

Controlo de Qualidade de Produtos de Pintura por Espectroscopia de Infravermelho Próximo

Natacha Barbosa Silva

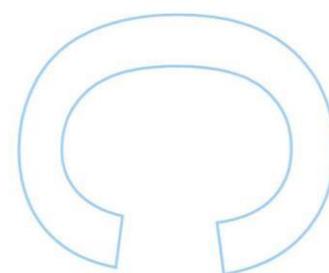
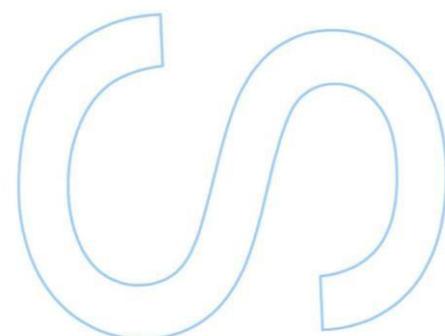
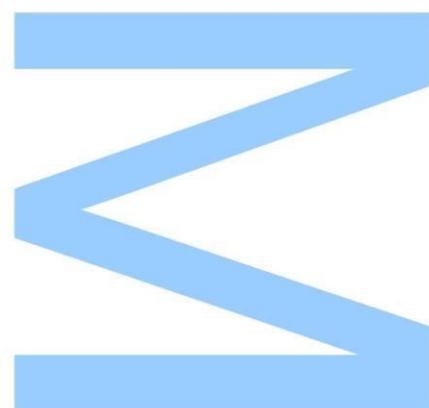
Mestrado em Métodos Avançados e Acreditação em
Análise Química
Departamento de Química e Bioquímica
2019/2020

Orientador Académico

Manuel Augusto Gomes de Oliveira Azenha
Professor Auxiliar
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Orientador Empresarial

Etelvina Fernanda Ribeiro Veludo
Diretora do Controlo de Qualidade
CIN – Corporação Industrial do Norte, S.A.

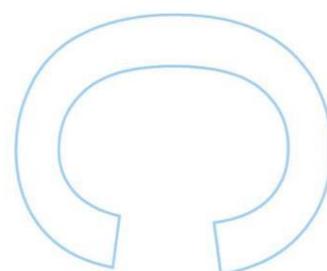
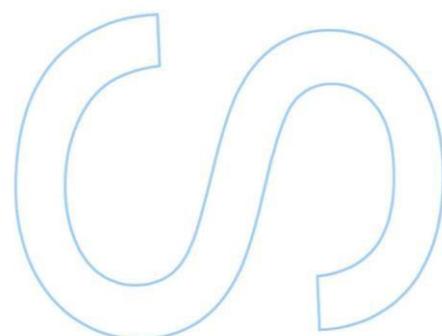
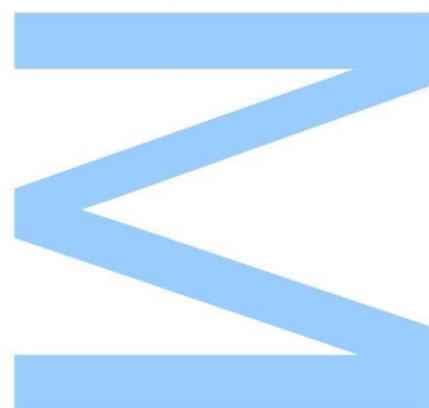


Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.



O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Nota Prévia

O presente relatório de estágio foi escrito ao abrigo de um acordo de confidencialidade e por este motivo não serão mencionados nomes de produtos, matérias-primas e formulações. Pelo que ao longo deste relatório de estágio os produtos e matérias-primas serão codificados.

Agradecimentos

Quero começar por agradecer ao Eng. João Machado por permitir a realização deste estágio profissional que tanto me fez crescer não só a nível profissional como pessoal.

À Doutora Etelvina Veludo por todo o acompanhamento, dedicação e disponibilidade ao longo deste estágio. Um especial agradecimento à Eng.^a Elisabete Silva pelo acompanhamento e dedicação.

A todo o centro I&D agradeço todo os momentos de boa disposição e toda a disponibilidade que demonstraram. Um obrigado especial à Catarina Santos e à Mafalda Teixeira, que desde o início sempre me ajudaram e se preocuparam comigo.

Ao Prof. Manuel Azenha por toda a disponibilidade, empenho e dedicação no decorrer deste estágio.

Aos meus pais por me permitirem seguir os meus sonhos, apoiando-me sempre.

E por fim, quero agradecer ao Pedro Landolt, por me apoiar incondicionalmente e por toda a força que me deu.

Obrigada a todos!

Resumo

A espectroscopia de infravermelho próximo é uma técnica de rápida execução, não destrutiva, que requer pouca ou nenhuma preparação de amostra e não produz nenhum tipo de resíduos. São estas as vantagens que fazem desta técnica uma ferramenta essencial para o controlo de qualidade.

O estágio apresentado no presente relatório teve como principal objetivo a aplicação da técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) no controlo de qualidade de produtos de pintura. A proposta consistia na criação, validação e posterior implementação de modelos de aceitação/rejeição para vernizes, endurecedores e diluentes, por aplicação do método estatístico dos mínimos quadrados parciais (PLS).

Adicionalmente, procedeu-se à construção de modelos quantitativos de determinação do teor de sólidos e de determinação do teor de isocianatos, ambos em endurecedores e vernizes.

No total foram criados dezoito modelos de aceitação/rejeição para vernizes, endurecedores e diluentes. Para estes modelos apenas foi possível realizar algumas validações, das muitas possíveis.

Relativamente aos modelos quantitativos, foram desenvolvidos modelos de determinação do teor de sólidos para três produtos e foi feito um estudo que visava desenvolver um modelo de determinação do teor de isocianatos para qualquer tipo: alifático, aromático ou misto.

Palavras-chave: Controlo de Qualidade; Diluentes; Endurecedores; Espectroscopia de Infravermelho Próximo; Isocianatos; Quimiometria; PLS; Produtos de Pintura; Vernizes

Abstract

Near-infrared spectroscopy is a fast execution, non-destructive technique, that requires little or no sample preparation and does not produce any type of waste. These are the advantages that make this technique an essential tool for quality control.

This internship had as main objective the application of the technique of near infrared spectroscopy (NIR) in the quality control of paint products. The proposal consisted in creation, validation and implementation of Pass/Fail models for varnishes, hardeners and thinners, by applying the statistical method of partial least squares (PLS).

Additionally, quantitative models for determining the solids content and for determining the isocyanates content were constructed, both for hardeners and varnishes.

In total, eighteen Pass/Fail models were created for varnishes, hardeners and thinners. For these models, it was only possible to do some validations, of many possible.

Models for predicting determining the content of solids were developed for three products and a study was carried out to develop a model to calculate the content of isocyanates for any type: aliphatic, aromatic or mixed.

Keywords: Quality Control; Diluent; Hardener; Near Infrared Spectroscopy; Isocyanates; Chemometrics; PLS; Painting Products; Varnishes

Índice Geral

Nota Prévia	V
Agradecimentos.....	VI
Resumo.....	VII
Abstract.....	VIII
Índice Geral	IX
Índice de Tabelas	XII
Índice de Figuras	XIV
Lista de Abreviaturas.....	XVII
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento e Objetivo.....	1
1.2. Entidade de Acolhimento.....	1
2. Produtos de Pintura	3
2.1. Referências históricas	3
2.2. Tintas.....	3
2.3. Vernizes	4
2.4. Endurecedores.....	4
2.5. Diluentes	5
2.6. Principais Componentes de Produtos de Pintura	5
2.6.1. Solventes	6
2.6.2. Pigmentos.....	7
2.6.3. Aditivos	7
2.6.4. Cargas	8
2.6.5. Resina.....	9
3. Espectroscopia de Infravermelho Próximo.....	13

3.1.	Referências Históricas	13
3.2.	Princípios Teóricos	14
3.3.	Instrumentação	19
3.4.	Modos de Medição.....	20
3.4.1.	Transmitância	20
3.4.2.	Refletância Difusa	21
3.4.3.	Transfletância	21
3.5.	Fatores que afetam a aquisição dos espectros NIR	22
3.6.	Vantagens e Desvantagens	22
3.7.	NIR no Controlo de Qualidade	23
4.	Quimiometria em estudos espectroscópicos.....	25
4.1.	Regressão por Mínimos Quadrado Parciais – PLS	27
4.2.	Pré-tratamento de dados	30
4.2.1.	Centralização na média.....	30
4.2.2.	Standard Normal Variate – SNV	31
4.2.3.	Correção da linha de base	32
4.3.	Construção de calibrações	33
4.4.	Validação de calibrações.....	33
5.	Parte Experimental.....	36
5.1.	Materiais e Equipamentos	36
5.2.	Procedimentos Experimentais.....	37
5.2.1.	Construção de modelos PLS.....	38
5.2.2.	Determinação do teor de sólido em endurecedores e vernizes	43
5.3.	Determinação do teor de isocianatos.....	44
6.	Resultados e Discussão.....	45
6.1.	Modelos de Aceitação/Rejeição	45
6.2.	Modelos Quantitativos	59
6.3.	Influência da Temperatura no Valor Previsto e na Distância de Mahalanobis.....	69

7. Conclusão.....	73
8. Referências Bibliográficas	75
Anexos	79

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Categorias de matérias-primas e principais funções	6
Tabela 2 – Principais aditivos utilizados na indústria das tintas e as suas principais funções [6]	8
Tabela 3 – Parâmetros obtidos após a construção de modelos de aceitação/rejeição de vernizes	47
Tabela 4 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do verniz 1	47
Tabela 5 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do verniz 2	48
Tabela 6 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do verniz 3	48
Tabela 7 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do verniz 4	48
Tabela 8 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do verniz 5	49
Tabela 9 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do verniz 6	49
Tabela 10 – Parâmetros de Construção de Modelos de identificação de endurecedores	51
Tabela 11 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 1	52
Tabela 12 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 2	52
Tabela 13 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 3	53
Tabela 14 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 4	53
Tabela 15 - Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 5	54

Tabela 16 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 6	54
Tabela 17 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 7	54
Tabela 18 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 8	55
Tabela 19 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 9	55
Tabela 20 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 10	56
Tabela 21 – Parâmetros obtidos após a construção do modelo de aceitação/rejeição dos diluentes 1 e 2	58
Tabela 22 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do diluente 1	58
Tabela 23 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do diluente 2	58
Tabela 24 – Parâmetros obtidos após a construção de Modelos de Sólidos	59
Tabela 25 – Resultados da validação do modelo de determinação do teor de sólidos para o verniz 8	64
Tabela 26 – Resultados da validação do modelo de determinação do teor de sólidos para o endurecedor 3	64
Tabela 27 – Parâmetros de construção dos modelos de teor de isocianatos	67
Tabela 28 - Resultado das previsões dos modelos de isocianatos	68
Tabela 29 - Parâmetros da Influência da Temperatura para o secante 1	70
Tabela 30 - Parâmetros da Influência da Temperatura para o Endurecedor 11	71
Tabela 31 - Parâmetros da Influência da Temperatura para o endurecedor 12.....	71

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação geral de um isocianato.....	9
Figura 2 - Mecanismo de bloqueio e desbloqueio do grupo isocianato.....	10
Figura 3 - Principais reações de isocianatos [14].....	11
Figura 4 - Representação esquemática da experiência de William Herschel.....	13
Figura 5 - Região espectral da gama do infravermelho [21].....	15
Figura 6 - Tipos de vibração molecular (a) alongamento (b) deformação angular.....	16
Figura 7 - Principais bandas de absorção NIR e respetivo posicionamento no espectro eletromagnético [22].....	17
Figura 8 - (A) Modelo oscilador harmónico (B) Modelo oscilador anarmónico [18].....	19
Figura 9 - Esquema do funcionamento do interferómetro de Michelson e espectro resultante da aplicação da Transformada de Fourier (FT) [24].....	20
Figura 10 - Esquema de medição por transmitância [18].....	21
Figura 11 – Esquema de medição por refletância difusa [18].....	21
Figura 12 – Esquema de medição por transfletância [18].....	22
Figura 13 - Métodos de Análise Multivariada mais utilizados em Espectroscopia de Infravermelho Próximo [26].....	26
Figura 14 - Decomposição da matriz X.....	28
Figura 15 - Decomposição da matriz Y.....	29
Figura 16 - Espectros antes e após a aplicação da centralização na média [40].....	31
Figura 17 - Espectros antes e após a aplicação do pré-tratamento SNV [41].....	32
Figura 18 - Espectros antes e após a aplicação da correção de linha de base [43].....	32

Figura 19 - Espectrofotómetro de infravermelho próximo ABB MB3600 equipado com acessório de sonda	36
Figura 20 - Espectrofotómetro de infravermelho próximo ABB MB3600 equipado com acessório de <i>vials</i>	37
Figura 21 – Representação esquemática do processo de construção de calibrações	38
Figura 22 - Espetros do verniz 3 antes e após a aplicação dos pré-tratamentos.....	40
Figura 23 - Gráfico PRESS para a construção do modelo de aceitação/rejeição do verniz 3	41
Figura 24 - Gráfico de previsão do modelo de aceitação/rejeição do verniz 3	41
Figura 25 - Gráfico do valor residual para cada amostra do modelo de aceitação/rejeição do verniz 3.....	42
Figura 26 - Gráfico de Scores 3D para o modelo de aceitação/rejeição do verniz 3 ...	42
Figura 27 - Espetros do verniz 1 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição	45
Figura 28 - Espetros do verniz 3 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição	46
Figura 29 - Espetros do endurecedor 1 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição.....	51
Figura 30 - Espetros do diluente 1 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição.....	57
Figura 31 - Espetros do diluente 2 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição.....	57
Figura 32 - Representação do gráfico PRESS para o modelo de determinação do teor de sólidos do verniz 3 com seleção de todo o espetro.....	60
Figura 33 - Retas de calibração para o modelo de determinação do teor de sólidos para o verniz 3 com seleção de todo o espetro	60

Figura 34 - Representação do gráfico PRESS para o modelo de determinação do teor de sólidos do verniz 3 com seleção da banda relativa à resina	61
Figura 35 - Retas de calibração para o modelo de determinação do teor de sólidos para o verniz 3 com seleção de banda relativa à resina	61
Figura 36 - Gráfico de barras comparativo da percentagem de erro relativo para os modelos com seleção espectral total e banda	62
Figura 37 - Gráfico de barras comparativo do erro absoluto para os modelos com seleção espectral total e banda	63
Figura 38 - Representação gráfica do valor de referência em função do valor previsto para o modelo do verniz 3 com seleção de toda a zona do espectro.....	63
Figura 39 - Representação gráfica do valor de referência em função do valor previsto para o modelo do verniz 3 com seleção da banda correspondente à resina	64
Figura 40 – Espectros de isocianatos alifáticos e aromáticos incluídos na construção dos modelos 1 e 2	66
Figura 41 – Espectros de isocianatos alifáticos incluídos na construção dos modelos 3 e 4	66
Figura 42 – Espectros de isocianatos aromáticos incluídos na construção dos modelos 5 e 6	67
Figura 43 - Representação do erro relativo para cada um dos produtos nos modelos construídos	68
Figura 44 - Representação do erro absoluto para cada um dos produtos nos modelos construídos	69
Figura 45 - Representação gráfica da variação do valor previsto e da distância de mahalanobis em função do aumento da temperatura para o secante 1	70
Figura 46 - Representação gráfica da variação da concentração e da distância de mahalanobis em função do aumento da temperatura para o endurecedor 11	71
Figura 47 - Representação gráfica da variação da concentração e da distância de mahalanobis em função do aumento da temperatura para o endurecedor 12	72

Lista de Abreviaturas

ANN – *Artificial Neural Networks* – Redes Neurais Artificiais

ATR-FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada

CA – *Cluster Analysis* – Análise de Agrupamento de Dados

CIN – Corporação Industrial do Norte, S.A.

COV's – Compostos Orgânicos Voláteis

DM – Distância de Mahalanobis

FT-NIR – Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier

GC-FID – Cromatografia Gasosa com Detecção por Chama

HS-GC-MS – Cromatografia Gasosa com Injeção por *Headspace* e Detecção por Massa

I&D – Investigação e Desenvolvimento

ICS – *International Chemometrics Society* – Sociedade Internacional de Quimiometria

KNN – *K-Nearest Neighbour* – K vizinhos próximos

LDA – *Linear Discriminate Analysis* – Análise Linear Discriminante

MIR – *Mid-Infrared* – Infravermelho Médio

NIR – *Near-Infrared* – Infravermelho Próximo

NLPLS – *Nonlinear partial least squares* – Mínimos Quadrados Parciais Não Lineares

PCA – *Principal Component Analysis* – Análise de Componentes Principais

PCR – *Principal Component Regression* – Regressão de Componentes Principais

PLS – *Partial Least Squares Regression* – Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

PLS-DA – *Partial Least Squares Discriminant Analysis* – Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais

PRESS – *Predicted Residual Error Sum of Squares* – Soma dos Quadrados do Erro Residual Previsto

R^2 – *Coefficient of Determination* – Coeficiente de Determinação

RMSECV – *Root-Mean-Square Error of Cross-Validation* – Erro Quadrático Médio da Validação Cruzada

SIMCA – *Soft Independent Modelling by Class Analogy* – Suave Modelagem Independente da Analogia de Classe

SNV – *Standard Normal Variate* – Variação de Padrão Normal

uHPLC – Cromatografia Líquida de Ultra Alta Eficiência

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

1. Introdução

1.1. Enquadramento e Objetivo

O presente relatório de estágio insere-se no âmbito do estágio curricular do Mestrado em Métodos Avançados e Acreditação em Análise Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e foi desenvolvido na empresa CIN – Corporação Industrial do Norte. O plano de trabalho deste estágio incidiu essencialmente na aplicação da técnica de Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) como uma ferramenta de controlo de qualidade em produtos de pintura através da construção de modelos quimiométricos.

A espectroscopia de infravermelho próximo possui um papel preponderante no dia-a-dia da empresa no que diz respeito ao controlo de qualidade de matérias-primas, produtos intermédios ou até mesmo acabados. Por este motivo é essencial a construção e otimização de modelos quimiométricos tanto de aceitação/rejeição como modelos quantitativos, como por exemplo determinação do teor de água.

Este estágio teve como principais metas a construção de modelos de aceitação/rejeição, assim como a sua validação. Foram também construídos modelos que visavam a determinação do teor de isocianatos em endurecedores e vernizes, e modelos de determinação do teor de sólidos, também em endurecedores e vernizes. Além disso, numa vertente mais exploratória, fez-se um estudo relativamente à influência da temperatura da amostra durante o controlo de qualidade por aplicação da técnica de Espectroscopia de Infravermelho Próximo.

1.2. Entidade de Acolhimento

A empresa CIN, sediada na Maia, tem como principal atividade o desenvolvimento e comércio de tintas e vernizes. Foi fundada em 1917, e atualmente possui centros de investigação e desenvolvimento (I&D) e laboratórios em Portugal, Espanha, França, Angola e Moçambique, onde trabalham cerca de 150 técnicos especializados. [1]

Quando a CIN surgiu em 1917, na altura designada Companhia Industrial do Norte, visava a produção não só de tintas e vernizes, mas também óleos, sabões e

velas. Com o passar do tempo a empresa especializou-se no fabrico de tintas e vernizes, abandonando assim a produção dos restantes produtos.

O Grupo CIN é atualmente constituído, a nível nacional, por empresas como, CIN, Sotinco e Nitin. Em Espanha é detentora das empresas CIN Valentine, Soritec Pinturas, CIN Canárias e CIN Govesan. Numa perspetiva de internacionalização adquiriu também empresas em França, como a Artilin, Celliose e Monopol. Além disso, criou em Angola e Moçambique as empresas Tintas CIN Angola e Tintas CIN Moçambique.

A CIN está atualmente presente em três sectores de mercado: Decorativos, *Protective Coatings* e Indústria.

Atingiu um patamar de reconhecimento internacional elevado, estando em 16º lugar a nível Europeu, segundo o *European Coatings Journal*, e em 47º lugar entre os líderes mundiais do sector, segundo o *Coatings World Top Companies Report*. É atualmente líder ibérica no sector desde 1995, e nacional desde 1992. [1]

Na sua sede, localizada na Maia, o laboratório analítico dispõe de diversas técnicas analíticas, tanto para caracterização, como para controlo de qualidade e análise de falhas de produtos e revestimentos. As técnicas disponíveis neste laboratório são espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (ATR-FT-IR), cromatografia gasosa com injeção por *headspace* e deteção por espectroscopia de massa (HS-GC-MS), cromatografia gasosa com deteção por ionização de chama (GC-FID), espectroscopia de infravermelho próximo com transformada de Fourier (FT-NIR) e cromatografia líquida de ultra alta eficiência (uHPLC), entre outras.

2. Produtos de Pintura

2.1. Referências históricas

Os produtos de pintura fazem, atualmente, parte da vida do Homem, quer sejam utilizados com o objetivo de decorar ou proteger uma superfície. O interesse do Homem por este tipo de produtos não é recente. Desde muito cedo o Homem teve a necessidade de exprimir o que sentia, o que pensava, o que via ou até mesmo a sua cultura e foi com matérias-primas que encontrou ao seu redor tais como ocre, hematite, óxido de manganês e carvão vegetal que essa vontade se tornou possível. [2] Hoje temos evidências históricas da utilização de tintas artesanais no interior de cavernas ou até mesmo em pirâmides, dando corpo às pinturas rupestres e hieróglifos egípcios, que foram fundamentais para conhecer e entender as nossas origens. [3]

No sudoeste asiático, nomeadamente na Índia, foram desenvolvidos os primeiros revestimentos, que tinham por base uma resina extraída de um inseto, que visavam não só embelezar os objetos e superfícies de madeira, mas também proteger. [3]

Mais tarde, os romanos aprenderam a técnica de fabricar tinta com os egípcios, que pode ser evidenciada nas ruínas de Pompeia. Após a queda do Império Romano a arte de fabricar tintas perdeu-se, sendo retomada pelos ingleses na Idade Média. Na Idade Média as tintas passaram a desempenhar o papel de proteção e não só de decoração. Nessa época cada artesão fabricava as suas próprias tintas de forma sigilosa, chegando ao ponto de serem enterrados com as suas formulações. [4]

Mais tarde, com a revolução Industrial, o Homem munuiu-se de equipamentos mecânicos para o auxiliar no fabrico de diversos produtos de pintura. Com a primeira e segunda guerras mundiais foram desenvolvidos novos pigmentos e resinas sintéticas que vieram melhorar significativamente o desempenho dos produtos. [4]

2.2. Tintas

Segundo a norma NP EN ISO 4618 [5], uma tinta pode-se apresentar sob a forma pigmentada, líquida, sólida ou em pasta e quando aplicada num substrato forma uma película opaca dotada de propriedades protetoras, decorativas ou técnicas particulares.

Uma tinta líquida consiste numa mistura coloidal que habitualmente pode integrar na sua composição as seguintes matérias-primas: solventes, diluentes, resinas, pigmentos, aditivos e/ou cargas. De realçar que as matérias-primas que integram ou não uma determinada tinta, assim como a sua quantidade, são definidas pela formulação previamente estudada, que tem em conta o propósito da tinta assim como as características que esta deve ter a fim de desempenhar as suas funções. [6] Adicionalmente, na formulação das tintas é fundamental atender à legislação que visa proteger não só a saúde pública, mas também o ambiente.

Dependendo do setor de mercado que a tinta serve pode ser classificada por decorativa, industrial ou de proteção anticorrosiva. Podem ainda ser divididas em tintas aquosas ou de base solvente. As tintas podem ser aplicadas sobre madeira, polímeros, betões e ligas metálicas, nunca esquecendo que cada uma é destinada a um tipo de substrato e por esta razão é fundamental utilizar cada tinta devidamente.

2.3. Vernizes

De acordo com a norma NP EN ISO 4618 [5] um verniz é definido como um produto de pintura que quando aplicado sobre um substrato forma uma película sólida, transparente, dotada de propriedades protetoras, decorativas ou técnicas particulares. [7]

Os vernizes distinguem-se das tintas por não apresentarem pigmentos na sua formulação e conseqüentemente após a sua aplicação dão lugar a películas transparentes ou translúcidas que podem ser ligeiramente coradas graças a corantes solúveis no veículo.

2.4. Endurecedores

Segundo a norma NP EN ISO 4618 [5] um endurecedor é definido como um componente de um produto multi-embalagem que, por mistura com outro componente, forma por reação química uma película com as propriedades desejadas.

Existem produtos de pintura que são compostos por dois componentes, que quando misturados dão início a uma reação química comumente designada por cura ou endurecimento. Sendo que um dos componentes é composto pela resina e o segundo contém o endurecedor, também designado por agente de cura. Os produtos de dois componentes são habitualmente vendidos em conjunto para que o cliente os possa misturar momentos antes da aplicação do produto no substrato.

Um endurecedor pode ser usado em alguns produtos para aumentar a resistência quando este endurece. Por outro lado, pode também ser utilizado como um agente de cura, que é um aditivo que promove o endurecimento químico do revestimento. Um endurecedor pode desempenhar uma função como reagente ou catalisador numa reação química que ocorre durante o processo de mistura.

Os endurecedores são muito utilizados na produção de produtos à base de resinas epoxídicas e também no fabrico de produtos à base de resinas de poliuretano, que são o resultado da reação entre polióis e isocianatos.

2.5. Diluentes

Um diluente é definido pela norma NP EN ISO 4618 [5] como um líquido volátil simples ou em mistura que, sem ser solvente, pode ser usado em conjunto com o solvente sem causar qualquer efeito indesejável.

Os diluentes são frequentemente adicionados aos produtos de pintura com o objetivo de diminuir a sua viscosidade e por sua vez facilitar a aplicação.

É comum utilizar-se como diluentes: água, acetona, *white spirit*, nafta, tolueno, xileno, entre outros.

2.6. Principais Componentes de Produtos de Pintura

Os produtos de pintura são preparados a partir de uma mistura de matérias-primas que deve respeitar uma formulação previamente desenvolvida e testada, de forma a que o produto exiba as propriedades necessárias para os fins a que se destina. No entanto, as propriedades destes produtos não dependem só da sua composição, mas também da quantidade e sequência de adição na sua produção. Geralmente um produto de pintura pode ser constituído por uma mistura que contém resinas, pigmentos, solventes, aditivos e/ou cargas, sendo que cada uma destas matérias-primas possui uma função, como demonstrado na Tabela 1. [6]

Tabela 1 - Categorias de matérias-primas e principais funções

Categoria de matérias-primas	Função Principal
Solvente	Dispersar os componentes presentes no produto; Controlar a viscosidade do produto
Resina	Formar uma película; Confere aderência aos pigmentos; Contribui para o brilho, durabilidade e flexibilidade
Pigmento	Conferir cor e opacidade ao produto; Proteção anticorrosiva; Proteger contra a radiação UV
Aditivos	Promover ou modificar as propriedades
Cargas	Contribuir para o extrato seco; Promover ou modificar as propriedades

A composição dos produtos de pintura pode ser dividida em dois grandes grupos: o veículo volátil e o extrato seco. O veículo volátil é constituído por todos os compostos voláteis que integram a formulação. Para tal contribuem os solventes, diluentes e alguns aditivos, enquanto que o extrato seco engloba resinas, pigmentos, aditivos e cargas. Nem todos os produtos de pintura contêm todas as categorias de matérias-primas, pois apenas são incluídas as necessárias para que o produto apresente as características para o fim destinado. Por exemplo, existem tintas nas quais não são incorporados quaisquer tipos de solventes, estas são as chamadas tintas em pó, que possuem uma forma diferente de aplicação.

2.6.1. Solventes

A maioria do veículo volátil dos produtos de pintura é constituída por solventes, que se apresentam sob forma de líquidos à temperatura ambiente e são responsáveis por dispersar todos os constituintes que integram os produtos de pintura. [2] A percentagem de solventes presente no produto influencia diretamente a viscosidade dos produtos e por este motivo é fundamental estudar este parâmetro. A quantidade de solvente presente no produto deve ser a suficiente para permitir uma melhor aplicação do produto, mas não ao ponto de originar salpicos. Uma vez aplicado o produto, o solvente é evaporado dando lugar a uma película protetora.

Os solventes são responsáveis pela emissão de compostos orgânicos voláteis (COV's) para a atmosfera resultando na sua poluição. Por esta razão surgiu a diretiva 2004/42/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, que visa limitar o teor de COV's [8].

De uma forma geral é habitual serem utilizados três tipos de solventes: a água, hidrocarbonetos (aromáticos ou alifáticos) e solventes oxigenados (álcoois, cetonas, éteres e ésteres).

2.6.2. Pigmentos

Segundo a norma NP EN ISO 4618 um pigmento é um material corante geralmente em forma de partículas finas praticamente insolúvel no veículo e apresenta propriedades óticas, decorativas e protetoras. [7]

Os pigmentos são substâncias sólidas, de natureza orgânica, inorgânica, organometálica ou metálica, dispersos no veículo da tinta, e a sua principal função na tinta é conferir cor, contudo contribui também para a proteção anticorrosiva, resistência à intempérie, brilho, impermeabilidade, entre outros. [6] Os pigmentos de natureza orgânica conferem cor mais vivas e brilhantes, contudo, sofrem maior degradação do que os pigmentos inorgânicos quando expostos a condições adversas. [9]

Um dos pigmentos mais utilizados é o dióxido de titânio que apresenta uma coloração branca e por este motivo é muito utilizado em tinta de base branca. Por outro lado, quando o objetivo é conferir outro tipo de cores aos produtos é comum utilizar outros pigmentos, tais como óxidos de ferro, óxido de zinco, entre outros.

2.6.3. Aditivos

Segundo a norma NP EN ISO 4618 um aditivo é definido como qualquer substância incorporada em pequenas quantidades a produtos de pintura para promover ou modificar uma ou mais propriedades. [7] Os aditivos são incorporados nos produtos de pintura não só para melhorar ou corrigir algumas características, mas também para melhorar a sua estabilidade na embalagem e facilitar a aplicação do produto. Na Tabela 2 encontram-se os principais aditivos utilizados na indústria das tintas assim como a sua principal função.

