M 2020

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

TINTAS DE BASE AQUOSA: COMPARAÇÃO DE METODOLOGIAS NA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO

CATARINA EVANGELISTA BASTOS DA ROCHA NUNES
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ÁREA CIENTÍFICA

DOCUMENTO CONFIDENCIAL. UTILIZAR APENAS PARA PROPÓSITOS DE AVALIAÇÃO

Agradecimentos

A elaboração deste trabalho teve a contribuição de diversas pessoas e entidades na qual manifesto o meu sincero agradecimento.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos orientadores deste trabalho. Às Professoras Margarida Bastos e Joana Peres, pelo acompanhamento prestado, disponibilidade, conselhos e ajuda em esclarecer as minhas dúvidas e na resolução de problemas. E, ainda, à Professora Margarida Bastos por tornar possível a realização dos ensaios no laboratório E143 do Departamento de Engenharia Química. À Engenheira Filipa Oliveira pelo acompanhamento e disponibilidade no esclarecimento de todas as dúvidas que foram surgindo. Ao Engenheiro Nuno Barbosa pela oportunidade de estágio.

À Engenheira Liliana Pereira pela disponibilidade, acompanhamento prestado e por tornar possível a realização dos ensaios no laboratório E002 do Departamento de Engenharia Química.

A todos os colaboradores do grupo *Barbot* pelo acolhimento desde o primeiro dia.

Por fim, mas não menos importante, à minha família e amigos pelo apoio ao longo do meu percurso académico e por me acompanharem nos momentos difíceis.

As Profas. Margarida Bastos e Joana Peres, orientadora e co-orientadora desta dissertação, são membros integrados do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

REPÚBLICA PORTUGUESA

Resumo

Na indústria das tintas a comprovação da composição é essencial para que as tintas produzidas estejam em conformidade com a formulação desejada. A existência de métodos que permitam a determinação simultânea de vários componentes das tintas é de extrema relevância para qualquer Departamento de Investigação e Desenvolvimento. O objetivo principal deste trabalho foi a confirmação da potencialidade da metodologia FTIR-PLS para determinação simultânea de vários componentes de tintas de base aquosa por comparação com o método por Calcinação e as especificações técnicas das tintas analisadas.

Para atingir tal objetivo foi efetuada a determinação da composição de 12 tintas diferentes pelos métodos por Calcinação (teores de água/sólidos, compostos orgânicos voláteis (COV's), polímero e carbonato de cálcio) e por ICP-OES (teor de dióxido de titânio) nas cinzas das tintas tendo sido inicialmente analisadas, por Calcinação, as principais matérias primas dessas mesmas tintas. Por outro lado, foram obtidos os registos de Infravermelho das 12 tintas e previstos os teores desses mesmos constituintes aplicando os métodos de FTIR-PLS previamente desenvolvidos numa dissertação de mestrado anterior na empresa. Com vista a avaliar a exatidão da composição das tintas obtidas pelas dois métodos foi efetuada uma regressão linear e um test-t emparelhado através do programa *Minitab* ®.

O facto de as tintas de base aquosa serem uma mistura complexa refletiu-se pela sobrevalorização dos teores de água e carbonato de cálcio e subvalorização dos teores de polímero e de dióxido de titânio, determinados pelo método por Calcinação em comparação com as especificações técnicas consideradas exatas. No entanto essas tendências foram inferiores para esses mesmos componentes quando determinados pelo método de FTIR-PLS, sendo de mencionar que, contrariamente ao método por Calcinação, o teor de polímero apresenta-se apenas ligeiramente sobrevalorizado. O uso de modelos de regressão linear e do test-t emparelhado permitiu concluir que os teores experimentais de água, polímero, carbonato de cálcio e dióxido de titânio são mais exatos para o método por FTIR-PLS do que os determinados pelo método por Calcinação-ICP/OES. Como conclusão final deste trabalho foi possível concluir que o método de FTIR-PLS será vantajoso relativamente ao método convencional por Calcinação, permitindo a determinação simultânea dos teores dos vários componentes de tintas de base aquosa através da análise de amostras sem qualquer pré-tratamento.

Palavras Chave (Tema): **Tintas de base aquosa, Calcinação-ICP/OES, FTIR-PLS, Especificações técnicas**

Abstract

In the paint industry, proof of composition is essential for the paints produced to be in compliance with the desired formulation. The existence of methods that allow the simultaneous determination of various components of the paints is extremely relevant for any Research and Development Department. The main objective of this work was the confirmation of the potential of FTIR-PLS methodology for simultaneous determination of various components of water-based paints compared to the calcination method and the technical specifications of the analyzed paints.

To achieve this objective, the composition of 12 different paints was determined by Calcination methods (water/solids contents, volatile organic compounds (VOCs), polymer, calcium carbonate) and ICP-OES (titanium dioxide) content in the ashes of the paints having been initially analyzed, by calcination, the main raw materials of these same paints. On the other hand, the infrared records of the 12 paints were obtained and the levels of these same constituents were predicted applying the FTIR-PLS method previously developed in a previous master's dissertation at the company. In order to assess the accuracy of the composition of the paints obtained by the two methods, a linear regression and a test-t paired were done through the *Minitab* ® program.

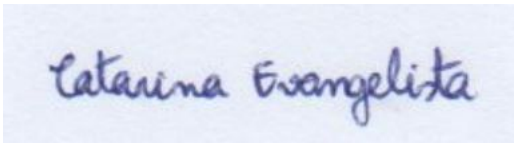
The fact that water-based paints are a complex mixture was reflected by the overvaluation of water and calcium carbonate contents and undervaluation of polymer and TiO_2 contents, determined by the calcination method in comparison with the technical specifications considered accurate. However, these trends were lower for these same components when determined by the FTIR-PLS method, being of mention that, contrary to the calcination method, the polymer content presents itself only slightly overvalued. The use of linear regression models and the t-test paired allowed to conclude that the experimental contents of water, polymer, calcium carbonate and titanium dioxide are more accurate for the FTIR-PLS method than those determined by the Calcination-ICP-OES method. As a final conclusion of this work it was possible to conclude that the FTIR-PLS method will be advantageous over the conventional method by calcination, allowing the simultaneous determination of the contents of the various components of water-based paints through sample analysis without any pre-treatment.

Keywords (Theme): **Water-based paints, Calcination-ICP/OES, FTIR-PLS, Technical specifications.**

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar



Índice

1 Introdução 1

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto 1

1.2 Apresentação da Empresa 1

1.3 Contributos da Autora para o Trabalho 2

1.4 Organização da Tese 2

2 Contexto e Estado da Arte 4

2.1 Tintas e seus constituintes 4

2.1.1 Resinas 4

2.1.2 Solventes e diluentes 5

2.1.3 Aditivos 5

2.1.4 Pigmentos 5

2.1.5 Cargas 6

2.2 Métodos analíticos usados na determinação da composição de tintas 6

2.2.1 Método por Calcinação 6

2.2.2 Métodos Avançados de Análise 8

2.3 Modelos matemáticos e métodos estatísticos 13

2.3.1 Modelo matemático PLS 13

2.3.2 Métodos estatísticos: Teste de hipóteses 15

3 Materiais e Métodos 16

3.1 Ensaios por Calcinação 17

3.1.1 Teor de água e sólidos 17

3.1.2 Teor de COV 17

3.1.3 Teor de polímero 18

3.1.4 Teor de Cargas 18

3.1.5 Teor de dióxido de titânio em pastas 19

3.2 Ensaios por Calcinação-ICP/OES 19

3.2.1 Teor de dióxido de titânio em pastas: Pré-tratamento das amostras de cinzas 19
3.2.2 Teor de dióxido de titânio em tintas: Determinação por ICP-OES 19
3.3 Ensaios por FTIR-PLS 20
3.3.1 Espectros de Infravermelho 20
3.3.2 Modelos Matemáticos-FTIR-PLS 20
3.4 Avaliação da exatidão dos métodos aplicados na determinação da composição das tintas de base aquosa 21
4 Resultados e Discussão 22
4.1 Determinação da composição das matérias-primas das tintas: método por Calcinação 22
4.1.1 Resinas 22
4.1.2 Pastas de dióxido de titânio 23
4.1.3 Cargas 24
4.2 Determinação da composição de tintas de base aquosa: métodos por Calcinação e ICP-OES 26
4.2.1 Método por calcinação 27
4.2.2 Método por calcinação – ICP/OES 30
4.3 Determinação da composição de tintas de base aquosa: método FTIR-PLS 31
4.3.1 Caracterização dos modelos FTIR-PLS usados 31
4.3.2 Previsão dos teores dos componentes das tintas de base aquosa 33
4.4 Avaliação da exatidão dos métodos aplicados na determinação da composição das tintas de base aquosa 35
4.4.1 Teor de água 35
4.4.2 Teor de polímero 37
4.4.3 Teor de carbonato de cálcio 39
4.4.4 Teor de dióxido de titânio 40
5 Conclusões 43
6 Avaliação do Trabalho Realizado 44
6.1 Objetivos Realizados 44
6.2 Limitações e Trabalho Futuro 44

