^{*2} - \Delta C^{*2})^{1/2} \quad (2)$$

Em que:

$$\Delta a^* = a^*_e - a^*_p$$

$$\Delta b^* = b^*_e - b^*_p$$

$$\Delta L^* = L^*_e - L^*_p$$

$$\Delta C^* = C^*_e - C^*_p$$

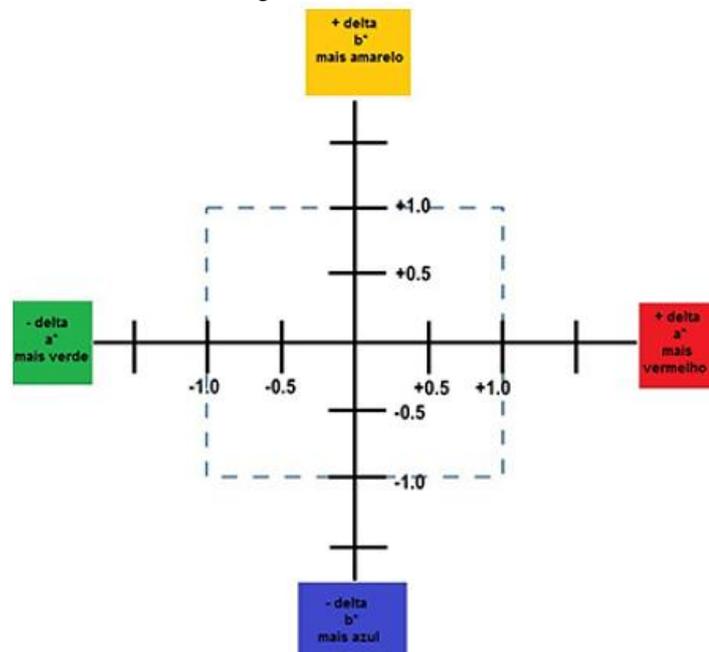
$$\Delta h^* = h^*_e - h^*_p$$

Em que:

- Coordenadas padrões são: $a^*_p, b^*_p, L^*_p, C^*_p$ e h^*_p
- Coordenadas do ensaio são: $a^*_e, b^*_e, L^*_e, C^*_e$ e h^*_e
- ΔL^* diferença entre claro e escuro (sinal positivo significa mais claro, sinal negativo significa mais escuro).
- Δa^* diferença entre vermelho e verde (sinal positivo indica vermelho, sinal negativo indica verde).
- Δb^* diferença entre amarelo e azul (sinal positivo indica amarelo, sinal negativo indica azul).

As diferenças de cor mostradas nas coordenadas cromáticas a^* e b^* podem ser visualizadas melhor na Figura 4 abaixo.

Figura 4 - Coordenadas a* e b*



Fonte: Adaptado de Minolta (2013).

A partir dessas equações é possível quantificar entre as coordenadas do padrão e da amostra e com isso determinar o ΔE , que representa a diferença total de cor percebida entre o padrão e a amostra (LOPES, 2009).

Por outro lado, a lei de Lambert-Beer, dada pela equação abaixo, permite determinar a concentração de substâncias absorvedoras de luz em amostras líquidas, pois o parâmetro absorvância (A) relaciona-se linearmente com a concentração (C) das substâncias em mol L^{-1} (GALO, COLOMBO, 2009).

$$A = \epsilon_{\lambda} * C * b \quad (3)$$

Onde:

- ϵ_{λ} é o coeficiente de absortividade molar da amostra ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
- b é comprimento do caminho óptico (cm)
- C é a concentração do analito na amostra (mol L^{-1})

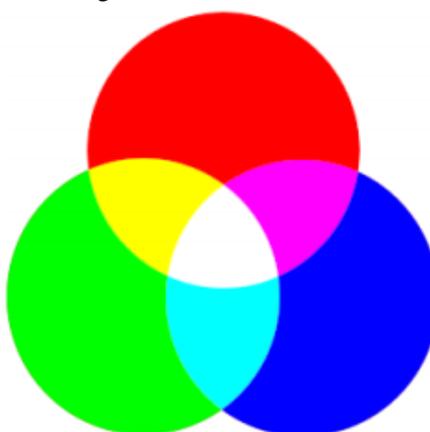
A tolerância de cor significa o quanto é aceitável que se diferencie o padrão da amostra. Sendo assim, cabe ao usuário ajustar quais são os limites de tolerância do valor de ΔE , que

representa a diferença total de cor entre padrão e amostra. Consequentemente, certificando-se que a amostra continue dentro do padrão de qualidade (MINOLTA, 2013).

2.3.3 Sistema RGB

Uma das divisões que as cores apresentam é a separação em duas categorias principais: as cores aditivas e as subtrativas. O sistema RGB se baseia nessa primeira divisão, também chamado de mistura aditiva ou sistema cor-luz, pois a adição de porcentagem das cores principais, cores bases, nas proporções corretas, formam-se o branco (ROCHA, 2010). Neste sistema, há três cores primárias que são: vermelho (R, do inglês *Red*), verde (G, do inglês *Green*) e azul (B, do inglês *Blue*), conforme a Figura 5.

Figura 5 - Modelo RGB



Fonte: Adaptado de Corrêa (2014).

A cor é aditiva e dessa forma a soma das cores originais gera outras, chamadas de secundárias. Como, por exemplo, a soma das cores vermelho e verde geram a cor amarela, da mesma forma, a soma das cores vermelho e azul geram a cor magenta e a soma das cores verde e azul geram a cor ciano (FERREIRA, 2016).

Esse modelo surgiu da experiência inicial de Newton com o prisma, mas só foi realmente entendido anos depois com a teoria de Young – Helmholtz e Maxwell. De fato, Newton percebeu que a luz solar incidindo em um prisma gerava as sete cores e mais tarde, tentou recombinar as sete cores para fazer o branco e percebeu que, ao invés de branco, eram obtidas as cores vermelho, verde e azul. Newton, então, pintou num disco as cores vermelha, verde e azul e obteve como resultado uma cor bem parecida da cor branco, um branco amarelado. Sendo

assim, foi constatado com o experimento que para recompor a luz branca era necessário apenas essas três cores em questão (ROCHA, 2010).

O sistema RGB foi explicado na teoria de Young – Helmholtz, também chamada de tricromática, em que o olho humano responde a três cores primárias (vermelho, verde, azul). As outras cores seriam a combinação destas três cores e foi confirmada pelo estudo de Maxwell, em 1855 (MOTA, 2017). Vale ressaltar que o preto é a ausência de informação de RGB.

De acordo com Ferreira (2016), o código de cor RGB recebe valores de intensidade que variam de 0 a 255. Esse fato, deve-se a formação de cor em que:

$$1 \text{ cor} = 8 \text{ bits (1 byte)}$$

$$R (8 \text{ bits}) + G (8 \text{ bits}) + B (8 \text{ bits}) = 24 \text{ bits}$$

$$2^{24} = 16 \text{ milhões de cores}$$

Assim, cada cor possui 256 níveis de luminosidade:

$$2^8 = 256$$

Como a escala de intensidade começa no zero, ela, portanto, varia de 0 a 255. Outra observação importante é que para o cálculo do vetor RGB é preciso extrair a raiz quadrada dos somatórios das intensidades R, G e B elevadas ao quadrado, conforme equação 4. Assim, a partir das intensidades mencionadas constrói-se esse vetor baseado na leitura do ponto zero, originando, assim, apenas uma curva de calibração (PHOTOMETRIX PRO[®], 2018).

$$Vetor = \sqrt{R^2 + G^2 + B^2} \quad (4)$$

2.4 Estudos com o emprego do PhotoMetrix PRO[®]

PhotoMetrix PRO[®] é um aplicativo para análise colorimétrica em dispositivos móveis. Ele possui as opções de análise univariada e multivariada, além das opções de múltiplos canais ou vetor RGB. No presente trabalho foi usado a análise univariada, pois analisa amostras cuja concentração do analito altera somente a intensidade da cor e foi utilizado o vetor RGB (PHOTOMETRIX PRO[®], 2018).

Em termos de estudos com o emprego do aplicativo PhotoMetrix PRO[®], encontra-se na literatura trabalhos como o do Vittorazzi *et al.* (2020) que fez uma análise instrumental da cor de cédulas de dinheiro brasileiras através do aplicativo e obteve sucesso na análise colorimétrica conseguindo classificar notas autênticas e falsificadas.

Baumann *et al.* (2019), por sua vez, analisaram a concentração de flúor em sistemas alternativos de abastecimento de água e também obtiveram sucesso em seu estudo utilizando o aplicativo, demonstrando que o PhotoMetrix PRO[®] apresenta pouca diferença dos métodos tradicionais, além disso, os níveis de erros obtidos durante o experimento foram baixos, mostrando ser uma ferramenta satisfatória, rápida e acessível para ser utilizada.

Outros trabalhos como o de Dantas *et al* (2019) avaliaram a utilização do aplicativo como ferramenta de detecção em medidas espectrofotométricas de Lítio em solução aquosa. Como conclusão, também identificaram como sendo uma forma satisfatória com redução de custos com aparelhagem e obtiveram bons resultados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais, métodos e procedimentos foram divididos entre dois subitens 3.1 em que é apresentado o estudo de caso e 3.2, o método analítico proposto. No estudo de caso foi realizado uma sequência de cinco testes envolvendo seis amostras de corantes realizado em uma indústria que produz e vende fluidos de arrefecimento. Já o segundo foi realizado a partir da proposição de um método analítico alternativo para a avaliação da estabilidade dos corantes nos fluidos ao longo do tempo sendo utilizado para esse teste quatro diferentes corantes em três diferentes condições.

3.1 Estudo de caso

3.1.1 Amostras

Os procedimentos experimentais da pesquisa foram realizados no laboratório de Qualidade de uma empresa do ramo automotivo situada na Região Metropolitana de Porto Alegre/ RS. Para tanto, foram analisadas seis amostras de corantes, na concentração máxima de uso de 0,5 a 1,00 g L⁻¹, utilizados na coloração de fluidos de arrefecimento em motores de combustão. Os corantes utilizados e a classificação química deles estão especificados na Tabela 4. Os corantes foram identificados como A, B, C, D, E e F, para fins de preservar os direitos de marcas dos fornecedores.

Tabela 4 - Corantes analisados neste estudo

Corante	Classificação Química
A	Ácido
B	Ácido (base água)
C	Disperso
D	Aniônico
E	Leuco
F	Mistura (Reativo e Solvente)

Fonte: Autora.

3.1.2 Materiais e reagentes

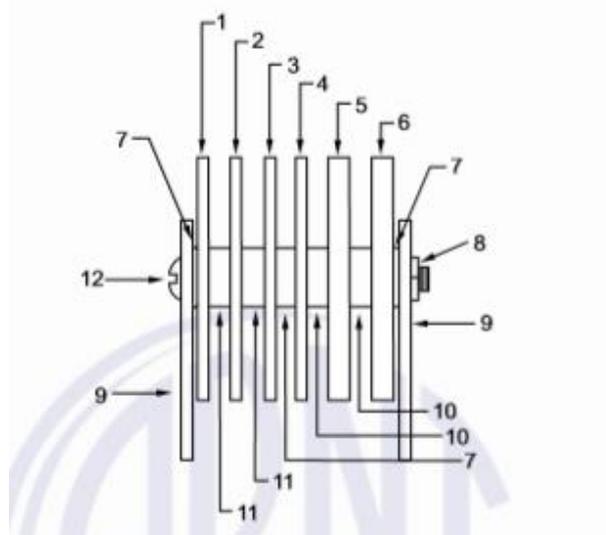
Para o ensaio de corrosão, foi utilizado o equipamento modelo ASTM D-1384 (Petrodidática, Brasil), conforme Figura 6, e utilizou-se os corpos de prova, conforme Figura 7. Os corpos de prova são constituídos de: cobre (1), solda (2), latão (3), aço (4), ferro fundido (5) e alumínio fundido (6), que são corpos de metais típicos de sistema de arrefecimento. As numerações de (7) a (12) da Figura 7, referem-se aos separadores e suportes conforme a ABNT NBR 13705:2016 e os tipos de metais utilizados estão presentes na mesma norma.

Figura 6 - Representação Aparelho de Corrosão



Fonte: Adaptado de Petrodidática (2016).