Tabela 2 – Principais aditivos utilizados na indústria das tintas e as suas principais funções [6]

Aditivo	Principal Função
Molhantes	Humedecem os pigmentos impedindo a sua floculação
Dispersantes	Impedem a sedimentação dos pigmentos
Anti-espuma	Facilitam a libertação de ar durante o fabrico
Agentes reológicos	Modificam a reologia
Agentes tixotrópicos	Conferem o efeito de tixotropia ¹
Anti sedimentantes	Impede a sedimentação de pigmentos
Plastificantes	Confere à película mais elasticidade e flexibilidade
Coalescentes	Facilitam a formação de película
Secantes	Catalisam o processo de secagem
Anti pele	Impedem a formação de película durante o armazenamento
Agentes Mateantes	Reduzem o brilho

2.6.4. Cargas

Segundo a norma NP EN ISO 4618 uma carga é um produto granular ou em pó, insolúvel no veículo e utilizado para modificar ou influenciar determinadas propriedades físicas. [7]

As cargas ficam suspensas no veículo e contribuem para o teor de sólidos do produto, não afetando a cor, pois possuem um fraco poder de cobertura. São incorporadas em tintas a fim de modificar características como o brilho, viscosidade, permeabilidade de película, resistência a abrasão, comportamento anticorrosivo e sobretudo o preço. [6]

A natureza das cargas pode ser de dois tipos: mineral ou sintética. Como cargas minerais são comumente utilizados compostos como carbonato de cálcio, caulino,

¹ Tixotropia – alteração da viscosidade de um produto quando submetido a forças de cisalhamento

barita, talco, entre outros. Já como cargas sintéticas podem ser utilizados compostos como carbonato de cálcio precipitado, sulfato de bário, sílica e aluminato de sódio. [10]

2.6.5. Resina

A norma NP EN ISO 4618 define resina como um material macromolecular predominantemente amorfo, que se pode encontrar no estado sólido ou líquido [7].

As resinas, também conhecidas por veículo fixo ou ligante, são responsáveis por conferir aos produtos de pintura uma película seca. [6] A formação da película seca apenas é possível quando ocorre o processo de reticulação do polímero, comumente designado por cura ou endurecimento químico. A cura pode ser potenciada pelo calor, radiação, feixe de elétrons ou aditivos químicos. [11]

A utilização de resinas com massas moleculares superiores resulta num aumento de propriedades como a elasticidade, dureza e deformação por impacto, mas também implica o aumento da viscosidade da solução onde se encontra a resina. [2]

As resinas podem ser divididas tendo em conta se são naturais ou sintéticas. Contudo as resinas mais utilizadas são as sintéticas, entre elas as resinas acrílicas, estireno-acrílicas, vinílicas, alquídicas, poliéster, poliuretanos, polisiloxanos, epoxídicas, borracha clorada, nitrocelulósicas, amínicas, hidrocarbonadas, fenólicas, etc. [6]

2.6.5.1. Resina de Poliuretano

As resinas de poliuretano são definidas pela norma NP EN ISO 4618 como resinas sintéticas resultantes da reação de isocianatos polifuncionais com compostos contendo grupos hidroxilo reativos. [7]

O nome isocianato é atribuído a compostos que contenham um ou mais grupos funcionais cuja fórmula é dada por -NCO, tal como se pode observar na Figura 1.

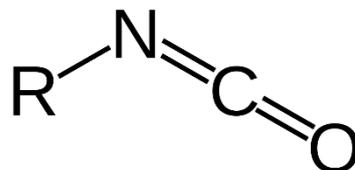


Figura 1 - Representação geral de um isocianato

É habitual que os isocianatos sejam comercializados sob a forma de resinas de isocianato, que segundo a norma NP EN ISO 4618 são definidas como resinas sintéticas que contêm grupos isocianato livres ou bloqueados sob a forma de compostos aromáticos ou alifáticos. [7] Os isocianatos bloqueados são formados propositadamente para impedir que estes, por serem muito reativos, reajam prematuramente. Este bloqueio é conseguido através da ligação de um bloqueador ao carbono do grupo -NCO, como se encontra esquematizado na Figura 2. O isocianato torna-se livre após a dissociação do bloqueador do grupo isocianato, por exemplo, através do aumento da temperatura. [12]

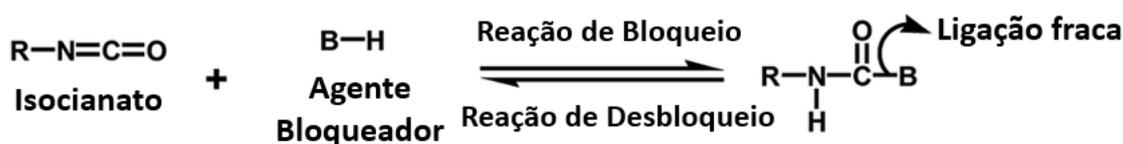


Figura 2 - Mecanismo de bloqueio e desbloqueio do grupo isocianato

O mercado mundial de isocianatos comercializa essencialmente diisocianato difenil metileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de hexametileno e diisocianato de isoforona e isocianato de metilo.

Os isocianatos são materiais tóxicos e devem ser tomados cuidados ao manuseá-los. Os compostos contendo o grupo isocianato apresentam-se no estado líquido a 20 °C e possuem elevadas pressões de vapor, como tal não devem ser manuseados em áreas pouco ventiladas, pois o risco de inalação é elevado podendo assim dar origem a problemas respiratórios, manifestando-se através de dores de garganta, espasmos bronquíticos e apertos no peito. Para além dos problemas a nível pulmonar os isocianatos podem ainda afetar a pele e os olhos. [13]

Os compostos que contêm um ou mais grupos isocianato possuem uma tendência para reagir com compostos com hidrogénio ativo, tais como, álcoois, aminas, água, ácidos carboxílicos, ureias e uretanos. [13]

Na Figura 3 encontram-se as reações mais usuais de compostos contendo o grupo isocianato e respetivos produtos de reação.

Reação	Produto
$R-N=C=O + R'-NH_2 \longrightarrow R-NH-C(=O)-NH-R'$	Ureia
$R-N=C=O + R'-OH \longrightarrow R-NH-C(=O)-O-R'$	Uretano
$R-N=C=O + H-OH \longrightarrow R-NH-C(=O)-OH$ $\longrightarrow R-NH_2 + CO_2 \uparrow$	Amina
$R-N=C=O + R'-NH-C(=O)-OH \longrightarrow R-NH-C(=O)-NH-R' + CO_2 \uparrow$	Ureia
$R-N=C=O + R'-NH-C(=O)-O-R'' \rightleftharpoons R'-NH-C(=O)-N(R')-C(=O)-O-R''$	Alofanato
$R-N=C=O + R'-NH-C(=O)-NH-R'' \rightleftharpoons R'-NH-C(=O)-N(R')-C(=O)-NH-R''$	Biureto
$R-N=C=O + R'-C(=O)-OH \longrightarrow R-NH-C(=O)-O-C(=O)-R'$ $\longrightarrow R-NH-C(=O)-R' + CO_2 \uparrow$	Amida
$n R-N=C=O \longrightarrow \left[\begin{array}{c} R \\ \\ -N- \\ \\ C=O \end{array} \right]_n$	Nylon

Figura 3 - Principais reações de isocianatos [14]

De todas as reações apresentadas na Figura 3 a que possui mais importância a nível comercial é a que ocorre entre o isocianato e um álcool, dando origem a uretano. Sendo que poliisocianatos quando reagem com álcool dão origem a poliuretanos. [13]

Desde a sua descoberta os isocianatos têm sido utilizados no fabrico de componentes para automóveis, colchões, mobílias, construção, pesticidas, calçado, isolamento, vernizes, colas entre outros. [15] [16] Na maioria das aplicações de isocianato, este é sobretudo utilizado sob a forma de uma resina de poliuretano.

Estas resinas foram descobertas em 1936 em Leverkusen, na Alemanha pelo químico industrial Otto Bayer, como um substituto aos plásticos da época.

As ligações fortes das resinas de poliuretano conferem propriedades únicas aos produtos, dando resistência à hidrólise, a ácidos e bases, conferindo assim resistência química e mecânica aos produtos.

As propriedades de um poliuretano são influenciadas pelos tipos de isocianatos e polióis usados para fabricá-lo, assim como pelo grau de reticulação, pois quanto maior for mais rígido e resistente se torna o polímero. Os polímeros com baixa reticulação dão origem a polímeros mais maleáveis tais como espumas. Estruturalmente os polímeros de poliuretano podem ser classificados segundo o seu comportamento após aplicação, ou seja, se são termoplásticos ou termoendurecíveis. O polímero termoplástico é caracterizado pela elevada massa molecular e pela capacidade de formar película. Já o polímero termoendurecível possui baixa massa molecular e necessita de temperatura para que as reações de reticulação, também designadas por cura, ocorram. [16]

Dada a reatividade do grupo isocianato com a água é necessário que várias propriedades sejam testadas a fim de avaliar o estado das resinas de isocianato, nomeadamente a cor, a viscosidade, a matéria não volátil, o ponto de inflamação (Flash Point), a densidade e o teor de isocianatos. [5] Apesar de todas as propriedades que podem ser testadas em isocianatos não é necessário controlá-las todas pois verificando-se a degradação do grupo isocianato várias propriedades serão alteradas.

O teor de isocianato é, sem dúvida, um dos parâmetros mais importantes a determinar visto ser um grupo extremamente reativo e quando inferior ao esperado pode afetar significativamente o produto acabado.

A espectroscopia de infravermelho próximo é uma técnica que pode ser utilizada para determinar o teor de isocianatos e o teor de humidade, entre outros parâmetros. Permite também identificar um produto como conforme ou não conforme. Dada a elevada importância desta técnica no presente estágio, esta será abordada separadamente no Capítulo 3.

3. Espetroscopia de Infravermelho Próximo

3.1. Referências Históricas

A descoberta da radiação na gama do infravermelho próximo foi feita pelo astrónomo e compositor William Herschel em 1800, durante testes de filtros solares de forma a possibilitar a observação de manchas solares. No decorrer destes testes William verificou que filtros de diferentes cores deixavam passar quantidades diferentes de calor. Motivado pela possibilidade de provar que cada cor possuía uma temperatura diferente, Herschel procedeu a uma experiência na qual fez passar a luz solar através de um prisma decompondo assim a radiação (Figura 4). De seguida foram colocados três termómetros, um para fazer a medição da temperatura para cada cor e os restantes foram utilizados para controlo e posicionados após a radiação de coloração vermelha. Durante a medição da temperatura de cada uma das cores, William verificou que os termómetros de controlo tinham registado um aumento de temperatura desde a cor violeta até ao vermelho e que este aumento continuava para além da radiação visível, verificando assim que existe radiação não visível e que a mesma possui uma temperatura superior às restantes cores. [17] Esta zona passou a ser designada por infravermelho próximo.

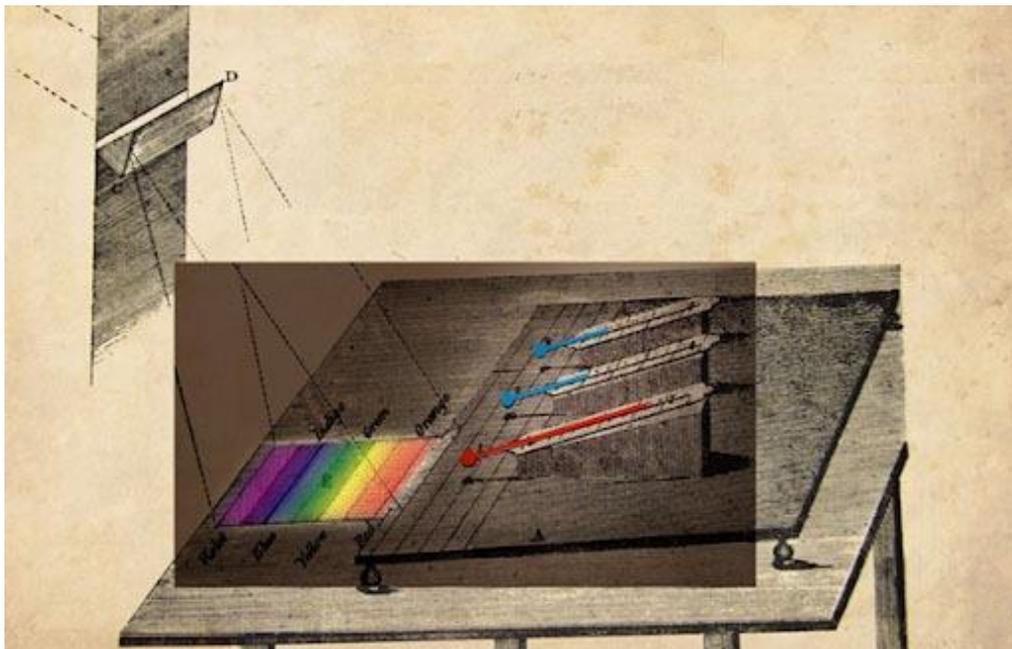


Figura 4 - Representação esquemática da experiência de William Herschel

Apesar de a radiação de infravermelho próximo ter sido descoberta primeiro do que a radiação de infravermelho médio (ver secção 3.2), foi esta última que mais aceitação teve graças ao trabalho de Cobelntz em 1900 onde identificava grupos funcionais com base em espectros de absorvância. De facto, o infravermelho próximo foi uma zona menosprezada pois acreditava-se que não acrescentava nenhuma informação adicional. [18]

Nas suas primeiras aplicações, a espectroscopia NIR foi usada apenas como uma adição a outros aparelhos óticos já existentes que operavam a outros comprimentos de onda como o espectrofotómetro ultravioleta (UV), visível (Vis), ou infravermelho médio (MIR).

Apenas em 1960 é que esta técnica despertou interesse na comunidade científica graças aos estudos feitos por Karl Norris, conhecido atualmente como o pai da espectroscopia de infravermelho próximo, no campo da fotobiologia. Norris descobriu que com o auxílio de um computador e de dados espectrais seria possível prever a composição de um material agrícola. Graças ao trabalho desenvolvido por Karl Norris e com o avanço tecnológico e desenvolvimento da Quimiometria (Capítulo 4) esta técnica foi impulsionada. [19]

Apesar de esta técnica ter sido primeiramente utilizada na determinação de analitos em produtos agrícolas, foram desenvolvidas pesquisas na área alimentar, medicinal, farmacêutica, agrícola, astronomia, industrial, têxtil, petrolífera, cosmética entre muitas outras. De fato existem poucas áreas nas quais esta técnica não pode ser aplicada. [20]

3.2. Princípios Teóricos

A espectroscopia é o nome da ciência que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Quando a luz incide sobre um material, a quantidade de radiação absorvida depende da composição desse material, e a medição desta é capaz de nos fornecer informação sobre a natureza e a composição do material.

A região do infravermelho situa-se entre a radiação visível e microondas e pode ser dividida em infravermelho próximo ($4000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$), médio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) e longínquo ($10 - 400 \text{ cm}^{-1}$), tal como esquematizado na Figura 5.

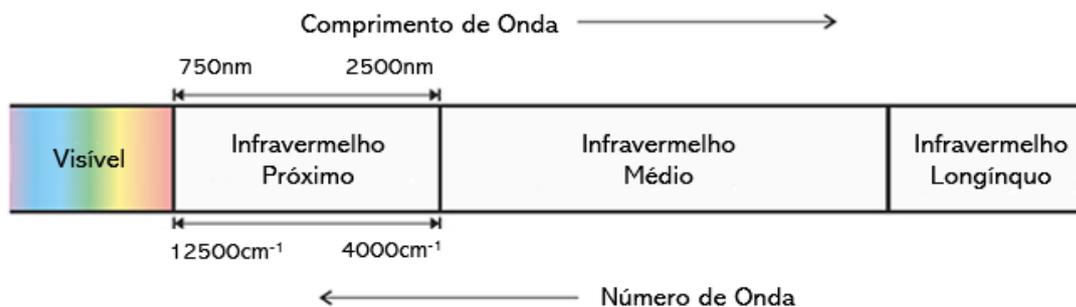


Figura 5 - Região espectral da gama do infravermelho [21]

A espectroscopia de infravermelho baseia-se no facto de que as ligações químicas de substâncias possuem frequências vibracionais. Assim esta espectroscopia permite detetar a radiação que é absorvida e convertida num aumento de energia vibracional. Para que ocorra absorção de radiação por parte de uma molécula é necessário que a radiação incidente na molécula seja suficiente para provocar a excitação dos modos vibracionais, que haja alteração do momento dipolar da molécula, e conseqüentemente transição de níveis energéticos vibracionais.

As vibrações moleculares podem ser classificadas como sendo de alongamento (stretching), quando se movem no mesmo eixo, ou deformação angular (bending), caso haja alteração do ângulo de ligação entre os átomos. As vibrações de alongamento podem ser subdivididas em simétricas e assimétricas, enquanto que as vibrações de deformação angular podem ainda ser subdivididas em tesoura (scissoring), baloiço (rocking), oscilar (wagging) e torção (twisting) dependendo do movimento efetuado. Na Figura 6 encontram-se representações esquemáticas de todos os tipos de vibrações moleculares.

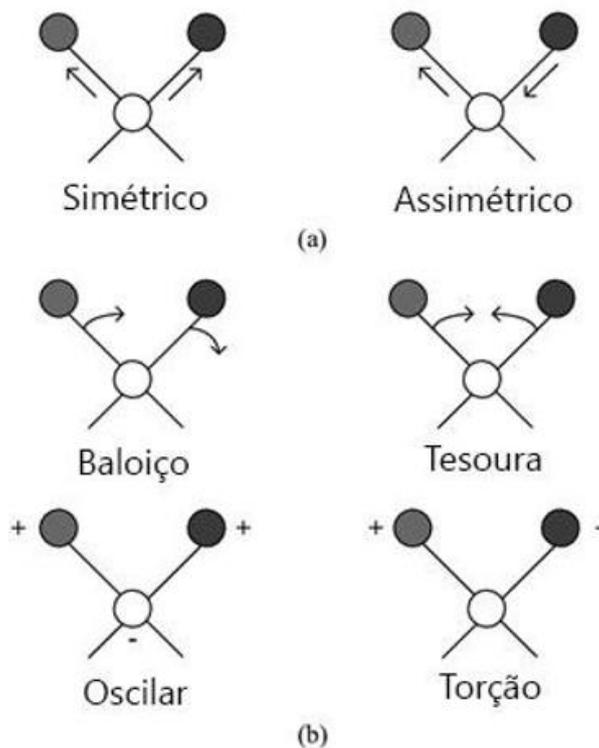


Figura 6 - Tipos de vibração molecular (a) alongamento (b) deformação angular

Na espectroscopia de infravermelho próximo, as absorções energéticas são pouco intensas dando origem a espectros complexos e com sobreposições e combinações das ligações C-H, O-H e N-H dos vários grupos funcionais, e por este motivo é necessário recorrer a métodos estatísticos, realizando uma calibração multivariada, que utiliza vários comprimentos de onda na determinação de uma propriedade. Dada a elevada influência das ligações anteriormente referidas no espectro proveniente da técnica, torna-a ideal à determinação de características como o grau de humidade, teor de isocianatos, teor de álcool, entre outros.

Na Figura 7 são apresentadas as principais bandas de absorção NIR assim como o respetivo posicionamento no espectro eletromagnético.

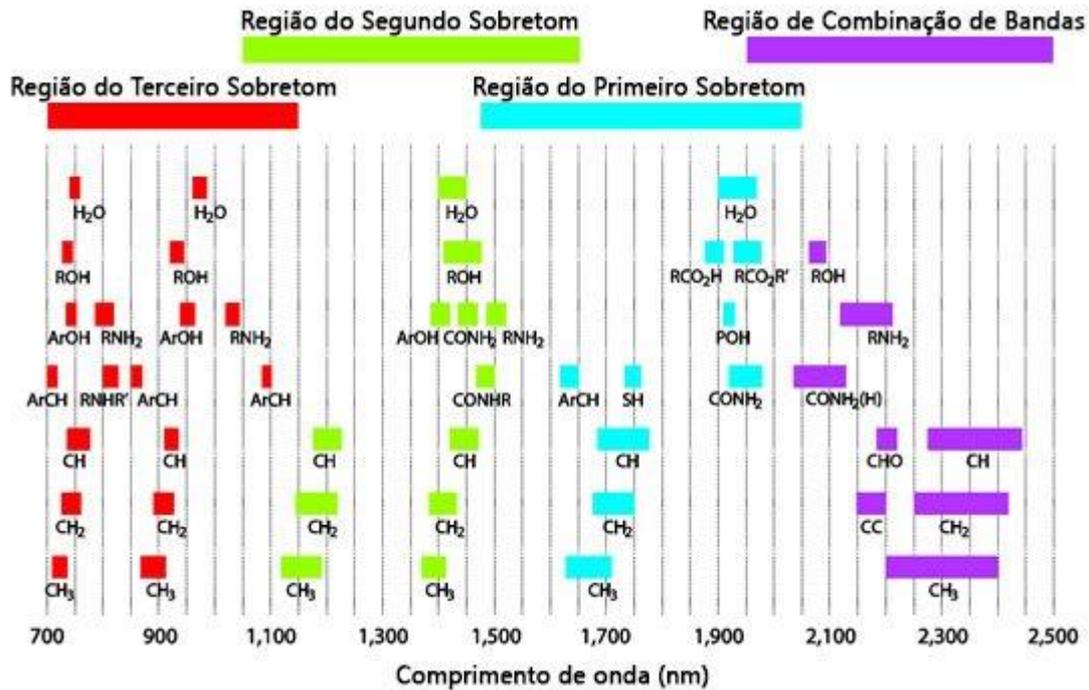


Figura 7 - Principais bandas de absorção NIR e respetivo posicionamento no espectro eletromagnético [22]

Como referido anteriormente a espectroscopia NIR origina espectros complexos com sobreposições e combinações de bandas, o que os torna difíceis de interpretar diretamente, sendo por isso necessário recorrer à construção de calibrações multivariadas a vários comprimentos de onda de forma a possibilitar a determinação de uma propriedade da amostra.

As transições de sobretoms (overtones) são bandas caracterizados por possuírem como valores de frequência, múltiplos inteiros das vibrações fundamentais. Já as bandas de combinação são resultantes da soma de duas frequências vibracionais dando origem a uma nova frequência. [23]

O modelo utilizado para descrever o comportamento vibracional das moléculas é a do oscilador harmónico, que se baseia na lei de Hooke. A Equação 1 apresentada abaixo baseia-se na combinação da lei de Hooke e da segunda lei de Newton e permite calcular a frequência de uma vibração.

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Equação 1}$$

onde, v representa a frequência da oscilação, k representa a constante de força e μ representa a massa reduzida do sistema.

No caso de moléculas diatómicas, para o modelo do oscilador harmónico, a energia potencial pode ser determinada pela Equação 2

$$E = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad \text{Equação 2}$$

onde, E representa a energia potencial, k representa a constante de força, r representa a distância internuclear e r_e representa a distância internuclear de equilíbrio.

Contudo, este modelo prevê que uma molécula poderia absorver energia em qualquer comprimento de onda, o que na realidade não se verifica, pois, a vibração molecular é quantizada, verificando-se apenas transições vibracionais a determinados níveis de energia.

A energia vibracional (E_{vib}) de cada nível é dada pela Equação 3, onde n representa o número quântico vibracional, h a constante de Planck e ν a frequência de vibração.

$$E_{vib} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Equação 3}$$

De acordo com o modelo harmónico apenas transições entre níveis de energia consecutivos são permitidos e que podem ser armazenadas quantidades de energia infinitas sem que ocorra quebra de ligações. Contudo sabemos que com a energia suficiente pode ocorrer uma dissociação.

O modelo oscilador anarmónico aproxima-se mais da realidade, uma vez que prevê a quebra de ligações assim como níveis de energia separados por diferenças de energia crescentes à medida que aumenta o número quântico vibracional (Lei de Morse), podendo ainda ocorrer sobreposições e transições que envolvam duas vibrações diferentes, as chamadas combinações.

Na Figura 8 encontra-se representada a variação da energia potencial em função da distância intermolecular para o modelo de oscilação harmónico e anarmónico. Através da observação direta da figura tornam-se evidentes as limitações do modelo oscilador harmónico pois este não prevê alterações na diferença de energia dos níveis vibracionais, assim como a rutura de ligações quando os átomos estão demasiados afastados e ainda não tem em conta as forças de repulsão.

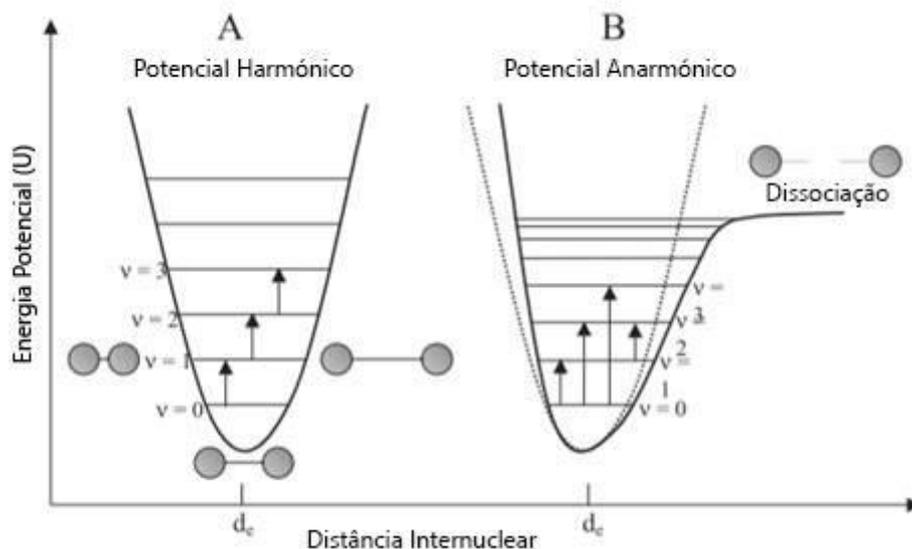


Figura 8 - (A) Modelo oscilador harmónico (B) Modelo oscilador anarmónico [18]

3.3. Instrumentação

Os equipamentos utilizados para espectroscopia de infravermelho próximo são semelhantes aos equipamentos utilizados em espectroscopia UV-vis e infravermelho médio. Dispõem de uma fonte, um monocromador e um detetor. A grande diferença entre estas técnicas reside na região do espectro eletromagnético utilizado para proceder à análise.

No caso da espectroscopia NIR é frequente serem utilizadas como fonte de luz lâmpadas de quartzo, halogénio ou díodos emissores de luz (LED's), sendo as duas últimas as mais utilizadas. Relativamente aos detetores mais utilizados são os de silício, sulfureto de chumbo (PbS), índio-gálio-arsénio (InGaAs) e índio-arsénio (InAs). [18]

O espectrofotómetro de infravermelho próximo recorre à transformada de Fourier e o seu funcionamento assemelha-se ao do interferómetro de Michelson, esquematizado na Figura 9. No interferómetro a radiação parte da fonte até ao divisor de feixe (beam-splitter), onde é dividida e parte da radiação vai para um espelho fixo enquanto que a restante viaja até um espelho móvel. Uma vez refletidos os dois feixes no espelho fixo e móvel, recombina-se de forma construtiva ou destrutiva, atravessam a amostra e chegam ao detetor. Os dados recebidos pelo detetor dão origem a um interferograma que através da transformada de Fourier converte-se num espectro, tornando a sua interpretação mais simples. [24]

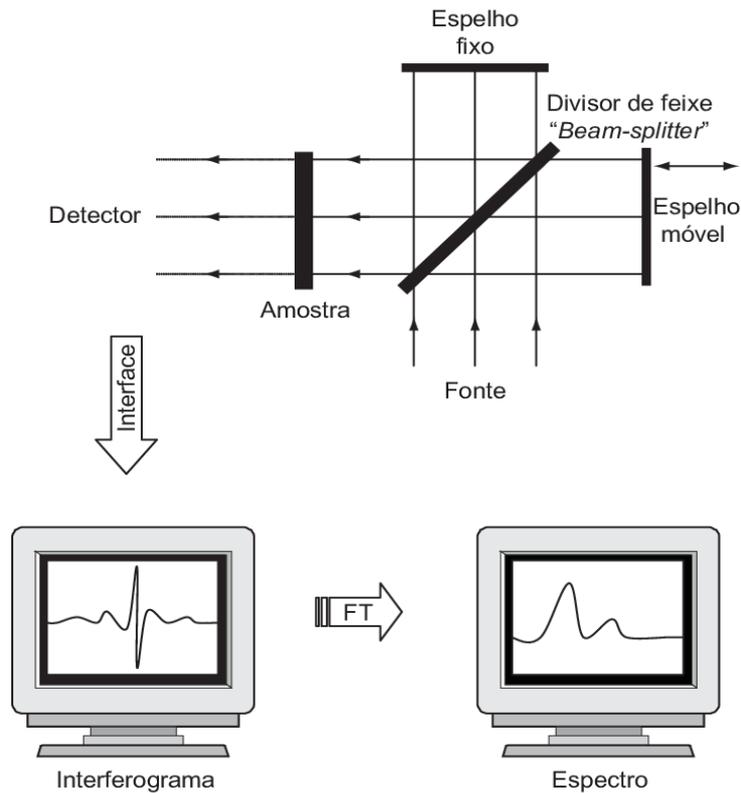


Figura 9 - Esquema do funcionamento do interferómetro de Michelson e espectro resultante da aplicação da Transformada de Fourier (FT) [24]

3.4. Modos de Medição

A análise das amostras por espectroscopia NIR pode ser feita utilizando três modos de medição: transmitância, refletância ou transfletância.

3.4.1. Transmitância

No modo de medição de transmitância ocorre a absorção da radiação incidente por parte da amostra e conseqüentemente há uma diminuição da intensidade que chega ao detetor, tal como ilustrado na Figura 10.

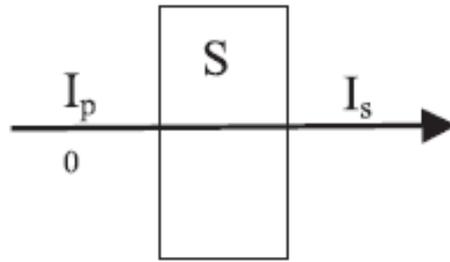


Figura 10 - Esquema de medição por transmitância [18]

3.4.2. Refletância Difusa

Reflexão difusa ocorre quando se faz incidir radiação sobre a superfície de uma amostra e conseqüentemente parte é absorvida e a restante é refletida em diversas direções, fenómeno que resulta da irregularidade da superfície. Este modo de medição encontra-se ilustrado na Figura 11. A radiação refletida é detetada permitindo o cálculo da quantidade de energia absorvida pela amostra.

Apesar de ser um dos modos de medição menos eficazes, pois há perda de alguma radiação refletida, apresenta vantagens visto possibilitar a análise tanto de amostras em pó como pulverizadas.