6.3 Apreciação Final 44

7 Referências 45

Anexo A - Picos característicos no IV médio 49

Anexo B - Especificação das cargas 51

Anexo C - Especificação técnica das tintas de base aquosa 51

Apêndice A - Dados experimentais das cargas do método por Calcinação 53

Apêndice B - Dados experimentais das tintas de base aquosa do método por Calcinação. 54

Apêndice C - Dados experimentais do dióxido de titânio nas tintas de base aquosa do método por ICP-OES 55

Apêndice D – Determinação de dióxido de titânio por Calcinação-ICP/OES 57

Apêndice E – Dados da composição das tintas obtidos pelo método por Calcinação-ICP/OES e por FTIR-PLS 58

Apêndice F – Análise de regressão da composição definida pelos métodos por Calcinação-ICP/OES e por FTIR-PLS 60

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Espectro eletromagnético 10

Figura 2.2 - Esquema de um espectrofotómetro infravermelho com Transformada de Fourier de feixe simples..... 11

Figura 2.3 - Esquema do caminho da luz ao longo policromador Echelle (Hannan, J., 2013) 12

Figura 3.1 - Esquema do procedimento experimental para a determinação da composição das tintas pelo método por Calcinação e por ICP-OES. 16

Figura 4.1 – Teor de água - regressões lineares: a) Calcinação versus ET; b) FTIR-PLS versus ET. 36

Figura 4.2 – Teor de polímero - regressões lineares: a) Calcinação versus ET; b) FTIR-PLS versus ET... 37

Figura 4.3 – Teor de carbonato de cálcio - regressões lineares: a) Calcinação versus ET; b) FTIR-PLS versus ET 39

Figura 4.4 – Teor de dióxido de titânio - regressões lineares: a) ICP-OES versus ET; b) FTIR-PLS versus ET..... 41

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Principais produtos de calcinação das cargas e do dióxido de titânio. 8

Tabela 2.2 - Métodos avançados na análise de tintas e seus constituintes (Vogel, K., 2012). 8

Tabela 2.3 – Classificações de desempenho do modelo através dos parâmetros estatísticos (Moriasi et al, 2007). 14

Tabela 3.1 - Condições experimentais: Método por ICP-OES (Thermo Fisher Scientific, 2018). 20

Tabela 4.1 - Composição das matérias-primas: resinas. 23

Tabela 4.2 - Composição das matérias-primas: pastas de dióxido de titânio. 24

Tabela 4.3 - Composição das matérias-primas: cargas. 25

Tabela 4.4 - Composição das tintas analisadas: teor de água. 27

Tabela 4.5 - Composição das tintas analisadas: teor de COV's. 27

Tabela 4.6 - Composição das tintas analisadas: teor de Polímero. 28

Tabela 4.7 - Composição das tintas analisadas: teor de Carbonato de cálcio. 29

Tabela 4.8 - Composição das tintas analisadas: teor de dióxido de titânio. 30

Tabela 4.9 - Modelos FTIR- PLS: Descrição e indicadores. 31

Tabela 4.10 – Classificação de desempenho dos modelos de previsão FTIR-PLS. 32

Tabela 4.11 – Composição prevista das tintas analisadas: teor de água. 33

Tabela 4.12 - Composição prevista das tintas analisadas: teor de polímero. 34

Tabela 4.13 - Composição prevista das tintas analisadas: teor de $CaCO_3$. 34

Tabela 4.14 - Composição prevista das tintas analisadas: teor de TiO_2. 35

Tabela 4.15 – Regressões lineares Calcinação e FTIR-PLS versus ET: teor de água. 36

Tabela 4.16 – Test-t emparelhado - Calcinação e FTIR-PLS com ET: teor de água. 37

Tabela 4.17 – Regressões lineares Calcinação e FTIR-PLS versus ET: teor de polímero. 38

Tabela 4.18 -Test-t emparelhado - Calcinação e FTIR-PLS com ET: teor de polímero. 38

Tabela 4.19 – Regressões lineares Calcinação e FTIR-PLS versus ET: teor de carbonato de cálcio 39

Tabela 4.20 – Test-t emparelhado - Calcinação e FTIR-PLS com ET: teor de $CaCO_3$. 40

Tabela 4.21 – Regressões lineares Calcinação-ICP-OES e FTIR-PLS versus ET: teor de TiO_2. 41

Tabela 4.22 - Test-t emparelhado – Calcinação-ICP/OES e FTIR-PLS com ET: teor de TiO_2. 42

Notação e Glossário

$\hat{y}_i$	Valor estimado pelo modelo para a propriedade que está a ser estudada	%
y_i	Valor da propriedade observado pelo método	%
$\bar{y}_l$	Média dos valores observados pelo modelo	
n	Número de amostras da calibração.	
h	Número de variáveis independentes	
H_0	Hipótese estatística	
H_1	Hipótese alternativa	
m_0	Massa de amostra pesada antes de ser submetido ao processo por Calcinação	g
$m_{105\,°C}$	Massa de amostra depois do aquecimento a 105 ºC	g
$m_{280\,°C}$	Massa de amostra depois do aquecimento a 280 ºC	g
$m_{550\,°C}$	Massa de amostra depois do aquecimento a 550 ºC	g
$m_{950\,°C}$	Massa de amostra após o último aquecimento a 950 ºC	g

Letras gregas

α	Probabilidade de ocorrer o erro do tipo I é
β	Probabilidade de ocorrer erro do tipo II

Índices

i	Índice de observações (i = 1, …, n)
n	Índice de número de amostras no conjunto de calibração
h	Índice número de variáveis independentes

Lista de Siglas

COV	Compostos orgânicos voláteis
ICP-OES	Espectroscopia de Emissão Atómica por Plasma Acoplado
FT-IR	Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
PLS	Regressão dos mínimos quadrados parciais
I&D	Investigação e Desenvolvimento
NMR	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear,
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
CG	Cromatografia gasosa
AAS	Espectroscopia de absorção atómica
AES	Espectroscopia de emissão atómica
XFA	Análise de fluorescência de raios-X

IV	Radiação infravermelha
ATR	Reflexão total atenuada
MSC	Correção de dispersão multiplicativa
ET	Especificações técnicas
DP	Desvio padrão
CV	Coeficiente de variação
ER	Erro relativo
REA	Resina estireno-acrílica
RA	Resina acrílica
P	Pastas de dióxido de titânio
CSC	Carga sólida de carbonato de cálcio
CSS	Carga sólida de sílica ou silicato
CST	Carga sólida de talco
CLC	Carga líquida de carbonato de cálcio
TEA	Tinta estireno-acrílica
TA	Tinta acrílica
SEE	Erro padrão estimado de calibração
R^2	Coeficiente de determinação
NSE	Eficiência de *Nash-Sutcliffe*
PI	Índice de Desempenho
PBIAS	Desvio percentual
RSR	Razão entre a raiz quadrada do erro quadrático médio e o desvio padrão dos dados medidos
MB	Muito Bom
B	Bom
S	Satisfatório
I	Insatisfatório

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A indústria das tintas é um sector constituído por pequenas e médias empresas, que representam cerca de 70 % do total de volume de negócios (Associação Portuguesa de Tintas a, 2020)

A tinta é um produto pigmentado líquido, em pasta ou em pó que é aplicado em superfícies. Após a evaporação dos componentes voláteis, ocorre formação de um filme aderente na superfície do substrato (Stoye, D. *et al*, 2012). As tintas podem ser classificadas segundo o tipo de solvente, em tintas de base solvente ou de base aquosa. As tintas de base aquosa são apontadas como preferenciais devido a constituírem uma vantagem a nível ambiental, por emitirem menos compostos orgânicos voláteis (COV's), permitindo cumprir com o consignado no Decreto-Lei n.º 193/200 que se encontra revogado pelo Decreto-Lei n.º 84/2018), que limita a emissão para a atmosfera de COV's.