Figura 7 - Representação Corpo de Prova Experimento Corrosão



Fonte: ABNT NBR 13705 (2016).

Os estudos relativos à coloração foram conduzidos com o emprego de um espectrômetro de absorção molecular modelo Delta Vista (Delta Color, Brasil) e Software I7 incluso de mesmo fabricante. O referido espectrofotômetro (Figura 8) tem geometria $45^{\circ}/0^{\circ}$ e brilho 60° com fonte de iluminação LED com alta eficiência com iluminantes D65 e ângulo de

observação padrão 10°. Como escala de leitura colorimétrica, adotou-se o sistema de coordenadas cromáticas do CIE, L^* , a^* , b^* . O tratamento dos dados espectrofotométricos foi feito pelo software I7 que fornece os valores obtidos dos cálculos automaticamente, também gera a curva espectral e o Gráfico de Comparação de Cor, que é um gráfico CIE $L^*a^*b^*$ da comparação de cor entre padrão e amostra.

Figura 8 - Representação do Espectrofotômetro Delta Vista.



Fonte: Delta Color (2013).

Complementarmente, para o controle de parâmetros externos, como temperatura foram utilizados termômetros modelo 4013 (RBR, Brasil), manta de aquecimento modelo 98 - 1 - B (Heating Mantle, Estados Unidos), balão de fundo redondo em vidro borossilicato (Laborglas, Brasil), béqueres (Laborglas, Brasil), estufa modelo Beta (Odontéc, Brasil) e refrigerador modelo DC35A (Electrolux, Brasil), misturador mecânico do modelo 711S (Fisaton, Brasil) e balança semi-analítica modelo AD200 (Marte, Brasil)

Para o ensaio de corrosão foram empregados os reagentes sulfato de sódio grau PA (Anidrol, Brasil) cloreto de sódio grau PA (Anidrol, Brasil), bicarbonato de sódio grau PA (Anidrol, Brasil), água destilada, corantes (A ao F) e fluido de radiador.

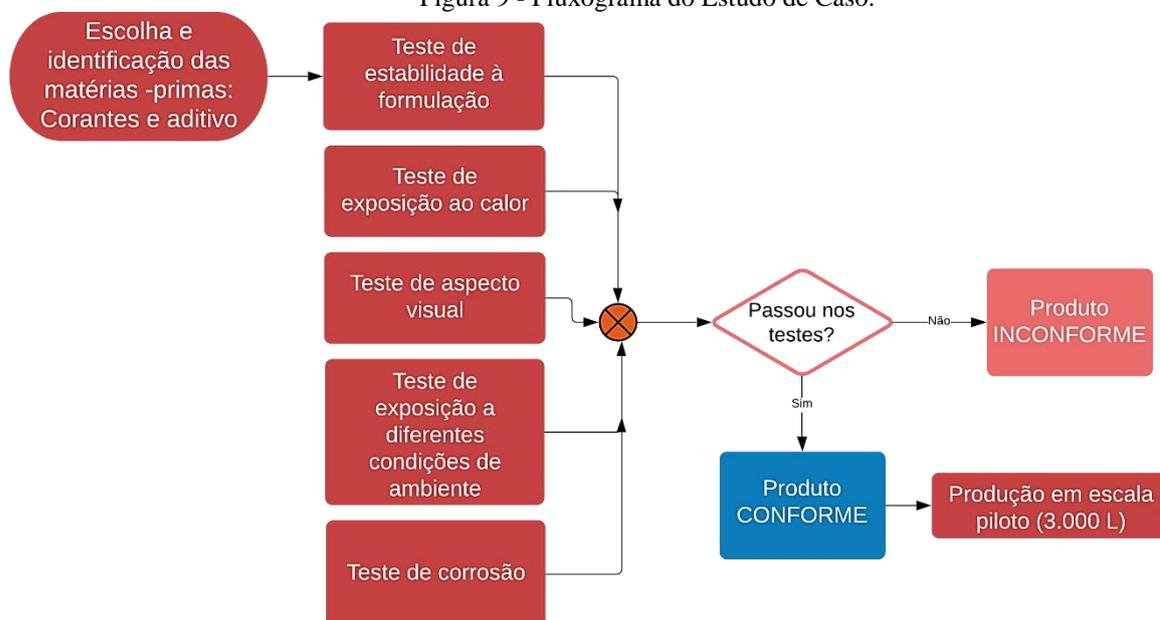
3.1.3 Procedimento

Para as análises elencadas a seguir buscou-se seguir uma ordem de relevância dos testes de qualidade da empresa, iniciando-se por testes de estabilidade à formulação (teste de

reação), seguindo-se por testes de exposição ao calor, teste de aspecto visual, teste de exposição a diferentes condições de ambiente e, por fim, teste de corrosão. Os corantes foram reprovados por inconformidade, caso não fossem aprovados em qualquer dos parâmetros. Caso fosse reprovado, o mesmo era descartado e os demais seguiam sendo analisados, conforme a Figura 9.

Como forma de verificação da validade dos testes empregados, os corantes categorizados como “CONFORME” foram testados em escala piloto, em um tanque de 3000 L, para a verificação da estabilidade dos produtos finais em escala maior, de armazenagem.

Figura 9 - Fluxograma do Estudo de Caso.



Fonte: Autora.

Sendo assim, a seguir será detalhado o procedimento a ser executado em cada teste, tal como mencionado na Figura 9.

3.1.3.1 Teste de reação (estabilidade à formulação: base híbrida)

Como forma de análise, os aditivos ficaram durante duas semanas em níveis elevados da concentração de cada corante (em torno de 0,5 a 1,00 g. L⁻¹), a fim de verificar se não ocorrerá nenhum dos três problemas que atualmente a empresa automotiva avaliada vinha enfrentando com seu padrão de corante, tais como: manchas no recipiente de armazenagem,

formação de precipitados ou sedimentos visíveis e inchaço nos frascos devido a possíveis reações com matérias primas da fórmula.

O tempo de duas semanas foi estipulado com uma margem de segurança, pois estes problemas tendiam a aparecer normalmente dentro de uma semana de teste. Assim, verificava-se, dentro do tempo estipulado de análise, se o corante não apresentava nenhum dos problemas supracitados e categorizava-se, ou não, como em CONFORMIDADE.

3.1.3.2 Teste de exposição ao calor

O método utilizado foi o de controle da precipitação aparente, dispersabilidade do corante no líquido de arrefecimento (conforme controle de qualidade da empresa). Para tanto, este ensaio baseia-se na verificação do comportamento de uma amostra do corante no fluido de arrefecimento ao ser aquecida até a temperatura de 120 °C em uma manta de aquecimento modelo 98 - 1 - B (Heating Mantle, Estados Unidos). Desse modo, é possível determinar se o corante sofre alteração aparente (por critério visual) em sua coloração quando submetido ao calor.

Para a realização dos ensaios, o preparo das amostras foi realizado em um becker adicionando-se 1000 mL de aditivo já pronto para usar (na proporção correta de diluição de água) com 0,5000 g da amostra de corante, pesado em uma balança semi-analítica modelo AD200 (Marte, Brasil). Depois, levou-se a mistura a um misturador mecânico do modelo 711S (Fisaton, Brasil) por 2 min. Após transcorrido esse tempo, pipetou-se 350 mL da amostra para um balão de fundo redondo de 500 mL, para ser aquecido em uma manta térmica até a temperatura de 120 °C durante 5 min, ensaio realizado conforme padrão de qualidade da empresa.

3.1.3.3 Aspecto Visual

Para este teste, conforme procedimento de qualidade da empresa, procedeu-se apenas uma aprovação através da acuidade visual dos responsáveis pelos setores de Qualidade, Marketing e Vendas em que foi observado as seguintes propriedades: homogeneidade, limpidez, solidez à luz, materiais estranhos em suspensão ou sedimentados.

3.1.3.4 Teste de Exposição em Diferentes Condições de Ambiente

O método utilizado foi o de controle da intensidade da cor, quando exposto aos raios solares e a temperatura ambiente de uma solução de fluido de arrefecimento contendo o corante, em comparação com uma amostra-padrão do mesmo corante no fluido conservado ao frio, em temperatura aproximada de 2 °C, sem exposição aos raios solares. O procedimento executado foi adaptado da Norma ABNT NBR 11073: 1988 e segue o controle de qualidade adotado pela empresa.

Para isso, procede-se a comparação entre duas amostras do mesmo lote com o corante no fluido de arrefecimento ao ser deixada durante 30 dias em exposição à irradiação solar (simulando o tempo de prateleira do produto) e da outra amostra a temperatura ambiente, sem exposição à luz solar, quando deixada durante o mesmo período.

As duas amostras foram comparadas com um padrão do mesmo corante (controle) em temperatura aproximada de 2 °C e sem exposição, abrigada da luz e do calor. Assim, através da determinação das absorvâncias das soluções de cada um deles, no espectrofotômetro de absorção molecular (Delta Vista), foi possível verificar se o corante quando exposto à temperatura ambiente ou aos raios solares apresentava alguma decomposição na sua coloração.

A posição dos picos de absorvância indicava igualdade, ou não, de cores. E assim, era possível determinar se o corante sofria alteração em sua coloração quando submetido a condições extremas.

3.1.3.5 Teste de Corrosão

Este ensaio foi realizado de acordo com a ABNT NBR 13705:2016, com o auxílio da ASTM D1384, que busca simular o efeito do fluido dentro do sistema do carro e quantificar a corrosão dos componentes metálicos do sistema, representada pelos corpos de prova de metal utilizados no ensaio.

O teste baseia-se na comparação entre uma amostra do corante no fluido de arrefecimento ao ser aquecida até a temperatura de 88 °C, durante 336 h a um fluxo constante de aeração de 100 mL min⁻¹. Após transcorrido o tempo, verificou-se através da diferença de massa dos corpos de prova, se ocorreu ou não a corrosão, conforme equação 5. Neste caso, foi feita uma comparação dos valores obtidos no teste utilizando o corante com os valores no teste da amostra em branco (sem utilizar o corante), quando submetido às mesmas condições. Esses ensaios foram realizados em triplicatas.

$$\text{Corrosão} = M_i - M_f \quad (5)$$

Onde:

- M_i é a massa inicial (g).

- M_f é a massa final (g).

Para este procedimento foi utilizado o aparelho de corrosão (Petrodidática, Brasil), conforme ASTM D-1384, que serviu para a determinação da corrosão de refrigerantes em motores endotérmicos.

A preparação das amostras foi realizada conforme NBR 13705: 2016, em que se colocou 33,3% de aditivo para arrefecimento e o restante de água corrosiva. Esta água é preparada com a adição de sais de sódio anídricos (sulfato de sódio, cloreto de sódio e bicarbonato de sódio) em água destilada.

Para a análise dos resultados foi feito Teste-*t de Student* (com intervalo de confiança de 95%) estatístico para determinação se houve diferença significativa entre os resultados para a amostra padrão sem o corante e a amostra padrão com o corante, quando submetidos ao teste de corrosão. Após, foi feita a determinação no espectrômetro de absorção molecular, para verificar se havia alteração de cor quando submetido ao teste de corrosão, que simulava o ambiente do radiador do carro.

3.2 Método proposto para teste de exposição de produtos com diferentes corantes em diferentes condições

Nesta segunda etapa do estudo, serão apresentados os materiais e a metodologia empregada para um ensaio laboratorial visando a proposição de um método novo, mais simples e de baixo custo, para um teste de exposição de produtos com diferentes corantes em diferentes condições de ambiente.

Tendo em vista as limitações impostas pela pandemia de COVID-19, toda a experimentação mencionada aqui nesta parte foi realizada em ambiente residencial, com adaptações para a obtenção dos melhores resultados possíveis.

3.2.1 Amostras

Foram analisadas quatro amostras de corantes que também foram avaliados no estudo de caso, na concentração máxima de uso em que são utilizados na coloração de fluidos de arrefecimento. Os corantes e a sua classificação química estão especificados na Tabela 4. Os corantes foram identificados como A, B, D e F. Esses corantes foram escolhidos por disponibilidade de obtenção para trabalhar em ambiente residencial.