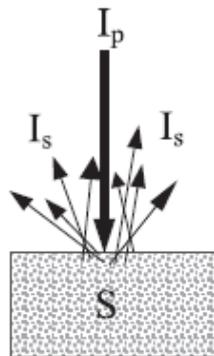


Figura 11 – Esquema de medição por refletância difusa [18]

3.4.3. Transfletância

Este modo de medição é semelhante à medição por transmitância, a diferença reside na reflexão da radiação após passagem pela amostra e posteriormente uma segunda travessia pela amostra até chegar ao detetor, dobrando o caminho ótico percorrido. Este modo de medição encontra-se ilustrado na Figura 10.

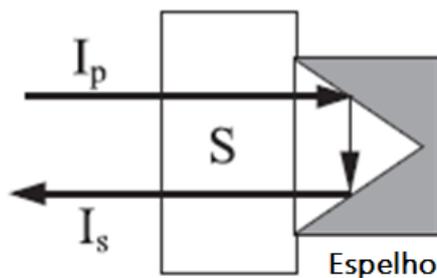


Figura 12 – Esquema de medição por transletância [18]

3.5. Fatores que afetam a aquisição dos espectros NIR

O desempenho desta técnica e consequentemente a qualidade dos espectros adquiridos pode ser afetada por vários fatores [25], nomeadamente:

- **Temperatura da amostra** – é possivelmente o parâmetro mais importante a ter em conta durante a aquisição de espectros, pois resulta numa mudança significativa do mesmo;
- **Humidade e Solventes Residuais** – a forte influência da ligação O-H no espectro torna esta técnica extremamente sensível à humidade presente numa amostra assim como a qualquer solvente residual que contenha alguma ligação fortemente sentida pela técnica;
- **Espessura da amostra** – é um fator que afeta essencialmente o modo de medição por reflectância difusa dada a dificuldade de controlar e deve ser mantida pois espessuras diferentes podem dar origem a espectros bastante distintos resultado de diferentes graus de penetração da luz na amostra;
- **Propriedades Óticas da Amostra** – diferentes graus de compactação ou tamanho de partícula podem causar diferenças espectrais significativas devido à elevada dispersão de radiação por parte da amostra;
- **Polimorfismo** – os materiais sólidos podem-se apresentar sob várias formas cristalinas e como tal apresentar diferenças espectrais durante a aquisição.
- **Idade da amostra** – ao longo do tempo uma amostra pode manifestar alterações físicas, químicas e óticas que se refletem em diferenças na aquisição de espectros.

3.6. Vantagens e Desvantagens

A espectroscopia de infravermelho próximo, como qualquer outra técnica, apresenta vantagens e desvantagens descritas a seguir [26].

Vantagens:

- A técnica não requer qualquer tipo de preparação de amostra;
- Permite uma análise tanto para amostra no estado sólido como no estado líquido;
- Não é uma técnica destrutiva ou invasiva;
- É uma técnica rápida pois permite a aquisição de espectros em poucos minutos ou até em poucos segundos;
- Pode ser utilizada para análise qualitativa ou quantitativa;
- Não necessita de qualquer tipo de reagentes nem produz resíduos, ou seja, a amostra pode ser novamente reaproveitada;
- Pode ser utilizada em ambiente industrial tanto para controlo de matérias-primas como de produtos intermédios e até mesmo finais;
- Pode ainda ser utilizada “*on-line*”, ou seja, permite a análise de produtos sem que haja a intervenção do operador;
- Dada a elevada sensibilidade da técnica a certas ligações químicas é possível detetar a presença de eventuais contaminações;

Desvantagens:

- Os espectros resultantes desta técnica são complexos e de difícil interpretação direta, o que leva à necessidade de utilização de ferramentas quimiométricas para que seja possível a extração de informação;
- Necessário que a construção de modelos quimiométricos inclua um número suficiente de espectros de forma a abranger pequenas variações do produto, que em nada afetam o seu desempenho;
- Durante a construção de modelos quimiométricos é necessário conhecer previamente propriedades das amostras, sendo por isso necessário recorrer a métodos de referência.
- É necessário controlar o máximo de fatores possíveis, por exemplo, controlar a temperatura de aquisição de espectros e construir modelos quimiométricos utilizando apenas espectros de produtos recentes.

3.7. NIR no Controlo de Qualidade

O NIR permite que os produtores façam ajustes rápidos e informados do produto, oferecendo um controle mais rígido sobre o processo de fabricação. Informações mais rápidas sobre produtos e matérias-primas também ajudam os

fabricantes a otimizar o uso das mesmas e reduzem os produtos fora das especificações, economizando custos de reprocessamento ou descarte.

Na indústria das tintas o NIR pode ser utilizado para controlo de matérias-primas integrantes em produtos de pintura como por exemplo, solventes, resinas, pigmentos, aditivos, entre outros, impedindo assim a utilização de matérias-primas fora das especificações e posteriormente custos acrescidos. A técnica é capaz de identificar a matéria-prima como estando dentro das especificações previamente definidas. Para além desta aplicação o NIR tem vindo a ser utilizado para determinar a percentagem de água contida em matérias-primas ou produtos acabados.

Como referido anteriormente, o teor de isocianatos presente numa resina é fundamental para que esta possa curar adequadamente. O teor de isocianatos é frequentemente calculado com recurso a uma titulação volumétrica, descrita na norma BS EN ISO 11909. [27] Recorrendo ao NIR é possível obter um valor estimado de teor de isocianatos [28] [29] [30]. Permite também fazer determinação simultânea de parâmetros de qualidade de polióis, como por exemplo a quantidade de grupos hidroxilo e água, parâmetros estes que podem afetar as propriedades dos poliuretanos [31].

Pode também ser utilizado para determinar a quantidade de aditivos reológicos e cera em tintas de embalagens, sobretudo as alimentares, pois possuem restrições [32], assim como determinar parâmetros físicos e químicos em resinas epoxídicas, como por exemplo o peso equivalente de epóxido e a viscosidade [33].

Apesar de uma das grandes dificuldades desta técnica quando aplicada a tintas ser a dispersão da luz por parte dos pigmentos, foram feitos estudos no sentido de identificar pigmentos [34] [35] [36].

De forma a contornar as limitações desta técnica, descritas na secção 3.6, é necessário recorrer à utilização de ferramentas quimiométricas. Por este motivo o capítulo que se segue dedicar-se-á à Quimiometria em estudos espectroscópicos, em especial à aplicação do método de regressão de mínimos quadrados parciais.

4. Quimiometria em estudos espectroscópicos

A Quimiometria é a ciência responsável pela extração de informação a partir de dados de origem química. Segundo a Sociedade Internacional de Quimiometria (*International Chemometrics Society – ICS*), a Quimiometria é definida como: *Quimiometria é a ciência que relaciona as medições realizadas num sistema ou processo químico, obtendo informações sobre o estado do sistema através da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos.*

A Quimiometria é a área que abrange o desenvolvimento e aplicação de métodos estatísticos e matemáticos a problemas de origem química e a sua utilização permite avaliar enormes quantidades de dados e conseqüentemente retirar informação dos mesmos. Contudo são necessários computadores para os processar. Por isso mesmo a quimiometria apenas surgiu quando os computadores se tornaram mais acessíveis e banais em qualquer laboratório químico.

O conceito de quimiometria foi criado em 1971 pelo professor Svante Wold, o qual, três anos mais tarde, formou a Sociedade Internacional de Quimiometria juntamente com Bruce Kowalski. [37]

A Quimiometria mune-se de métodos de análise multivariada, ou seja, métodos que estudam duas ou mais variáveis, a fim de construir modelos capazes de prever com rigor as características e propriedades de amostras desconhecidas. Existem vários métodos de análise multivariada que podem ser classificados de acordo com a sua finalidade e os algoritmos ou procedimentos computacionais que usam, tal como é evidente na Figura 13. A escolha do método a utilizar dependerá do objetivo da análise, das características das amostras e da complexidade do sistema em questão. [26]

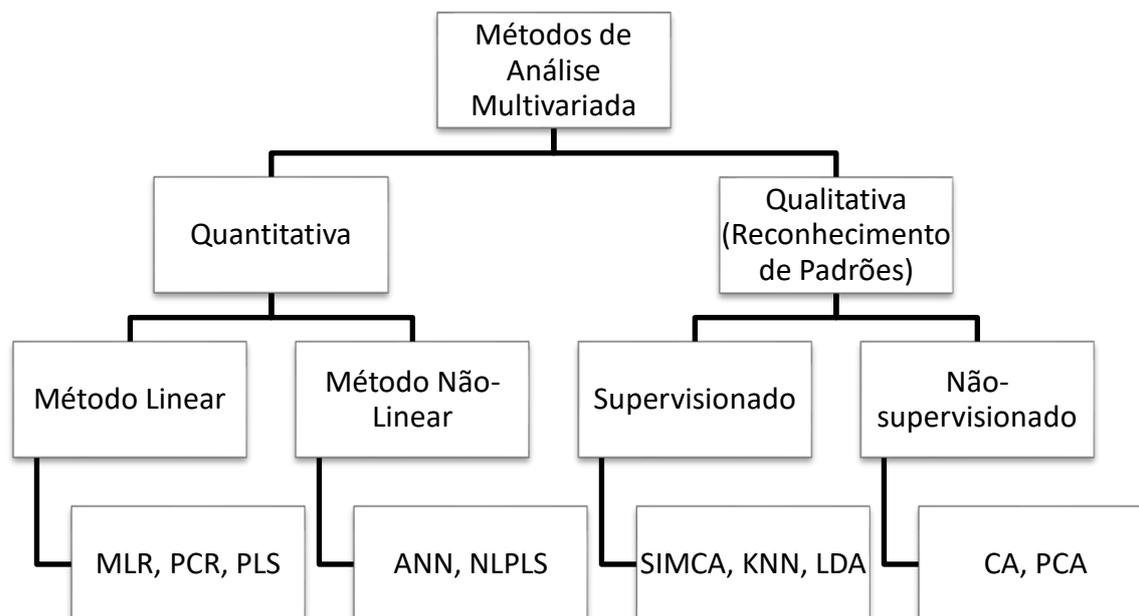


Figura 13 - Métodos de Análise Multivariada mais utilizados em Espectroscopia de Infravermelho Próximo [26]

Os métodos de análise multivariada qualitativos são comumente conhecidos como métodos de reconhecimento de padrões e por sua vez podem ser classificados como supervisionados ou não supervisionados, no caso de a classe à qual as amostras pertencem, ser ou não conhecida. Estes métodos estabelecem critérios matemáticos que permitem que a similaridade entre duas amostras, ou uma amostra e uma classe, seja expressa quantitativamente. Os diferentes tipos de método de classificação disponíveis estabelecem limites entre as diferentes classes ou modelam o espaço ocupado por uma classe e determinam se uma amostra pertence a ela com base em medições de distância ou na variação residual. [26] É habitual utilizar como métodos de análise multivariada qualitativa supervisionada o SIMCA (Suave Modelagem Independente da Analogia de Classe), o KNN (K vizinhos mais próximos) e o LDA (Análise linear discriminante). Já como métodos não-supervisionados é frequente utilizar o CA (análise de clusters) e PCA (Análise de Componentes Principais). Os métodos quantitativos não lineares mais utilizados são o ANN (Redes neuronais) e o NLPLS (Mínimos quadrados parciais não lineares) e os lineares são o MLR (Regressão linear múltipla), PCR (Regressão nos componentes principais) e PLS (Mínimos quadrados parciais).

O método de análise multivariada utilizado ao longo deste estágio foi o PLS, que apesar de se tratar de um método quantitativo foi utilizado também como um método qualitativo através da atribuição de um código binário, que consistiu em fazer corresponder aos espectros do produto para o qual se está a construir um modelo o

valor unitário e aos restantes espectros de outros produtos o valor zero. Desta forma o modelo de calibração classifica o produto como aceite ou rejeitado através da classificação 1 e 0, respetivamente.

4.1. Regressão por Mínimos Quadrado Parciais – PLS

O método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) foi proposto pelo sueco Herman Wold e o seu filho Svante Wold como uma técnica econométrica² para monitorizar processos industriais. Os modelos PLS, tal como outros modelos de calibração multivariada, recorrem a modelos matemáticos para estabelecer uma relação entre uma ou mais propriedades que possam ser monitorizadas com outras de interesse.

O método PLS estabelece uma relação linear entre duas matrizes, a matriz X, que contém os dados espectrais, e a matriz Y, que contém uma ou mais propriedades químicas ou físicas. O PLS mune-se das variáveis da matriz X que melhor prevêm a matriz Y, a fim de encontrar a melhor relação entre as duas.

Para construir um modelo de regressão linear, o PLS encontra a covariância entre a matriz X e a matriz Y. Para isso é feita uma rotação de X na direção que melhor representa a variância de Y.

A grande vantagem do PLS é que permite a construção de um modelo quando existe um maior número de variáveis observadas (matriz X) do que medições de propriedades químicas ou físicas (matriz Y).

No PLS é feita a decomposição simultânea da matriz X e matriz Y, através de um conjunto de componentes, também conhecidos por fatores ou variáveis latentes que explicam o máximo possível da covariância entre X e Y. Esta decomposição em componentes principais permite que apenas seja integrada no modelo de calibração a informação mais relevante para o estudo em questão.

O método PLS, tal como o PCR, consiste em reduzir o número de variáveis observadas, neste caso os dados espectrais, usando para isso componentes principais em vez das variáveis originais. Contudo a diferença entre o PCR e o PLS reside na escolha das combinações lineares. No caso do PCR os componentes principais são escolhidos de forma a descrever o máximo de variância dos preditores independentemente do peso da correlação das variáveis predictoras e de resposta. Já

² Econometria - conjunto de ferramentas estatísticas com o objetivo de entender a relação entre variáveis económicas através de um modelo matemático

no PLS as variáveis preditoras que mostram uma alta correlação com as variáveis de resposta possuem mais peso, logo contribuem para uma melhor previsão. [38]

Como foi referido anteriormente, a regressão por mínimos quadrados parciais implica encontrar um conjunto de vetores (componentes principais) para os dados espectrais e um outro conjunto separado de vetores para as respostas e, em seguida, relacioná-los um com o outro. O primeiro componente principal contém a maior quantidade de variância. Quando toda a variância não puder ser explicada por apenas um componente principal, um segundo componente principal ortogonal será utilizado, e assim sucessivamente. A restante variância não-explicada fica contida na matriz residual.

Nas Figuras 14 e 15 encontram-se as representações esquemáticas da decomposição das Equações 4 e 5 das matrizes que integram um modelo PLS. As matrizes são decompostas na matriz de *scores*, na matriz de *loadings* e na matriz de erro residual. A matriz de *scores* contém os dados espectrais num novo sistema de coordenadas, que permite identificar amostras com propriedades espectrais semelhantes. Já a matriz de *loadings* contém as contribuições das regiões espectrais para a variação de cada fator, o que permite saber quais são as variáveis mais significativas.

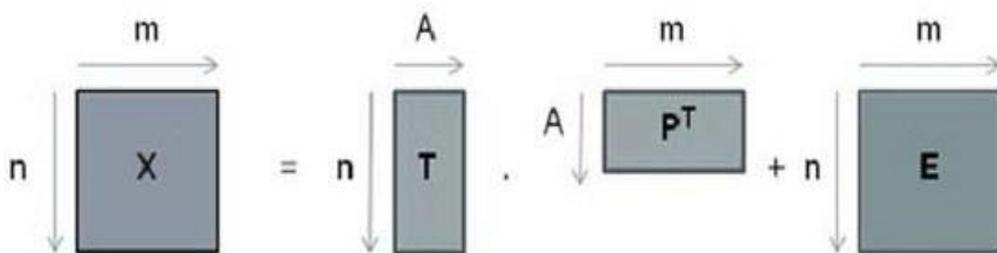


Figura 14 - Decomposição da matriz X

$$X = TP^T + E \quad \text{Equação 4}$$

onde X representa a matriz de dados espectrais (preditores) de tamanho $n \times m$, T representa uma matriz de dimensões $n \times A$ que é a projeção da matriz X, também conhecido por *scores*, P^T representa os *loadings* e E representa o erro residual.

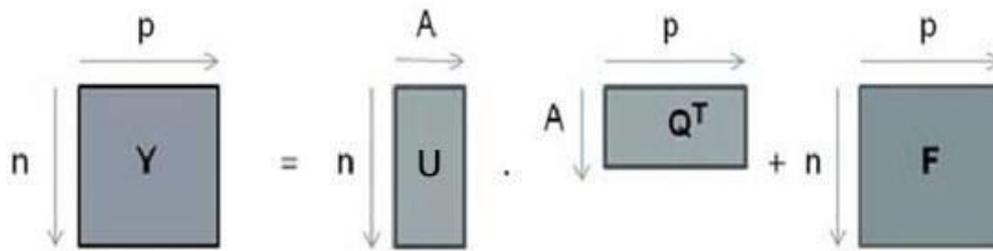


Figura 15 - Decomposição da matriz Y

$$Y = UQ^T + F$$

Equação 5

onde Y representa uma matriz de respostas de tamanho $n \times p$, U representa uma matriz de dimensões $n \times A$ que é a projeção da matriz X, também conhecida por scores, Q^T representa os loadings e F representa o erro residual.

Este método não requer um conhecimento prévio exato de todos os componentes presentes na amostra e tem também a capacidade de eliminar a influência de interferentes desde que estes estejam presentes no conjunto de dados de aprendizagem, ou seja, os dados utilizados durante a construção do modelo.

Quando existem vários dados dependentes disponíveis para calibração podem ser usadas duas abordagens na regressão PLS: as propriedades são calibradas uma de cada vez (PLS1) ou as propriedades são calibradas de uma só vez (PLS2). No modelo PLS1, a resposta Y consiste numa única variável. Quando houver mais de uma resposta deve ser construído um modelo separado. No modelo PLS2 as respostas são multivariadas. O modelo PLS2 fornece melhores resultados que a regressão PLS1 somente se as variáveis Y estiverem fortemente correlacionadas, caso contrário os modelos PLS1 são geralmente mais robustos. [39]

O modelo PLS pode ser adaptado para reconhecer padrões, também conhecido por PLS-DA (*Partial Least Squares – Discriminant Analysis*). O PLS-DA é realizado usando como resposta uma codificação binária ou categórica. Durante o processo de calibração, o método PLS-DA é treinado para calcular os “valores de associação” para cada classe. A amostra é atribuída a uma classe quando o valor está acima de um limite de previsão. [39]

4.2. Pré-tratamento de dados

O pré-tratamento de dados permite eliminar amostras anómalas, ajuda a remover matematicamente variações sistemáticas indesejadas que não são removidas naturalmente durante a análise dos dados. No desenvolvimento de modelos de calibração é fundamental recorrer a pré-tratamentos, especialmente quando estes estão a ser construídos a partir de espectros NIR.

Vários fatores podem afetar a construção de um método de calibração nomeadamente a distribuição de partículas de forma não homogénea na amostra, diferentes tamanhos de partícula, variação na densidade da amostra, a morfologia das amostras (forma ou rugosidade da superfície). Estes tipos de fatores resultam numa alteração do trajeto dos fótons que atravessam a amostra, dando origem a fenómenos de dispersão de luz que influenciam a aquisição dos espectros NIR e por sua vez dão origem a variações da linha de base e variações de escala (variação de intensidade).

Existem vários tipos de pré-tratamentos para minimizar os efeitos descritos anteriormente, mas ao longo deste capítulo apenas se descreverá a centralização na média, *Standard Normal Variate* (SNV) e correção da linha de base, pois são aqueles que foram usados no estágio.

Este tipo de pré-tratamento permite que o desenvolvimento do método de calibração não seja afetado por informação irrelevante, resultando assim na diminuição do erro e posteriormente no aumento da linearidade, no caso dos modelos quantitativos.

4.2.1. Centralização na média

A centralização dos dados na média consiste na subtração da absorvância média em cada comprimento de onda de cada espectro do conjunto de dados. Este pré-tratamento tem como objetivo prevenir que os pontos mais distantes do centro dos dados tenham maior influência que os mais próximos. Uma vez feita a centralização dos dados em torno da média os valores podem ser positivos ou negativos e a média passa a ser igual a zero, tal como se pode verificar na Figura 16.

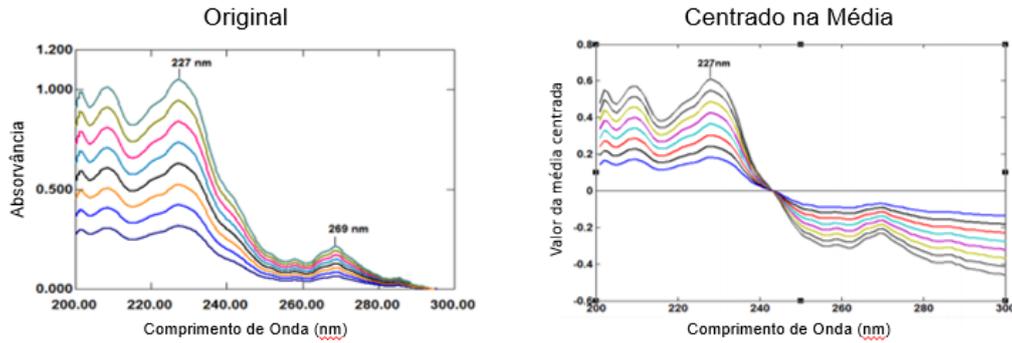


Figura 16 - Espectros antes e após a aplicação da centralização na média [40]

4.2.2. Standard Normal Variate – SNV

O pré-tratamento *Standard Normal Variate* (SNV) é aplicado a cada espectro e consiste em encontrar o valor médio e o desvio padrão a partir do conjunto de sinais que constitui cada espectro. Posteriormente o valor médio é subtraído a cada ponto e o resultado é dividido pelo desvio padrão correspondente. Após o SNV, cada espectro terá uma média igual a zero e um desvio padrão igual a um. O SNV tenta tornar todos os espectros comparáveis em termos de intensidades, tal como se pode evidenciar na Figura 17, recorrendo para isso à Equação 6.

$$x_{ij}^{SNV} = \frac{(x_{ij} - \bar{x}_i)}{s_i} \quad \text{Equação 6}$$

onde, i corresponde ao número de espectros, j ao número de valores de absorvância de i espectros, x_{ij}^{SNV} ao valor do sinal corrigido, x_{ij} é o valor do sinal medida, \bar{x}_i valor de sinal médio e s_i corresponde ao desvio padrão dos valores de sinal do espectro i .

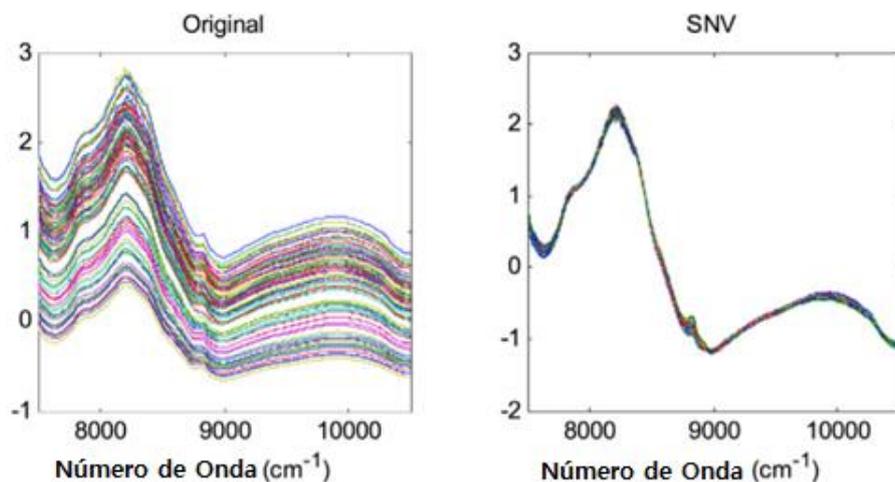


Figura 17 - Espectros antes e após a aplicação do pré-tratamento SNV [41]

Este tipo de pré-tratamento é útil para corrigir os espectros que por algum motivo sofram alteração no comprimento do caminho ótico e fenômenos de dispersão de luz. É também utilizado para corrigir alterações provocadas pela rugosidade da superfície do material. [42]

4.2.3. Correção da linha de base

A linha de base tem um valor constante quando nenhum sinal é observado, contudo este cenário pode não se verificar devido a alterações nas condições experimentais durante a medição, tais como a influência da temperatura ou ruídos aleatórios, afastando assim a linha de base da sua posição original. Quando se verifica um destes cenários os espectros devem ser corrigidos através da subtração a todos os pontos experimentais do valor de absorvância de um dos pontos extremos do espectro ou da absorvância média de uma faixa de pontos previamente selecionada. Na Figura 18 encontra-se a representação de espectros antes e após a correção de linha de base.

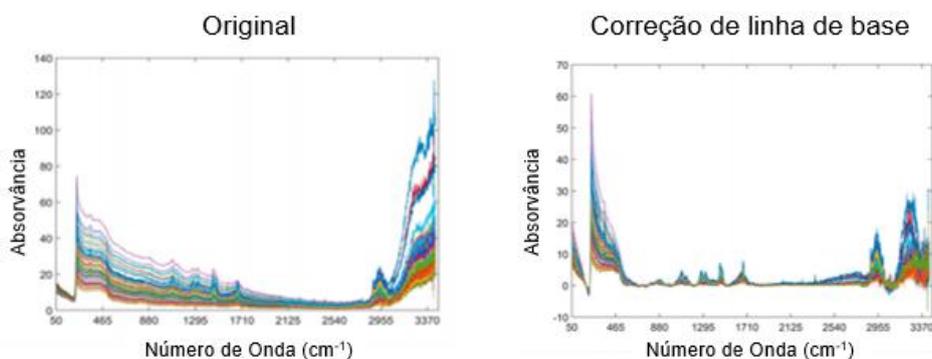


Figura 18 - Espectros antes e após a aplicação da correção de linha de base [43]

4.3. Construção de calibrações

A fim de realizar a construção de modelos PLS capazes de prever com a máxima exatidão possível, as propriedades de interesse em amostras desconhecidas, é fundamental proceder a uma série de etapas de forma rigorosa.

Primeiramente é necessário escolher um conjunto de amostras de aprendizagem que contenham o intervalo de variação da propriedade de interesse. De seguida é necessário recorrer a um método de referência para determinar o valor real da propriedade de interesse. Este é capaz de ser o passo mais importante da construção de um modelo PLS pois, o rigor com que são medidas as propriedades de interesse refletir-se-á na qualidade do modelo e posteriormente na qualidade da previsão. Posteriormente, procede-se à aquisição dos espectros por NIR. Esta aquisição deve ser feita o quanto antes uma vez medida a propriedade de interesse pelo método de referência, diminuindo assim pequenos afastamentos do valor da propriedade de interesse face ao valor real. Durante esta etapa deve ter-se em conta os fatores que influenciam a aquisição de espectros mencionados no capítulo 3.

Uma vez adquiridos os espectros e registados os valores de referência, estão reunidas as principais condições para iniciar a construção dos modelos de PLS recorrendo para isso a um *software*. Posto isto os espectros são submetidos a pré-tratamentos como por exemplo os que foram referidos neste capítulo. Seguidamente é selecionada a zona espectral de interesse que é afetada pela variação da propriedade de interesse. Posteriormente foram selecionados o número de fatores. É importante ter em conta que quanto maior for o número de fatores mais próximo de um será o coeficiente de determinação, ou seja, no limite o modelo encaixa-se perfeitamente nos dados amostrados, mas não será capaz de prever novos dados devido ao erro incorporado no modelo. A este fenómeno dá-se o nome de sobre ajuste (*overfitting*). No caso de o número de fatores ser menor do que o necessário pode dar-se o fenómeno de subajuste (*underfitting*). Uma vez construídos os modelos de calibração PLS, estes são submetidos a uma validação.

4.4. Validação de calibrações

Para avaliar o desempenho e robustez do modelo procede-se à validação interna e externa. Esta etapa é responsável por ditar a qualidade do modelo construído, caso o modelo falhe na validação é necessário otimizá-lo, refazendo o modelo no *software* de forma a alterar os parâmetros de construção, ou seja, o tipo de pré-tratamentos, a zona espectral selecionada e o número de fatores considerados.

A validação interna é feita pelo *software* e tem por base avaliar o erro de previsão das amostras, através da validação cruzada. Este tipo de validação é usado quando não se sabe o número ideal de fatores e quando o conjunto de dados é pequeno demais para selecionar um conjunto de construção de modelo e outro de validação.

Esta validação é posta em prática omitindo uma amostra ou um conjunto de amostras, dependendo do método de validação cruzada. De seguida, é recalculado o modelo sem essa amostra ou conjunto de amostras e prevista a resposta e calculado o erro quadrático médio da validação cruzada (RMSECV), representado na Equação 7. Este passo é repetido até que todas as amostras ou conjunto de amostras tenham sido deixados de fora. Finalmente é calculada a soma dos quadrados dos erros residuais (PRESS) e os coeficientes de determinação R^2 . Os valores de PRESS são calculados aplicando a Equação 8 aos dados. Os gráficos PRESS são uma forma intuitiva de selecionar o número componentes principais ou fatores corretos para aquele conjunto de dados, de forma a não incorporar ruído. O coeficiente de determinação é uma forma de medir o ajuste de uma regressão linear a um determinado conjunto de dados e pode ser obtido por aplicação da Equação 9. O melhor modelo será aquele que possuir menor número de fatores, maior coeficiente de determinação e menor soma de previsão de quadrados.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n-1}} \quad \text{Equação 7}$$

onde, $RMSECV$ é o erro médio quadrático de validação cruzada, n é o número de amostras inserida na calibração, \hat{y}_i é o valor de referência da propriedade de interesse e y_i é o valor previsto para a propriedade de interesse.

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{i,-i})^2 \quad \text{Equação 8}$$

onde, $PRESS$ representa a soma dos quadrados dos erros residuais, n representa o número de pontos de absorvância medidos, y_i valor medido pelo método de referência e $\hat{y}_{i,-i}$ representa o valor previsto excluindo um ponto valor de absorvância.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Equação 9}$$

onde, R^2 é o coeficiente de determinação, y_i é o valor medido, \hat{y}_i é o valor previsto e \bar{y} é a média de todos os valores de y . As unidades dos valores de y são sempre as mesmas unidades do método de referência.

A validação externa avalia o poder de previsão que o modelo PLS construído apresenta quando são testadas amostras externas ao conjunto de amostras que constituem o conjunto de calibração. Deste tipo de validação resulta o erro padrão de previsão (SEP), representado na Equação 10, que quanto menor for, mais próximos serão os valores previstos pelo NIR e os valores obtidos através do método de referência.