As tintas de base aquosa são o objeto deste estudo dado serem o tipo de tintas produzidas na Barbot de Canelas, Vila Nova de Gaia e a verificação da composição da tinta é essencial para que os produtos produzidos estejam em conformidade com a formulação desejada. E a existência de métodos expeditos que permitam a determinação simultânea de vários componentes das tintas é de extrema relevância para qualquer Departamento de Investigação e Desenvolvimento.

O objetivo principal deste trabalho foi a confirmação da potencialidade da metodologia FTIR-PLS para determinação simultânea de vários componentes de tintas de base aquosa por comparação com o método por calcinação-ICP/OES e as Especificações Técnicas (ET) das tintas analisadas. Para atingir tal objetivo procedeu-se à uma análise estatística baseada numa regressão linear e num test-t emparelhado para avaliar a exatidão dos três métodos pelo programa *Minitab*®.

1.2 Apresentação da Empresa

A Fábrica de Tintas Barbot foi fundada em 1920, no Porto, por Diogo Barbot, mantendo-se, até à data, uma empresa familiar, na qual os principais cargos de gestão têm sido partilhados por descendentes do fundador. Em meados do século passado, foi construída uma nova fábrica, em Laborim e, já em 1982, abre-se um novo ciclo na história da empresa, com a mudança de instalações para Vila Nova de Gaia. No início deste século, dá-se a abertura de nova fábrica, em Canelas, também em Vila Nova de Gaia, com infraestruturas equipadas com a mais avançada

tecnologia de produção, permitindo à empresa abrangência nacional e internacional. Para além das duas fábricas localizadas em Vila Nova de Gaia, o Grupo Barbot conta com uma rede alargada de revendedores e 21 pontes de venda próprios, sendo os produtos comercializados em Portugal, Espanha, França, Bélgica, Angola e Cabo Verde.

Em 1994, a Barbot obteve a certificação NP EN ISO 9002 e, em 2001, foi distinguida com o galardão Trabalho Seguro que autentica as excelentes condições de Higiene e Segurança para os seus funcionários. Já em 2003, a Barbot adquiriu o grau mais elevado da qualidade de acordo com a norma ISO 9001, que tem vindo a manter e que, recentemente, atualizou para a versão de 2015 que se baseia na política de gestão integrada da qualidade.

1.3 Contributos da Autora para o Trabalho

No âmbito do trabalho, desenvolvi a investigação em dois locais, na Empresa e na Faculdade.

No laboratório de I&D da Barbot de Canelas, obtive os registos de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) das 12 tintas de base aquosa analisadas e apliquei os modelos matemáticos FTIR-PLS em Sá, H. (2019), para determinar o teor de água, polímero, carbonato de cálcio e dióxido de titânio nas tintas. É importante referir que recriei alguns modelos matemáticos FTIR-PLS, resultando em indicadores estatísticos ligeiramente diferentes.

Na FEUP, avaliei o teor de água/sólidos, COV, polímero e carbonato de cálcio, se aplicável, nas amostras de resinas, das pastas de dióxido de titânio, das cargas e das tintas de base aquosa pelo método por Calcinação e, de seguida, analisei as cinzas das tintas obtidas pela Calcinação para determinar o teor de dióxido de titânio pela metodologia combinada Calcinação-ICP/OES.

E por fim, averiguei a exatidão das metodologias utilizadas por análise estatística baseada numa regressão linear e num test-t emparelhado pelo programa *Minitab*®.

1.4 Organização da Tese

O documento apresentado, encontra-se dividido em sete capítulos que refletem a base teórica, as ferramentas e metodologias utilizadas na investigação e, também os resultados, sua análise crítica, validação e conclusões obtidas.

No Capítulo 1 é apresentado um breve enquadramento do projeto, indicando os seus objetivos propostos e conseguidos, e informações relativas à empresa onde o trabalho foi desenvolvido. O Capítulo 2 reflete o estado da arte, onde são abordados os constituintes das tintas, os métodos analíticos usados na determinação da composição de tintas, a metodologia FTIR-PLS e os métodos estatísticos.

No Capítulo 3 são descritos os materiais e os dois métodos utilizadas na determinação da composição das tintas: Calcinação-ICP/OES e FTIR-PLS.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Este capítulo encontra-se dividido em 4 subseções: determinação da composição das matérias-primas por Calcinação, da composição de tintas de base aquosa por Calcinação e método combinado Calcinação-ICP, da composição de tintas de base aquosa por FTIR-PLS e, por último, avaliação da exatidão dos métodos aplicados na determinação das composições das tintas.

No Capítulo 5 são expostas as conclusões.

No Capítulo 6 é realizada uma avaliação do trabalho efetuado.

Por último, no Capítulo 7 são mencionadas as referências bibliográficas.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Tintas e seus constituintes

A tinta apresenta duas utilidades, a decoração/embelezamento e a proteção, sendo usada desde os primórdios da civilização.

A tinta é um produto pigmentado líquido, em pasta ou em pó, que serve para aplicar em superfícies que, após evaporação dos produtos voláteis, forma um filme aderente na superfície do substrato (Stoye, D. *et al*, 2012). Existem dois tipos de secagem, envolvidos na formação de um filme contínuo e aderente que resultam numa película seca – secagem física por evaporação à temperatura ambiente para tintas com ligantes em solução ou com ligantes em dispersão aquosas; e secagem química por oxidação, por policondensação, por poliadiação e por polimerização radicalar (Associação Portuguesa de Tintas b, 2020).

Além da classificação de acordo com o estado físico das tintas, as tintas são geralmente classificadas de acordo com o principal ligante (resina) da tinta (a título de exemplo, naturais, celulósicas, derivadas da borracha, vinílicas e acrílicas, alquídicas, de poliéster, fenólicas, epoxídicas, amínicas e poliuretanas (Associação Portuguesa de Tintas a, 2020).

As de base aquosa possuem uma clara vantagem a nível ambiental em relação às tintas de base solvente, pois emitem menos compostos orgânicos voláteis (COV's). Além disso, as tintas de base aquosa possuem boa durabilidade, boa retenção de brilho, boa retenção de cor, maior permeabilidade ao vapor de água e cheiro reduzido (J.L. Nogueira, 2006).

As tintas são constituídas por 60 % parte volátil e 40 % parte sólida. Independentemente da tipologia da base, os constituintes das tintas podem ser agrupados em quatro grupos: ligante, solventes e diluentes, aditivos e matérias pulverulentas (pigmentos e cargas) (Associação Portuguesa de Tintas a, 2020). As respetivas funções dos componentes das tintas serão descritas a seguir.

2.1.1 Resinas

As resinas são a parte ligante da tinta e são o constituinte mais importante, responsável pelas principais propriedades do revestimento. Consistem em substâncias poliméricas com baixo peso molecular, amorfas, termoplásticas ou termoendurecíveis. Podem ser aquosas, de fácil absorção, ou emulsões, com menos capacidade de absorção (Stoye, D. *et al*, 2012).