Desse modo, para cada formulação dos corantes supracitados, foram produzidas três amostras. Essas amostras foram separadas em três condições:

- i) Controle: amostra colocada sob refrigeração ($\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$) e ao abrigo da luz;
- ii) Sombra: amostra colocada em um ambiente sem exposição à luz solar, mas sujeita à temperatura ambiente;
- iii) Sol: amostra posicionada em um ambiente de insolação máxima ao longo dos dias inteiros e sujeita à temperatura ambiente.

3.2.2 Materiais e reagentes

Os materiais utilizados no segundo ciclo foram um smartphone modelo A21S (Samsung, Coreia do Sul) equipado com câmera quádrupla (48MP + 8MP + 2 MP + 2MP), com sistema operacional Android (versão 10) e com o aplicativo gratuito PhotoMetrix[®] (versão PRO). Para a melhoria na captação das imagens, visando menor imprecisão entre replicatas, foi desenvolvida uma “ cabine fotográfica ”, composta por um sistema de iluminação com a funcionalidade de manutenção da iluminação constante e um suporte fixador de celular, para promover a estabilidade e mesma distância celular/ amostra na captura das imagens (Figura 10).

Figura 10 - Cabine fotográfica desenvolvida para a captura de imagens para a avaliação dos corantes em diferentes condições ambiente.



Fonte: Autora.

Para o acondicionamento das amostras durante a captura das imagens, inicialmente utilizou-se o próprio frasco de polietileno do fluido de radiador com características de cor mais densa e com um bocal pequeno (Figura 11 - B).

Figura 11 - Imagem dos frascos utilizados durante o teste de exposição de produtos com diferentes corantes em diferentes condições. A) frasco em que foi realizado o teste com sucesso e em B) frasco utilizado na primeira tentativa



Fonte: Autora.

Após, verificando-se uma certa oscilação nos resultados, foi empregado outro frasco para essa finalidade, com as características de ser transparente e bocal maior (Figura 11 - A).

Para acondicionamento das amostras em diferentes condições:

- i) Utilizou-se um refrigerador modelo DC35A (Electrolux, Brasil) para as amostras ao abrigo da luz e a frio denominadas aqui como controle;
- ii) As amostras em condição ambiente e à sombra foram colocadas em um suporte, em uma área com sombra mais suscetível à temperatura ambiente;
- iii) Para a condição de exposição ao sol, as amostras foram posicionadas em cima de um suporte, onde recebiam insolação total ao longo de todo o período do dia.

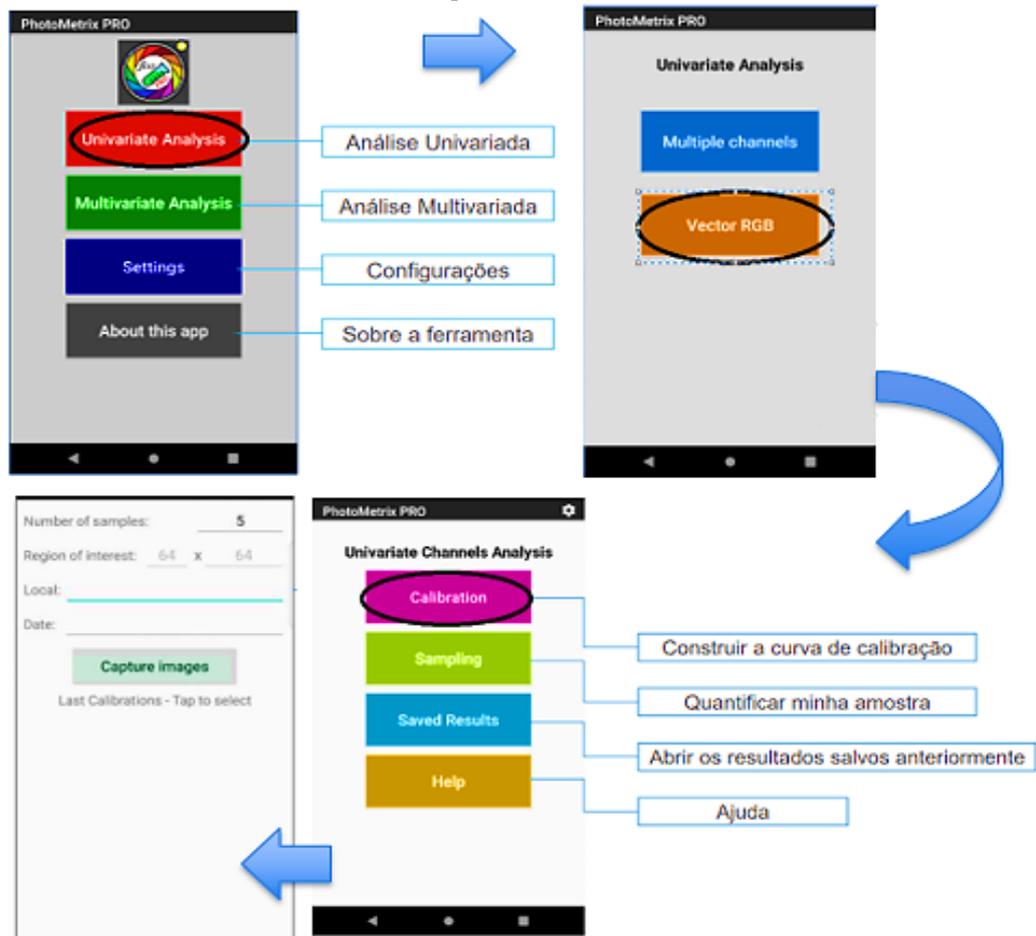
Em relação aos reagentes, os quatro corantes em sua forma pura foram devidamente pesados e dissolvidos na mesma base de fluido de radiador que fora utilizada para os testes do estudo de caso e nas mesmas concentrações. Por motivo de sigilo exigido pela empresa, esses valores e composições de formulação não podem ser divulgados.

3.2.3 Procedimento

A primeira etapa do teste foi a produção das amostras. Desta forma, em um recipiente com capacidade de 3000 mL adicionou-se 0,15 g de corante em uma base pronta para uso do fluido e agitou-se por 2 min até homogeneizar toda a amostra. Desse recipiente, dividiu-se em três amostras que foram catalogadas como controle, sombra e exposição ao sol. Repetiram-se esses passos para os demais corantes, totalizando doze amostras ao todo (três condições para cada um dos quatro corantes).

Na Figura 12, é apresentada interface para a aquisição dos dados no aplicativo PhotoMetrix PRO® no modo “univariado de análise” e com sinais obtidos através de “vetor RGB”, que se refere à raiz quadrada do somatório do quadrado dos vetores da componente vermelha (R), da verde (G) e da azul (B), conforme vetor RGB (equação 4).

Figura 12 - Sequência na interface do aplicativo PhotoMetrix PRO® para a obtenção dos valores de vetor RGB para os ensaios.



Fonte: Adaptado de Baumann *et al* (2019, p.2).

Deste modo, tendo em vista a ausência de soluções de referência em diferentes concentrações para cada corante, foi feita uma tentativa de obtenção de uma curva de calibração com paletas de cores da marca Suvinil (Figura 13).

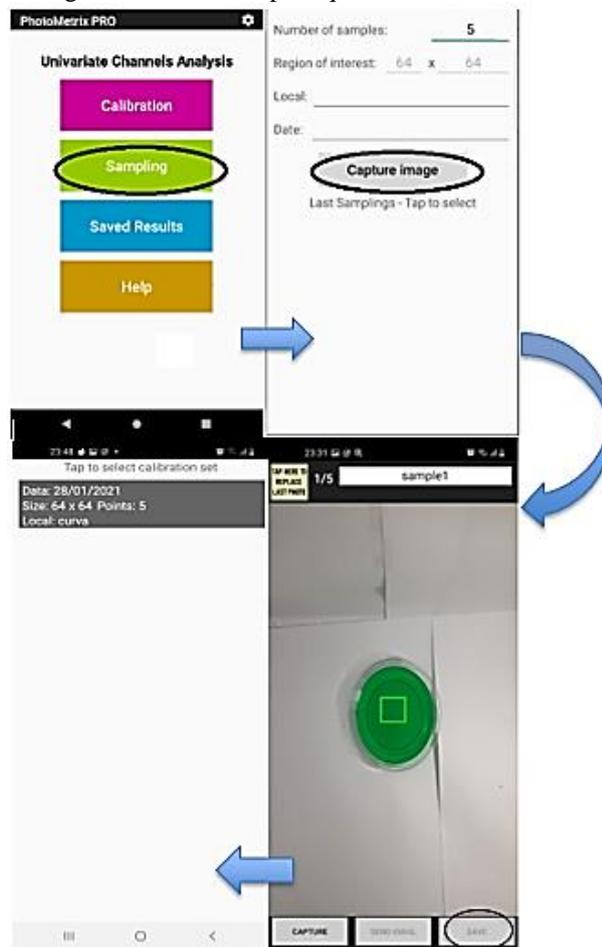
Figura 13 - Catálogo de cores Suvinil



Fonte: Autora.

Feito isso, foram capturadas as imagens diretamente pelo dispositivo no celular e escolhida a curva anteriormente calibrada para salvar conforme mostra a Figura 14.

Figura 14 - Interface para quantificar as amostras



Fonte: Adaptado de Baumann et al (2019, p.2).

Além da proposta com calibração prévia usando a paleta de cores, os dados também foram capturados em modo livre sem calibração para a obtenção individual dos vetores R, G e B, uma vez que havia a possibilidade desse modo prover maior agilidade ao método.

O intervalo de tempo das medições de todas as condições foi de 15 dias. As imagens foram capturadas sempre em cinco replicatas para cada condição de cada formulação nos dias 0, 2, 6, 11, 13 e 15. Sendo assim, optou-se pela realização do ensaio na metade do tempo em relação ao estudo de caso que fora realizado em período anterior. Quanto ao intervalo de tempo entre as medidas, diferentemente do estudo de caso em que foram realizadas medidas apenas no dia 0 e no dia 30, neste ensaio optou-se por medidas em intervalos aleatórios ao longo dos 15 dias, a fim de se ter um controle maior em tempo real do comportamento dos corantes.

Os dados foram obtidos para amostras com e sem calibração prévia em uma região de interesse (janela de captura) de 64 x 64 para as amostras, esse valor é pré-configurado pelo aplicativo. Para a avaliação de cada formulação de corante em suas diferentes condições, foram utilizados para as replicatas ($n = 5$) tanto a média do vetor RGB, quanto a do sinal G, com e sem calibração, assim como foram obtidos os desvios padrão para cada situação.

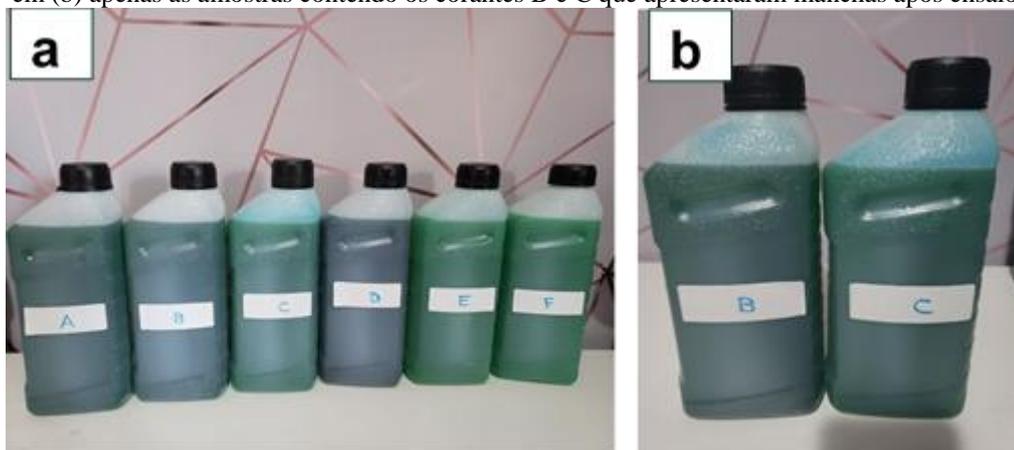
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Estudo de caso

4.1.1 Teste de reação (estabilidade à formulação: base híbrida)

Foi verificado durante o teste de reação ou também chamado de teste de estabilidade à base híbrida que das amostras catalogadas de A até F, duas apresentaram inconformidade por apresentarem manchas nos frascos. Esse resultado foi identificado visualmente nas amostras B e C, conforme apresentado na Figura 15 - b.