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad \text{Equação 10}$$

Onde, *SEP* representa o erro padrão de previsão, *n* é o número de amostras inserida na calibração, \hat{y}_i é o valor obtido pelo método de referência e y_i é o valor previsto pelo modelo.

Durante a validação externa é também avaliado o valor relativo à distância de Mahalanobis (DM), que mede a distância entre dois pontos no espaço multivariado. Este parâmetro tem em conta as correlações entre variáveis e é útil para determinar a semelhança entre amostras desconhecidas e conhecidas. A distância de Mahalanobis é calculada por aplicação da Equação 11.

$$D.M. = \sqrt{(x - \mu)^T C^{-1} (x - \mu)} \quad \text{Equação 11}$$

onde, *D.M.* representa a distância de Mahalanobis, *x* representa um vetor multivariado, μ um vetor que contém os valores médios das variáveis independentes, *T* representa a matriz transposta, *C* a matriz de covariância das variáveis independentes.

5. Parte Experimental

5.1. Materiais e Equipamentos

Para a execução deste trabalho experimental recorreu-se a materiais de uso corrente em laboratório. Adicionalmente, para construir tanto os modelos qualitativos como quantitativos (Modelo de teor de isocianatos e Modelo de teor de sólidos) e proceder à sua validação, foram utilizados diversos tipos de produtos, como diluentes, vernizes e endurecedores. Para além disso, foram utilizadas matérias-primas como solventes (glicóis, hidrocarbonetos, álcoois, ésteres e cetonas) e, também, resinas epoxídicas, isocianatos, entre outros.

Na execução deste projeto de estágio foi utilizado um espectrofotómetro de infravermelho próximo da marca ABB, modelo MB 3600, equipado com uma sonda de transmitância e um acessório para *vials* termostaticado que permite o seu funcionamento no modo de transmitância, representados nas Figuras 19 e 20, respetivamente.

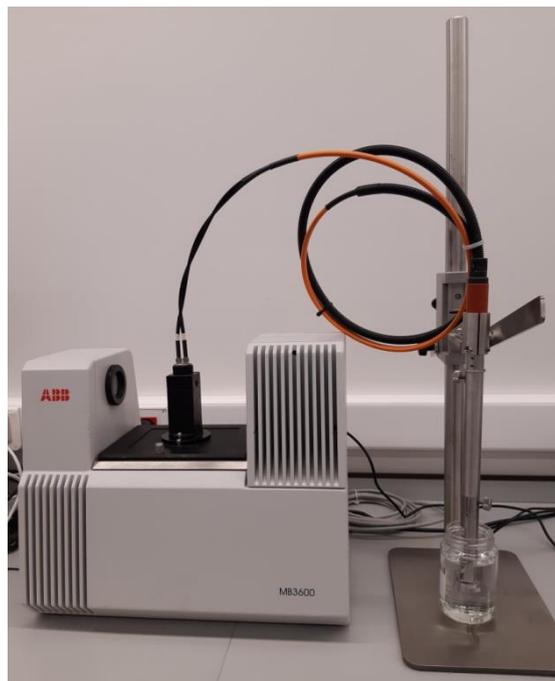


Figura 19 - Espectrofotómetro de infravermelho próximo ABB MB3600 equipado com acessório de sonda



Figura 20 - Espectrofotômetro de infravermelho próximo ABB MB3600 equipado com acessório de *vials*

O espectrofotômetro de infravermelho próximo dispõe de um detetor de Índio-Arsénio (InAs), um intervalo espectral de 3700 a 12000 cm^{-1} , resolução ajustável entre 1 cm^{-1} e 64 cm^{-1} e razão sinal-ruído de 500000:1.

Foram ainda utilizados uma balança semi-analítica marca Mettler Toledo, modelo PB403-S, com uma incerteza de 0,001 g e uma estufa da marca VWR, modelo VL115 com uma variação de temperatura de $\pm 2,5$ °C até 150 °C.

5.2. Procedimentos Experimentais

O controlo de qualidade por NIR executado no laboratório analítico do centro de investigação e desenvolvimento da CIN é um método rápido e que se tem provado eficaz, desde a sua implementação, na classificação de matérias-primas, produtos intermédios e produtos acabados, como conformes ou não conformes, face aos critérios impostos pela CIN. A empresa adquiriu o seu primeiro espectrofotômetro de radiação infravermelho próximo em 1996. Posteriormente houve a necessidade de proceder à sua substituição dada a sua descontinuidade. Em 2016 adquiriu o atual espectrofotômetro de infravermelho próximo que dispõe de dois acessórios, uma sonda e um suporte de *vials* termostaticado, que permitem a aquisição dos espectros até mesmo em amostras mais viscosas. O equipamento funciona em conjunto com um *software* que possui três programas. O primeiro destina-se à aquisição de espectros e construção e validação dos modelos quimiométricos. O segundo programa é utilizado para introduzir os critérios de aceitação e rejeição. O terceiro é o programa utilizado no cotidiano do laboratório pelos operadores e por esse motivo possui uma utilização mais simplificada e destina-se apenas a executar os métodos previamente desenvolvidos e consequentemente a apresentar os resultados.

Devido a pequenas variações que surgem tanto nas matérias-primas como pequenos desvios que possam ocorrer no fabrico de um produto intermédio ou final, foi necessário construir novos modelos quimiométricos para substituir os anteriores. Foi também necessário criar modelos quimiométricos para produtos novos ou cuja formulação foi alterada.

Para a construção dos modelos quimiométricos fez-se a distinção do tipo de produtos, ou seja, vernizes, endurecedores e diluentes. Ao todo, no decurso deste estágio, foram desenvolvidos seis modelos de aceitação/rejeição para vernizes, dez para endurecedores e dois para diluentes. Além disso foram desenvolvidos três modelos de determinação da percentagem de teores de sólidos para dois vernizes e um endurecedor. Foram também desenvolvidos seis modelos de determinação de percentagem de isocianatos em endurecedores e vernizes. E por fim fez-se um estudo sobre a influência da temperatura das amostras durante a aquisição de espectros e o seu impacto nos parâmetros analisados.

5.2.1. Construção de modelos PLS

Para proceder à construção de calibrações tanto quantitativas como qualitativas foi seguido praticamente o mesmo processo. O esquema relativo ao processo de construção de calibrações posto em prática durante a execução deste estágio encontra-se representado na Figura 21.

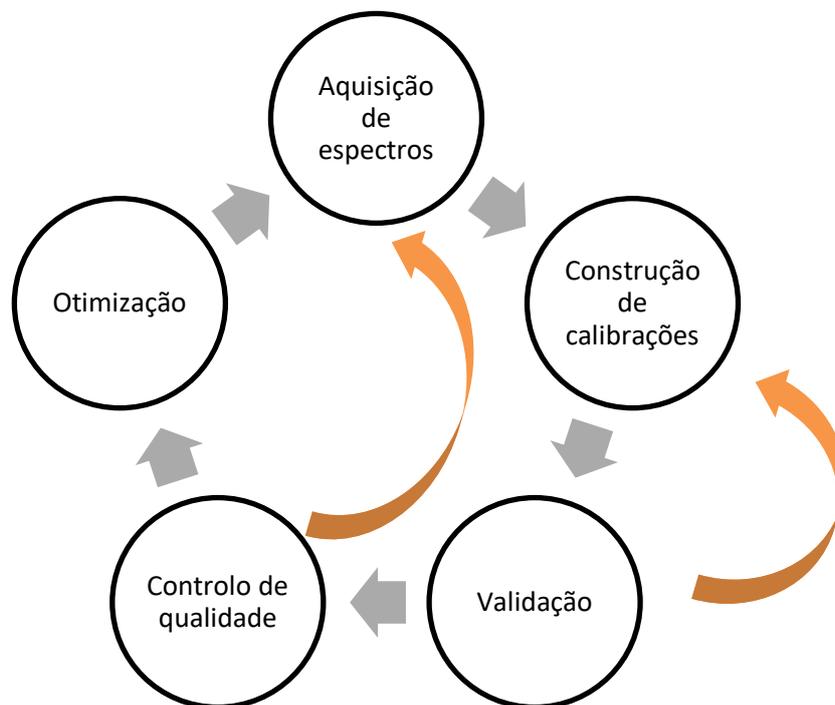


Figura 21 – Representação esquemática do processo de construção de calibrações

De forma a proceder à construção dos modelos quimiométricos começou-se por adquirir espectros de produtos conformes, segundo as especificações exigidas. A avaliação da qualidade do produto é feita recorrendo ao estudo de propriedades físicas, tais como a densidade, teor de sólidos ou viscosidade, e também através de técnicas como ATR-FT-IR ou HS-GC-MS.

A escolha do acessório para aquisição dos espectros foi feita tendo em conta o tipo de produto. No caso dos endurecedores e vernizes foi utilizado o acessório de *vials* termostaticado a 30 °C e para diluentes e solventes a sonda. Os vernizes e endurecedores são produtos muito viscosos e têm tendência a acumular bolhas e como tal um aquecimento ligeiro facilita a sua libertação, além disso estes produtos contêm compostos capazes de danificar a sonda, e por este motivo faz todo o sentido que a aquisição dos espectros destes produtos seja feita por *vial*.

A aquisição dos espectros para cada produto foi feita em triplicado, consistindo cada espectro de 32 varrimentos, adquiridos em modo de absorvância, entre os números de onda de 1 cm⁻¹ a 16000 cm⁻¹ e com resolução de 16 cm⁻¹. Estes parâmetros foram os mesmos tanto para aquisição por sonda como por *vial*.

Uma vez adquiridos espectros suficientes, procedeu-se à construção das calibrações utilizando para isso um método quantitativo PLS. No caso dos modelos quantitativos fez-se corresponder a cada espectro o valor do método de referência. Para os modelos de aceitação/rejeição foi também utilizado o método quantitativo PLS, tendo-se utilizado como valores de referência uma codificação de 1 caso o espectro correspondesse ao produto que se pretendia identificar e o valor 0 aos restantes espectros.

Todos os produtos apresentam um espectro distinto como uma impressão digital, mas produtos semelhantes contêm similaridades nos espectros. Já em produtos diferentes são muito notórias as diferenças espectrais, e é através destas semelhanças e diferenças que é feita uma previsão. Contudo, algumas diferenças podem dever-se a outros fatores tais como má aquisição, variação de temperatura, má homogeneização entre outros. Para transpor este obstáculo todos os espectros foram sujeitos a uma centralização na média seguida de outros pré-tratamentos tais como o SNV ou correção de linha de base. Posteriormente foram selecionadas as zonas espectrais mais relevantes e o número de fatores que resultam numa maior correlação entre os valores de referência e os valores de previsão.

De seguida apresenta-se o exemplo da construção de um modelo de aceitação/rejeição para o verniz 3.

Para proceder à construção do modelo começou-se por aplicar o pré-processamento de centralização na média, seguido de *Standard Normal Variate*, aos espectros integrantes na calibração. Na Figura 22 encontram-se os espectros antes e após a aplicação dos pré-tratamentos.

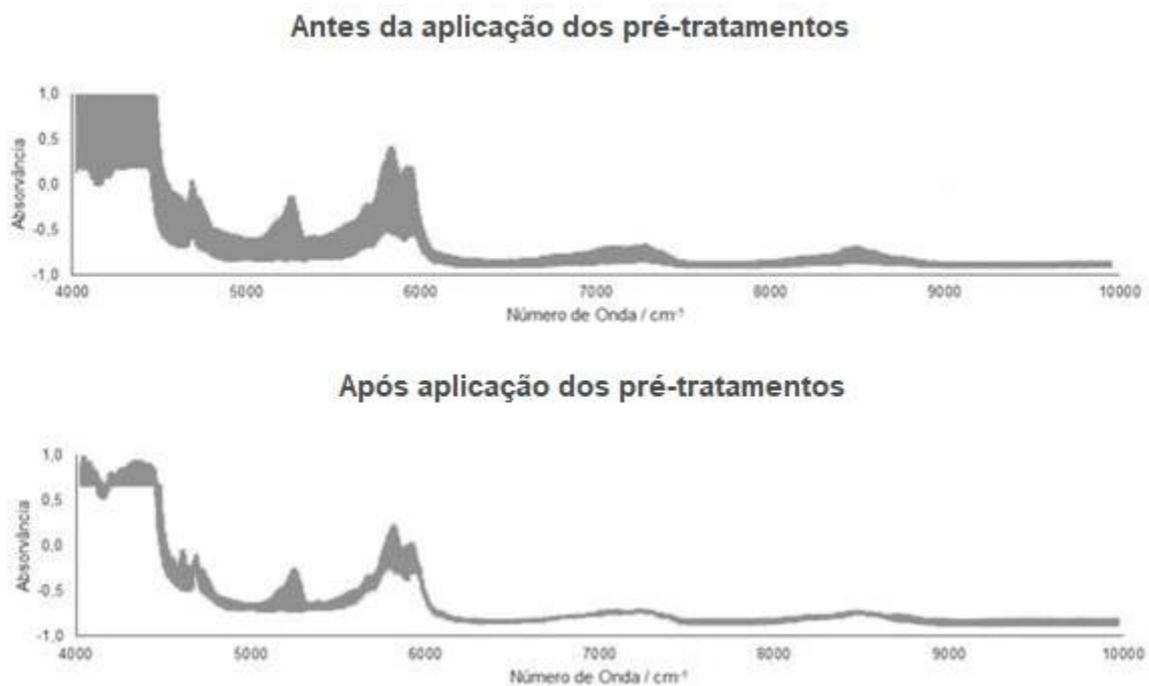


Figura 22 - Espectros do verniz 3 antes e após a aplicação dos pré-tratamentos

Uma vez aplicados os pré-tratamentos selecionou-se a gama espectral entre os números de onda de 4400 cm^{-1} a 9000 cm^{-1} , excluindo-se assim a zona de saturação e a zona sem informação espectral relevante.

De seguida foram escolhidos os números de fatores a serem considerados pela calibração. Para isso recorreu-se ao gráfico de PRESS (Predictive Residual Error Sum of Squares), representado na Figura 23. De uma forma geral quanto menor é o valor de PRESS melhor é a capacidade de previsão do modelo. Contudo, deve ter-se em atenção que o excesso de fatores pode resultar em *overfitting*, ou seja, o modelo ajustava-se bem ao conjunto de dados de aprendizagem, mas falha na previsão de novas amostras. Neste caso, selecionou-se um número de fatores igual a 4, pois acrescentar mais fatores resultaria em incluir informação irrelevante ao modelo, o que o tornaria menos robusto.

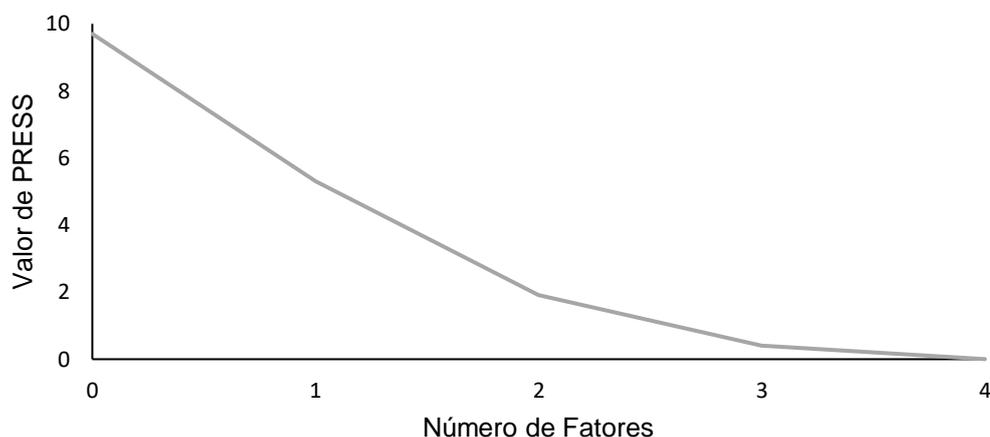


Figura 23 - Gráfico PRESS para a construção do modelo de aceitação/rejeição do verniz 3

De seguida verificou-se a capacidade de previsão do modelo através do gráfico da Figura 24, onde é possível observar os valores de previsão do modelo em função dos valores de referência, que no caso são de 1 para os espectros do verniz 3 e 0 para outros vernizes diferentes, mas da mesma família. Para que o modelo de calibração seja aceite pela empresa o valor de coeficiente de determinação da linha tendência deve ser superior a 0,995, o que se verifica para este modelo.

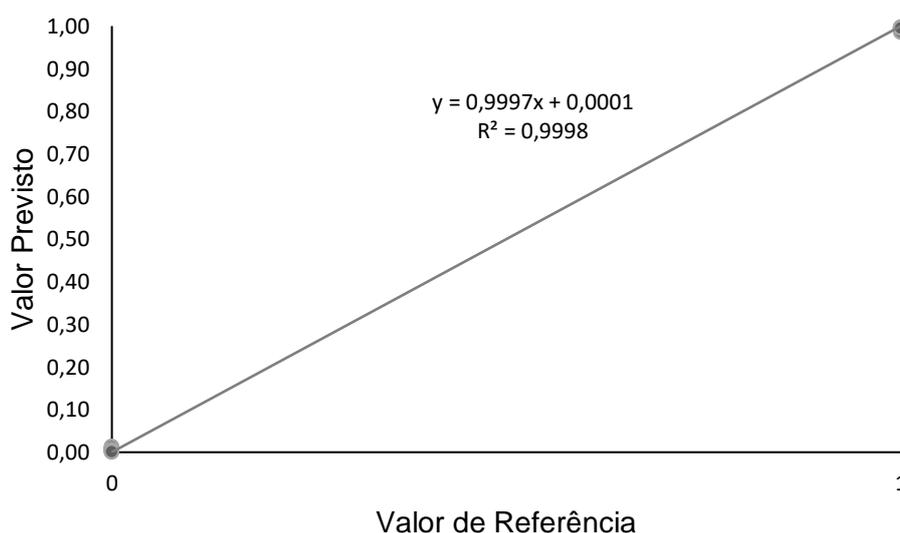


Figura 24 - Gráfico de previsão do modelo de aceitação/rejeição do verniz 3

De seguida, através da representação dos valores residuais pode-se verificar a diferença entre os valores previstos e os verdadeiros. Por observação da Figura 25 é notório que a amostra assinalada a vermelho possui um valor residual que se destaca do valor das restantes amostras, ou seja, esta pode ser considerada um *outlier* e por esse motivo foi retirada do conjunto de aprendizagem.

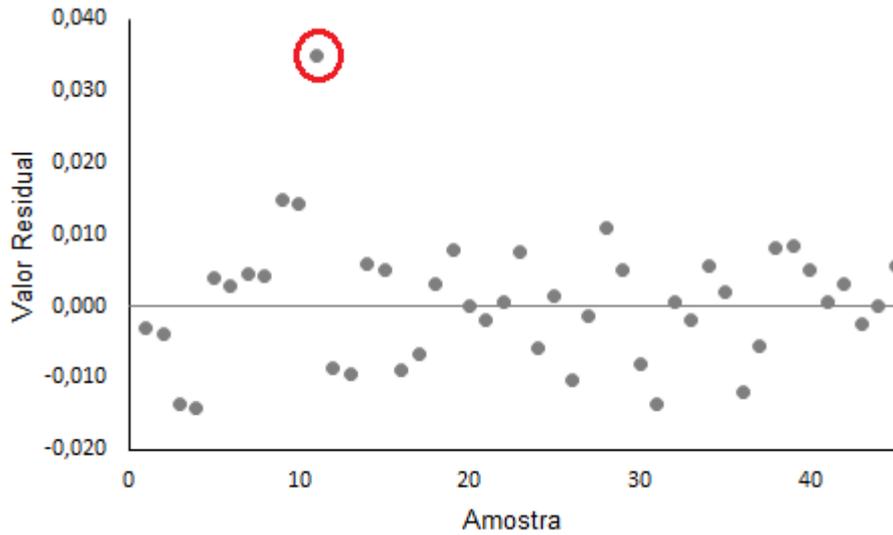


Figura 25 - Gráfico do valor residual para cada amostra do modelo de aceitação/rejeição do verniz 3

Uma vez retirado o *outlier*, é observado o gráfico de scores 3D, onde são observadas as semelhanças entre o verniz 3 e os restantes vernizes. No caso do verniz 3 é possível observar pela Figura 26 que existem um total de 5 grupos bem definidos e separados entre si.

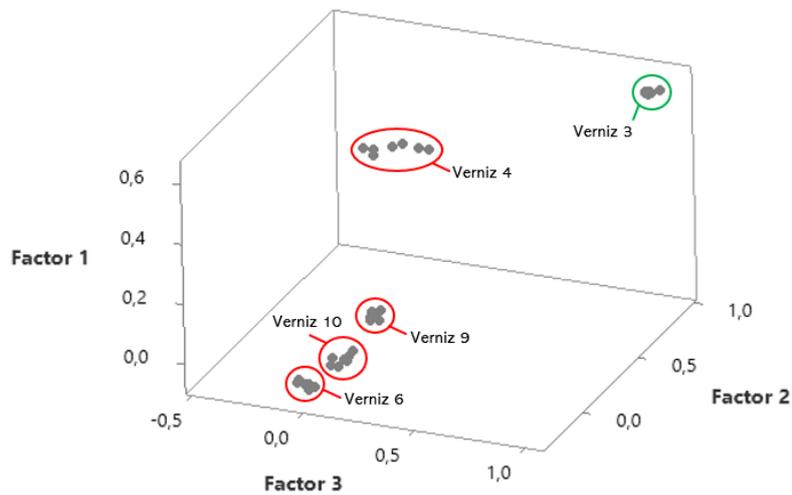


Figura 26 - Gráfico de Scores 3D para o modelo de aceitação/rejeição do verniz 3

Uma vez construída a calibração esta é sujeita a uma validação externa com amostras que não foram integradas na calibração. Nas validações constaram produtos com excesso, défice ou substituição de alguns constituintes presentes na formulação do produto. No caso dos modelos de aceitação/rejeição para que um produto seja considerado conforme foi estabelecido que o valor de previsão se deve encontrar entre 0,95 e 1,05 e a distância de mahalanobis seja menor que 3, garantindo assim que a

probabilidade do modelo atribuir um produto a um grupo do qual não pertence seja de 0,01%. [44]

Caso a calibração falhasse na previsão esta era refeita, adicionando mais espectros ao modelo e aumentando ou diminuindo a zona espectral selecionada, assim como o número de fatores, de forma a passar na validação. Uma vez validado, o modelo está apto para controlo de qualidade, contudo é necessário continuar a colocar novos espectros nas calibrações para que as previsões da calibração não comecem a afastar-se da realidade. Estas divergências devem-se aos vários fatores a que os produtos estão sujeitos, como as ligeiras variações aceitáveis de lote para lote.

Por vezes alguns produtos sofrem alterações nas suas formulações o que resulta numa inviabilização da calibração previamente criada e obriga à nova aquisição de espectros e de todo o processo de construção das calibrações.

5.2.2. Determinação do teor de sólido em endurecedores e vernizes

O método de referência utilizado para determinar o teor de sólidos em endurecedores e vernizes, foi o descrito pela norma NP EN ISO 3251. [45] A percentagem de matéria não volátil, também designada por teor de sólidos, é definida como a percentagem de resíduo, em massa, obtido por evaporação nas condições de ensaio especificadas na norma NP EN ISO 3251.

O procedimento consistiu em colocar cerca de 1 g de amostra num recipiente de metal com 75 mm de diâmetro e 5 mm de altura, previamente pesado com aproximação a 1 mg. Posteriormente, o recipiente foi colocado na estufa durante 1 hora a 105 °C, de forma a que toda a matéria volátil fosse evaporada. Desta forma permaneceu apenas a matéria não volátil, ou seja, o teor de sólidos. Após a permanência na estufa o recipiente foi novamente pesado e procedeu-se ao cálculo do teor de sólidos, por aplicação da Equação 12. Este valor foi posteriormente utilizado como valor de referência. Apesar de a norma referir que o ensaio deve ser feito em duplicado, durante este estágio todos os ensaios foram feitos em triplicado de forma a obter um valor médio mais rigoroso.

$$NV = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \times 100$$

Equação 12

onde, NV corresponde à percentagem de matéria não volátil, m_0 é a massa do recipiente vazio, m_1 é a massa do recipiente mais a massa da amostra e m_2 é a massa do recipiente mais o resíduo resultante da evaporação.

5.3. Determinação do teor de isocianatos

Os modelos de determinação de isocianatos foram construídos utilizando isocianatos aromáticos e alifáticos. Durante a construção deste modelo os valores de referência utilizados foram os constantes nos certificados de análise dos fornecedores, que por sua vez foram determinados segundo a norma BS EN ISO 11909. [27]

6. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados todos os modelos desenvolvidos e validados durante o decorrer do estágio. Ao todo foram construídos dezoito modelos de aceitação/rejeição, quatro modelos de determinação da percentagem de teor de sólidos, seis modelos de determinação da percentagem de isocianatos e um estudo sobre o impacto que a temperatura tem durante a aquisição dos espectros e de que forma afeta os parâmetros habitualmente analisados. A fim de proceder à validação dos modelos de aceitação/rejeição, recorreu-se a amostras de produtos conformes aos quais foram adicionados 5% de cada matéria-prima integrante na sua formulação. As adições foram feitas com base na massa de produto amostrada, ou seja, para uma adição de 5% numa amostra de 100 g foram colocados 5 g de uma matéria-prima. Para além disso foram também testadas amostras de produtos conformes com contaminações, ou seja, matérias-primas que não se encontravam na formulação. De realçar que também foram analisadas amostras de produtos conformes cujos espectros não foram integrados na construção do modelo de calibração.

6.1. Modelos de Aceitação/Rejeição

Modelos de aceitação/rejeição de vernizes

Nas Figuras 27 e 28 encontram-se representações gráficas dos espectros dos vernizes 1 e 3 para os quais foram construídos modelos de aceitação/rejeição. As representações dos espectros dos restantes vernizes encontram-se no Anexo A.

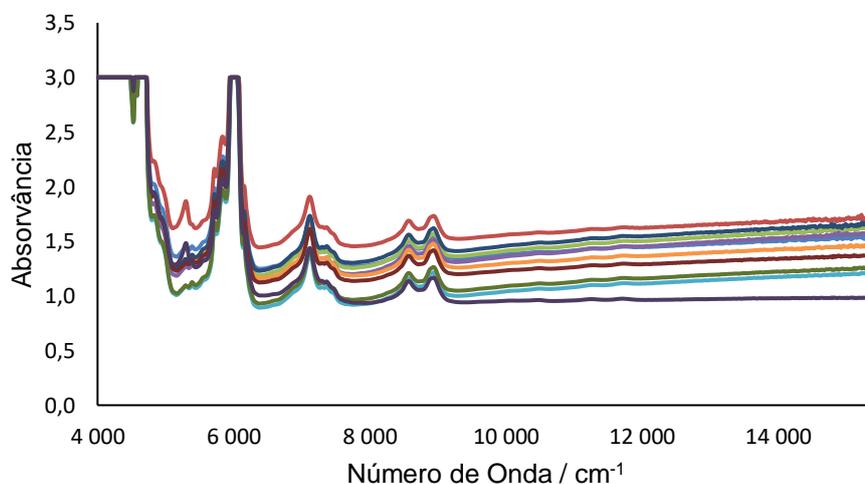


Figura 27 - Espectros do verniz 1 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

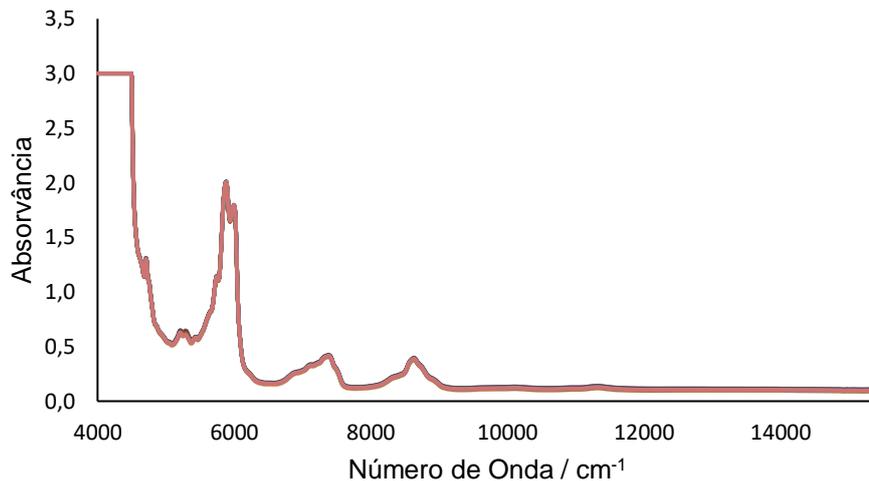


Figura 28 - Espectros do verniz 3 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

Para os vernizes é evidente que a maior atividade espectral reside entre os 4000 e 9000 cm^{-1} e que as bandas mais intensas residem entre os números de onda de 4000 cm^{-1} a 4500 cm^{-1} , 5500 cm^{-1} a 6200 cm^{-1} , 6700 cm^{-1} a 7300 cm^{-1} e 8250 cm^{-1} a 8950 cm^{-1} que correspondem a bandas de combinação C-H, 1º sobretom C-H, 1º sobretom O-H e 2º sobretom C-H, respetivamente.

Na Tabela 3 encontram-se representados todos os parâmetros de construção e desempenho obtidos após a construção dos modelos de aceitação/rejeição. De salientar que todos os espectros foram tratados com o pré-processamento SNV, contudo para os vernizes 1 e 2 houve necessidade de aplicar a correção de linha de base pois estes dois produtos possuem uma ligeira opacidade, fator esse que afeta a aquisição dos espectros.

Durante a construção dos modelos de aceitação/rejeição optou-se por selecionar uma gama espectral entre os números de onda de 4400 cm^{-1} a 9000 cm^{-1} . A zona entre os números de onda de 4000 cm^{-1} a 4400 cm^{-1} não foi incluída pois consiste num sinal saturado. Já a zona de número de onda entre os 9000 cm^{-1} a 15000 cm^{-1} não continha picos com uma intensidade significativa.

Relativamente ao número de fatores foi selecionado o menor possível de forma a que o coeficiente de determinação não fosse inferior a 0,995 e o valor de RMSECV o menor possível. Também foram analisados os gráficos de *scores* que apresentavam grupos bem definidos para os diferentes vernizes.