Os ligantes da resina permitem aumentar o teor de sólidos, acelerar a secagem, conferir boa elasticidade, resistência ao impacto e melhorar a dureza, o brilho e a adesão da superfície (Stoye, D. *et al*, 2012).

As resinas contêm um tipo ou diferentes tipos de polímeros e permitem a formação de um filme seco depois do produto final ser aplicado (Stoye, D. *et al*, 2012).

As tintas são classificadas de acordo com a natureza do ligante designadamente por tintas estireno-acrílicas e acrílicas.

2.1.2 Solventes e diluentes

Os solventes e diluentes constituem o veículo volátil. Os solventes dissolvem a resina, enquanto que os diluentes, reduzem a viscosidade da tinta adequadamente para a sua aplicação (Associação Portuguesa de Tintas a, 2020).

Os solventes são líquidos voláteis nas condições normais de secagem, sendo eliminados por evaporação no processo de secagem (Stoye, D. *et al*, 2012).

No caso de serem tintas aquosas, o solvente utilizado é água, e nas tintas de base solvente pode existir uma combinação de diferentes solventes (J.L. Nogueira, 2006).

2.1.3 Aditivos

Os aditivos são substâncias incorporadas em pequena percentagem (entre 0,01 e 1%) nas tintas com a função de alterar determinadas propriedades técnicas da tinta e evitar defeitos no revestimento (Köhler, K. et al, 2012). As características dos aditivos que se podem adicionar às tintas são: bactericidas, fungicidas, algicidas, agentes tixotrópicos, agentes anti-sedimento, agentes anti-espuma, reguladores de pH, estabilizadores do comportamento dos revestimentos expostos à luz solar, entre outros (J.L. Nogueira, 2006).

2.1.4 Pigmentos

Os pigmentos são substâncias sólidas cristalinas que são dispersos na tinta (Stoye, D. *et al*, 2012) que conferem às tintas cor, opacidade, aumento do poder de cobertura, resistência mecânica e resistência à corrosão. Os pigmentos permitem, ainda, modificar as suas propriedades óticas e auxiliar no controlo de brilho de revestimento. As características dos pigmentos devem-se à combinação de dois efeitos: absorção e difração da luz com a qual interagem. Geralmente, a cor é determinada pela absorção da luz, ao passo que a opacidade é resultado da sua difração. Assim, a cor de um pigmento é fundamentalmente influenciada pela sua estrutura química enquanto que a opacidade é influenciada pelo índice de refração (J.L. Nogueira, 2006).

Em termos químicos, os pigmentos podem ser classificados em inorgânicos, cuja molécula é constituída por um óxido metálico ou por um sal metálico de um ácido inorgânico, como por exemplo o dióxido de titânio (TiO_2) (J.L. Nogueira, 2006), em orgânicos, tais como ftalocianina de cobre, quinacridona e perileno, e organometálicos, como por exemplo azul de ftalocianina

(Köhler, K. et al, 2012). O dióxido de titânio é o pigmento mais utilizado, pois a dispersão da luz é maior relativamente a outros pigmentos brancos (Köhler, K. et al, 2012).

A concentração em volume dos pigmentos nas tintas varia entre 10 a 35 % (Köhler, K. et al, 2012).

Conferem a cor e opacidade à tinta e influenciam muitas das suas propriedades, incluindo a durabilidade, resistência à corrosão, resistência ao fogo, etc.

2.1.5 Cargas

As cargas são substâncias sob a forma de partículas mais ou menos finas, de fraco poder de cobertura, que modificam as propriedades das tintas, tais como a permeabilidade da película, a resistência química, o brilho, a sedimentação, a resistência à abrasão, o comportamento anticorrosivo ou viscosidade (Associação Portuguesa de Tintas a, 2020).

As cargas mais comuns na indústria de tintas são: o carbonato de cálcio ($CaCO_3$), sulfato de bário ($BaSO_4$), talco e caulino (J.L. Nogueira, 2006). Além das outras propriedades referidas anteriormente, as cargas conferem enchimento ou corpo às tintas, aumentando a sua capacidade para minimizar defeitos e porosidade das superfícies.

2.2 Métodos analíticos usados na determinação da composição de tintas

Para analisar e obter a composição dos diferentes constituintes de uma tinta pode ser necessário a utilização de diferentes métodos analíticos, desde os convencionais utilizados na indústria das tintas ou métodos avançados de análise, a maioria destes últimos envolvendo um conjunto de etapas de processamento das amostras de tintas, e pouco comuns nas indústrias de tintas.

2.2.1 Método por Calcinação

A calcinação é um dos métodos convencionais utilizados na indústria de tintas e revestimentos, indicado na norma NP EN ISO 14680-2 (EN ISO 14680-2; 2017) para a determinação de componentes de tintas; é um método de análise térmica na qual uma amostra é submetida a temperaturas entre 100-950 ºC para eliminação de água líquida, compostos orgânicos voláteis e não voláteis (como por exemplo, polímeros), materiais inorgânicos resultando num resíduo, designado por cinzas.

Esta técnica engloba a remoção de líquidos voláteis através do processo de evaporação e a degradação térmica da matéria orgânica e inorgânica com produção de óxidos correspondente ao metal, como óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), óxido de silício (SiO_2)) (García, A. C. *et al*, 2020).

Os polímeros presentes nas resinas são, na maioria das tintas, o principal material orgânico presente que quando aquecidos numa mufla sofrem decomposição total em CO_2, H_2O e outras pequenas moléculas a uma temperatura máxima de 550 ºC, na Equação 2.1 é apresentada a reação química da combustão dos alcanos.

$$kC_nH_{2n+2} + xO_2 \longrightarrow y\,CO_2 + zH_2O \qquad 2.1$$

Os diferentes materiais inorgânicos das tintas (cargas e pastas de titânio) têm diferentes temperaturas de decomposição. O carbonato de magnésio ($MgCO_3$) decompõe-se em óxido de magnésio (MgO) e dióxido de carbono (CO_2) a cerca de 500 ºC (Orosco, P. *et al*, 2013), segundo a reação apresentada na Equação 2.2:

$$MgCO_3 \xrightarrow{\Delta\ 500°C} MgO + CO_2(g) \qquad 2.2$$

Mas a degradação térmica total do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) dá-se a temperaturas mais elevadas e à temperatura de 950 ºC obtém-se óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2), segundo a reação endotérmica apresentada na Equação 2.3 (Monteiro, G., 2007):

$$CaCO_3\ (s) \xrightarrow{\Delta\ 950°C} CaO\ (s) + CO_2\ (g) \qquad 2.3$$

Relativamente ao talco (($Mg_3Si_4O_{10}{\cdot}(OH)_2$)), Wesolowski, M. (1984) apresenta uma revisão da decomposição térmica, referindo dois pontos de vista. A primeira hipótese sugere que a decomposição térmica do talco em óxido de magnésio (MgO), óxido de sílica (SiO_2) e água (H_2O) ocorre aproximadamente a 950ºC, segundo a Equação 2.4:

$$Mg_3Si_4O_{10} \cdot (OH)_2 \xrightarrow{\Delta\ \sim 950°C} 3MgO + 4SiO_2 + H_2O \qquad 2.4$$

A outra reação referida acerca da desidroxilação do talco em estatite ($MgSiO_3$), óxido de sílica (SiO_2) e água (H_2O), ocorre a 800ºC no ar e pode ser descrita de acordo com a Equação 2.5:

$$Mg_3Si_4O_{10} \cdot (OH)_2 \xrightarrow{\Delta\ 800°C} 3MgSiO_3 + SiO_2 + H_2O \qquad 2.5$$

Apesar de haver duas reações diferentes que traduzem a decomposição térmica do talco, a fração mássica nas duas Equações 2.4 e 2.5 é a mesma. Assim, do ponto de vista das cinzas, o produto de calcinação do talco obtido é $Mg_3Si_4O_{11}$.