Figura 15 - Frascos contendo as amostras após Teste de Reação em (a) todas as amostras comparadas e em (b) apenas as amostras contendo os corantes B e C que apresentaram manchas após ensaio.



Fonte: Autora.

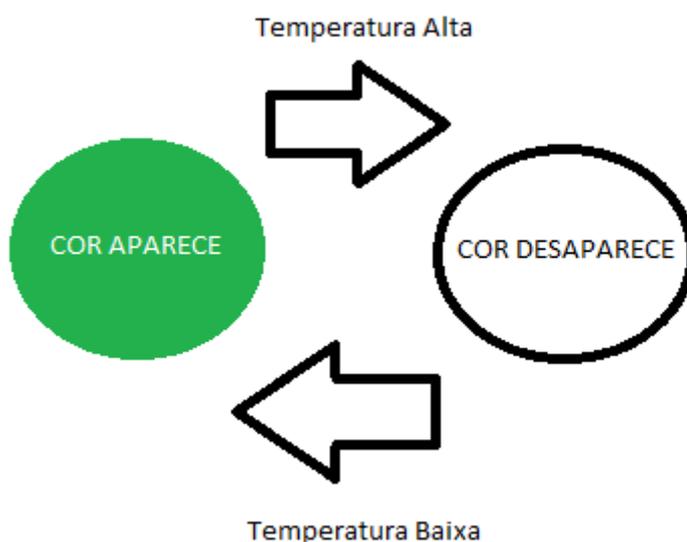
Acredita-se que o tingimento dos frascos dos corantes não conformes (B e C) pode ser explicado pelo fato de que a solubilidade está ligada a presença de grupos químicos e esses, por sua vez, são responsáveis por interações entre molécula do corante e o meio em que está inserido (MARTINS, LOPES e ANDRADES, 2013). O corante C, sendo um corante disperso, tem pouca afinidade com o fluido, por se tratar de um corante hidrofóbico e o fluido ser 33,3% de aditivo e o restante é composto por água desmineralizada (ZANONI, YAMANAKA, 2016).

Como para uma empresa de fluidos de arrefecimento um produto manchado é, na maioria das vezes, considerado pelos clientes como “produto fora da validade” ou “estragado”, implicando em perdas nas vendas, os corantes B e C foram descontinuados para os demais ensaios. Assim, apenas os corantes A, D, E e F obtiveram conformidade quanto a este parâmetro e permaneceram para o próximo teste.

4.1.2 Teste de exposição ao calor

No teste de exposição ao calor, foi possível verificar o efeito da temperatura nos corantes. Neste teste, o corante E foi descartado, pois ao ser colocado até a temperatura de 85°C ele desestabilizou e perdeu a coloração por critério visual. Esse efeito é conhecido como termocromismo (PIPPI, 2010), em que o efeito da temperatura faz com que o corante disperse e perca a coloração, conforme Figura 16.

Figura 16 - Efeito Termocrômico



Fonte: adaptado de Pippi, 2010, p. 68.

O corante não passou nesse teste, já que apresentou mudança em sua coloração quando aquecido. Em outras palavras, sua cor depende da temperatura, esse fato ocorre comumente com corantes leucos (SEEBOTH *et al*, 2014), que é o caso do corante utilizado.

A temperatura foi escolhida, porque o fluido de arrefecimento trabalha conforme especificações do fabricante dessa empresa até 120 °C. Logo, os corantes não podem se dispersar ou precipitar quando submetidos a essa temperatura dentro do fluido. Sendo assim, apenas os corantes denominados como A, D e F apresentaram conformidade e prosseguiram para a próxima etapa.

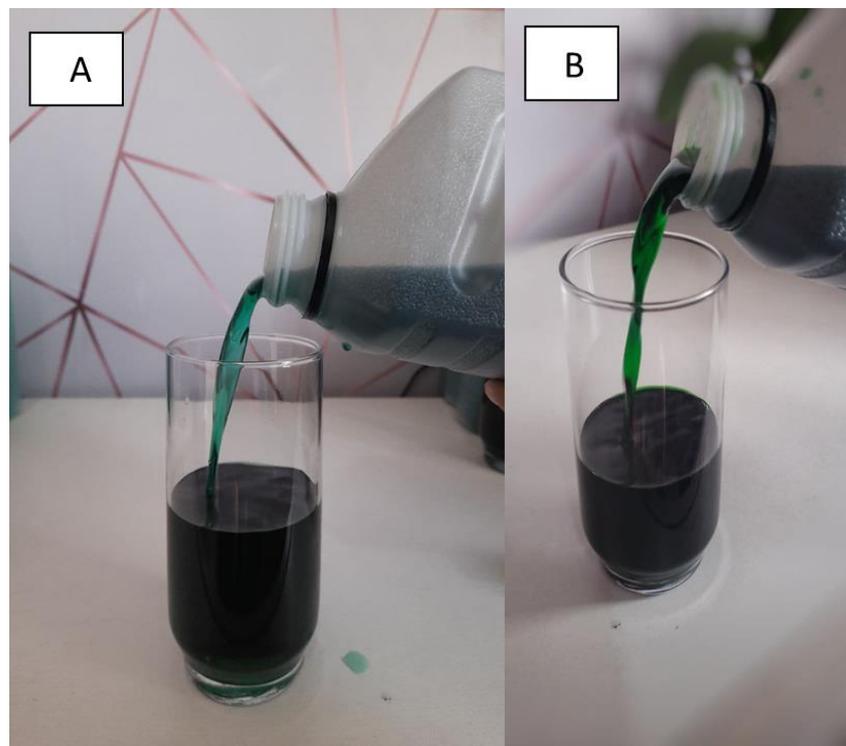
4.1.3 Teste de aspecto visual

O aspecto visual é uma propriedade muito importante para este tipo de produto, pelo fato de que é a partir dele que se tem ou não a aprovação do consumidor final. O líquido de

arrefecimento precisa apresentar uma cor chamativa que faça com que ele se destaque no balcão do comércio e seja escolhido dentre tantos outros pelo consumidor.

Neste teste, o corante D foi descartado porque ele não mostrou solidez à luz. Ou seja, ele não evitava a passagem de luz através do objeto, aparentando possuir um baixo poder tintorial e um aspecto “aguado” ao fluido, conforme Figura 17 - A em comparação com outros, como por exemplo corante A, apresentado conforme Figura 17 - B.

Figura 17 - Aspecto do corantes: em A) está apresentado o corante D, em B) apresentado o corante A



Fonte: Autora.

Apesar disso, todos os corantes mostraram-se homogêneos, sem sólidos em suspensão e boa limpidez. Isso levou a uma análise subsequente, realizando-se um teste de aceitabilidade pela equipe de desenvolvimento de produtos.

Este teste, diferentemente dos outros, é subjetivo. O teste adentra da psicologia das cores que é um campo bastante estudado especialmente por profissionais do marketing que investem nesse estudo para lançar marcas e produtos, pois as cores representam sensações quando identificadas pelo nosso cérebro. Neste estudo, necessitava-se de um produto que chamasse a atenção do consumidor.

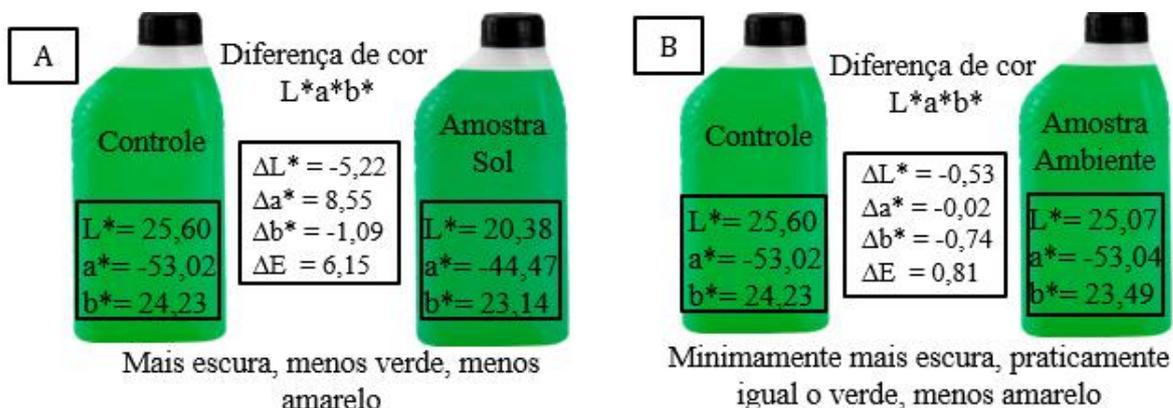
A empresa tinha uma linha de produtos que eram os mais vendidos, os quais continham corantes fluorescentes. Sendo assim, dos corantes A e F que restaram, deparou-se com a seguinte situação: de um lado tinha-se um corante fluorescente que parecia muito com alguns produtos de fluido de radiador vendido no exterior (Corante F) e do outro, um produto verde escuro parecendo um pouco com verde musgo (Corante A). Portanto, através deste critério subjetivo de aceitabilidade, apenas o Corante F foi aceito como CONFORME pela equipe para seguir aos demais testes.

4.1.4 Teste de exposição em diferentes condições de ambiente

Neste teste, realizado através de um espectrofotômetro, o Corante F foi exposto aos raios solares e a temperatura ambiente, comparado com o mesmo produto chamado de controle que ficou no abrigo da luz e do calor, dentro de um refrigerador a aproximadamente 2°C, ao longo de 30 dias. Como resultado, o corante foi aceito com ressalvas.

É possível observar com os dados de $L^*a^*b^*$ exemplificados na Figura 18 - A e demonstrados na Figura 19 - A que a amostra exposta aos raios solares (amostra sol) é mais escura, menos verde e menos amarela em relação ao controle. Já a amostra exposta a temperatura ambiente, demonstrou pelos valores de $L^*a^*b^*$ que é minimamente mais escura, praticamente igual o verde e menos amarela em relação ao controle, Figuras 18 - B e 19 - A.

Figura 18 - Exemplificação dos resultados de $L^*a^*b^*$ em A) Amostra ao sol em relação ao controle e em B) Amostra que ficou a temperatura ambiente em relação ao controle.

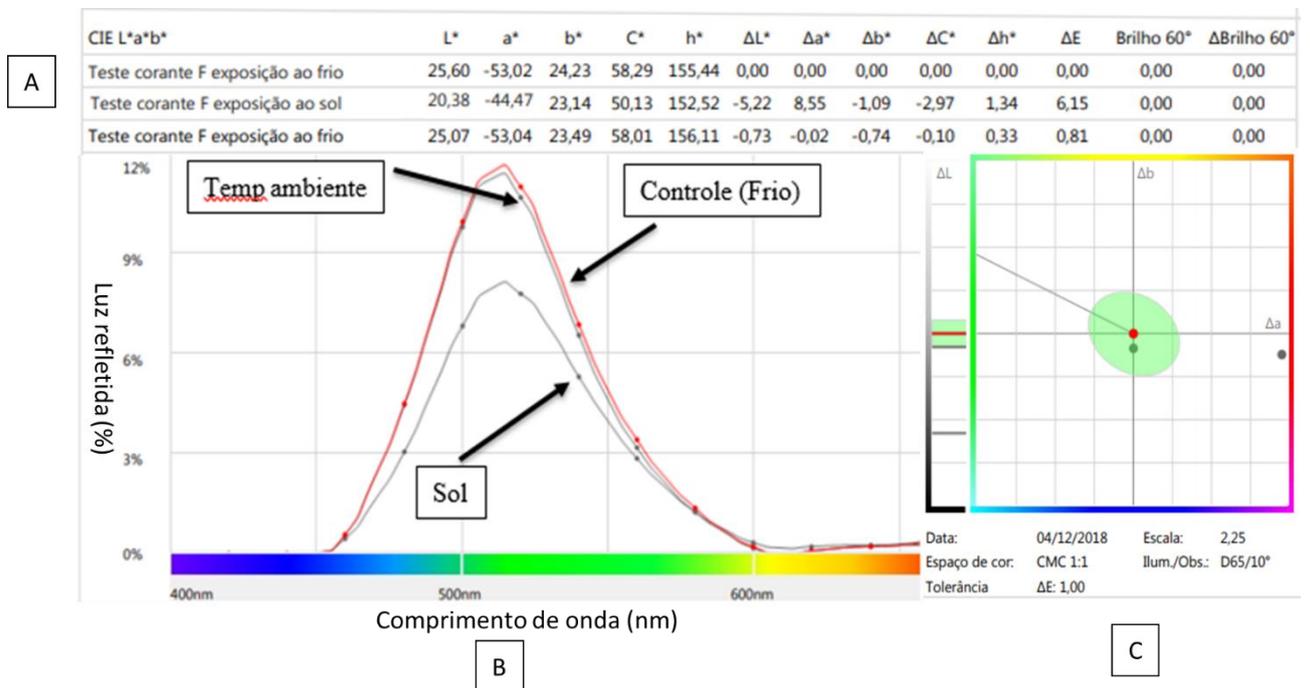


Fonte: Autora.