Tabela 3 – Parâmetros obtidos após a construção de modelos de aceitação/rejeição de vernizes

Produto	Pré-Processamento	Número de Fatores	Coefficiente de Determinação	RMSECV
Verniz 1	SNV e BC	6	0,9984	0,0197
Verniz 2	SNV e BC	6	0,9993	0,0127
Verniz 3	SNV	4	0,9998	0,0072
Verniz 4	SNV	4	0,9961	0,0301
Verniz 5	SNV	3	0,9989	0,0137
Verniz 6	SNV	6	0,9978	0,0188

Validação dos modelos de aceitação/rejeição de vernizes

A fim de avaliar os modelos de aceitação/rejeição construídos para os seis vernizes procedeu-se à validação externa. De realçar que quando o valor de previsão se encontra entre 0,95 e 1,05 e a distância de mahalanobis menor que 3 o produto é aprovado, caso contrário é rejeitado. Nas tabelas de 4 a 10 estão representados os resultados das validações dos vernizes 1 a 6.

Tabela 4 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do verniz 1

Produto	Valor Previsto pelo Modelo	Distância de Mahalanobis	Resultado
Verniz 1 OF1	0,99	0,54	Aprovado
Verniz 1 + 5% Solvente A1	1,16	3,67	Rejeitado
Verniz 1 + 5% Solvente A2	0,92	0,62	Rejeitado
Verniz 1 + 5% Resina A1	1,09	5,92	Rejeitado
Verniz 1 + 5% Resina A2	0,96	0,55	Aprovado
Verniz 1 + 10% Resina A2	0,98	0,64	Aprovado
Verniz 1 + 5% Resina A3	1,19	4,28	Rejeitado

Para o verniz 1 foi corretamente aprovada a ordem de fabrico, OF1, que não se encontrava presente na construção do modelo de aceitação/rejeição e todas as alterações ao produto foram rejeitadas com exceção das adições de 5% e 10% da resina A2. Este facto pode dever-se à elevada quantidade que esta resina constitui no produto e por esse motivo a adição de 5 e 10% não é suficiente para causar uma alteração espectral perceptível pelo modelo, o que leva a uma aprovação não pretendida das amostras.

Tabela 5 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do verniz 2

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Verniz 2 OF1	0,99	1,96	Aprovado
Verniz 2 + 5% Solvente B1	0,79	58,33	Rejeitado
Verniz 2 + 5% Resina B1	0,94	8,23	Rejeitado
Verniz 2 + 5% Resina B2	1,15	8,72	Rejeitado
Verniz 2 + 5% Solvente BX1 (Contaminação)	0,99	33,07	Rejeitado
Verniz 2 + 5% Solvente BX2 (Contaminação)	0,91	32,87	Rejeitado

Por observação dos resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do verniz 2 é notório que uma amostra de um produto conforme não contido na construção do modelo é corretamente aprovado. Além disso todas as adições, assim como contaminações, são rejeitadas. De realçar que a amostra que contém uma adição de 5% da resina B1 possui um valor de distância de Mahalanobis elevado comparativamente ao valor obtido para as amostras contaminadas com matérias-primas estranhas à formulação. Este valor pode significar que houve alguma contaminação não prevista da amostra ou da matéria-prima utilizada.

Tabela 6 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do verniz 3

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Verniz 3 OF1	1,02	1,02	Aprovado
Verniz 3 - 10% Resina C1	0,81	2,51	Rejeitado
Verniz 3 - 5% Resina C1	0,91	2,11	Rejeitado
Verniz 3 + 5% Resina C1	1,09	3,30	Rejeitado
Verniz 3 + 10% Resina C1	1,18	4,46	Rejeitado

O verniz 3 apenas contém na sua formulação um solvente e uma resina e por esse motivo optou-se apenas por fazer variar a percentagem de resina C1. O modelo de calibração construído para o verniz 3 provou ser sensível às variações da quantidade de resina C1 não só através dos valores de distância de Mahalanobis, mas também através dos valores previstos.

Tabela 7 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do verniz 4

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Verniz 4 OF1	0,98	0,42	Aprovado
Verniz 4 + 5% Solvente D1	0,93	1,19	Rejeitado
Verniz 4 + 5% Solvente DX1 (Contaminação)	0,81	0,30	Rejeitado

Tal como o verniz 3, também o verniz 4 é constituído apenas por um solvente e uma resina, contudo esta resina apresenta-se em estado sólido, o que impossibilita a sua adição após o habitual processo de fabrico. Posto isto, apenas foi adicionado 5% do solvente D1, que foi corretamente rejeitado pelo valor previsto. Apesar de esta adição ter provocado um aumento da distância de Mahalanobis, não foi suficiente para que fosse rejeitado. Foi também analisada uma amostra que continha 5% de um solvente estranho à formulação, mas da mesma família que o solvente D1 contido no produto. Esta contaminação também foi corretamente rejeitada pelo valor previsto, contudo a distância de Mahalanobis permanece dentro das especificações o que significa que há similaridade com os espetros das amostras do verniz 4 contidos na construção do modelo.

Tabela 8 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do verniz 5

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Verniz 5 OF1	1,00	1,70	Aprovado
Verniz 5 + 5% Solvente E1	0,95	5,85	Rejeitado
Verniz 5 + 5% Solvente EX1 (Contaminação)	0,83	18,62	Rejeitado
Verniz 5 + 5% Solvente EX2 (Contaminação)	0,98	3,35	Rejeitado

A adição de 5% do solvente E1 a uma amostra de um verniz 5 aprovado resultou num aumento do valor de distância de Mahalanobis suficiente para que a amostra fosse rejeitada. Foram feitas duas contaminações uma com o solvente EX1 e outra com o solvente EX2, que resultaram na rejeição das amostras. De realçar que o solvente EX2 é da mesma família que o solvente E1 e apesar de a sua adição resultar num aumento da distância de Mahalanobis, esse aumento não é tão acentuado como o provocado pela contaminação da amostra com o solvente EX1 que não pertence à mesma família.

Tabela 9 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do verniz 6

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Verniz 6 OF1	1,00	0,83	Aprovado
Verniz 6 + 5% Solvente F1	0,94	0,81	Rejeitado
Verniz 6 + 5% Resina F1	1,06	0,88	Rejeitado

A amostra do verniz 6 não integrante nos espetros utilizados para a construção do modelo de aceitação/rejeição, foi corretamente aprovada e as adições de todas as matérias-primas feitas ao verniz 6 foram corretamente rejeitadas

Em suma, para os vernizes 1, 2, 3, 4, 5 e 6 todas as ordens de fabrico não incluídas nos modelos de aceitação/rejeição foram corretamente aprovadas e todas as adições de constituintes presentes nas formulações foram corretamente rejeitadas. De realçar que não foi possível testar todas as variações de matérias-primas que constituem os vernizes 1, 2, 3, 4 e 5 pois alguns destes compostos encontravam-se num estado físico impeditivo da adição após o habitual fabrico. Além disso alguns dos produtos para os quais foram construídos modelos de aceitação/rejeição são fabricados sazonalmente o que acabou por limitar o número de testes. Por este motivo os modelos dos vernizes 1, 2, 3, 4 e 5 não podem ser considerados validados e aptos para serem utilizados em controlo de qualidade. Para serem considerados validados seria necessário testar as variações de todas as matérias-primas. Apenas o modelo do verniz 6 pode ser considerado validado e apto para aplicação em controlo de qualidade, pois foram rejeitadas as variações de todas as matérias-primas integrantes neste produto.

No caso do verniz 1 é necessário otimizar o modelo através de adição de novos espetros e/ou alteração dos parâmetros de construção dos modelos de forma a que este rejeite as adições da resina 2. Caso a falsa aceitação se verifique novamente pode não ser possível construir um modelo de aceitação/rejeição para o verniz 1.

Modelos de aceitação/rejeição de endurecedores

Na Figura 29 encontram-se representados os espetros utilizados para construir o modelo de aceitação/rejeição para o endurecedor 1. As representações dos espetros dos restantes endurecedores encontram-se no Anexo B.

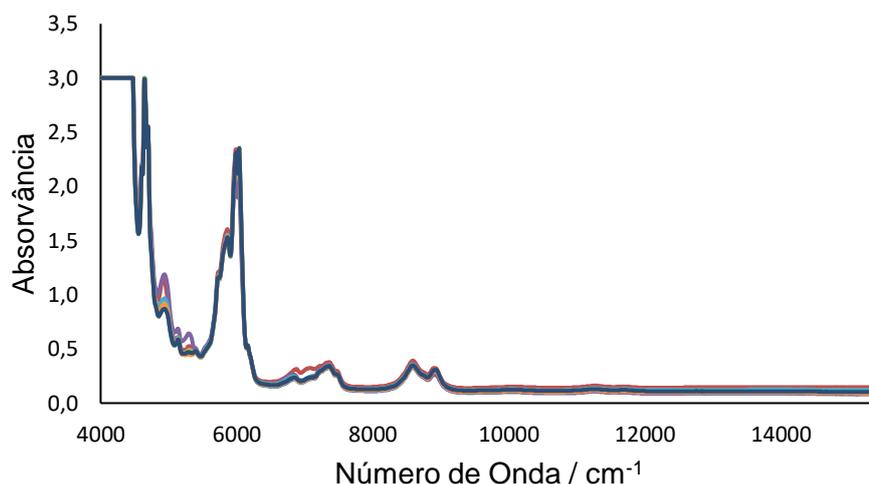


Figura 29 - Espectros do endurecedor 1 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

Todos os espectros dos endurecedores apresentam picos com números de onda entre 4000 cm^{-1} a 4800 cm^{-1} , 5500 cm^{-1} a 6100 cm^{-1} e 8100 cm^{-1} a 9000 cm^{-1} , que correspondem a bandas de combinação C-H, 1º sobretom C-H e 2º sobretom C-H, respetivamente.

O processo de construção dos modelos de identificação dos endurecedores foi exatamente igual ao utilizado para os vernizes. Os parâmetros de construção e desempenho da construção dos modelos encontram-se representados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros de Construção de Modelos de identificação de endurecedores

Produto	Pré-Processamento	Número de Fatores	Coefficiente de Determinação	RMSECV
Endurecedor 1	SNV	5	0,9988	0,0172
Endurecedor 2	SNV	10	0,9989	0,0151
Endurecedor 3	SNV	5	0,9963	0,0303
Endurecedor 4	SNV	4	0,9978	0,0240
Endurecedor 5	SNV	6	0,9994	0,0108
Endurecedor 6	SNV	8	0,9991	0,0163
Endurecedor 7	SNV	4	0,9993	0,0125
Endurecedor 8	SNV	5	0,9979	0,0232
Endurecedor 9	SNV	5	0,9978	0,0239
Endurecedor 10	SNV	10	0,9993	0,0128

Validação dos modelos de aceitação/rejeição de diluentes

Os resultados obtidos a partir da validação dos endurecedores 1 a 10 encontram-se representados da Tabela 11 a 20.

Tabela 11 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 1

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Endurecedor 1 OF1	1,01	0,61	Aprovado
Endurecedor 1 + 5% Solvente G1	0,98	3,31	Rejeitado
Endurecedor 1 + 5% Solvente G2	0,94	1,71	Rejeitado
Endurecedor 1 + 5% Solvente G3	0,96	3,21	Rejeitado
Endurecedor 1 + 5% Resina G1	1,01	7,43	Rejeitado

Todas as adições das matérias-primas a amostras conformes foram corretamente rejeitadas, contudo a adição do solvente G2 foi rejeitada apenas pelo valor previsto e no limite, o que significa que este modelo numa outra situação poderia resultar numa aprovação não pretendida.

Tabela 12 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 2

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Endurecedor 2 OF1	1,01	1,41	Aprovado
Endurecedor 2 + 5% Solvente H1	1,55	15,40	Rejeitado
Endurecedor 2 + 5% Solvente H2	0,98	5,77	Rejeitado
Endurecedor 2 + 5% Resina H1	0,95	30,10	Rejeitado
Endurecedor 2 + 5% Resina H2	1,01	4,91	Rejeitado

A adição de 5% dos solventes integrantes na formulação do endurecedor 2 foi corretamente rejeitada, contudo verifica-se que a adição de 5% do solvente H1 é mais sentida pelo modelo. É notório que a adição da resina H1 a um endurecedor 2 resulta numa distância de Mahalanobis muito superior ao da adição da resina H2, e como tal possui uma menor semelhança com as amostras do endurecedor 2 contidas na calibração.

Tabela 13 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 3

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Endurecedor 3 OF1	1,01	0,97	Aprovado
Endurecedor 3 + 5% Solvente I1	0,80	1,65	Rejeitado
Endurecedor 3 + 5% Resina I1	1,08	23,85	Rejeitado
Endurecedor 3 + 5% Resina I2	0,87	8,36	Rejeitado
Endurecedor 3 + 5% Solvente IX1 (Contaminação)	0,95	11,70	Rejeitado

Todas as adições de 5% das matérias-primas habitualmente presentes na formulação do endurecedor 3 foram corretamente rejeitadas, assim como a contaminação do solvente IX1. De realçar que a resina I1 é a que apresenta um maior valor de distância de Mahalanobis e conseqüentemente apresenta pouca semelhança com as amostras do endurecedor 3 contidas no modelo de calibração.

Tabela 14 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 4

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Endurecedor 4 OF1	0,97	0,66	Aprovado
Endurecedor 4 + 5% Solvente J1	1,09	0,95	Rejeitado
Endurecedor 4 + 5% Solvente JX1 (Contaminação)	0,92	4,56	Rejeitado

O endurecedor 4 é constituído unicamente por um solvente e uma resina, contudo apenas foi possível adicionar 5% do solvente J1 pois, a resina encontra-se em estado sólido, o que torna impeditivo o processo de adição. Posto isto, o modelo foi capaz de rejeitar tanto o excesso do solvente J1 como a contaminação com o solvente JX1 da mesma família.

Tabela 15 - Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 5

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Endurecedor 5 OF1	1,01	1,67	Aprovado
Endurecedor 5 + 5% Solvente K1	0,96	10,29	Rejeitado
Endurecedor 5 + 5% Solvente K2	0,98	3,29	Rejeitado
Endurecedor 5 + 5% Resina K1	1,00	1,79	Aprovado
Endurecedor 5 + 5% Solvente KX1 (Contaminação)	0,92	17,75	Rejeitado

Durante a validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 5 verificou-se que a adição de 5% da resina K1 não foi suficiente para provocar diferenças significativas face às amostras que compõem o modelo.

Tabela 16 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 6

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Endurecedor 6 OF1	1,00	1,27	Aprovado
Endurecedor 6 + 5% Solvente L1	1,03	7,81	Rejeitado
Endurecedor 6 + 5% Solvente L2	0,99	3,19	Rejeitado
Endurecedor 6 + 5% Resina L1	0,92	3,44	Rejeitado

As adições de 5% dos solventes L1 e L2 foram corretamente rejeitadas, contudo verifica-se que a adição de 5% do solvente L1 tem mais impacto na distância de Mahalanobis, o que significa que esta amostra possui menos semelhança com as amostras do endurecedor 6 contidas no modelo.

Tabela 17 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 7

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Endurecedor 7 OF1	0,99	1,03	Aprovado
Endurecedor 7 + 5% Solvente M1	0,96	3,13	Rejeitado
Endurecedor 7 + 5% Solvente MX1 (Contaminação)	0,92	55,93	Rejeitado
Endurecedor 7 + 5% Solvente MX2 (Contaminação)	0,94	16,57	Rejeitado

A adição de 5% do solvente M1 a uma amostra do endurecedor 7 foi corretamente rejeitada pela distância de Mahalanobis, contudo essa rejeição deu-se no limite, o que noutra situação poderia resultar numa aprovação não pretendida. A adição do solvente MX1, que não é da família dos solventes presentes na formulação do endurecedor 7, deu origem a uma distância de Mahalanobis elevada, comprovando as diferenças entre amostras conhecidas e desconhecida.

Tabela 18 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 8

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Endurecedor 8 OF1	0,99	0,60	Aprovado
Endurecedor 8 + 5% Solvente N1	1,02	1,14	Aprovado
Endurecedor 8 + 5% Resina N2	0,94	0,71	Rejeitado

As diferenças espectrais entre a amostra do endurecedor 8 e a amostra com a adição de 5% do solvente N1 não foram suficientes para que o modelo rejeitasse a amostra e como tal este não está apto para implementação no controlo de qualidade.

Tabela 19 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 9

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Endurecedor 9 OF1	1,02	1,08	Aprovado
Endurecedor 9 + 5% Solvente O1	1,20	24,66	Rejeitado
Endurecedor 9 + 5% Solvente O2	1,21	19,64	Rejeitado
Endurecedor 9 + 5% Resina O1	0,94	6,85	Rejeitado

O modelo de aceitação/rejeição construído para o endurecedor 9 demonstrou um ótimo desempenho pois, rejeitou todas as adições tanto pelo valor previsto como pela distância de Mahalanobis.

Tabela 20 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 10

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Endurecedor 10 OF1	1,00	1,35	Aprovado
Endurecedor 10 + 5% Solvente P1	0,90	2,14	Rejeitado
Endurecedor 10 + 5% Solvente P2	1,02	24,57	Rejeitado
Endurecedor 10 + 5% Resina P1	1,03	3,74	Rejeitado

A validação do modelo de aceitação/rejeição do endurecedor 10 resultou na correta rejeição de todas as adições das matérias-primas às amostras conformes.

Para todos os endurecedores, as ordens de fabrico não incluídas nos modelos de aceitação/rejeição foram corretamente aprovadas. No entanto os modelos dos endurecedores 5 e 8 aprovaram erradamente a adição de 5% resina 10 e solvente 20, respetivamente. Isto pode dever-se ao facto de a adição destas matérias-primas não se refletir numa alteração perceptível ao modelo de calibração.

De realçar que não foi possível testar todas as variações de matérias-primas que constituem os endurecedores 1, 3, 4, 6, 7 e 10 pois algumas destes compostos encontravam-se num estado físico impeditivo da adição após o habitual fabrico. Além disso alguns dos produtos para os quais foram construídos modelos de aceitação/rejeição são fabricados sazonalmente o que acabou por limitar o número de testes. Por este motivo os modelos dos endurecedores 1, 3, 4, 6, 7 e 10 não podem ser considerados validados e aptos para serem utilizados em controlo de qualidade. Para serem considerados validados seria necessário testar as variações de todas as matérias-primas. Apenas podem ser considerados validados e aptos para aplicação em controlo de qualidade os modelos de calibração do endurecedor 2 e 9.

No caso dos endurecedores 5 e 8 é necessário otimizar os modelos através de adição de novos espetros e/ou alteração dos parâmetros de construção dos modelos de forma a que estes rejeitem as adições da resina 10 e solvente 20, respetivamente.

Modelo de aceitação/rejeição de diluentes

Nas Figura 30 - Figuras 30 e 31 encontram-se representados os espectros dos diluentes 1 e 2 para os quais foram construídos modelos de aceitação/rejeição. Através da sua observação é evidente que a zona com maior atividade espectral reside entre os números de onda de 4000 cm^{-1} e 9000 cm^{-1} . Os picos com maior intensidade encontram-se entre os números de onda de 4000 cm^{-1} a 5100 cm^{-1} , 5000 cm^{-1} a 6100 cm^{-1} e 8100 cm^{-1} a 9000 cm^{-1} e correspondem a bandas de combinação C-H, 1^o sobretom C-H e 2^o sobretom C-H, respetivamente.

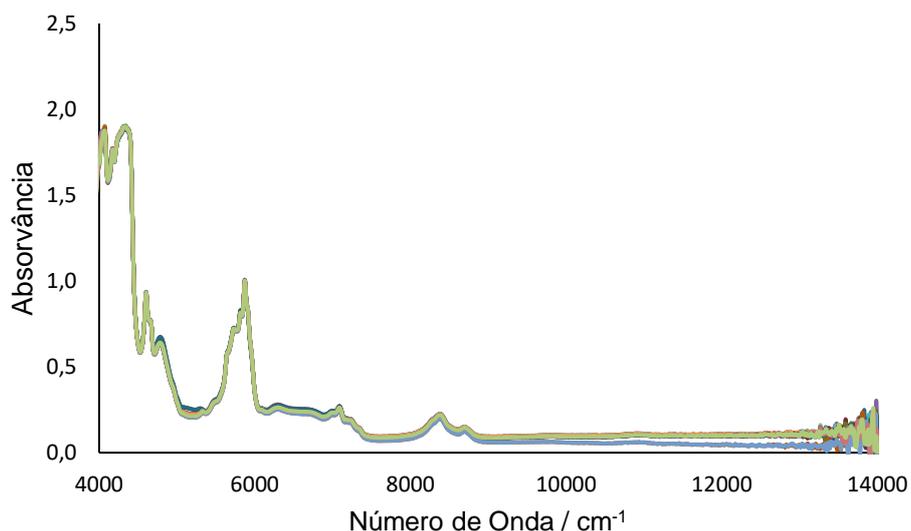


Figura 30 - Espectros do diluente 1 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

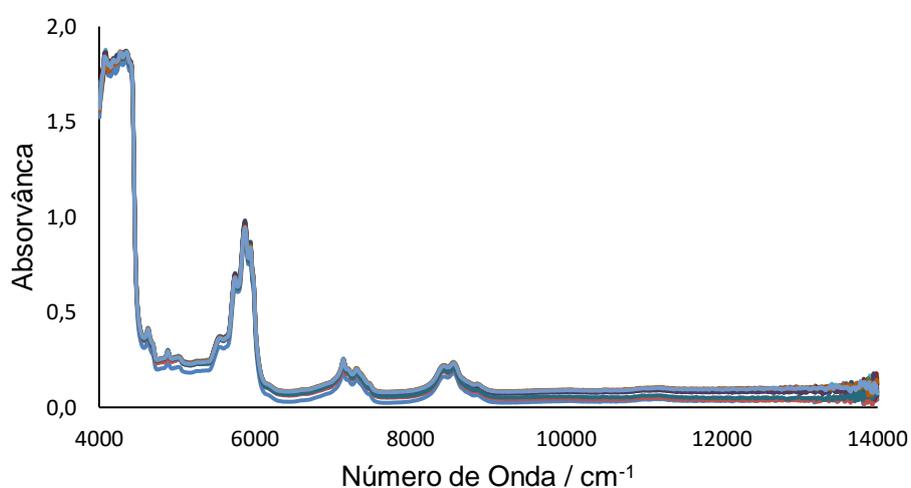


Figura 31 - Espectros do diluente 2 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

Na Tabela 21 encontram-se descritos os parâmetros de construção e desempenho para a construção dos modelos de aceitação/rejeição dos diluentes 1 e 2.

Tabela 21 – Parâmetros obtidos após a construção do modelo de aceitação/rejeição dos diluentes 1 e 2

Produto	Pré-Processamento	Número de Fatores	Coefficiente de Determinação	RMSECV
Diluyente 1	SNV	4	0,9989	0,0140
Diluyente 2	SNV	5	0,9983	0,0202

Validação dos modelos de aceitação/rejeição dos diluentes

Nas Tabelas 22 e 23 estão registados os resultados obtidos para os valores previstos e distância de mahalanobis para a validação dos modelos de identificação dos diluentes 1 e 2.

Tabela 22 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do diluyente 1

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Diluyente 1 OF1	1,03	0,92	Aprovado
Diluyente 1 + 5% Solvente Q1	0,93	1,91	Rejeitado
Diluyente 1 + 5% Solvente Q2	1,10	1,45	Rejeitado
Diluyente 1 + 5% Solvente Q3	0,92	1,87	Rejeitado

Tabela 23 – Resultados da validação do modelo de aceitação/rejeição do diluyente 2

Produto	Valor Previsto	Distância de Mahalanobis	Resultado
Diluyente 2 OF1	1,00	0,95	Aprovado
Diluyente 2 + 5% Solvente R1	0,93	3,84	Rejeitado
Diluyente 2 + 5% Solvente R2	0,90	4,39	Rejeitado
Diluyente 2 + 5% Solvente RX1 (Contaminação)	0,84	4,59	Rejeitado

Para os diluentes 1 e 2 todas as ordens de fabrico não incluídas nos modelos de aceitação/rejeição foram corretamente aprovadas e todas as contaminações e adições de constituintes presentes nas formulações foram corretamente rejeitadas. Posto isto, os modelos de aceitação/rejeição para os diluentes 1 e 2 encontram-se aptos para implementação em controlo de qualidade.

6.2. Modelos Quantitativos

Como foi referido anteriormente a construção dos modelos quantitativos é muito semelhante aos de aceitação/rejeição só que em vez da codificação binária é utilizada um conjunto de valores numa escala contínua. No caso dos modelos de determinação de teor de sólidos em vernizes e endurecedores foram determinados através do procedimento descrito na norma NP EN ISO 3251. Já no caso do modelo de determinação do teor de isocianatos foram utilizados os valores relativos à percentagem de isocianatos dos certificados de análise. Os modelos de determinação de sólidos foram construídos separadamente para cada um dos três produtos analisados, visto estes possuírem constituintes muito diferentes entre si, utilizando para isso amostras de produtos aprovados. Já os modelos de determinação de isocianatos em endurecedores e vernizes foram construídos a partir de isocianatos e validados com a previsão de teor de isocianatos em produtos acabados e aprovados.

6.2.1. Teor de Sólidos

Modelos de determinação do teor de sólidos

Foram construídos quatro modelos de determinação de percentagem de teor de sólidos. No Anexo C encontram-se os espectros utilizados na construção dos modelos de determinação do teor de sólidos. Na Tabela 24 encontram-se descritos os parâmetros de construção e desempenho obtidos após a construção dos modelos quantitativos. De notar que para o verniz 3 foram feitos dois modelos, sendo que num deles foi selecionada toda a zona espectral ativa e no outro foi selecionada apenas a zona espectral correspondente ao constituinte sólido, ou seja 4983 cm^{-1} a 5384 cm^{-1} , de forma a perceber qual das seleções espectrais conduz a uma melhor previsão.

Tabela 24 – Parâmetros obtidos após a construção de Modelos de Sólidos

Produto	Pré-Processamento	Região Espectral	Número de Fatores	Coefficiente de Determinação	RMSECV
Verniz 3	SNV	4374 – 9427	3	0,9979	0,2374
Verniz 3 (Banda)	SNV	4983 – 5384	4	0,9922	0,4557
Verniz 8	SNV	4381 – 8987	7	0,9979	0,0167
Endurecedor 3	SNV	4358 – 9134	16	0,9959	0,0590

Nas Figuras 32 a 35 encontram-se representados os gráficos PRESS e retas de calibração para os modelos de determinação de teor de sólidos do verniz 3 com toda a zona espectral relevante selecionada e com apenas a banda relativa à resina selecionada.

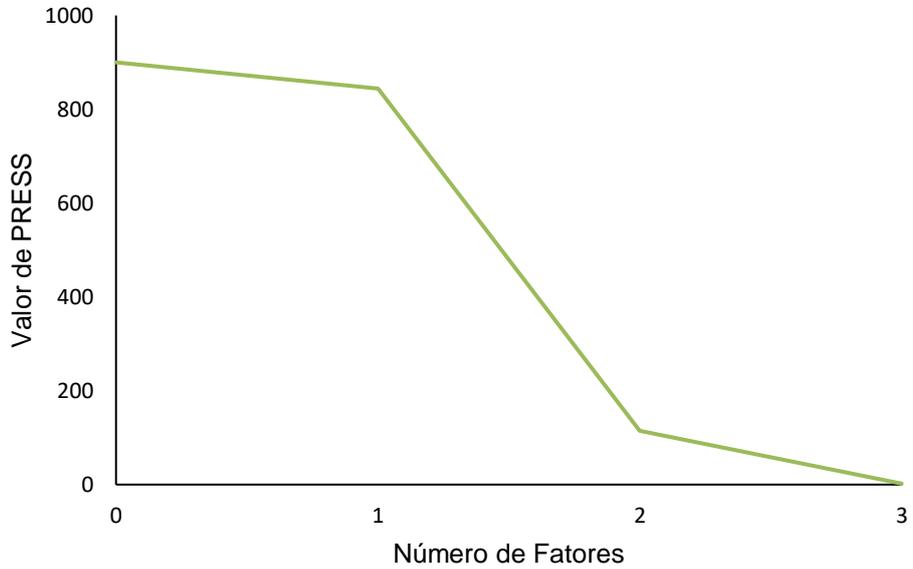


Figura 32 - Representação do gráfico PRESS para o modelo de determinação do teor de sólidos do verniz 3 com seleção de todo o espectro

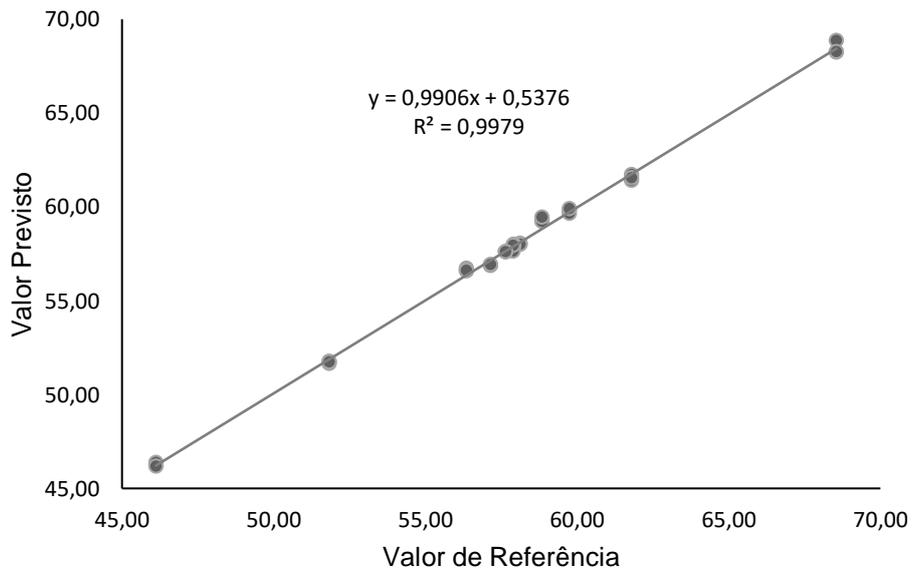


Figura 33 - Retas de calibração para o modelo de determinação do teor de sólidos para o verniz 3 com seleção de todo o espectro

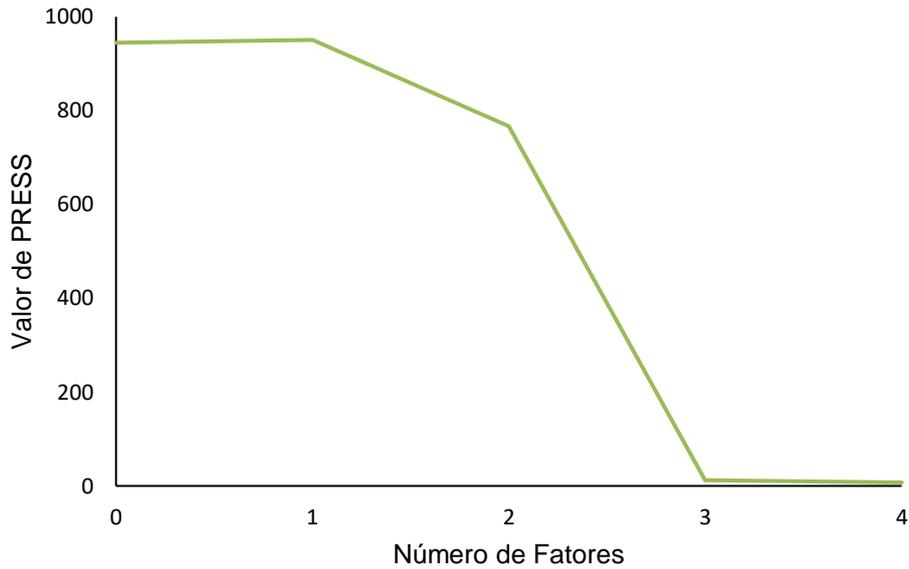


Figura 34 - Representação do gráfico PRESS para o modelo de determinação do teor de sólidos do verniz 3 com seleção da banda relativa à resina

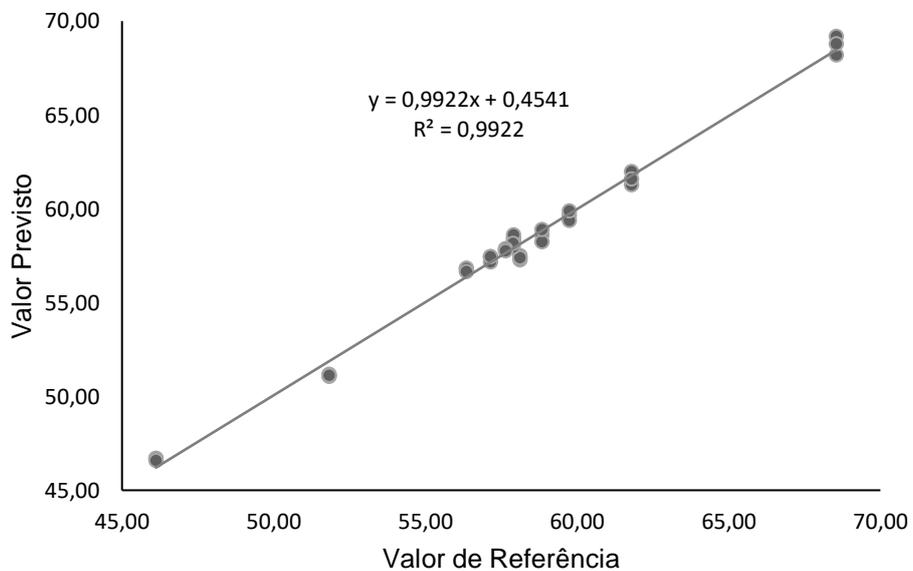


Figura 35 - Reta de calibração para o modelo de determinação do teor de sólidos para o verniz 3 com seleção de banda relativa à resina

Por observação dos parâmetros dos modelos do verniz 3 é evidente que a seleção de toda a região espectral em vez da banda correspondente ao constituinte sólido, ou seja, a resina, resulta numa maior correlação com um menor número de fatores e também a um menor valor de RMSECV. Relativamente ao modelo do verniz 8 pode-se observar que apesar do número de fatores ser mais elevado existe uma boa correlação e o valor de RMSECV é o mais baixo comparativamente aos restantes

modelos. Para o modelo do endurecedor 3 foram necessários mais fatores para atingir o coeficiente de determinação de 0,995 isto pode dever-se ao facto do teor de sólido ter proveniência de mais do que um constituinte, o que não se verifica para os outros modelos de teor de sólidos.