Relativamente à sílica (SiO_2) já se encontra no estado máximo de oxidação, portanto não sofrendo qualquer decomposição durante a calcinação até a temperatura de 950 ºC (Huang, D. *et al*, 2017), tal como o dióxido de titânio (TiO_2) (Matsumoto, T. *et al*, 2004).

Na Tabela 2.1 apresentam-se, resumidamente, os produtos da calcinação das principais cargas e do pigmento dióxido de titânio das tintas de base aquosa.

Tabela 2.1 - Principais produtos de calcinação das cargas e do dióxido de titânio.

Cargas/pigmentos	Produto	Temperatura, ºC	Referência
$CaCO_3$	CaO	950	Gunasekaran, S. *et al*, 2008
$MgCO_3$	MgO	500	Orosco, P. *et al*, 2013
Fe_2O_3	*		Saddique, A. *et al*, 2020
SiO_2	*		Huang, D. *et al*, 2017
Al_2O_3	*		Hudson, L. K. *et al*, 2012
$Mg_3Si_4O_{10}{\cdot}(OH)_2$	$Mg_3Si_4O_{11}$	800 ou ~950	Wesolowski, M., 1984
TiO_2	*		Matsumoto, T. *et al*, 2004

*Não ocorre degradação até aos 950 ºC

2.2.2 Métodos Avançados de Análise

Os métodos avançados de análise mais utilizados em amostras de tintas ou seus componentes individualizados (matérias-primas) encontram-se descritos na Tabela 2.2 e incluem métodos cromatográficos e espectroscópicos.

Tabela 2.2 - Métodos avançados na análise de tintas e seus constituintes (Vogel, K., 2012).

Constituinte	Métodos analíticos
Polímero	FT-IR, NMR, GPC, HPLC
Solventes	CG
Aditivos	FT-IR, CG
Pigmentos Orgânicos	FT-IR, HPLC
Cargas	AAS, AES, XFA, FT-IR

FT-IR = Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier, NMR = Espectroscopia de ressonância magnética nuclear, GPC = Cromatografia de permeação em gel, HPLC = Cromatografia líquida de alta eficiência, CG = Cromatografia gasosa, AAS = Espectroscopia de absorção atómica, AES = Espectroscopia de emissão atómica, XFA = Análise de fluorescência de raios-X

Dentro dos métodos cromatográficos podem ser encontradas aplicações para diversos tipos de cromatografia: cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), cromatografia gasosa (GC) e e cromatografia de permeação em gel (GPC). A técnica de HPLC tem sido aplicada para analisar pigmentos orgânicos, possui alta sensibilidade e possibilita a identificação e avaliação quantitativa, principalmente se o sistema de separação for acoplado à espectroscopia de massa (MS). A necessidade de pré-tratamento das amostras de tintas antes da análise é uma das desvantagens da aplicação desta técnica na indústria de tintas (Wouters, J. *et al*, 2013). Na cromatografia gasosa (CG) as amostras também necessitam ser submetidas a um pré-tratamento, por exemplo, extração e hidrólise, para separar os vários componentes a analisar; tem sido aplicada à análise de solventes orgânicos e aditivos (Andersen, C. K. *et al*, 2017),

sendo referir que a análise quantitativa dos aditivos é difícil de realizar devido às baixas concentrações destes nas tintas (Vogel, K., 2012).

Dentro dos métodos espectroscópicos podem ser encontradas aplicações para: espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de fluorescência de raios-X (XFA), espectroscopia de emissão atómica (AES) e Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A técnica de RMN tendo sido aplicada a análise de polímeros e tem como desvantagens a necessidade de a amostra de tinta (líquida ou o filme/película) ser solúvel num solvente deuterado e o elevado custo do equipamento, fator este também compartilhado pela técnica de XFA (Vogel, K., 2012).

A espectroscopia de emissão atómica (AES), nomeadamente o ICP-OES (espectroscopia de emissão atómica por plasma acoplado), tem sido aplicado na análise de cargas. Este apresenta como vantagens a avaliação de multi-elementos em soluções aquosas, permitindo uma análise rápida e precisa de medição simultânea de vários analitos. As desvantagens do ICP-OES são a necessidade de pré-tratamento das amostras de tintas além do elevado custo do equipamento e alto consumo de energia e gases (Broekaert, J., & Evans E., 2012).

Em Sciutto, G. et al (2014), a técnica FT-IR é aquela que poderá ser aplicado à maioria dos componentes individuais das tintas, ou seja, as matérias-primas que são compostos orgânicos e inorgânicos, mas também diretamente a amostras de tintas sem qualquer pré-tratamento, podendo ser aplicada a amostras de tintas, seja em fase líquida seja em filmes/películas de amostras de tintas secas. Outras vantagens de FT-IR são a rapidez, a fácil execução e sensibilidade, permitindo informação qualitativa segundo a posição dos picos e quantitativa através da sua intensidade (Monteiro, G., 2007). Já Monteiro, G. (2007) refere que o FT-IR não é aconselhável para analisar misturas complexas e componentes minoritários e a existência de sobreposição dos picos que torna difícil a identificação de componentes minoritários (como é o caso dos aditivos), o que constituem desvantagens deste método.

2.2.2.1 **Radiação Infravermelha (IV)**

A radiação infravermelha abrange radiações com comprimentos de onda de 20000 a 20 cm^{-1}, sendo fragmentada em três partes distintas: o infravermelho próximo (14290 a 4000 cm^{-1}), o infravermelho médio (4000 a 500 cm^{-1}) e o infravermelho longínquo (500 a 200 cm^{-1}) (Skoog, D. A., & Holler, F. J., 1998). No espectro eletromagnético, a radiação infravermelha está situada entre a região do visível e a região das micro-ondas, tal como pode ser observado na Figura 2.1.

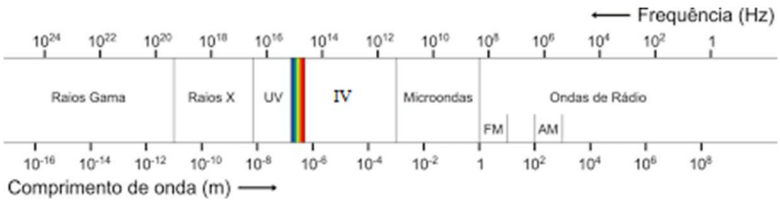


Figura 2.1 - Espectro eletromagnético

Fonte: Espetro eletromagnético e solar, 2020

Note-se que, para que ocorra absorção IV, uma determinada molécula necessita de enfrentar uma variação no momento dipolar, devido ao movimento vibracional ou rotacional, para que o campo elétrico alternado da radiação interaja com essa molécula e cause variações na sua amplitude (Skoog, D. A., & Holler, F. J., 1998).

Contudo, nem todos os modos vibracionais dão origem a bandas observadas no espectro de infravermelho, pois nem todos os tipos de vibração podem ser excitados pela radiação IV. Por exemplo, as ligações químicas simétricas não absorvem radiação IV, como é o caso, do hidrogénio.

Quando uma molécula absorve a radiação na região do IV transita para um estado de energia excitado. Assim, a segunda condição diz respeito ao facto de as moléculas poderem ocupar apenas alguns níveis de energia vibracional (representados por números quânticos n), perfeitamente definidos e quantificados. Deste modo, a absorção da radiação infravermelho ocorre quando essa radiação têm a mesma frequência que a vibração da ligação entre os dois níveis vibracionais (Ferreira C.A. 2014).

As fontes de infravermelho baseiam-se num sólido inerte que é aquecido eletricamente a uma temperatura entre 1500 K e 2200 K. O resultado é uma radiação contínua semelhante à radiação de um corpo negro. A intensidade máxima de radiação nessas temperaturas ocorre entre 5 000 cm^{-1} e 5 900 cm^{-1} (Skoog, D. A., & Holler, F. J., 1998).

A absorção de radiação na região do IV pode ser identificada por picos de absorção, resultando num espectro de Transmitância (%) ou Absorvância em função do número de onda (cm^{-1}). Os picos de absorção observados no espectro do IV caracterizam-se pela intensidade e forma.