Foi verificado pela diferença total de cor em que ao se colocar os valores da amostra exposta a luz solar de $\Delta L^* = -5,22$; $\Delta a^* = 8,55$ e $\Delta b^* = -1,09$ na fórmula da Equação 1 foi

possível observar que a diferença total de cor ΔE^* obtida foi de 6,15, ficando fora do padrão de $\Delta E^* = 1$, que é o padrão desejável pela empresa. No entanto, quando comparado com o corante que era usado pela empresa outrora, o corante F mostrou ser melhor, uma vez que ele apresentava uma diferença total de cor inferior ao do corante que era utilizado originalmente nesta indústria, que por sua vez possuía $\Delta E^* = 16$ em relação à sua condição controle, o que foi visto como uma melhoria significativa nos resultados.

Figura 19 - Teste de diferença de cor em espectrofotômetro. Em a) apresenta os dados coletados através do Software i7, em b) curva espectral obtida comparadas para as três condições avaliadas após 30 dias e em c) gráfico de comparação de cor das três condições avaliadas após 30 dias



Fonte: Autora.

Já o ΔE^* da amostra a temperatura ambiente ficou em $\Delta E^* = 0,81$ demonstrando que o produto a temperatura ambiente mantém sua coloração em relação ao controle. O que foi possível notar também a partir da Figura 19 - B, pela posição dos picos de absorvância, que há semelhança de cores da amostra em temperatura ambiente com a amostra controle e há uma queda de sinal de luz refletida em relação ao corante exposto aos raios solares, o que demonstra a degradação desse corante exposto a essa condição quando comparado com a amostra controle.

O que é evidenciado também no gráfico de comparação de cor (Figura 19 - C), representado pelo perímetro verde em que a amostra exposta a luz solar está localizada fora dessa área de aceitabilidade e equidistante em relação ao eixo Δa^* que demonstra a diferença

entre o verde encontrado no controle para o verde da amostra. Já o corante exposto a temperatura ambiente (ponto dentro do perímetro da área verde em comparação com o controle (ponto vermelho no centro) que a temperatura ambiente o corante está dentro do padrão de aceitabilidade e não apresenta sinais de degradação.

4.1.5 Teste de corrosão

Este método serve para verificar se o corante utilizado na formulação não está reagindo com algum componente da formulação e interferindo no potencial de inibição do produto. No teste de corrosão do corante F, conforme explicado no item 3.1.3.5, ocorre a comparação entre uma amostra do corante no fluido de arrefecimento ao ser aquecida até a temperatura de 88 °C, durante 336 h a um fluxo constante de aeração de 100 mL min⁻¹, com uma amostra, chamado de branco (fluido sem corante). Assim, verificou a diferença entre as massas iniciais e finais dos corpos de prova, conforme equação 5 (subitem 3.1.3.5) NBR 13705:2016, que estão demonstrados na Tabela 5.

Vale ressaltar que a partir de um pedido da direção da empresa, a fim de evitar a divulgação do resultado do teste de corrosão para concorrentes, foram colocados códigos para as análises com seus corpos de provas.

Tabela 5 – Resultado das médias e desvios do teste de corrosão para diferentes metais dos corpos de prova.

Código	A1(g)	A2(g)	A3(g)	A4(g)	A5(g)	A6(g)	Total
Amostra	0,47 ± 0,06	0,60 ± 0,05	1,13 ± 0,15	-0,87 ± 0,06	-1,37 ± 0,06	7,17 ± 1,26	1,19 ± 0,48
Branco	0,53 ± 0,06	0,60 ± 0,10	1,07 ± 0,12	-0,97 ± 0,06	-1,40 ± 0,10	7,33 ± 1,53	1,19 ± 0,59

Teste de corrosão feito em triplicata (n= 3)

A1, A2, A3, A4, A5 e A6 são os códigos para os diferentes metais de cada corpo de prova.

Fonte: Autora.

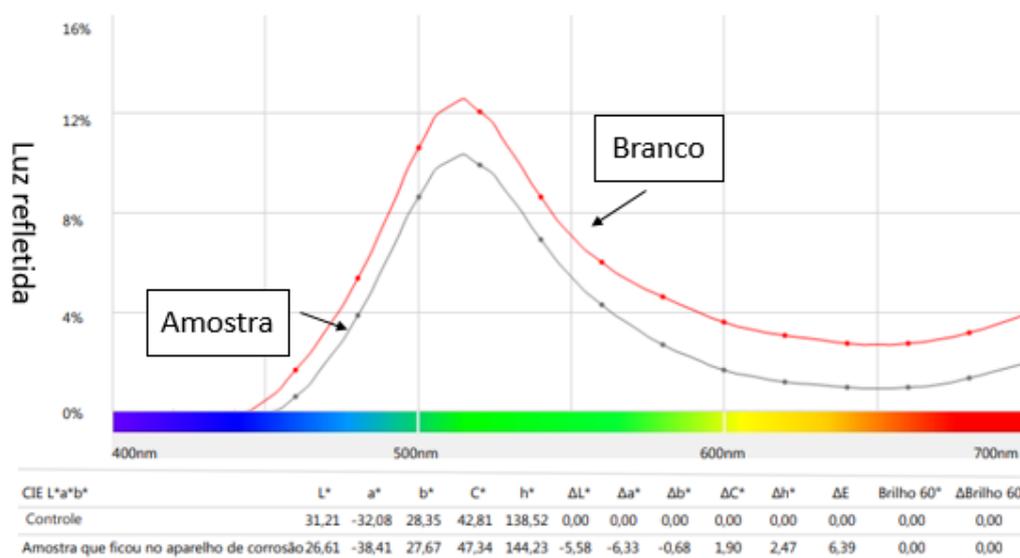
Assim, para todos os valores apresentados na tabela da amostra foi obtida a média em g de (1,19 ± 0,48) e o desvio padrão amostral, assim como para o branco (controle) em g de (1,19 ± 0,59). Através de teste *F*, com intervalo de confiança de 95%, verificou-se que não há diferença significativa para as variâncias de amostra e branco. Sendo assim, em Teste-*t*, presumindo variâncias equivalentes em intervalo de confiança de 95%, verificou-se que não há diferença significativa entre os resultados (amostra e branco).

Isso permitiu inferir que o corante não interfere no potencial inibidor do produto. Ou seja, tende a não reagir com nenhum dos componentes presentes na fórmula que poderiam

causar alguma redução no potencial de inibição do produto. Vale ressaltar que a perda de massa é reportada por valores positivo e o ganho de massa por valores negativos.

Após esse teste, a amostra do teste de corrosão foi colocada no espectrofotômetro e foi possível verificar que a coloração do produto sofreu alteração quando exposto ao calor (Figura 20) quando comparado com um padrão do mesmo produto com o corante (controle).

Figura 20 - Teste de cor para o corante F antes e após ser submetido ao ensaio de corrosão. Eixo x corresponde aos comprimentos de onda em nm (nanômetros) e eixo y corresponde a quantidade de luz refletida



Fonte: Autora.

Embora com as evidentes referências de redução da intensidade de cor mencionadas, o corante F ainda pode ser aceito pela empresa como “conforme” em todos os testes apresentados em escala laboratorial. A partir disso, o produto com o corante F passou para uma simulação em escala piloto, em um tanque de 3000 L, no qual foi verificado em maior escala o comportamento do corante com o aditivo e este demonstrou não sofrer nenhuma alteração em suas propriedades (Figura 21).

Figura 21 - Aspecto visual do corante final do novo produto com o corante F aprovado para nova formulação pela empresa estudada.



Fonte: Autora.

Esse produto possui as vantagens de ser fluorescente, não apresentar manchas no recipiente, não apresenta reação com os componentes da formulação da base híbrida do fluido, possui estabilidade a temperatura ambiente, bem como foi aceito pela empresa em seu percentual relativamente baixo de diferença total de cor comparado ao controle quando exposto aos raios solares demonstrando que aguenta o tempo de prateleira antes de ser vendido em postos de combustíveis ou distribuidores e não interfere no potencial de inibição do produto.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O MÉTODO PROPOSTO

Os resultados que serão apresentados a seguir foram obtidos a partir da proposição de um método analítico para análise colorimétrica em dispositivos móveis mais simples e de baixo custo. Os primeiros testes nesta proposição foram frustrados por conta das dificuldades associadas à influência da iluminação instável para a captura das imagens, distância celular/amostra sem a fixação. Após, a verificação da necessidade de uma cabine para controle de iluminação e de posição do smartphone, os ensaios foram reiniciados para a conclusão do método proposto.

4.2.1 Avaliação das condições de iluminação

Essa avaliação permitiu a observação de que para o emprego do aplicativo PhotoMetrix PRO[®] em um método analítico, faz-se necessário ter alguns cuidados, como a necessidade de

uma iluminação constante e controlada. Neste caso, isso foi possível a partir do desenvolvimento de um aparato caseiro mencionado no item 3.2.2, com um sistema de iluminação com boa luminescência. Ou seja, não basta ser um local iluminado por luz natural, pois a intensidade de luz sofre variações ao longo do dia. Além disso, no decorrer dos dias, a iluminação pode sofrer alterações dependendo do tempo, por exemplo, dias ensolarados, nublados e chuvosos.

O uso de uma cabine, de preferência branca, que evite a entrada da iluminação externa e permita que a iluminação seja constante, auxilia muito na minimização da variação dos dados para uma mesma replicata, melhorando com isso a precisão dos resultados. Na comparação de desvios padrão relativos (RSD), os ensaios iniciais sem a cabine elaborada apresentaram valores de RSD que chegavam até a 25%, contra um máximo de 8% de RSD para os ensaios posteriores com o uso da cabine.

Além disso, a cabine permite a padronização da distância do celular em relação a amostra, através da utilização de um suporte fixo assegurando, assim, que a câmera ficará fixa durante o teste. Assim como, podem ser feitas demarcações para o local da amostra, assegurando que está fique sempre no mesmo local.

Foi possível verificar ainda que o uso de fixadores de celular articulados não viabilizou melhora dos resultados neste caso, pois houve dificuldade na manutenção da distância explicada anteriormente, além da oscilação do smartphone durante a captura das imagens. Assim sendo, melhores resultados foram obtidos com suportes fixos.

4.2.2 Método proposto para teste de exposição de produtos com diferentes corantes em diferentes condições

A partir daqui são discutidos os resultados obtidos para a avaliação dos corantes A, B, D e F em suas formulações de líquidos de arrefecimento de motores, idênticas aos mesmos produtos testados no item 4.1.4 do estudo de caso. Os resultados serão apresentados na sequência, iniciando-se pelo produto contendo o corante B, a seguir o corante F, após D e A.