Validação dos modelos de determinação do teor de sólidos

A fim de avaliar o modelo de teor de sólidos construído para os dois vernizes e o endurecedor foram previstos valores de teores de sólidos em amostras do verniz 3, verniz 8 e endurecedor 3. Além disso também foi feita a determinação de teor de sólidos pelo método de referência e calculou-se o erro relativo e absoluto para cada um dos produtos.

Na Figura 36 e 37 encontra-se uma representação gráfica do erro relativo e absoluto para os dois modelos construído para o verniz 3, sendo que a diferença entre os dois modelos residia na zona espectral selecionada.

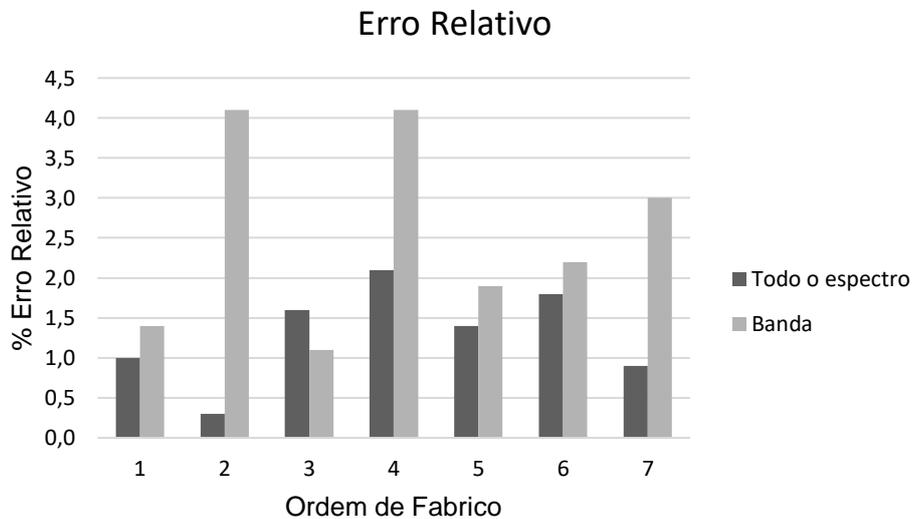


Figura 36 - Gráfico de barras comparativo da percentagem de erro relativo para os modelos com seleção espectral total e banda

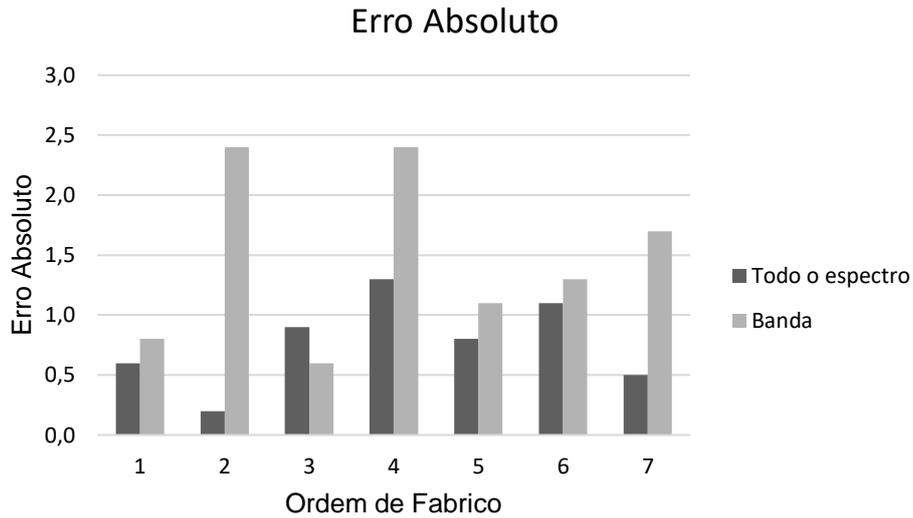


Figura 37 - Gráfico de barras comparativo do erro absoluto para os modelos com seleção espectral total e banda

De forma geral, as ordens de fabrico apresentam uma menor percentagem de erro relativo e absoluto para o modelo de calibração onde foi selecionado todo o espectro, à exceção da ordem de fabrico 3.

Como forma de avaliação da capacidade de previsão dos modelos construídos para o verniz 3 foram feitas as representações gráficas da Figura 38 e 39, onde a capacidade de previsão foi avaliada através do valor de coeficiente de determinação.

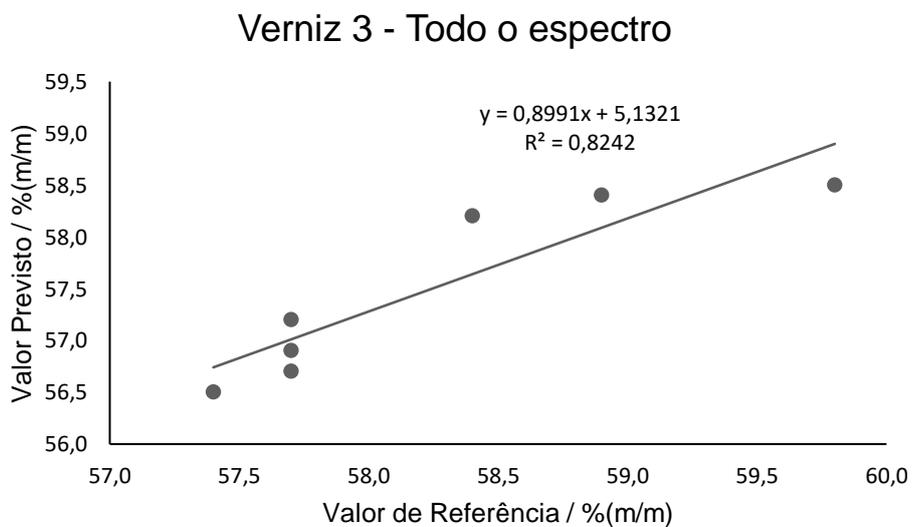


Figura 38 - Representação gráfica do valor de referência em função do valor previsto para o modelo do verniz 3 com seleção de toda a zona do espectro

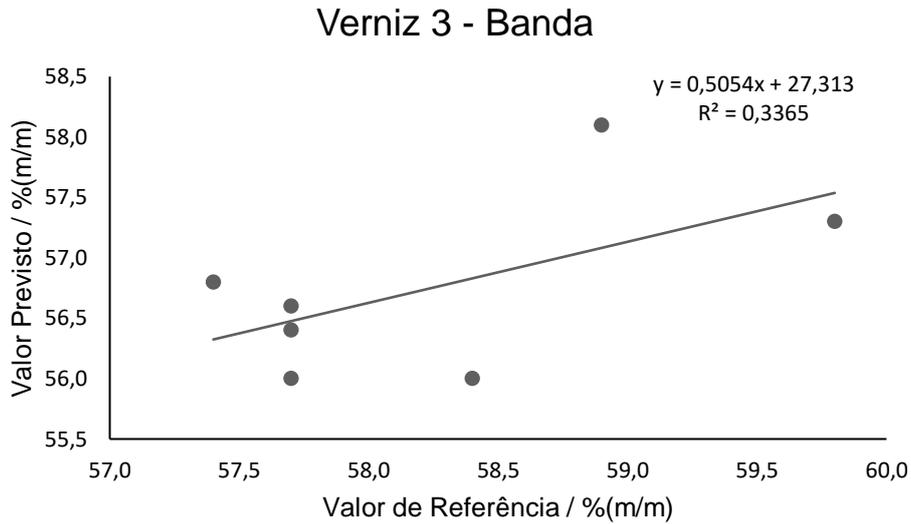


Figura 39 - Representação gráfica do valor de referência em função do valor previsto para o modelo do verniz 3 com seleção da banda correspondente à resina

Através do coeficiente de determinação é evidente que o modelo que possui melhor capacidade de previsão é o modelo no qual foi selecionada toda a zona espectral. Após os resultados obtidos para este produto optou-se por selecionar toda a zona espectral relevante nos restantes produtos.

Nas Tabelas 25 e 26 encontram-se o valor obtido através do método de referência e o valor previsto para duas ordens de fabrico do verniz 8 e outras duas do endurecedor 3. Não foram realizados mais ensaios dada a pouca produção dos produtos em causa.

Tabela 25 – Resultados da validação do modelo de determinação do teor de sólidos para o verniz 8

Produto	Valor Referência (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Erro Absoluto
OF1	37,0	36,3	1,7	0,6
OF2	37,0	36,5	1,3	0,5

Tabela 26 – Resultados da validação do modelo de determinação do teor de sólidos para o endurecedor

3

Produto	Valor Referência (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Erro Absoluto
OF1	66,0	66,8	1,1	0,7
OF2	66,0	65,6	0,5	0,3

Apesar da avaliação feita aos modelos do verniz 8 e endurecedor 3 apresentar resultados promissores, esta não é suficiente para retirar conclusões sobre o desempenho do modelo de determinação do teor de sólidos.

6.2.2. Teor de Isocianatos em Vernizes e Endurecedores

Modelos de determinação do teor de isocianatos em vernizes e endurecedores

Foram construídos seis modelos de previsão do teor de isocianatos, nos quais se variou o tipo de amostras de isocianatos (alifáticos e aromáticos) incluídos no modelo, assim como a zona espectral selecionada. Em alguns modelos foi selecionada toda a zona espectral, enquanto que nos restantes apenas foi selecionada a zona relativa à banda de isocianatos. [46]

No modelo 1 foram incluídos tanto espectros de isocianatos alifáticos como aromáticos e foi selecionada toda a zona espectral. Para o modelo 2 também foram incluídos espectros de isocianatos alifáticos e aromáticos e foi selecionada a banda relativa ao grupo isocianato. Já para o modelo 3 foram incluídos apenas os espectros relativos às amostras que contêm isocianatos alifáticos e foi selecionada toda a zona espectral. O modelo 4 inclui também os espectros relativos aos produtos que contêm isocianatos alifáticos, mas apenas contêm selecionada a zona espectral relativa à banda do grupo de isocianatos. O modelo 5 contém os espectros dos isocianatos aromáticos com toda a zona espectral selecionada. Finalmente o modelo 6 inclui também os espectros relativos aos isocianatos aromáticos e apenas contém selecionada a zona espectral relativa ao grupo isocianato.

Nas Figuras 40 a 42 encontram-se os espectros incluídos nos seis modelos construídos. De notar que cada um dos isocianatos encontra-se disperso em diferentes tipos de solventes, e como tal as diferenças observadas não se devem apenas aos tipos de isocianato.

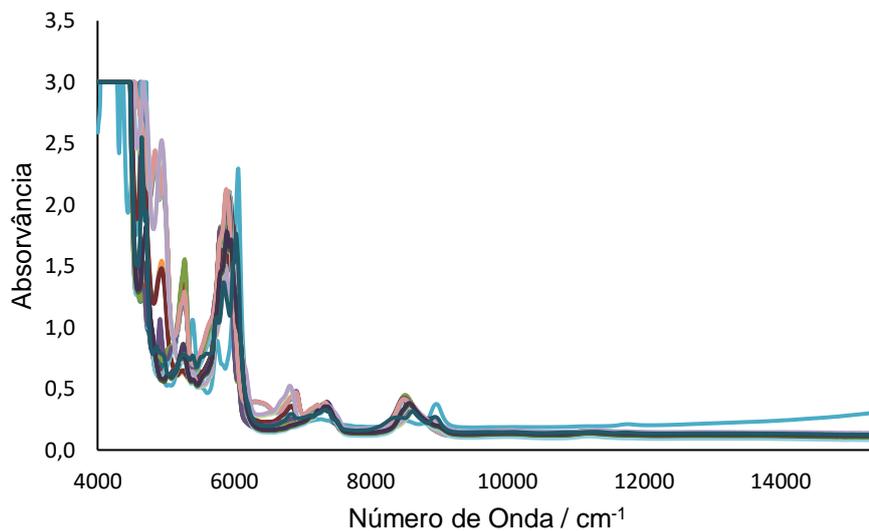


Figura 40 – Espectros de isocianatos alifáticos e aromáticos incluídos na construção dos modelos 1 e 2

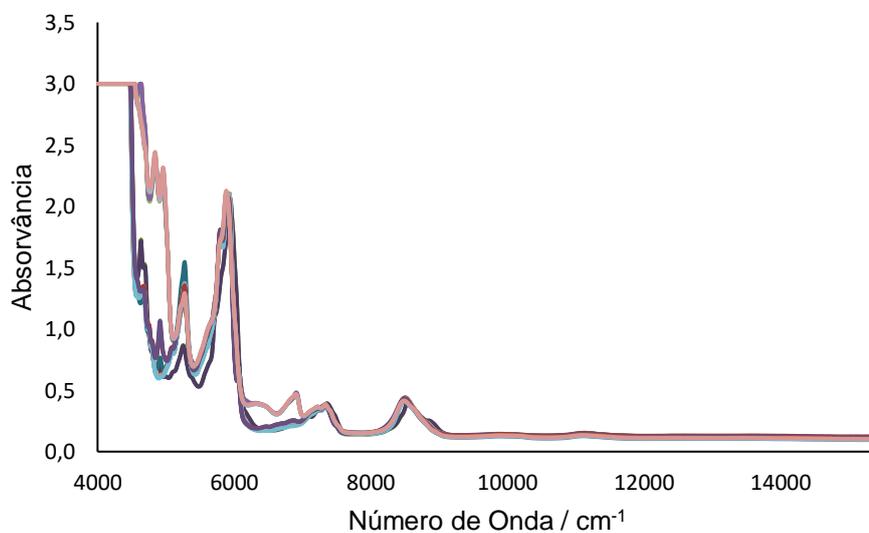


Figura 41 – Espectros de isocianatos alifáticos incluídos na construção dos modelos 3 e 4

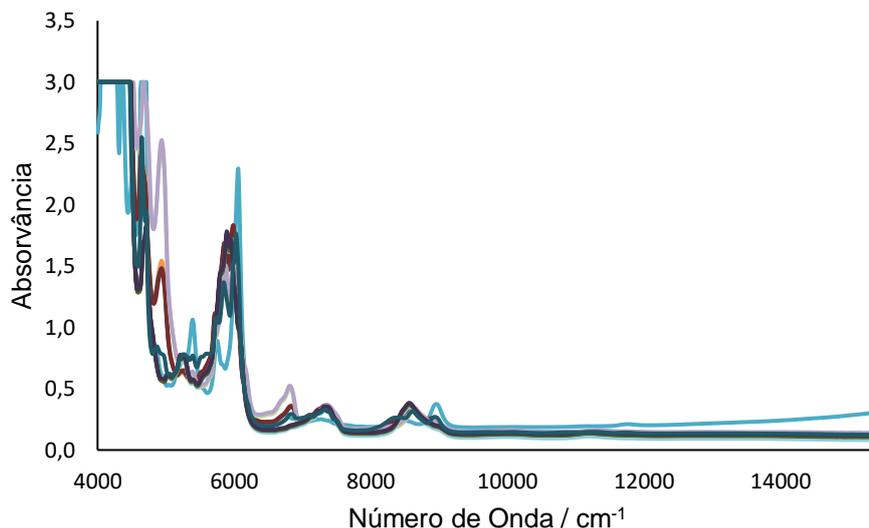


Figura 42 – Espectros de isocianatos aromáticos incluídos na construção dos modelos 5 e 6

Na Tabela 27 encontram-se os pré-processamentos utilizados, a zona espectral selecionada, mas também os parâmetros obtidos após a construção dos modelos. No Anexo D encontram-se os gráficos de PRESS e as retas de calibração para os seis modelos.

Tabela 27 – Parâmetros de construção dos modelos de teor de isocianatos

Modelo	Pré-Processamento	Região Espectral	Número de Fatores	Coefficiente de Determinação	RMSECV
1	SNV	4312 – 9188	7	0,9969	0,3221
2	SNV	4983 – 5477	9	0,9932	0,4751
3	SNV	4312 – 9188	5	0,9923	0,2450
4	SNV	4983 – 5477	4	0,9908	0,2668
5	SNV	4312 – 9188	4	0,9959	0,5062
6	SNV	4983 – 5477	6	0,9970	0,4322

Validação dos modelos de determinação do teor de isocianatos

A avaliação do desempenho dos modelos de determinação do teor de isocianatos foi feita testando produtos que continham isocianatos na sua constituição e os resultados encontram-se registados na Tabela 28.

Tabela 28 - Resultado das previsões dos modelos de isocianatos

Produto	%NCO (certificados de análise)	Modelos					
		1	2	3	4	5	6
1 - Alifático	15,0	15,3	19,1	16,1	16,4	4,2	6,9
2 - Alifático	16,4	17,2	18,9	17,3	16,6	5,0	3,5
3 - Alifático	13,1	12,5	15,2	9,7	14,9	7,4	3,4
4 - Aromático	5,9	6,1	6,8	6,2	7,2	6,8	6,7
5 - Aromático	5,9	6,0	6,7	6,0	7,1	6,7	6,3
6 - Alifático	6,6	7,0	13,1	7,2	10,9	5,4	10,7
7 - Alifático	4,5	6,8	13,2	8,4	8,2	3,7	19,1
8 - Alifático/Aromático	10,9	10,4	12,1	10,0	12,4	6,7	-2,0
9 - Alifático	13,2	12,5	13,7	11,9	14,4	6,1	3,6
10 - Alifático	14,5	12,9	14,4	14,3	14,0	1,8	1,2
11 - Alifático	12,0	13,0	17,2	13,5	13,4	5,7	8,8

Seguidamente foram calculados os erros absolutos e relativos para cada produto em cada um dos modelos e disposto sob forma de gráficos de barras representados nas Figuras 43 e 44.

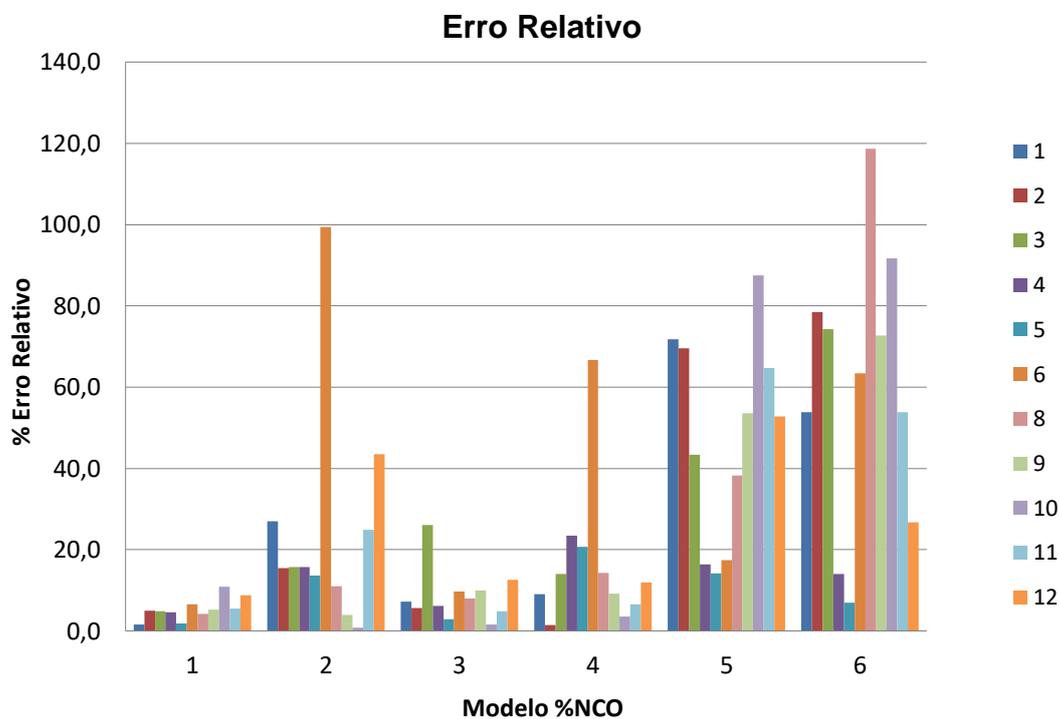


Figura 43 - Representação do erro relativo para cada um dos produtos nos modelos construídos

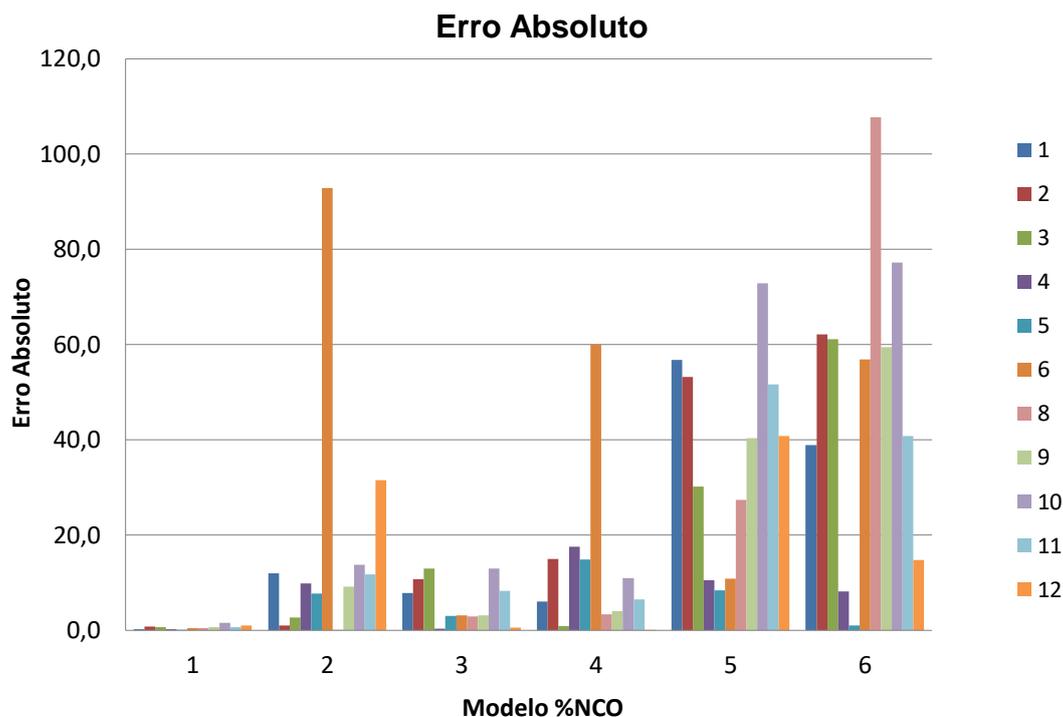


Figura 44 - Representação do erro absoluto para cada um dos produtos nos modelos construídos

Para os produtos 9 e 10, o modelo que resultou numa menor percentagem de erro relativo foi o modelo 2. O produto 2 resultou numa menor percentagem de erro relativo para o modelo 4 e para o produto 7 foi o modelo 5. O modelo 1 é o que melhor prevê os valores relativos ao teor de isocianato e por este motivo deve ser o modelo a adotar para a previsão do teor de isocianatos. Além disso faz todo o sentido ter um modelo capaz de determinar o teor de isocianatos independentemente de serem alifáticos ou aromáticos, pois a empresa possui produtos que contém ambos.

6.3. Influência da Temperatura no Valor Previsto e na Distância de Mahalanobis

Sabe-se que a temperatura à qual os espectros são adquiridos afeta a previsão do modelo, mas houve uma necessidade de perceber o verdadeiro impacto desse fator. Apesar do suporte de *vials* ser termostaticado a 30 °C, houve momentos durante o estágio em que a temperatura do ambiente impedia essa termostatização e como tal, a título académico houve um interesse de perceber qual o verdadeiro impacto da temperatura durante a aquisição de espectros. Para isso foram seleccionados três produtos que foram testados em modelos de aceitação/rejeição previamente construídos, após serem termostaticados numa gama de temperaturas que variava

entre 30,0 °C e 60,0 °C, e posteriormente registados os valores de previsão e distância de mahalanobis. Os modelos testados foram os modelos de aceitação/rejeição de dois endurecedores e um secante. De realçar que o secante 1 é o que apresenta menor viscosidade, o endurecedor 12 é o que apresenta maior viscosidade e o endurecedor 11 é o intermédio.

Na Tabela 29 encontram-se registados os valores previstos e a distância de mahalanobis para o secante 1.

Tabela 29 - Parâmetros da Influência da Temperatura para o secante 1

Temperatura	Secante 1		
	Valor Previsto	D.M	Resultado
30,0	1,015	0,928	Aprovado
35,0	1,007	0,953	Aprovado
40,0	0,974	1,008	Aprovado
45,0	0,969	1,088	Aprovado
50,0	0,950	1,460	Aprovado
55,0	0,935	2,121	Rejeitado
60,0	0,920	3,573	Rejeitado

Na Figura 45 encontra-se a representação gráfica dos parâmetros avaliados em função do aumento da temperatura.

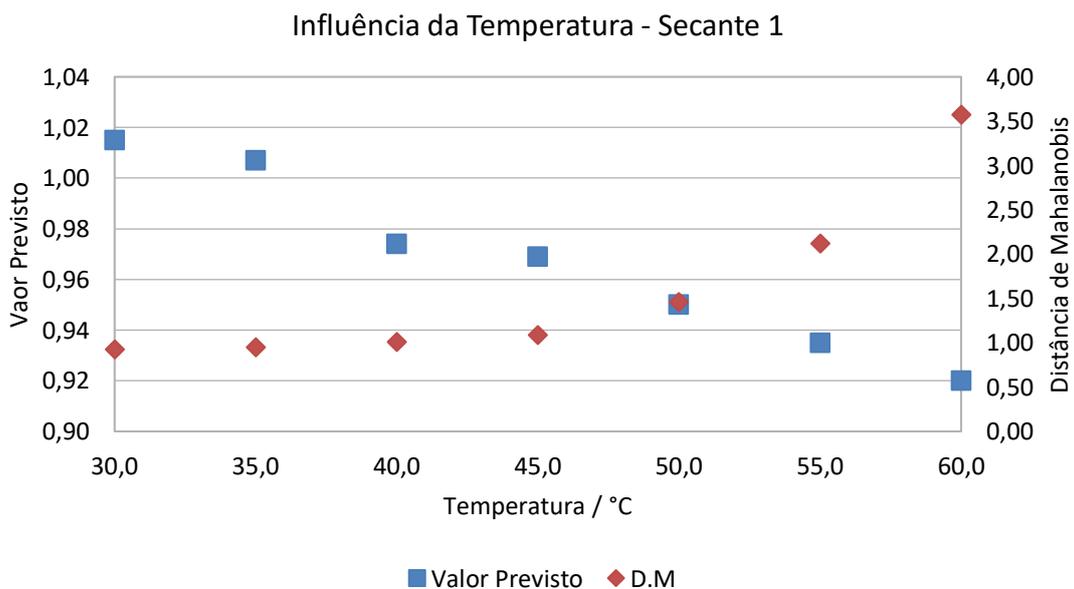


Figura 45 - Representação gráfica da variação do valor previsto e da distância de mahalanobis em função do aumento da temperatura para o secante 1

Foi feita a mesma avaliação para os endurecedores 11 e 12, sendo que os valores se encontram registados na Tabela 30 e 31 e as representações gráficas da

variação dos parâmetros avaliados em função da temperatura encontram-se nas Figuras 46 e 47.