No que respeita a uma tinta aquosa, o espectro infravermelho é complexo, pois a tinta é uma mistura de vários compostos, orgânicos e inorgânicos. No Anexo A são apresentados os picos característicos e as respetivas ligações químicas da água, das resinas, das cargas e do pigmento dióxido de titânio (TiO_2).

A Transformada de Fourier é um processo matemático pelo qual o interferograma é analisado nos seus componentes de frequências com as suas amplitudes correspondentes.

- **Equipamento de medição**

Os três componentes básicos de um espectrofotómetro observados na Figura 2.2 são: a fonte de radiação no infravermelho médio; um interferómetro de *Michelson*, formado por dois espelhos, sendo um fixo e outro móvel; e um divisor de feixe, composto por um cristal de KBr (Skoog, D. A., & Holler, F. J., 1998).

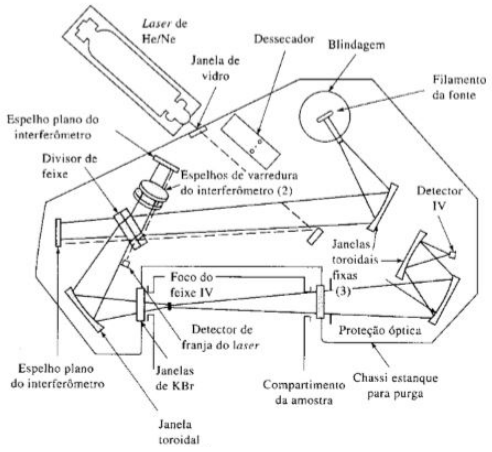


Figura 2.2 - Esquema de um espectrofotómetro infravermelho com Transformada de Fourier de feixe simples
Fonte: Skoog, D. A., & Holler, F. J., 1998

Um feixe de radiação incide no interferómetro de *Michelson* e ao passar pelo divisor de feixe divide-se em dois feixes iguais, ou seja, 50 % da radiação é transmitida e 50 % é refletida. Ambos retornam ao divisor de feixe recombinando-se com um perfil do pulso, formando interferências construtivas e destrutivas, sendo estas direcionadas à célula de reflexão total atenuada (ATR). Após o feixe incidir na amostra é direcionado a um detetor fotossensível que capta o sinal luminoso, transformando-o num interferograma. Este surge da recombinação dos feixes absorvidos pelo detetor fotossensível. Dado que o interferograma é de interpretação complexa, este é convertido num espectro de bandas de absorção através da Transformada de Fourier por ação de um microprocessador acoplado ao espectrofotómetro e de um computador associado externamente ao aparelho (Skoog, D. A., & Holler, F. J., 1998, Ferreira C.A., 2014).

2.2.2.2 Espectroscopia de Emissão Atómica por Plasma Acoplado (ICP-OES)

Na espectroscopia de emissão atómica, a fonte de radiação pode ser designada por célula atómica, sendo que as células atómicas produzem populações de átomos livres numa amostra. A amostra é introduzida numa fonte de alta temperatura ou célula atómica (neste caso o plasma) e, de seguida, é vaporizada. A eficácia deste processo depende da temperatura do plasma (Broekaert, J., & Evans E., 2012).

O plasma consiste em gases parcialmente ionizados, que contêm moléculas, radicais, átomos, iões e eletrões livres. O plasma é formado, geralmente, por uma corrente tangencial do gás árgon que flui entre três tubos de quartzo (Broekaert, J., & Evans E., 2012).

- **Equipamento de medição**

O espectrómetro ICP-OES é composto por duas secções, a ótica dianteira e o policromador *Echelle*. Quando a luz entra no policromador, esta é focada através de duas fendas que permite a transmissão ideal de luz em toda a faixa de comprimentos de onda UV-Vis no qual se traduz num desempenho analítico ideal. De seguida, a luz é focada no prisma através do espelho. O prisma separa a luz num comprimento de onda específico com baixa resolução. O *Echelle Grating* ordena a luz separada no prisma criando um espectro bidimensional de alta resolução designado por "echelleogram", ver Figura 2.3. Depois de passar uma segunda vez pelo prisma, o espelho da câmara recolhe e foca o espectro disperso no detetor de dispositivo de injeção de carga (CID) (Hannan, J., 2013).

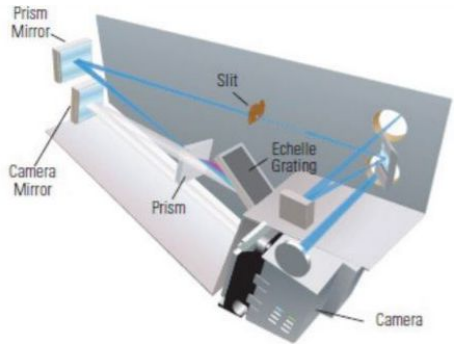


Figura 2.3 - Esquema do caminho da luz ao longo policromador Echelle (Hannan, J., 2013)

A temperatura do policromador *Echelle* é controlada por um termostato a (38±0,1) ºC, que se encontra acoplado a uma manta de aquecimento coberta por uma camada de espuma isolante (Hannan, J., 2013).

A distância focal do espectrómetro ICP-OES é de 383 mm e é constituído por espelhos totalmente esféricos que permite uma resolução ótica de 7 pm a 200 nm e o intervalo de comprimento de onda abrangente entre 166,4 nm a 847,0 nm (Hannan, J., 2013).

2.3 Modelos matemáticos e métodos estatísticos

2.3.1 Modelo matemático PLS

O modelo matemático PLS significa regressão dos mínimos quadrados parciais. Este modelo consiste numa análise linear multivariada de dois blocos para modelar a relação entre duas matrizes de dados, X e Y (Wold, S. et al, 2001).

Este modelo PLS tem a capacidade de analisar dados com ruído, dados com um elevado número de variáveis X, dados com variáveis X fortemente colineares e além disso, modelar simultaneamente várias variáveis resposta Y (Wold, S. *et al*, 2001).

As aplicações do modelo de regressão PLS são diversas, desde a área industrial, finanças, marketing e ciências sociais. Na área da engenharia química, com a utilização de equipamento de medição, como o espetrofotómetro, uma das aplicações consiste em relacionar os números de onda em cm^{-1} dos dados espectrais (as variáveis X) com a composição das amostras químicas (as variáveis Y). Neste caso, o número de variáveis X é elevado, com ruído e além disso, são fortemente colineares (Zimmer, J., & Anzanello, M. J, 2014).

A principal finalidade do PLS é modelar uma ou várias variáveis resposta Y, através de um conjunto de variáveis preditivas X e assim, maximizar a covariância entre X e Y. O algoritmo do modelo PLS encontra-se descrito em Wold, S. *et al* (2001).

Neste algoritmo é estimado um novo conjunto de variáveis não correlacionadas a partir das variáveis originais designadas de variáveis latentes cujo número ótimo pode, por exemplo, ser determinado pelo método de validação cruzada (Wold, S. *et al*, 2001). Este método também é usado para avaliar a capacidade preditiva do modelo.

- **Indicadores estatísticos**

Para avaliar o erro de previsão dos modelos, dois parâmetros podem ser calculados: o erro padrão estimado (SEE) e o coeficiente de determinação (R^2) através das Equações 2.6 e 2.7.

$$SEE = \sqrt{\frac{1}{n-1-h}\sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i)^2} \qquad 2.6$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y}_i)^2} \qquad 2.7$$

Onde $\hat{y}_i$ é o valor estimado pelo modelo para a propriedade que está a ser estudada, y_i é o valor da propriedade observado pelo método, n é o número de amostras da calibração, h é o número de variáveis independentes.

Para a avaliar a capacidade de previsão dos modelos de calibração e validação, optou-se por um conjunto de parâmetros estatísticos, nomeadamente, a eficiência de *Nash-Sutcliffe* (NSE), o desvio percentual $(PBIAS)$ e a razão entre a raiz quadrada do erro quadrático médio e o desvio padrão dos dados medidos (RSR) (Sá, H., 2019).