4.2.2.1 CORANTE B

A partir disso, foram escolhidas cinco amostras que apresentavam tons parecidos com os tons de verde que seriam analisadas, sendo as cores: Verde Neon, Guacamole, Alcaparra, Bonsai e Floresta Temperada, conforme Tabela 6 obtendo-se a curva a seguir:

$$Y = 26,151 X + 19,120$$

$$R^2 = 0,738$$

Tabela 6 - RGB das cores escolhidas

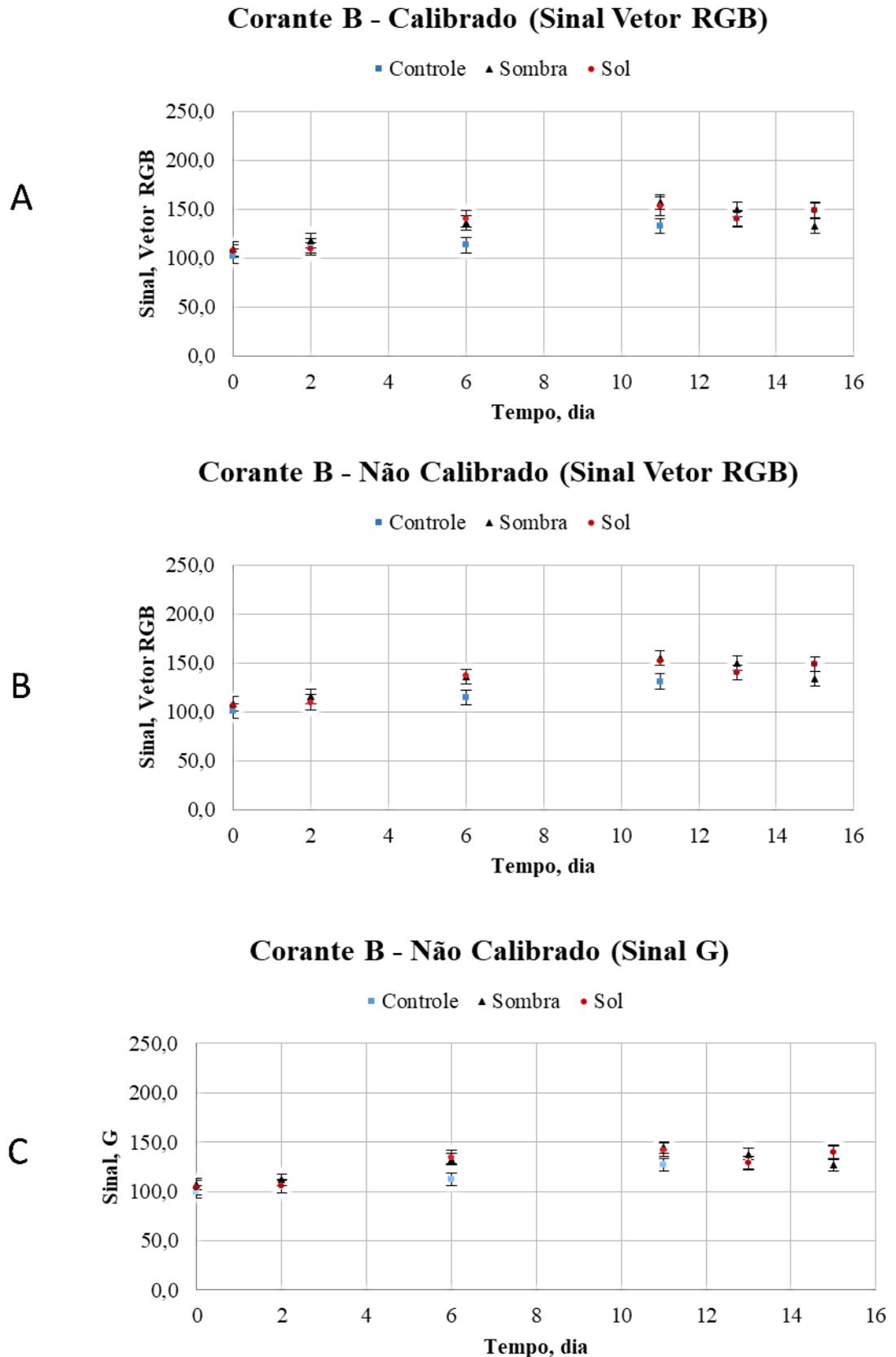
Nomes das cores	R	G	B	Vetor
V. Neon	216	200	0	294,37
Guacamole	194	178	18	263,90
Alcaparra	180	143	72	240,90
Bonsai	131	108	72	184,42
Floresta T.	197	174	68	271,49

Fonte: Autora.

Conforme apresentado anteriormente, foi realizada uma tentativa de calibração prévia com uma paleta de cores externa, com a finalidade de se obter uma curva de calibração para as amostras. Considera-se que essa tentativa não obteve êxito pelo resultado do R^2 da calibração muito distante de 1 ($r^2 = 0,738$). Além disso, observando-se os dados apresentados nos gráficos do produto com corante B, com resultados obtidos com e sem calibração prévia, não se verificou diferença significativa de comportamento dos sinais de vetor RGB dos corantes ao longo dos dias de avaliação (Figura 22). Ou seja, para este estudo comparativo, o emprego da calibração prévia neste aplicativo não se faz necessário.

Da mesma forma, foi possível perceber que o gráfico obtido usando-se o vetor RGB como sinal ou o gráfico obtido usando-se apenas do Sinal G como sinal não apresentam diferenças significativas em seus comportamentos de crescimento e decréscimo (Figura 22 - C). Isso permite dizer que para a avaliação de corantes verdes, no qual predomina a componente G, não é necessário o cálculo do vetor RGB, nem a quantificação em relação aos atributos R e B. Já que apenas com o elemento G já viabilizou a obtenção de um comportamento dos pontos experimentais de evolução do corante ao longo dos dias, que corresponde a cor verde que é a correspondente cor das amostras.

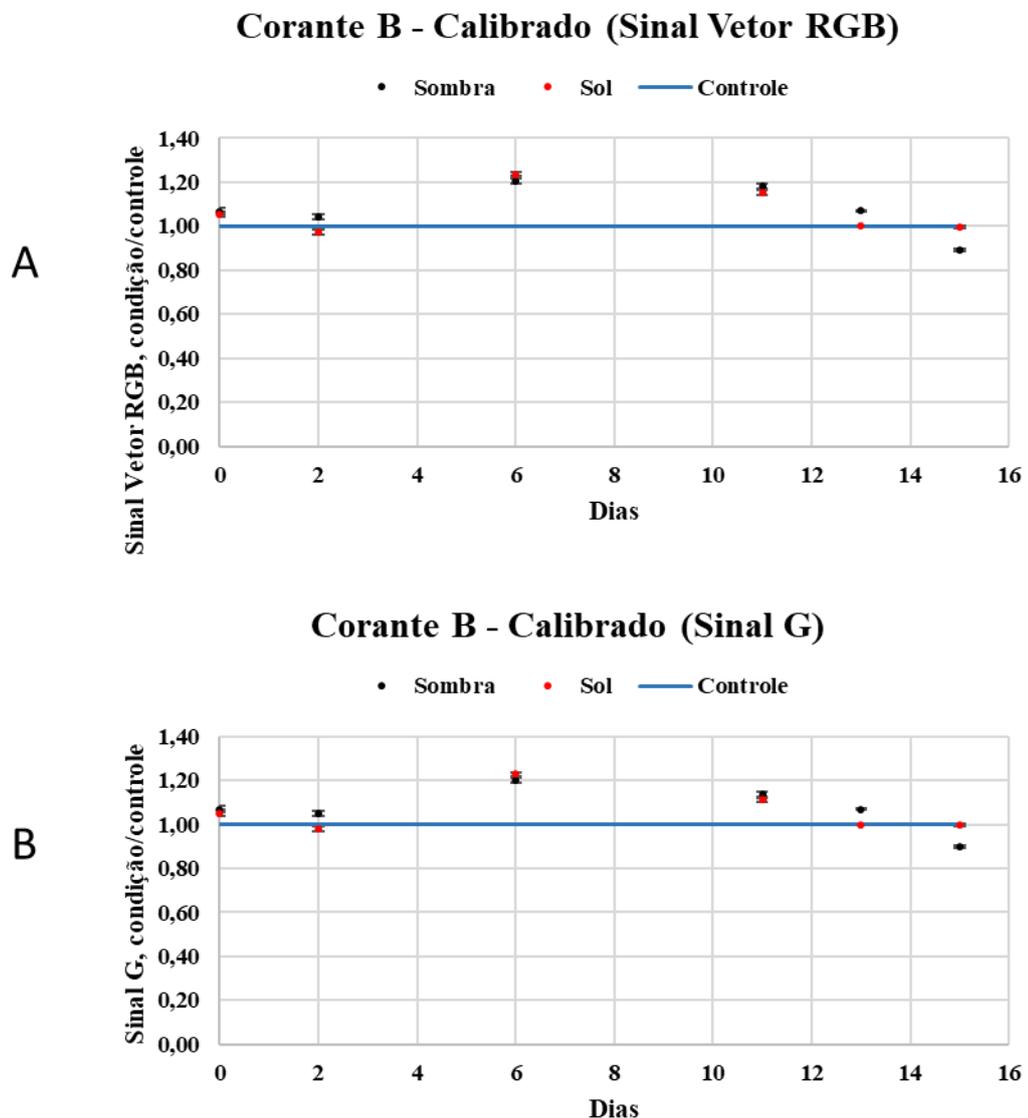
Figura 22 - Comportamento do produto contendo o corante B ao longo de 15 dias em a) Com sinal do vetor RGB com calibração prévia com prancha de cores, em b) Com sinal do vetor RGB sem a necessidade de calibração prévia e em c) Com sinal do vetor G sem a necessidade de calibração prévia.



Fonte: Autora.

A partir disso, para uma melhor visualização do comportamento do produto com o corante B nas condições de teste (sombra e sol), foi utilizada uma correção matemática de sinal em relação aos valores obtidos para a condição de controle ao longo dos dias. Esse sinal corrigido foi obtido pela razão entre o sinal obtido pela condição teste (sombra ou sol) e o sinal obtido para o controle (sinal condição/teste). Na Figura 23, são apresentados esses resultados, tanto em razões de sinal RGB (Figura 23 - A), quanto em razões de sinal G (Figura 23 - B).

Figura 23 - Comparativo das diferentes condições para o produto com corante B com razões de sinal entre condição e controle em a) sinal em RGB e em b) sinal em G.



Fonte: Autora.

Com base nos resultados que podem ser observados na Figura 23, tanto em função do sinal do vetor RGB, quanto simplesmente do componente G, novamente verifica-se que o

comportamento não é diferente se utilizarmos somente a componente G para a avaliação dos seguintes. Visto isso, optou-se por mostrar os demais gráficos dos próximos corantes apenas em função do Sinal G e sem calibração prévia, por ser um resultado mais rápido de ser obtido pelo aplicativo.

Outro dado relevante obtido a partir dos resultados apresentados (Figura 23) é que foi possível perceber que após o 8º dia de exposição às diferentes condições avaliadas (sol e sombra) o produto com o corante B apresenta uma tendência de queda (perda de intensidade da cor verde). Isso, mesmo que o tempo de exposição às condições de sol e sombra sejam de apenas 15 dias. Metade do teste realizado no estudo de caso.

Outro ponto importante, é que o estudo de caso foi feito com o produto vedado, neste estudo o produto estava apenas fechado, mas não selado. Logo, ao longo desse ensaio foi possível notar sinais visíveis de evaporação/condensação nos frascos (Figura 24), pois pode-se observar pelo sinal relativo (condição/controlado) um incremento dos sinais tanto ao sol, quanto à sombra, até 6 dias de teste. Isso pode representar uma leve perda de solvente, o que concentraria mais o corante, fazendo com que o sinal incrementasse enquanto ele não inicia seu processo de degradação.

Figura 24 - Imagem ampliada do frasco apresentando evaporação



Fonte: Autora.