Tabela 30 - Parâmetros da Influência da Temperatura para o Endurecedor 11

Temperatura	Endurecedor 11		
	Valor Previsto	D.M	Resultado
30,0	1,048	1,744	Aprovado
35,0	1,039	1,756	Aprovado
40,0	1,035	1,972	Aprovado
45,0	1,003	2,322	Aprovado
50,0	1,012	3,172	Rejeitado
55,0	0,992	4,080	Rejeitado
60,0	0,969	5,293	Rejeitado

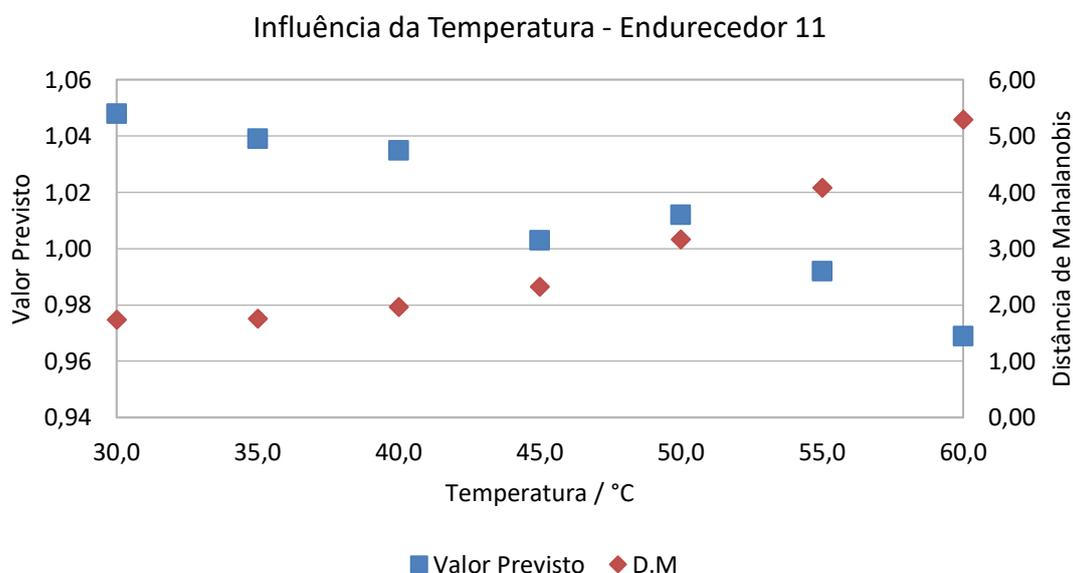


Figura 46 - Representação gráfica da variação da concentração e da distância de mahalanobis em função do aumento da temperatura para o endurecedor 11

Tabela 31 - Parâmetros da Influência da Temperatura para o endurecedor 12

Temperatura	Endurecedor 12		
	Concentração	D.M	Resultado
30,0	0,973	1,856	Aprovado
35,0	1,032	2,033	Aprovado
40,0	1,004	2,337	Aprovado
45,0	1,010	3,355	Rejeitado
50,0	0,991	5,141	Rejeitado
55,0	1,021	6,960	Rejeitado
60,0	1,036	7,939	Rejeitado

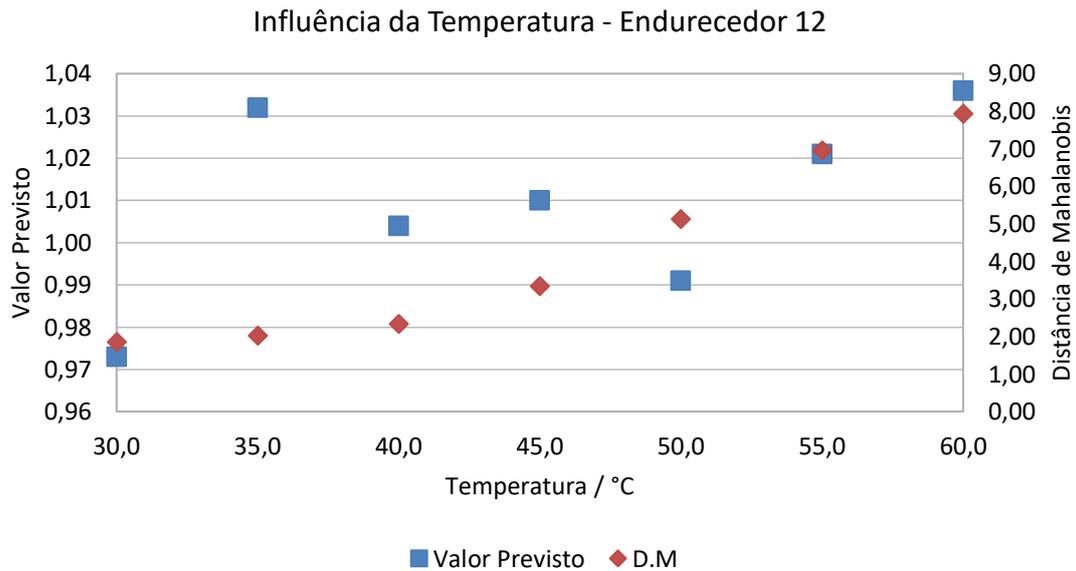


Figura 47 - Representação gráfica da variação da concentração e da distância de mahalanobis em função do aumento da temperatura para o endurecedor 12

Após análise dos gráficos anteriores é perceptível que com o aumento da temperatura face à temperatura utilizada durante a construção dos modelos, há um aumento da distância de mahalanobis, o que prova um afastamento do produto relativamente ao grupo (cluster) a que pertence. É também notório a diminuição do valor de previsão com o aumento da temperatura, para o secante 1 e o endurecedor 11. Já para o endurecedor 12 não é evidente o comportamento dos valores previsto pois estes apresentam uma distribuição aleatória. De realçar que este comportamento apenas se verificou para a amostra mais viscosa.

7. Conclusão

O objetivo deste estágio consistia na construção de modelos de aceitação/rejeição e posterior validação com a finalidade de estes serem utilizados no controlo de qualidade. Tendo em conta este objetivo foram construídos no total dezoito modelos de aceitação/rejeição. Numa outra vertente surgiu também a possibilidade de construir modelos quantitativos, nomeadamente de determinação do teor de sólidos e teor de isocianatos, sendo que foram construídos quatro e seis modelos, respetivamente. Durante a construção dos modelos quantitativos foi estudada a influência da seleção espectral total ou da banda com maior interesse para o fim destinado. Para além disto, fez-se um estudo sobre a influência da temperatura durante a aquisição de espetros por NIR.

Os modelos foram construídos de forma a ser o mais robustos possível e a dar origem a um valor de previsão o mais próximo da realidade possível. A eficácia da previsão está intimamente ligada com o número de fatores utilizado, que deve, num cenário ideal, ser o menor possível assegurando que contém toda a informação relevante e que a irrelevante é descartada. Durante a construção dos modelos o número de fatores variou entre 3 e 16.

Todos os modelos estão sujeitos à perda de robustez, para contrariar este facto é fundamental enriquecer cada um dos modelos com novos espetros impedindo assim a sua desatualização e a possibilidade de uma previsão errada.

Relativamente aos modelos aceitação/rejeição construídos, a maioria provou ser capaz de aprovar ou rejeitar corretamente todas as amostras de produtos tanto com excesso, como com défice e contaminações de matérias-primas. Contudo foram verificadas algumas aprovações não previstas, que impossibilitaram a utilização de alguns modelos no controlo de qualidade. Além disso não foi possível realizar uma validação exaustiva para todos os casos ou pelo estado físico em que se encontravam as matérias-primas ou pela escassez de produtos.

Os modelos quantitativos, ou seja, o modelo de determinação do teor de sólidos e o modelo de determinação do teor de isocianatos, demonstraram um bom desempenho com erros relativos baixos.

De realçar que todos os modelos construídos são fundamentais para economizar tempo e impedem a manipulação desnecessária de produtos nocivos para a saúde, como é o caso da determinação do teor de sólidos que possui um tempo de análise de 1 hora e a determinação do teor de isocianatos que engloba uma titulação.

De reforçar que tanto os modelos de aceitação/rejeição como os modelos de determinação de teor de sólidos e o modelo de determinação de teor de isocianatos necessitam de ser periodicamente atualizados e reforçados com novos espetros de produtos conformes, de forma a retardar ou até mesmo impedir a perda de robustez do modelo, previsão errada e conseqüente diagnóstico falso. É preciso também ter em conta que cada vez que a formulação de um determinado produto é alterada, quer por substituição de uma determinada matéria-prima, quer pela quantidade de matéria-prima, é necessário construir um novo modelo.

8. Referências Bibliográficas

- [1] "CIN," [Online]. Available: <https://cin.com/pt/quem-somos>. [Acedido em Dezembro 2019].
- [2] D. Stoye e W. Freitag, *Paints, Coatings and Solvents*, Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- [3] "Associação Portuguesa de Tintas," [Online]. Available: <http://www.aptintas.pt/breveHistoriaTintas.aspx>. [Acedido em Março 2020].
- [4] J. M. R. Fazenda, *Tintas e Vernizes: Ciências e Tecnologia*, São Paulo: Edgard Blucher, 2005.
- [5] BS EN ISO 4618:2012, *Paints and varnishes. Terms and definitions*, 2012.
- [6] CIN, *Curso Geral de Tintas*, Maio de 2019.
- [7] Instituto Português da Qualidade, "Norma Portuguesa para Tintas e Vernizes - Termos e definições (ISO 4618:2012)," 2012.
- [8] *Diretiva 2004/42/CE, Jornal Oficial da União Europeia, nº L 143/87, 30 de Abril 2004*.
- [9] The Freedonia Group, *Pigments: Inorganic, Organic & Specialty*, Cleveland: The Freedonia Group, 2007.
- [10] Governo do Estado de São Paulo, *Tintas e Vernizes - Guia Técnico Ambiental de Tintas e Vernizes*, São Paulo, 2006.
- [11] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Compendium of Chemical Terminology - Gold Book*, Berlim: Wiley, 2014.
- [12] A. S. Nasar e G. Libni, "Forward and reverse reactions of N-methylanilineblocked polyisocyanates: a clear step into double Arrhenius plots and equilibrium temperature of thermally reversible reactions," *Royal Society of Chemistry*, 2017.
- [13] M. Gilbert, *Brydson's Plastics Materials*, Reino Unido: Butterworth-Heinemann, 2017.
- [14] "Polymer Properties Database," [Online]. Available: <https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Urethanes.html>. [Acedido em Abril 2020].
- [15] D. C. Allport, D. S. Gilbert e S. M. Outterside, *MDI and TDI: Safety, Health and the Environment.*, Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

- [16] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, Flórida: CRC Press, 2012.
- [17] L. D. F. R. S. William Herschel, "Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays of the Sun," in *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Royal Society of London, 1800, pp. 284-292.
- [18] C. Pasquini, "Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 14, pp. 198-219, 2003.
- [19] P. Williams, "Karl H. Norris, the Father of Near-Infrared," *NIR news*, vol. 30, 2019.
- [20] T. Davies, "The history of near infrared spectroscopic analysis: Past, present and future – "From sleeping technique to the morning star of spectroscopy"," *Analisis Magazine*, vol. 4, 1998.
- [21] Organização Internacional do Trabalho, [Online]. Available: <https://www.futurelearn.com/courses/food-fraud/0/steps/10512>. [Acedido em Abril 2020].
- [22] Metrohm, *NIR Spectroscopy - A guide to near-infrared spectroscopic analysis*, 2013.
- [23] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz e J. R. Vyvyan, *Introdução à espectroscopia*, Washington: Cengage Learning, 2016.
- [24] G. A. Helfer, M. F. Ferrão, C. d. V. Ferreira e N. Hermes, "Aplicação de métodos de análise multivariada no controle qualitativo de essências alimentícias empregando espectroscopia no infravermelho médio," *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2006.
- [25] "U.S Pharmacopeia," [Online]. Available: http://www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_c1119.html. [Acedido em Maio 2020].
- [26] M. Blanco e I. Villarroya, "NIR spectroscopy: a rapid-response analytical," *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 21, nº 4, pp. 240-250, 2002.
- [27] BS EN ISO 11909:2007, *Binders for paints and varnishes - Polyisocyanate resins - General methods of test*, 2007.
- [28] ABB Analytical Measurements, "Using FT NIR Spectroscopy to Determine NCO % In Polyurethane Polymers," 2018.
- [29] Metrohm, "Determination of isocyanate content using Vis-NIR spectroscopy," *NIR Application Note*, 2018.
- [30] S. H. S. Siqueira, R. C. L. Dutra e M. F. Diniz, "Determinação por Espectroscopia nas Regiões MIR/NIR do Teor de NCO em Adesivos Poliuretânicos," em *Polímeros: Ciências e*

Tecnologia, 2008, p. 57–62.

- [31] Metrohm, “Simultaneous determination of multiple quality parameters of polyols using Vis-NIR spectroscopy,” *NIR Application Note*, 2018.
- [32] Metrohm, “Rheological additive and wax in packaging paint by Vis-NIR spectroscopy,” *NIR Application Note*, 2019.
- [33] Metrohm, “Simultaneous determination of multiple quality parameters in epoxy resins using Vis-NIR spectroscopy,” *NIR Application Note*, 2018.
- [34] M. Vagnini, C. Miliani, L. Cartechini, P. Rocchi, B. G. Brunetti e A. Sgamellotti, “FT-NIR spectroscopy for non-invasive identification of natural polymers and resins in easel paintings,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, p. 2107–2118, 2009.
- [35] R. Yivlialin, A. Galli, L. Raimondo, M. Martini e A. Sassella, “Detecting the NIR Fingerprint of Colors: The Characteristic Response of Modern Blue Pigments,” *Heritage*, pp. 2255-2261, 2019.
- [36] M. Strojnik e M. Bravo-Medina, “Study of Transparency of Pigments to Near Infrared,” *Proceedings*, vol. 27, 2019.
- [37] R. G. Brereton, “A short history of chemometrics: a personal view,” *Journal of Chemometrics*, vol. 28, pp. 749-760, 2014.
- [38] J. N. Miller e J. C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, England: Pearson, 2010.
- [39] O. Galtier, O. Abbas, Y. L. Dréau, C. Rebufa, J. Kister, J. Artaud e N. Dupuy, “Comparison of PLS1-DA, PLS2-DA and SIMCA for classification by origin of crude petroleum oils by MIR and virgin olive oils by NIR for different spectral regions,” *Vibrational Spectroscopy*, pp. 132-140, 2010.
- [40] N. M. A. El-Abasawy, K. A.-S. M. Attia, A. A. Abouserie, A. El-Olemy e A. O. Elsayed, “Application of TLC densitometric and UV spectrophotometric techniques for simultaneous determination of indacaterol and glycopyrronium in inhalation capsules used for treatment of chronic obstructive pulmonary disease,” *European Journal of Biomedical and Pharmaceutical sciences*, vol. 5, pp. 80-89, 2018.
- [41] Y. Bi, K. Yuan, W. Xiao, J. Wu, C. Shi, J. Xia, G. Chu, G. Zhang e G. Zhou, “A local pre-processing method for near-infrared spectra, combined with spectral segmentation and standard normal variate transformation,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 909, pp. 30-40, 2016.
- [42] J. Sandak, A. Sandak e R. Meder, “Assessing trees, wood and derived products with near infrared spectroscopy: hints and tips,” *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, vol. 24, pp.

485-505, 2016.

- [43] J. Skogholt, K. H. Liland e U. G. Indahl, "Baseline and interferent correction by the Tikhonov Regularization framework for linear least squares modeling," *Journal of Chemometrics*, 2017.
- [44] M. H. Sharif e C. Djeraba, "A Simple Method for Eccentric Event Espial Using Mahalanobis Metric," *E. Bayro-Corrochano and J.-O. Eklundh (Eds.)*, pp. 417 - 424, 2009.
- [45] NP EN ISO 3251:2009, *Tintas, Vernizes e Plásticos: Determinação do teor de matéria não volátil*, 2009.
- [46] S. H. S. Siqueira, R. C. Dutra e M. F. Diniz, "Determinação por Espectroscopia nas Regiões MIR/NIR do Teor de NCO em Adesivos Poliuretânicos," *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, pp. 57-62, 2008.

Anexos

Anexo A – Espectros dos vernizes

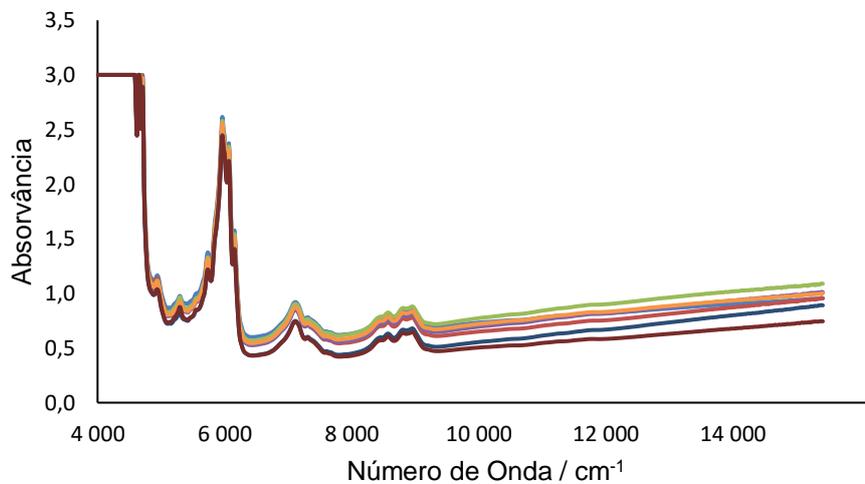


Figura A1 - Espectros do verniz 2 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

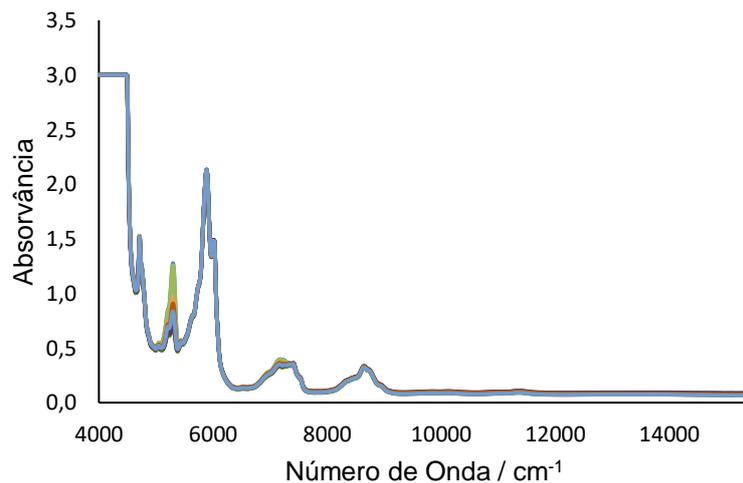


Figura A2 - Espectros do verniz 4 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

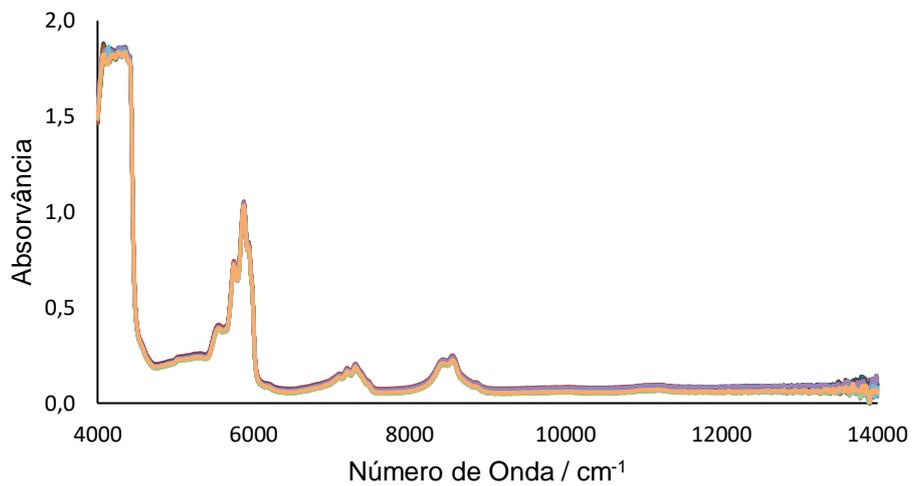


Figura A3 - Espectros do verniz 5 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

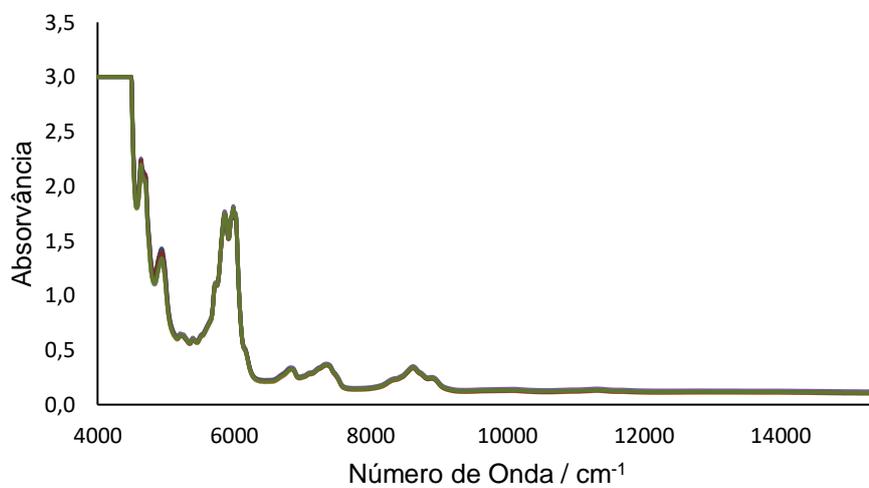


Figura A4 - Espectros do verniz 6 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

Anexo B – Espectros dos endurecedores

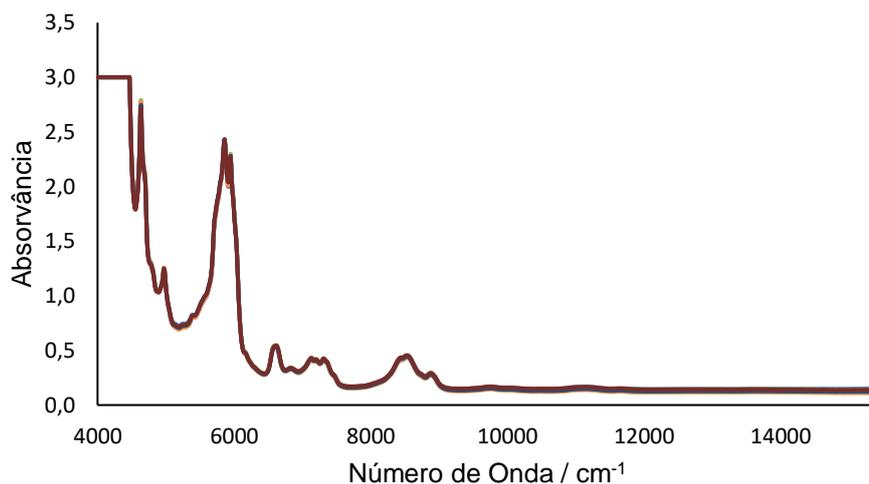


Figura B1 - Espectros do endurecedor 2 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

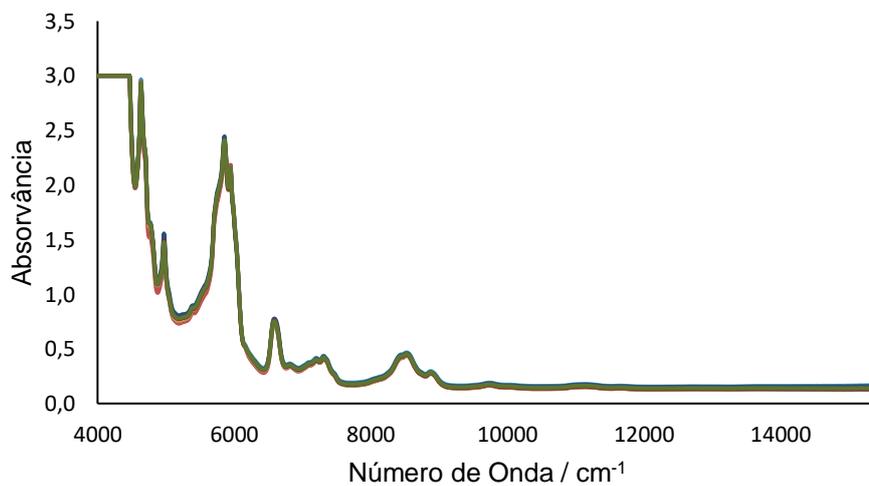


Figura B2 - Espectros do endurecedor 3 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

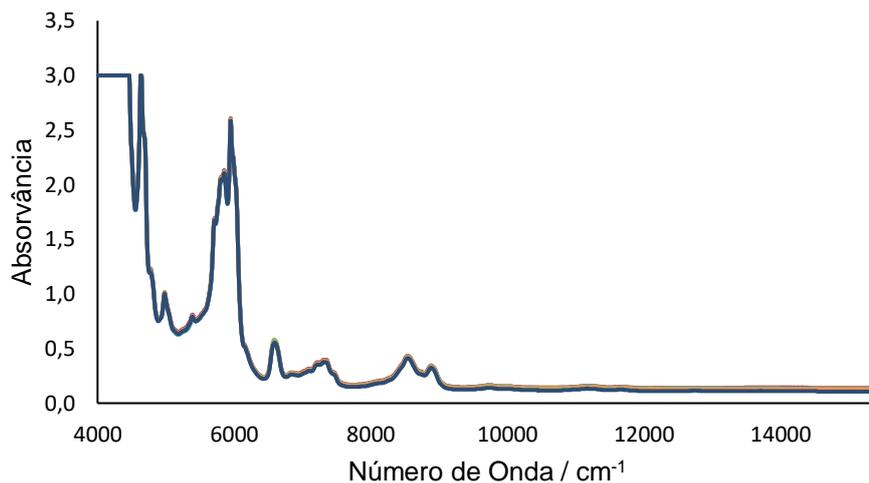


Figura B3 - Espectros do endurecedor 4 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

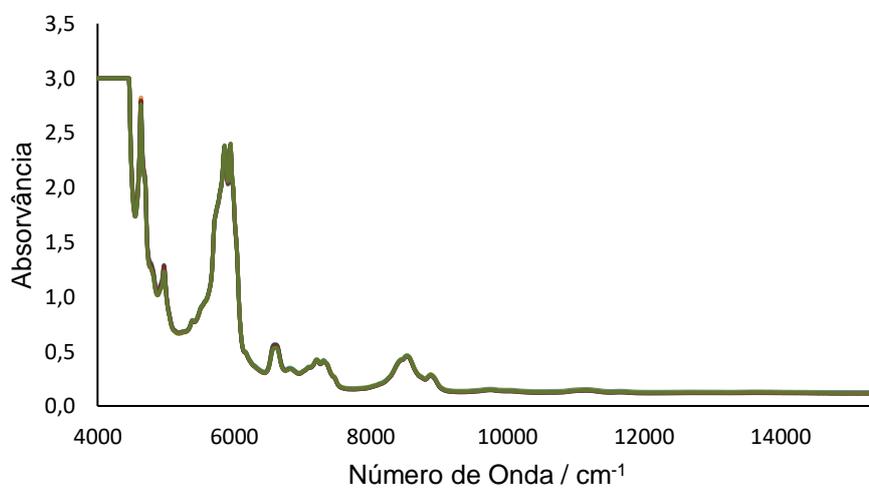


Figura B4 - Espectros do endurecedor 5 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

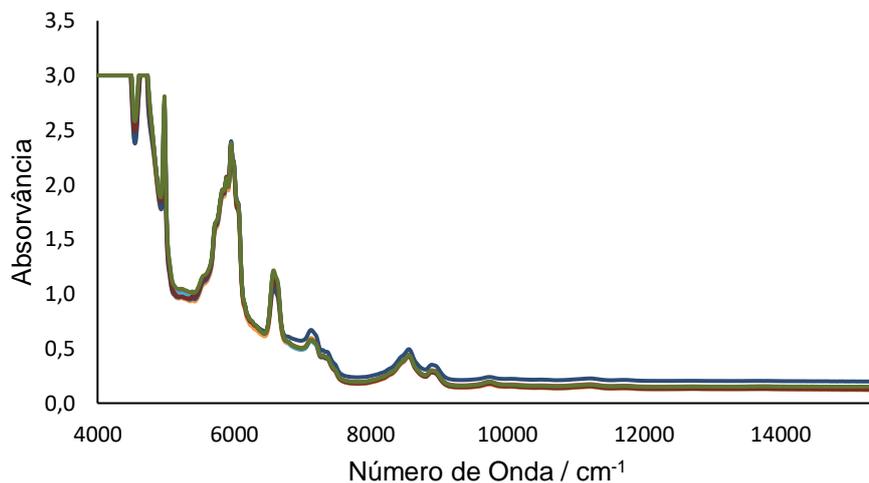


Figura B5 - Espectros do endurecedor 6 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

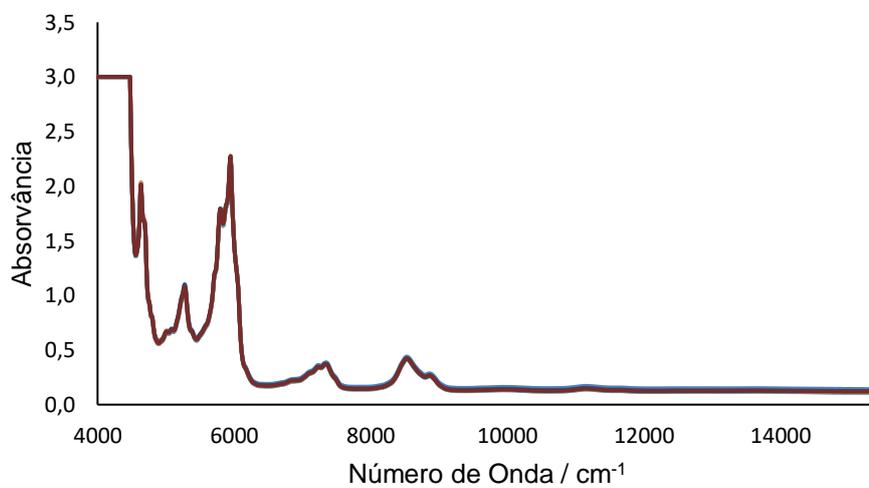


Figura B6 - Espectros do endurecedor 7 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