O NSE calcula a magnitude relativa da variação residual, ou seja, o ruído, comparado com a variação dos dados medidos. Pode tomar valores entre 0 e 1. Se o valor for 0 considera-se que o desempenho do modelo é inaceitável. O NSE é calculado pela Equação 2.8, onde y_i é o valor observado, $\hat{y}_i$ é o valor estimado pelo modelo para a propriedade que está a ser estudada e $\bar{y}_l$ é a média dos valores observados pelo modelo (Sá, H., 2019).

$$NSE = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y}_l)^2} \qquad 2.8$$

O $PBIAS$ avalia a tendência média dos valores estimados de serem maiores ou menores que os valores homólogos observados, ver Equação 2.9. O valor ideal é 0. Se o $PBIAS$ tomar valores positivos significa uma subestimação do modelo, caso os valores sejam negativos indicam que o modelo é sobrestimado (Sá, H., 2019).

$$PBIAS = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i) \times 100}{\sum_{i=1}^{n} y_i}\right] \qquad 2.9$$

O RSR é determinado pela razão entre a raiz quadrada do erro quadrático médio ($RMSE$) e o desvio padrão dos dados medidos ($STDEV$) através da Equação 2.10. Para o modelo ser considerado ideal RSR tem de ser igual a zero (Sá, H., 2019).

$$RSR = \frac{RMSE}{STDEV} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i)^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y}_l)^2}} \qquad 2.10$$

Moriasi *et al*. (2007) classifica os parâmetros estatísticos acima mencionados como muito bom, bom, satisfatório e insatisfatório associado a uma matriz de valores, conforme representado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Classificações de desempenho do modelo através dos parâmetros estatísticos (Moriasi et al*, 2007).*

Classificação de desempenho	NSE	PBIAS	RSR
Muito bom	0,9 < NSE ≤ 1,0	|PBIAS|< 5	0,0 ≤ RSR ≤ 0,5
Bom	0,8 < NSE ≤ 0,9	|PBIAS|< 10	0,5 < RSR ≤ 0,6
Satisfatório	0,6 < NSE ≤ 0,8	|PBIAS|< 15	0,6 < RSR ≤ 0,7
Insatisfatório	NSE ≤ 0,6	|PBIAS|>20	RSR > 0,7

2.3.2 Métodos estatísticos: Teste de hipóteses

Um teste estatístico é um procedimento que permite, baseado na informação contida numa amostra, rejeitar ou não uma afirmação que se faz sobre os parâmetros ou sobre a distribuição de probabilidade de uma ou mais populações. Esta afirmação designa-se por hipótese estatística e é designada por H_0. A afirmação contrária é a hipótese alternativa e é designada por H_1 (Montgomery, D.C., & Runger, G. C., 2003).

No decorrer da decisão do teste de hipóteses podem ocorrer dois tipos de erros: erro do tipo I e erro do tipo II. O erro do tipo I ocorre quando se rejeita a hipótese nula, apesar de ser verdadeira. O erro do tipo II verifica-se quando não se rejeita a hipótese nula, apesar de ser falsa. A probabilidade de ocorrer o erro do tipo I é representada por α e de ocorrer o erro do tipo II é designada por β (Montgomery, D.C., & Runger, G. C., 2003).

Uma forma de reportar o resultado de um teste é recorrendo ao cálculo do valor de prova (valor-p) que mede a evidência, a favor da hipótese nula, da informação contida na amostra. Quanto menor for este valor mais essa informação contraria H_0. Usando este método adota-se como regra de decisão, rejeitar H_0 quando o valor-p é menor que α, que habitualmente se considera ser 0,05. Outra forma de tomar a decisão é através do cálculo do intervalo de confiança a $(1-\alpha)\cdot 100\ \%$ para o parâmetro em causa. Se o valor do parâmetro não pertencer ao intervalo de confiança obtido rejeita-se H_0, caso contrário não se rejeita (Montgomery, D.C., & Runger, G. C., 2003).

3 Materiais e Métodos

No trabalho desenvolvido, recorreu-se a três etapas com diferentes métodos para analisar a composição das resinas, das pastas de dióxido de titânio, das cargas e das tintas de base aquosa. Numa primeira fase, avaliou-se o teor de água/sólidos, compostos orgânicos voláteis (COV's), polímero e carbonato de cálcio, se aplicável nas amostras mencionadas acima, pelo método por Calcinação e, de seguida, foram analisadas as cinzas das tintas obtidas por Calcinação para determinar o teor de dióxido de titânio pelo método combinado Calcinação-ICP/OES. A segunda fase consistiu na obtenção dos registos de FT-IR e aplicação dos modelos FTIR-PLS, desenvolvidos anteriormente no âmbito de uma Dissertação na Barbot (Sá, H., 2019), com o intuito de determinar a composição de água, polímero, carbonato de cálcio e dióxido de titânio nas amostras de tintas analisadas. E por fim, avaliou-se a exatidão dos métodos – Calcinação-ICP/OES e FTIR-PLS – por comparação com as Especificações Técnicas das tintas analisadas.

Na Figura 3.1 está representado um esquema do procedimento experimental para a determinação da composição das tintas pelo método por Calcinação (NP EN ISO 14680-2:2017), e por ICP-OES. Pelo método por Calcinação, as amostras são submetidas a diferentes patamares de temperatura compreendidos entre 105 ºC e 950 ºC a fim de determinar o teor de água/sólidos, COV's, polímero e carbonato de cálcio. No fim da Calcinação, obtêm-se cinzas a 950 ºC, conseguindo-se, através do método por ICP-OES, estimar o teor de dióxido de titânio na respetiva amostra de tinta. Aplicou-se os modelos FTIR-PLS com o intuito de determinar a composição de água, polímero, carbonato de cálcio e dióxido de titânio nas amostras de tintas analisadas.

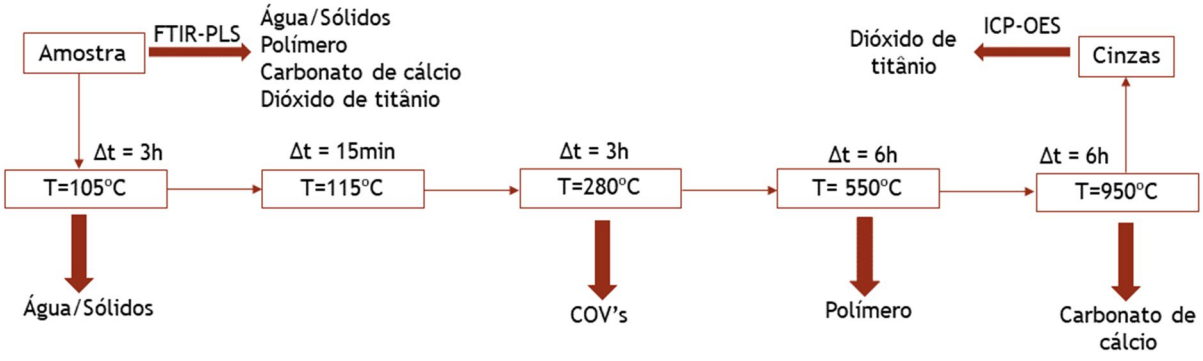


Figura 3.1 - Esquema do procedimento experimental para a determinação da composição das tintas pelo método por Calcinação e por ICP-OES.

3.1 Ensaios por Calcinação

Para aos ensaios por Calcinação recorreu-se a estufa (marca *WTC Binder* e modelo ED-115) e a mufla (marca *Nabertherm* e modelo L5/C6) para determinar o teor de água/sólidos, COV, polímero, carbonato de cálcio e de outras cargas. Foram analisadas 3 resinas, 2 pastas de dióxido de titânio, 9 cargas, 11 tintas estireno-acrílicas e 1 tinta acrílica.