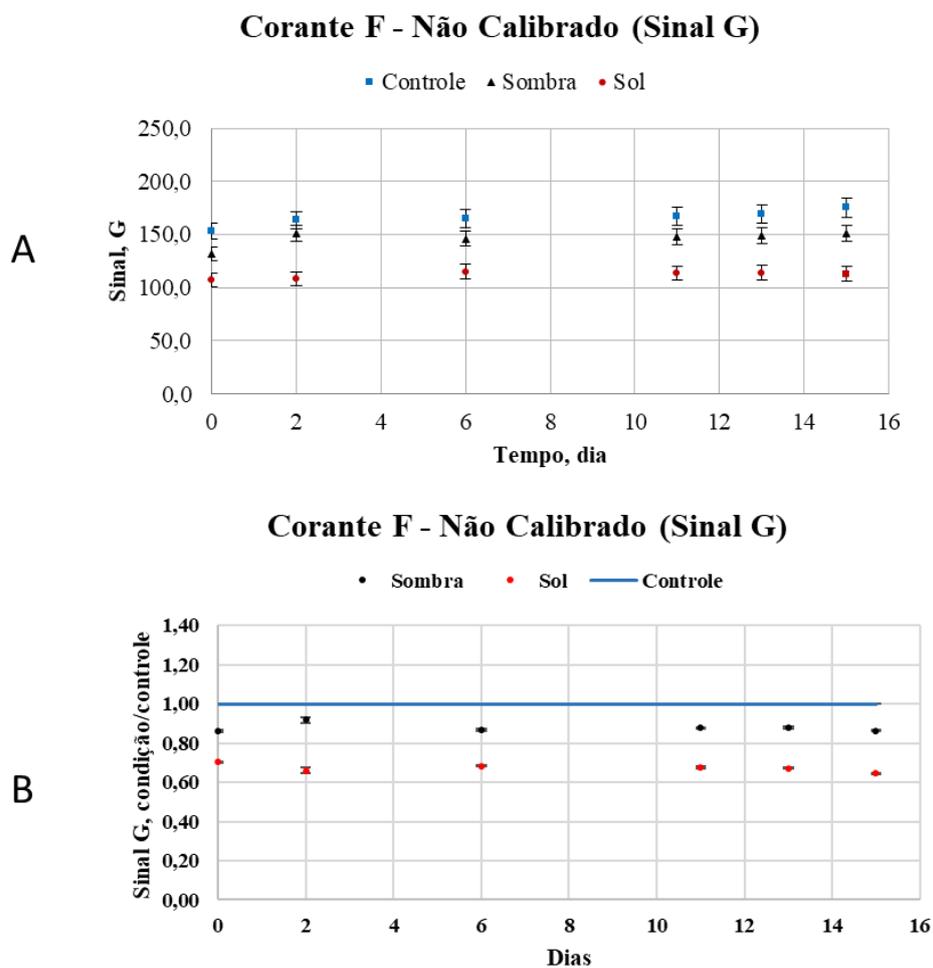
Salienta-se em relação a este corante, que o resultado aqui obtido tende a ser concordante com o que fora observado no estudo de caso, já que ele também apresentou não ser indicado para a utilização em fluidos de arrefecimento.

Embora, o mesmo ensaio de cor não tenha sido realizado para o corante B, porque o mesmo já havia sido reprovado no primeiro teste do estudo de caso (Item 4.1.1 Teste de Reação), no qual ele apresentou manchas do corante nas paredes do frasco. Agora, ele demonstrou que não foi estável ao longo dos 15 dias de análise pelo comportamento de queda da coloração verde observada. Isso reforça que o método proposto pode ser eficiente para a estimativa de degradação do corante ao longo do tempo.

4.2.2.2 CORANTE F

Tendo em vista a viabilidade do uso de dados em função do sinal com apenas a componente G e sem necessidade de calibração para esse estudo, daqui para frente os resultados serão apresentados dessa forma para uma visualização mais simples. Na Figura 25, são apresentados os resultados referentes ao produto com o corante F.

Figura 25 - Comparativo das diferentes condições para o produto com corante F com razões de sinal entre condição e controle em a) sinal em G não calibrado e em b) sinal G condição/ controle não calibrado.



Fonte: Autora.

A partir dos resultados apresentados (Figura 25), é possível observar que o corante F mostrou ser bastante estável tanto ao sol quanto a sombra, com curvas bem definidas e comportamento linear ao longo do tempo. Tal resultado também é concordante com o que foi apresentado no estudo de caso (Item 4.1), no qual o corante F foi o único considerado conforme após todos os testes. Isso permite a sua aplicação em fluidos de arrefecimento, pois garante que o corante vai se manter estável no tempo de prateleira em que o produto fica armazenado, exposto em postos de gasolina e distribuidores.

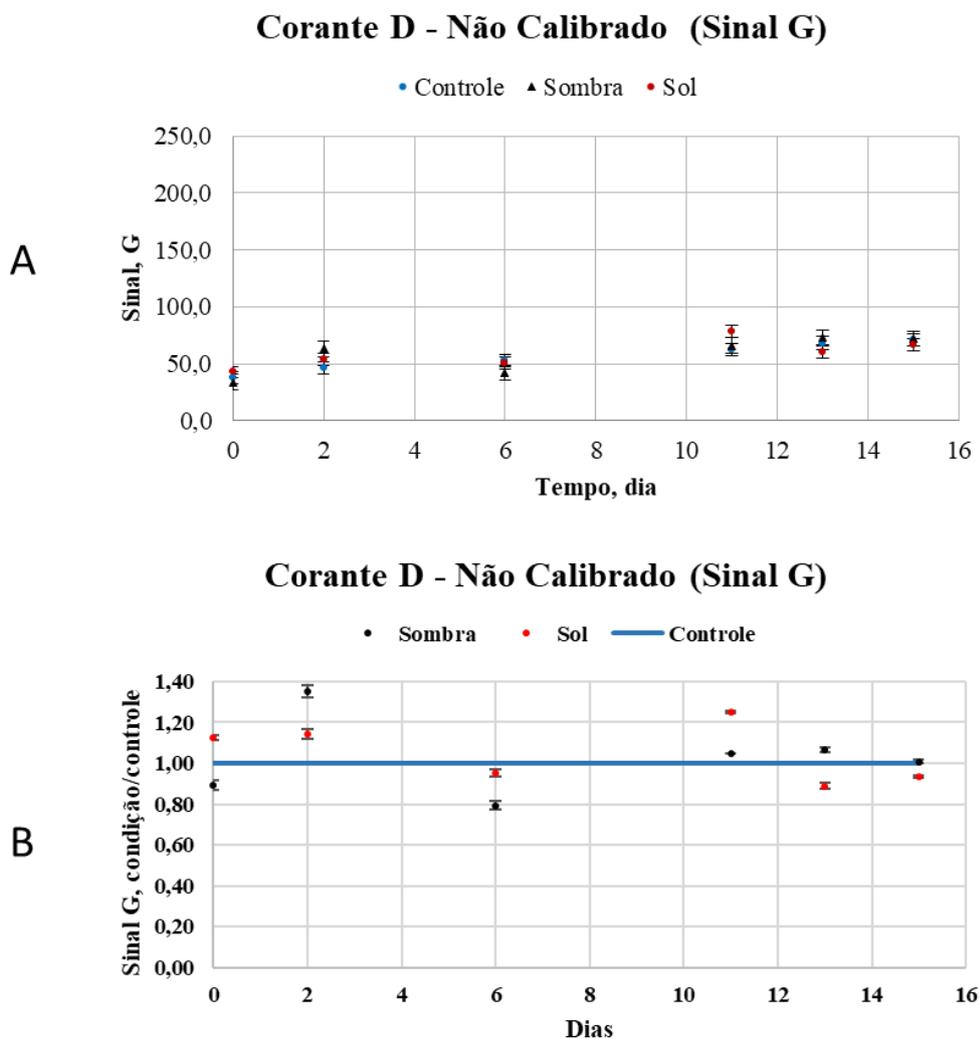
Além disso, curiosamente as diferenças de cores obtidas pelo espectrofotômetro (item 4.1.4) também podem ser observadas, principalmente na condição sol, em todos os dias de análise (Figura 25 - B). Neste caso, é possível perceber que a condição ao sol permaneceu sempre com sinal cerca de 35% menor que o sinal referente ao controle.

4.2.2.3 CORANTE D

O corante D foi o que apresentou maior oscilação de sinais ao longo do período de estudos deste método proposto (Figura 26). O que leva a discussão de possíveis causas dessa variação. Resgatando informações, esse corante no estudo de caso foi desclassificado por apresentar pouca solidez à luz (item 4.1.3 – Teste de Aspecto Visual). Este aspecto pode ter contribuído para a ausência de um padrão de crescimento ou decrescimento observado no gráfico ao longo dos dias, já que cores apresentadas refletem a luz que incide sobre o produto, que não possui “solidez” (PIPPI, 2010) a ela e tende a sofrer maior variação, pois permite maior passagem da luz incidente.

Partindo dessa ideia, acredita-se que a amostra com pouca “solidez” estava permitindo a passagem não homogênea de luz pela amostra ao longo dos dias. Assim possivelmente permitiu a passagem aleatória da radiação para a cabine que é branca e refletiu aleatoriamente as intensidades de cores capturadas, o que pode explicar o caráter oscilatório do gráfico. Portanto, isso demonstra uma limitação do método proposto, se o teste de solidez à luz não for realizado previamente, tal como no estudo de caso.

Figura 26 - Comparativo das diferentes condições para o produto com corante D com razões de sinal entre condição e controle em a) sinal em G não calibrado e em b) sinal G condição/ controle não calibrado.

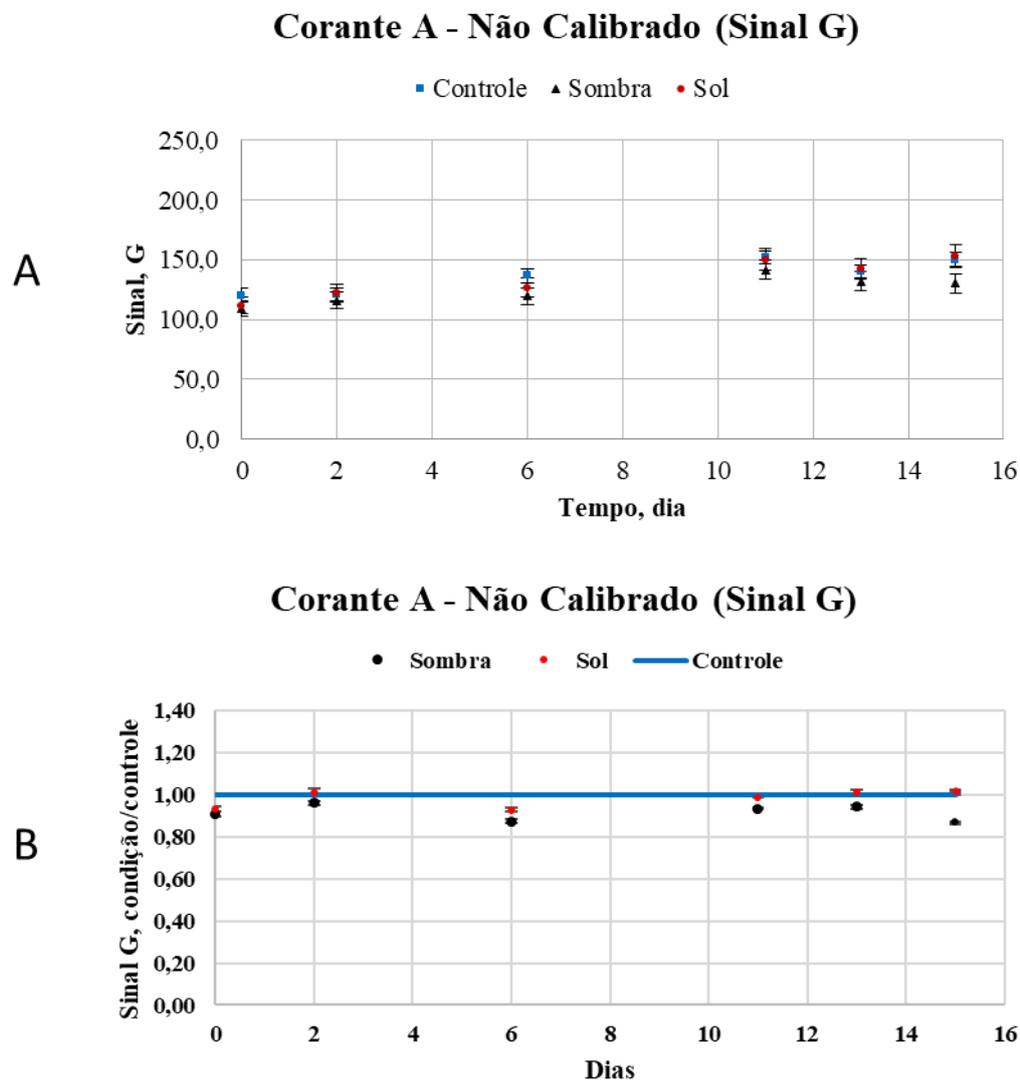


Fonte: Autora.