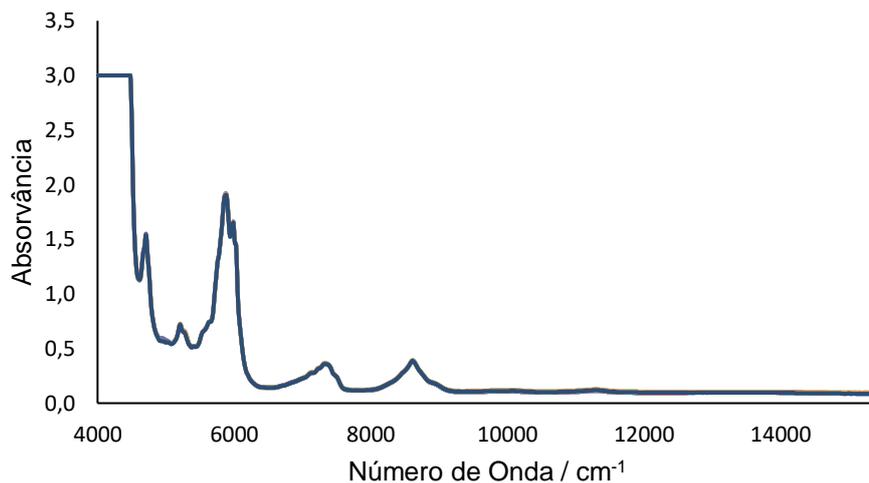


Figura B7 - Espectros do endurecedor 8 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

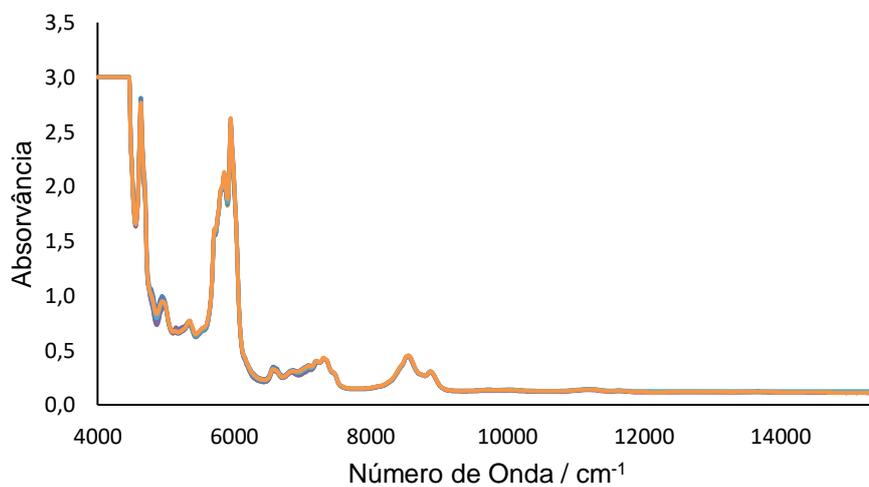


Figura B8 - Espectros do endurecedor 9 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

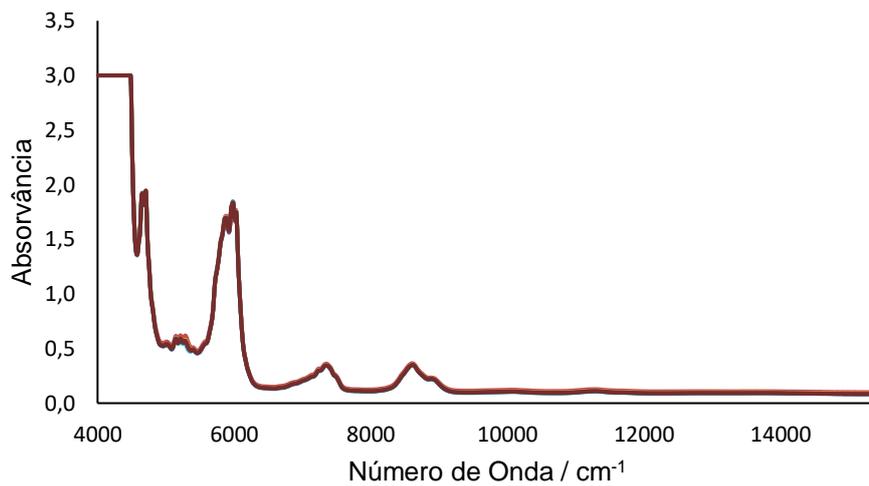


Figura B9 - Espectros do endurecedor 10 utilizados na construção do modelo aceitação/rejeição

Anexo C – Espetros incluídos nos modelos de determinação do teor de sólidos

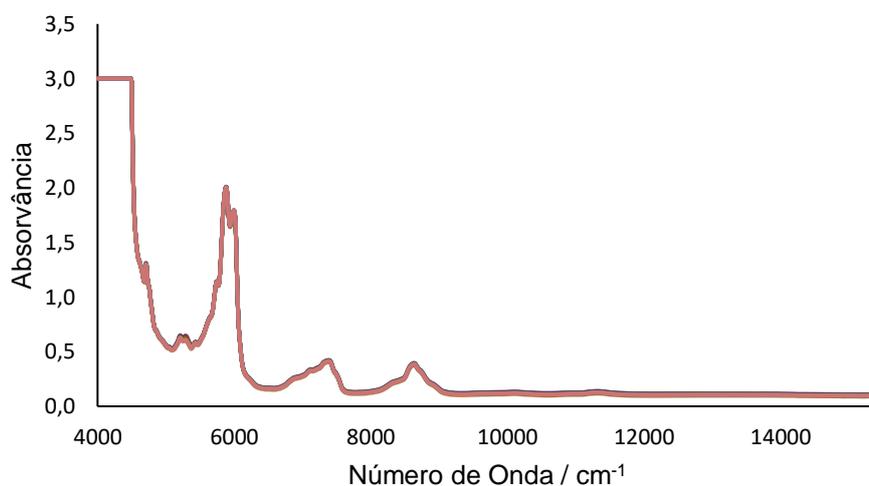


Figura C1 - Espetros do verniz 3 utilizados na construção do modelo de determinação de teor de sólidos

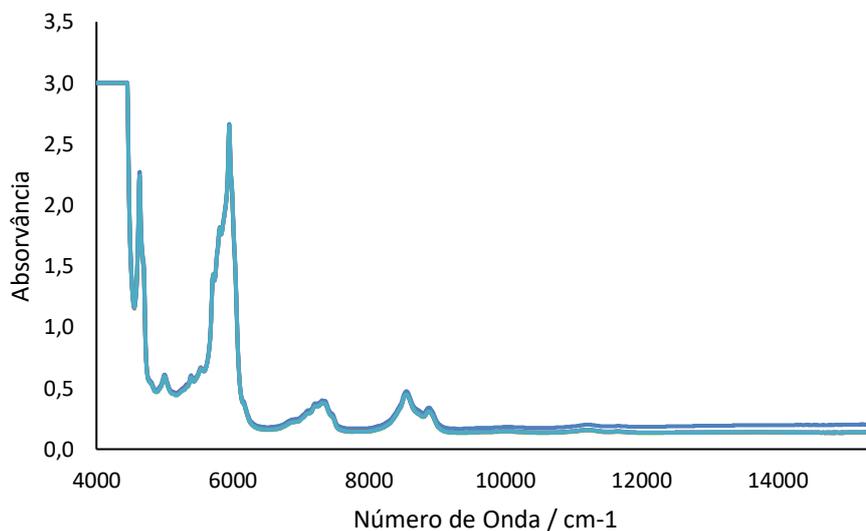


Figura C2 – Espetros do verniz 8 utilizados na construção do modelo de determinação de teor de sólidos

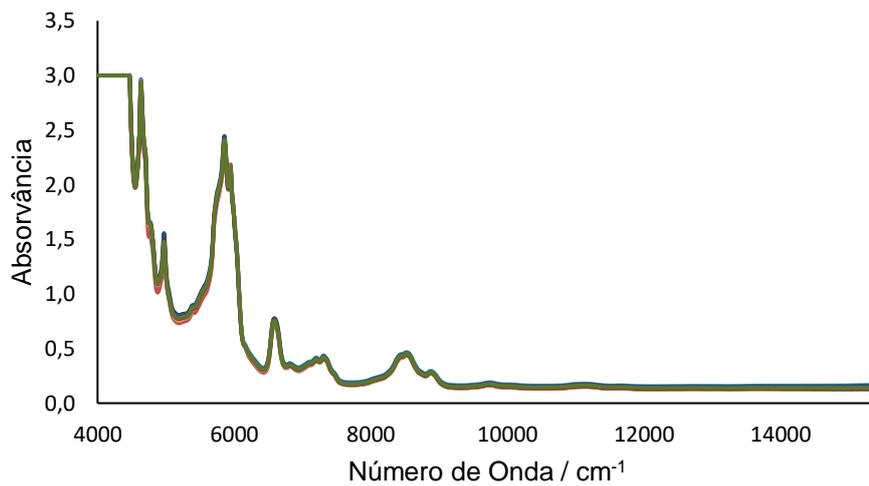


Figura C3 – Espectros do endurecedor 3 utilizados na construção do modelo de determinação de teor de sólidos

Anexo D – Gráficos PRESS e retas de calibração para os modelos de determinação do teor de isocianatos

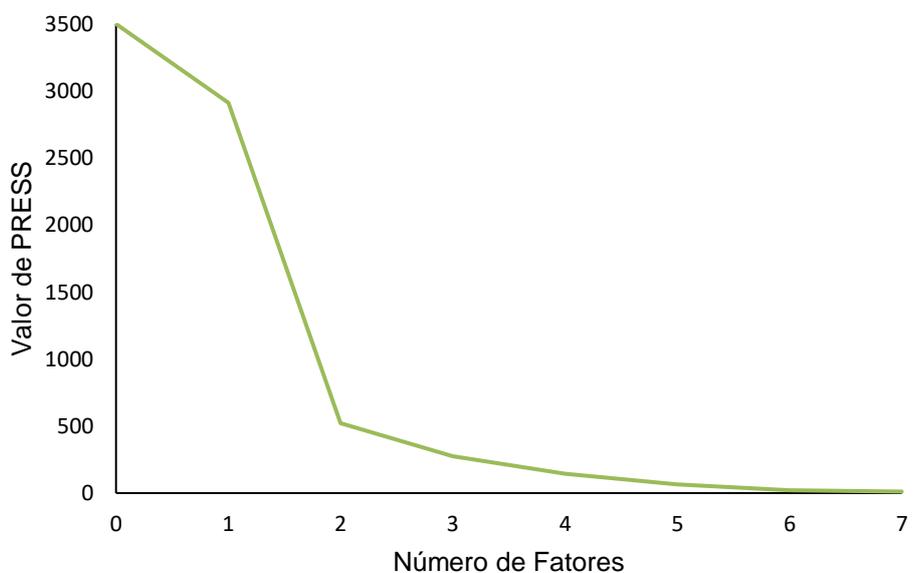


Figura D1 – Gráfico PRESS do Modelo 1

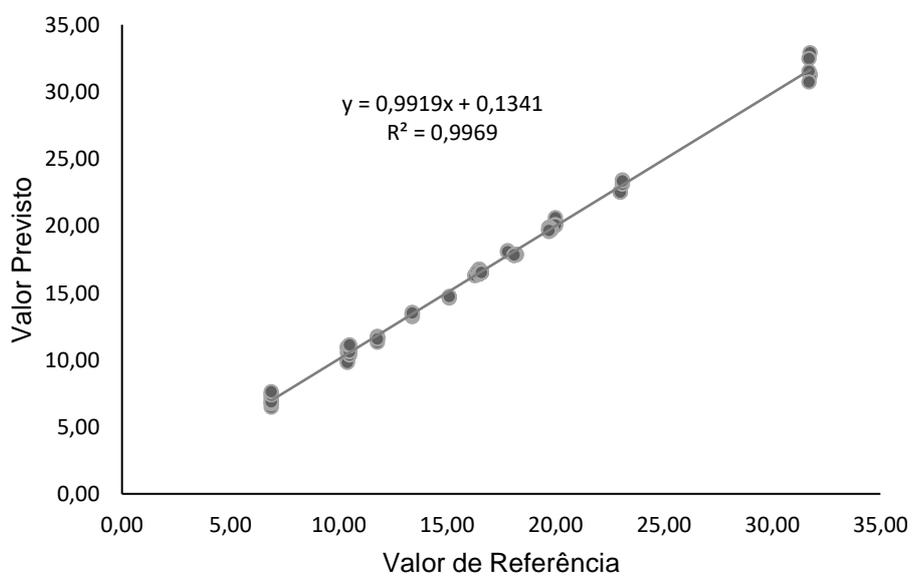


Figura D2 – Reta de calibração do Modelo 1

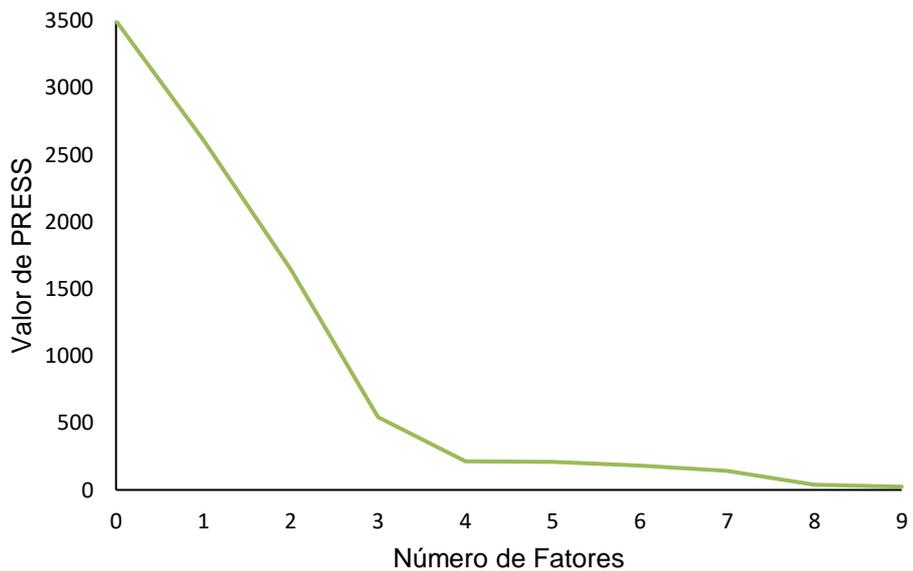


Figura D3 – Gráfico PRESS do Modelo 2

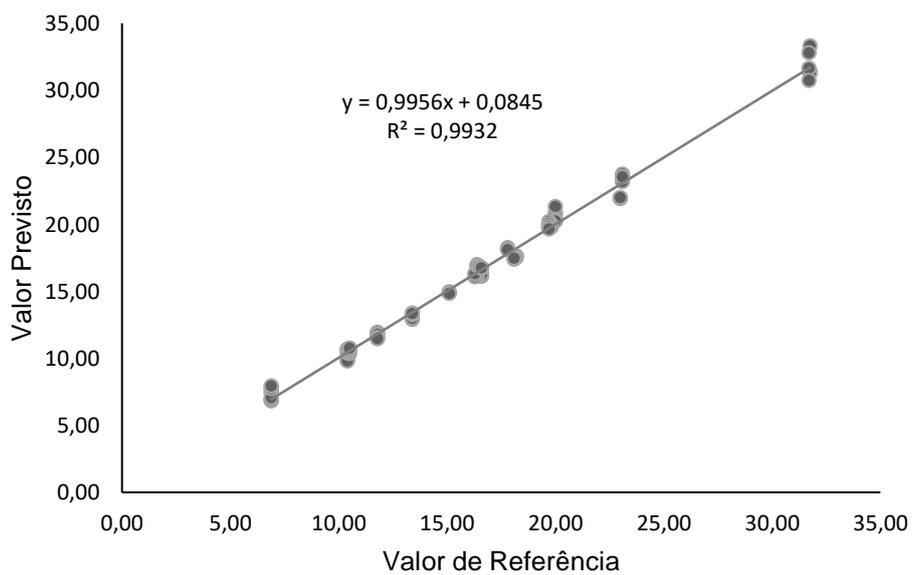


Figura D4 – Reta de calibração do Modelo 2

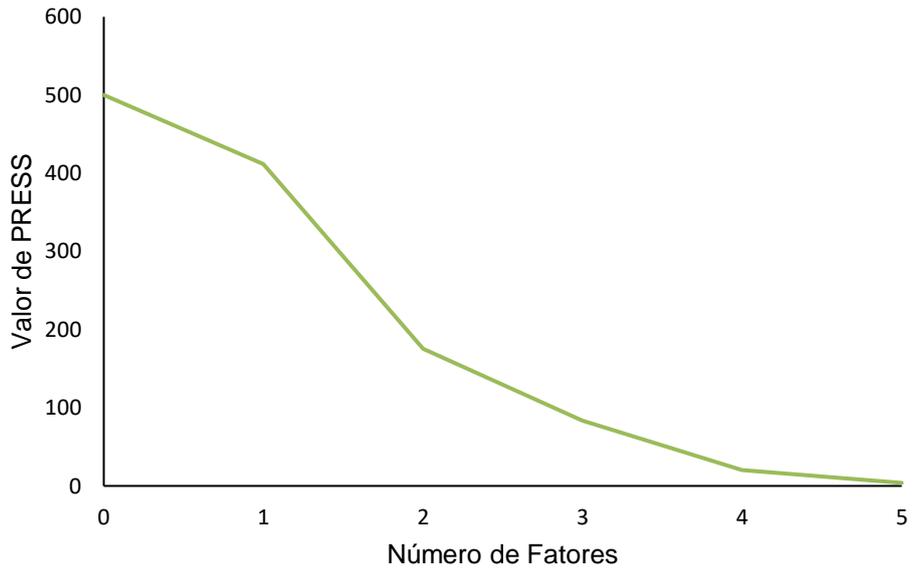


Figura D5 – Gráfico PRESS do Modelo 3

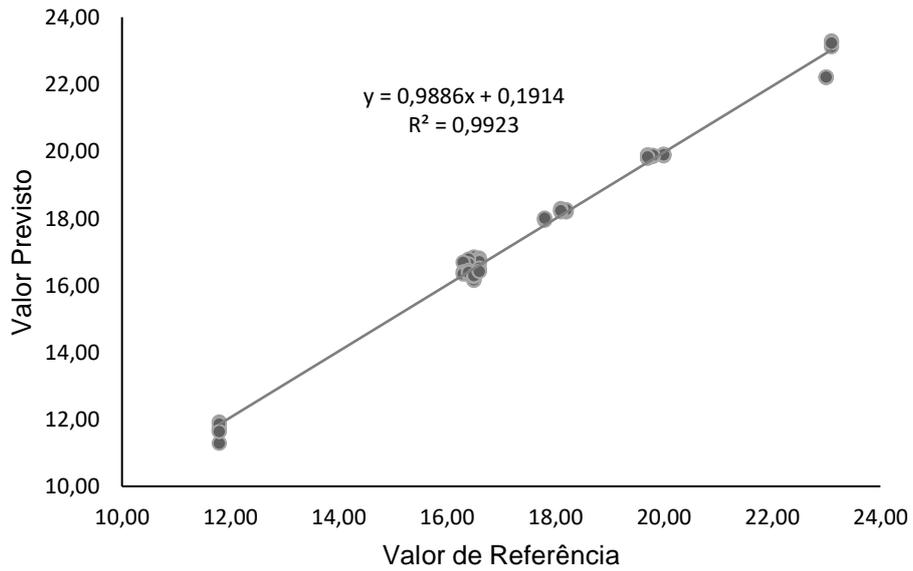


Figura D6 – Reta de calibração do Modelo 3

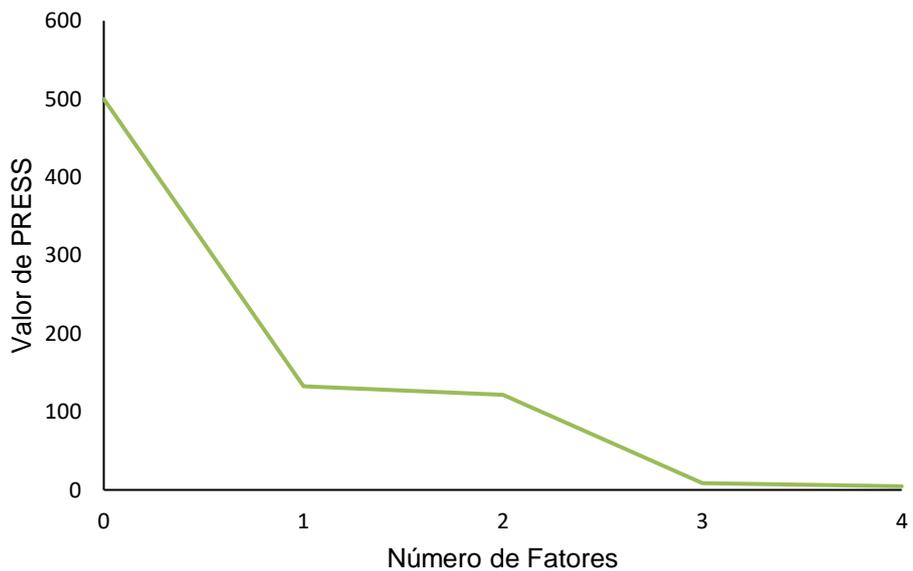


Figura D7 – Gráfico PRESS do Modelo 4

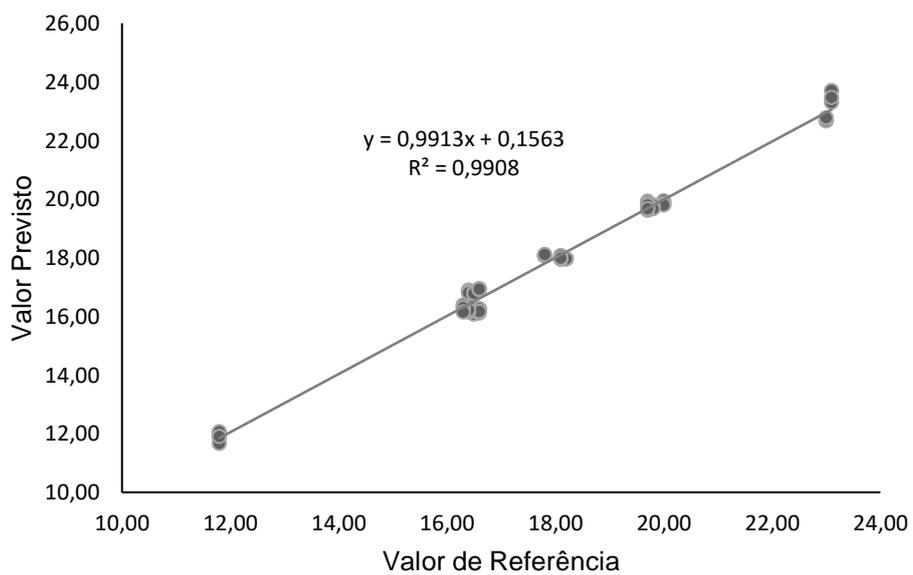


Figura D8 – Reta de calibração do Modelo 4

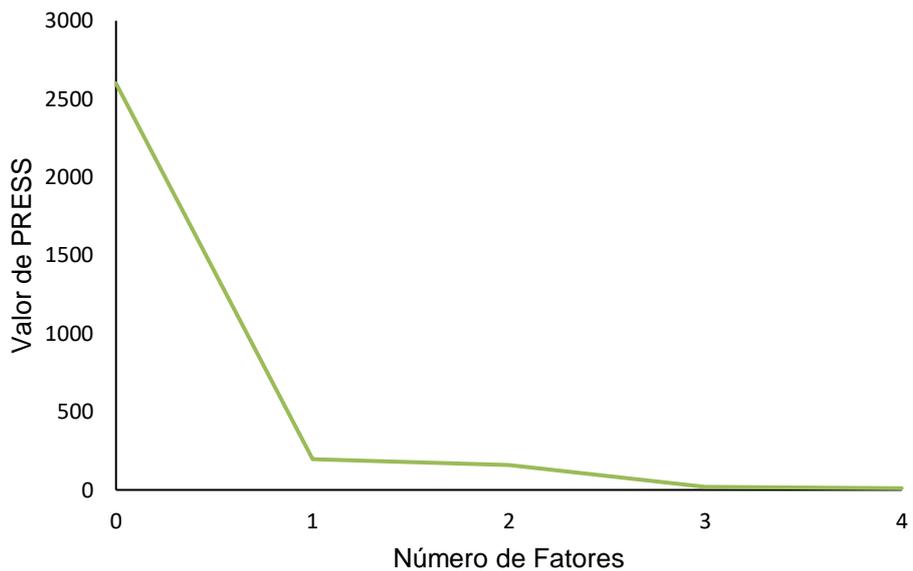


Figura D9 – Gráfico PRESS do Modelo 5

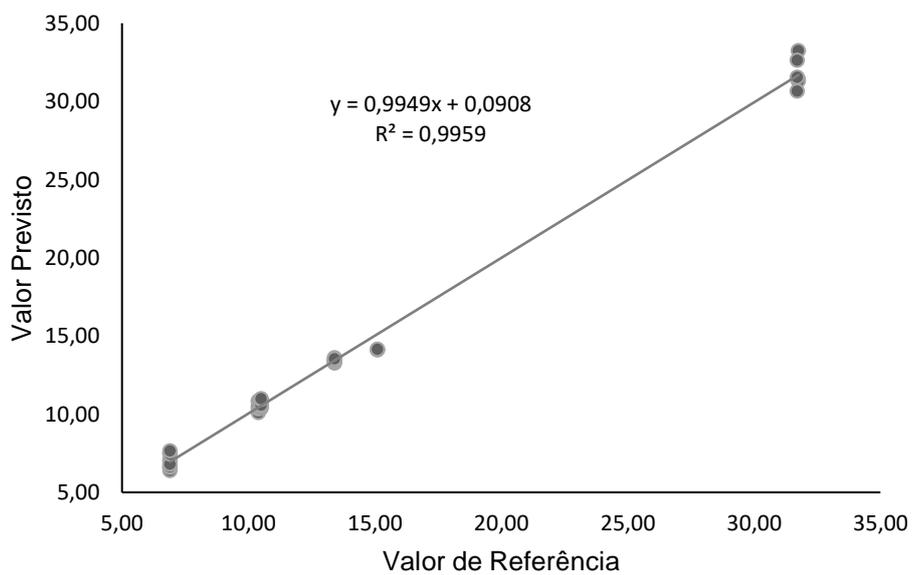


Figura D10 – Reta de calibração do Modelo 5

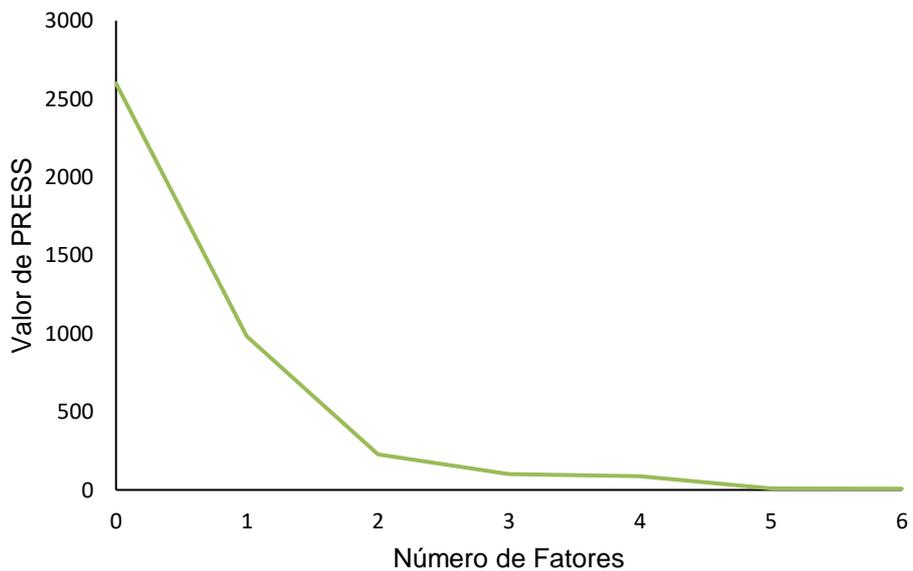


Figura D11 – Gráfico PRESS do Modelo 6

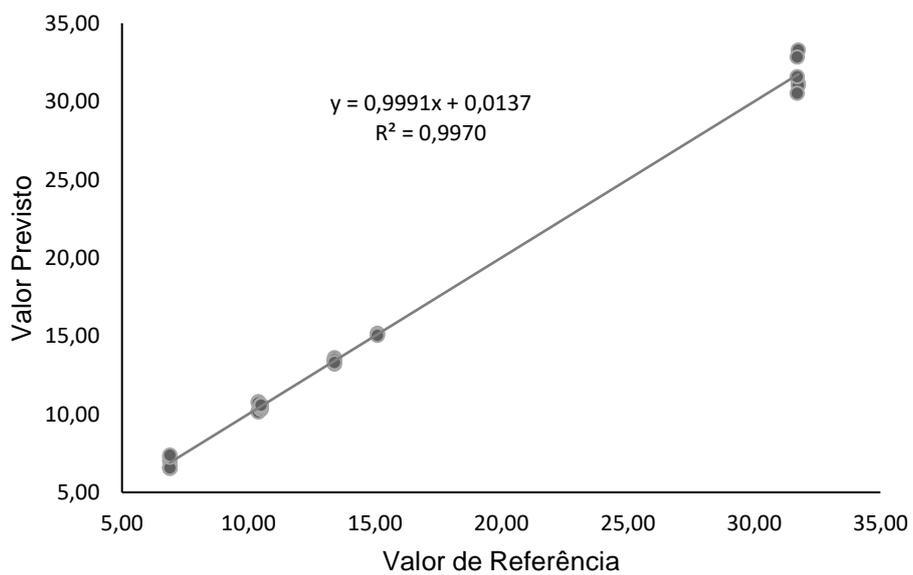


Figura D12 – Reta de calibração do Modelo 6