4.2.2.4 CORANTE A

O teste para o corante A apresentou um comportamento muito parecido tanto ao sol, quanto à sombra (Figura 27). Mostrando estabilidade durante os 15 dias de teste propostos. O que confirma o estudo de caso feito anteriormente, em que tanto o corante A quanto o corante F poderiam ser utilizados em fluidos de arrefecimento. Sendo que, optou-se pelo corante F apenas devido à sua fluorescência.

Figura 27 - Comparativo das diferentes condições para o produto com corante A com razões de sinal entre condição e controle em a) sinal em G não calibrado e em b) sinal G condição/ controle não calibrado.



Fonte: Autora.

4.2.2.5 Resumo dos resultados pelo método proposto

Como já foi mencionado, o método proposto sofreu uma redução do tempo de avaliação. Inicialmente, desejava-se estabelecer uma avaliação dos corantes por um período semelhante ao que ocorreu no estudo de caso (30 dias). Porém, em função dos desafios experimentais, somados ao período de aplicação com restrições sanitárias, foi necessária uma abordagem em menor tempo (15 dias).

Ainda assim, acredita-se que o método proposto foi concordante com os resultados apresentados no estudo de caso e para pesquisas futuras sugere-se uma análise com maior tempo de teste, para uma verificação mais adequada da degradação desses corantes.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho proporcionou aprendizados nas áreas de química/petroquímica, química analítica e análise estatística. Além da aplicação de inúmeros conhecimentos do Curso Bacharelado em Engenharia Química à análise e desenvolvimento de produtos em uma indústria química.

O estudo de caso demonstrou que o corante F possui as vantagens de ser visualmente atraente, não apresentar manchas no recipiente, não apresentar reação com os componentes da formulação da base híbrida do fluido, possui estabilidade a temperatura ambiente, foi aceito pela empresa quanto a exposição aos raios solares e não interfere no potencial de inibição do produto, sendo assim o corante F foi utilizado para a geração de um novo produto e que é atualmente comercializado pela empresa automotiva como parte integrante para fluidos de arrefecimento para motores endotérmicos.

O estudo de caso e a nova metodologia proposta com um aplicativo gratuito de smartphone mostraram resultados concordantes, mesmo que no caso do método proposto tenha sido feito a análise em comparação a diferentes ambientes apenas e tenham sido enfrentados desafios. Destacam-se limitações de uma pesquisa realizada em condições adversas relacionadas à falta de acesso a um laboratório, ao tempo exíguo para a exposição dos corantes às condições de teste e à dificuldade com controle de condições como a temperatura, por exemplo.

Ainda assim, foi possível observar que os corantes identificados como F e A apresentam maior estabilidade quando comparados aos demais, tanto no estudo de caso, quanto no método proposto. Sendo assim, com base neste trabalho, são os mais indicados para serem utilizados em fluidos de arrefecimento para motores endotérmicos.

Acredita-se ainda que esta proposta servirá de base para estudos futuros, dado a metodologia proposta que atende aos objetivos do estudo com grande simplicidade, rapidez de análise e baixíssimo custo. Somam-se a isso as considerações apresentadas de cuidados necessários com a iluminação, mas que podem ser contornados com o emprego de uma cabine que evite a luz ambiente de interferir na análise.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13705:2016. *Veículo Rodoviários Automotores - Aditivos Concentrados para Arrefecimento de motor endotérmico, tipos A, B e C - Requisitos e métodos de ensaio*. Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11073:1988. *Corantes – controle da cor por espectrometria*. Rio de Janeiro, 1988.

BAUMANN, Luiza et al. Uso do aplicativo PhotoMetrix no monitoramento da concentração de flúor em sistemas alternativos de abastecimento de água. *Águas subterrâneas*, v. 33, n. 2, 2019.

BECKER, M. **Espectrofotômetro ou Colorímetro?** DELTA COLOR, 2013. Disponível em: <<https://deltacolorbrasil.wordpress.com/2013/02/18/espectrofotometro-ou-colorimetro/>> Acesso em: 17 out. 2019.

BIEGELMEYER, C. **Fluido para radiador: qual é a sua importância e qual utilizar?** Frasle, 2019. Disponível em: <http://blog.fras-le.com/fluido-para-radiador/>. Acesso em: 24 out. 2019.

BORGES, M.; MONTEIRO, L.C.; LOBO, A.C.O. **Programa de Análise de Produtos: Relatório Sobre Análise em Aditivos para Radiadores**. Rio de Janeiro, 2007.

CARVALHO. Anticongelantes – Líquido de Arrefecimento e Aditivos. Química. Disponível em: <https://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/anticongelantes-liquidos-de-arrefecimento-e-aditivos.htm>. Acesso em: 5 abr. 2021.

CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing. Principles, processes and types of dyes**. Published by Woodhead Publishing Limited. Cambridge, 2011.

Color Pigments Manufacturers Association. *Manuseio seguro de pigmentos coloridos*. 1º Ed. CPMA, Inc., Alexandria, Virginia 22314, 2013. 65 p.

CORRÊA, J. H. G. *et al.* Um modelo simples e parametrizável para classificação de cores no sistema RGB. IX Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação, 2014.

COSTA, R.K.S. **Investigação das propriedades estruturais e ópticas do Molibdato de cobalto dopado com Európio**. UFOP - Ouro Preto, 2019.

CROMEX. **Os bastidores da cor**. São Paulo, 2001. Disponível em: <www.cromex.com.br/cromex_os_bastidores_da_cor.pdf>. Acesso em: 19 set. 2019.

DANTAS, Allan. Avaliação do uso do PhotoMetrix como ferramenta de detecção em medidas espectrofotométricas de Lítio em solução aquosa. Avaliação do uso do PhotoMetrix como ferramenta de detecção em medidas espectrofotométricas de Lítio em solução aquosa, p. 1-388-416.

DELTA COLOR. **Palestra de introdução à colorimetria**. 2013. Disponível em: <http://www.deltacolorbrasil.com/download-palestra> Acesso em: 17 out. 2019.

Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry, Anliker, R.; in: Annual Reprint of **ETAD**; Basle, 2013.

FERREIRA, M. D; SPRICIGO, P. C. **Colorimetria - princípios e aplicações na agricultura**. Embrapa Instrumentação, 2017.

FERREIRA, L. Teoria das cores – sistema de cor. Ferreira Studios, 2016. 1 vídeo (16 min). Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=K2HGMzn331E&t=439s>. Acesso em: 12 mar.2021.

FOGAÇA, J. Ebuloscopia ou Ebuliometria. Manual da Química. Disponível em: <https://www.manualdaquimica.com/fisico-quimica/ebuloscopia-ou-ebuliometria.htm>. Acesso em: 05 abr. 2021.

GALO, A.L.; COLOMBO, M.F. **Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa**. São José do Rio Preto, 2009.

GONÇALEZ, J. C.; JANIN, G.; SANTORO, A. C. S. **Colorimetria quantitativa: uma técnica objetiva de determinar a cor da madeira**. Brasil Florestal, Brasília, v. 72, p. 47-58, 2001.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis**. Departamento de Química Analítica - Instituto de Química. Araraquara – SP, 1999.

HELFER, G. A., MAGNUS, V. S., BÖCK, A. T., FERRÃO, M. F., COSTA, A. B. PhotoMetrix: An Application for Univariate Calibration and Principal Components Analysis Using Colorimetry on Mobile Devices. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28, p. 328-335, 2017

JANUÁRIO, E. F. D; BATISTA, F. H; GONÇALVES, K. M. S. Análise do aditivo etilenoglicol em fluido de arrefecimento de radiadores automotivos. **Journal of Exact Sciences – JES**. Vol.22, n.1, pp.05-09 (Jul - Set 2019).

KAPOR, M.A et al. **Eletroanálise de corantes alimentícios: determinação de índigo carmim e tartrazina**. Eclét. Quím., Marília, v. 26, 2001.

KRAEMER, D; MARQUES, C.C.R. **Teoria e Prática da Cor**. Recurso Eletrônico. Porto Alegre, 2018.

LEAL, C. S. M. **Solubilidade de corantes azo**. Universidade da beira interior., Covilhã, 2011.

LOPES, L.C. **Controle Metrológico da cor aplicado à estamperia digital de material têxteis**. Rio de Janeiro, 2009.

MARTINS, Cláudia Rocha; LOPES, Wilson Araújo; ANDRADE, Jailson Bittencourt de. Solubilidade das substâncias orgânicas. *Química Nova*, v. 36, n. 8, p. 1248-1255, 2013.

MARTINS, T. Corante concentrado para fluido de watercooler – GBA. Water Color. Disponível em: https://gbawatercooler.com.br/shop/index.php?route=product/product&product_id=637. Acesso em: 20 jul. 2019.

MELEGARI, M. **Como identificar vazamentos no seu carro em passos simples**. Pemavel Veículos, 2017. Disponível em: <https://pemavel.com.br/como-identificar-vazamentos-no-seu-carro-em-passos-simples/>. Acesso em: 28 nov 2019.

MENDA, Mari. **Corantes e Pigmentos. Química Viva**. CRQ – IV, 2011. Disponível em: https://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos. Acesso em: 03 out. 2019.

MILONE *et al.* **Introdução à astronomia e astrofísica**. INPE. São José dos Campos, 2019.

MINOLTA. **Precise color communication: color control from perception to instrumentation**. Tokyo, 1998. 59 p.

MINOLTA. **Entendendo o Espaço de Cor L*a*b***. 2013. Disponível em: <http://sensing.konicaminolta.com.br/2013/11/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/>. Acesso em: 24 out. 2019.

MORATO, R.G; MACHADO, R.P.P. **Cores**. 2017. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/2612831/mod_resource/content/2/7%20Cores2017.pdf. Acesso em: 23 out. 2019.

MOTA, Ana Rita. Cor. Revista de Ciência Elementar, v. 5, n. 2, 2017.

PETRODIDÁTICA. Guarulhos -SP. Disponível em: <http://www.petrodidatica.com.br/>. Acesso em: 27 nov. 2019.

PIPPI, L, Design de superfície: um estudo sobre a aplicação de termocromismo em camisetas.

UFGRS, Porto Alegre, 2010.

PHOTOMETRIX PRO. Aplicativo para análise colorimétrica em dispositivos móveis. Disponível em: <https://www.photometrix.com.br/photometrix.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2019.

PRÄKEL, D. **Iluminação**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2015.

ROCHA, João Carlos. Cor luz, cor pigmento e os sistemas RGB e CMY. Revista Belas Artes, v. 3, n. 2, p. 107-128, 2010.

SALEM, V. **Tingimento Têxtil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

SAMPAIO, L. **O que é espaço de cores? Tecmundo**. 2009. Disponível em: <<https://www.tecmundo.com.br/video/2481-o-que-e-espaco-de-cores-.htm>>. Acesso em: 16 out. 2019.

SILVA, A.L.S. **Classificação de Sais Inorgânicos**. Disponível em: <https://www.infoescola.com/quimica/classificacao-de-sais-inorganicos/>. Acesso em: 14 out. 2019.

SILVA, C.C; MARTINS, R. A. **A teoria das cores de newton: um exemplo do uso da história da ciência em sala de aula**. Ciência & Educação, v. 9, n. 1, p. 53-65, 2003.

SEEBOTH, A.; LÖTZSCH, D.; RUHMANN,R.; MUEHLING, O. Thermochromic Polymers – Function by Design, Chemical Reviews, 114, 5, 2014.

VELOSO, L. A. **Dossiê Técnico Corantes e Pigmentos**. Instituto de Tecnologia do Paraná, Paraná, 2012.

VILANOVA, Carolina. **Para não Deixar Ferver**. Revista o Mecânico. 2015. Disponível em: <https://omecanico.com.br/para-nao-deixar-ferver/>. Acesso em: 14 out. 2019.

VITTORAZZI, Bruno V. et al. Classificando cédulas brasileiras (R\$) usando análise de imagem por smartphone. Química Nova, v. 43, n. 4, p. 447-454, 2020.

ZOLLINGER, H. (1991). **Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. Wiley - VCH, 3ª edição. 2003.

The Society of Dyers And Colourists & American Association of Textile Chemists and Colourists – **COLOUR INDEX**. 3rd ed., Great Britain: Lund Humphries, Bradford and London, v. 1, 1971