Para tal pesou-se em balança analítica (marca *Denver* e modelo AA-200) para cadinho de porcelana cerca de 2 g das amostras de matérias-primas (resina, pasta de dióxido de titânio ou carga) ou cerca de 5 g das amostras das tintas de base aquosa. As amostras foram analisadas em triplicado.

3.1.1 Teor de água e sólidos

As amostras foram submetidas a um aquecimento a 105 ºC durante 3 h na estufa, de seguida, arrefeceu-se as amostras no exsicador até à temperatura ambiente e determinou-se a massa a 105 ºC. A Equação 3.1 permite estimar o teor de água

$$teor\ de\ água = \frac{m_0 - m_{105\,°C}}{m_0} \times 100 \qquad 3.1$$

em que m_0 é a massa de amostra pesada antes de ser submetido ao processo por Calcinação, $m_{105\,°C}$ é a massa de amostra depois do aquecimento a 105 ºC. As unidades das massas são expressas em g.

Do mesmo modo, o teor de sólidos foi calculado através da Equação 3.2:

$$teor\ de\ sólidos = \frac{m_{105\,°C}}{m_0} \times 100 \qquad 3.2$$

3.1.2 Teor de COV

Após serem aquecidas na estufa a 115 ºC, durante 15 min, com o objetivo de garantir a completa eliminação da água no estado líquido, as amostras foram colocadas na estufa a 280 ºC, ao longo de 3 h. Entre cada patamar de temperatura, estas foram arrefecidas no exsicador até à temperatura ambiente e determinou-se a massa a 115ºC e 280 ºC. Tendo em consideração que os pontos de ebulição dos compostos voláteis presentes nas tintas analisadas se situam até 260 ºC, o teor de compostos orgânicos voláteis (COV'S) foi obtido pela Equação 3.3

$$teor\ de\ COV = \frac{m_{105\,°C} - m_{280\,°C}}{m_0} \times 100 \qquad 3.3$$

em que $m_{280\,°C}$ é a massa de amostra depois do aquecimento a 280 ºC. As unidades das massas são expressas em g.

3.1.3 Teor de polímero

Posteriormente, as amostras foram aquecidas durante 6 h a 550 ºC na mufla. Neste patamar de aquecimento ocorre a degradação da matéria orgânica sendo maioritariamente representada pelo polímero (também designado pela função de ligante).

Considerando que o teor de compostos orgânicos totais é igual ao somatório do teor de compostos orgânicos não voláteis (polímero), do teor de aditivos orgânicos e do teor de COV e admitindo que o teor de aditivos orgânicos é igual a zero, o teor de polímero é calculado pela Equação 3.4

$$teor\ de\ polímero = \frac{m_{280\ °C} - m_{550\ °C}}{m_0} \times 100 \qquad 3.4$$

em que $m_{550\ °C}$ é a massa de amostra depois do aquecimento a 550 ºC. As unidades das massas são expressas em g.

3.1.4 Teor de Cargas

- **Carbonato de cálcio**

Por fim, as amostras foram submetidas a um último aquecimento a 950 ºC durante 6 h.

Sabendo-se que a decomposição térmica do carbonato de cálcio em óxido de cálcio começa entre 550 ºC e 640 ºC e termina a 950 ºC (García, A. C. *et al*, 2020), pode-se calcular o valor do teor de carbonatos de cálcio pela Equação 3.5

$$teor\ de\ carbonato\ de\ cálcio = \frac{m_{550\ °C} - m_{950\ °C}}{m_0} \times \frac{M(CaCO_3)}{M(CO_2)} = \frac{m_{550\ °C} - m_{950\ °C}}{m_0} \times\ 2{,}27 \times 100 \qquad 3.5$$

onde $m_{950\ °C}$ refere-se à massa das cinzas no fim da Calcinação, o valor 2,27 corresponde à razão entre a massa molar do carbonato de cálcio ($M(CaCO_3)$) = 100,09 g/mol) e a massa molar do dióxido de carbono ($M(CO_2)$ = 44,01 g/mol), segundo a estequiometria da reação presente na equação 2.3 da seção 2.3.1.

- **Talco**

Este procedimento só se aplica à determinação de teor de talco em matérias-primas e não nas tintas de base aquosa.

Relativamente às cargas de talco CST1 e CST2, o teor do talco ($Mg_3Si_4O_{10}{\cdot}(OH)_2$) é calculado pela Equação 3.6

$$teor\ de\ talco = \frac{m_{950\ °C}}{m_0} \times \frac{M(Mg_3Si_4O_{10}{\cdot}(OH)_2)}{M(Mg_3Si_4O_{11})} \times 100 = \frac{m_{950\ °C}}{m_0} \times 1{,}049 \times 100 \qquad 3.6$$

onde o valor de 1,049 corresponde à razão entre a massa molar do talco ($M(Mg_3Si_4O_{10} \cdot (OH)_2)$= 379,295 g/mol) e a massa molar do produto de calcinação do talco ($M(Mg_3Si_4O_{11})$) = 361,275 g/mol), segundo as reações presentes nas Equações 2.4 e 2.5 da seção 2.2.1.

- **Sílica/silicatos**

Este procedimento só se aplica à determinação de teor de sílica /silicatos em matérias-primas e não nas tintas de base aquosa.

Dado que a sílica não sofre degradação térmica ao longo do processo de Calcinação, o teor de sílicas nas cargas CSS1 e CSS2 é dado pela Equação 3.7:

$$teor\ de\ sílica/silicatos = \frac{m_{950\,°C} - m_{105\,°C}}{m_0} \times 100 \qquad 3.7$$

3.1.5 Teor de dióxido de titânio em pastas

Dado que o TiO_2 não se altera durante a Calcinação, o teor de sílicas nas pastas P1 e P2 é dado pela Equação 3.8:

$$teor\ de\ dióxido\ de\ titânio = \frac{m_{950\,°C} - m_{105\,°C}}{m_0} \times 100 \qquad 3.8$$

3.2 Ensaios por Calcinação-ICP/OES

3.2.1 Teor de dióxido de titânio em pastas: Pré-tratamento das amostras de cinzas

As amostras de cinzas obtidas por calcinação de tintas foram homogeneizadas por pulverização em almofariz. De seguida, pesou-se 100 mg de cinza para um gobelé e adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 96 % e 100 mg de sulfato de amónio ($(NH_4)_2SO_4$). A mistura foi aquecida tendo-se prolongado o aquecimento, após o aparecimento de fumos brancos, por mais 30 minutos. Após arrefecimento da solução, adicionou-se 50 mL de água, filtraram-se as amostras com um filtro qualitativo para um balão volumétrico de 100 mL, tendo completado o volume com água destilada (Reis, F., 2018).

3.2.2 Teor de dióxido de titânio em tintas: Determinação por ICP-OES

As soluções das amostras de cinzas obtidas por Calcinação das tintas foram analisadas por ICP-OES (marca *Thermo Scientific,* série iCAP 7000). A quantificação foi efetuada pelo método de padrão externo usando uma reta de calibração linear com soluções padrão, preparadas por diluição do padrão de referência do ICP, que analisa 28 elementos (o comprimento de onda para Ti é 334,9 nm) e na gama de trabalho entre 0 e 5 $mg{\cdot}L^{-1}$. Um exemplo de reta de calibração está presente em Apêndice D. As condições experimentais são enunciadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Condições experimentais: Método por ICP-OES (Thermo Fisher Scientific, 2018).

Condições do ICP-OES			
Parâmetros	Pressão	**Temperatura**	**Taxa de fluxo**
Temperatura da câmara		(-46±2) ºC	
Temperatura ótica		(38 ±1) ºC	
Nebulizador	(0-0,4) bar		(0-1,5) $L \cdot min^{-1}$
Pressão do gás de purga	(3-5,5) bar		
Temperatura do plasma		(15-30) ºC	12 $L \cdot min^{-1}$
Caudal de alimentação da amostra			50 rpm
Taxa de fluxo de arraste de gás auxiliar	0,50 $L \cdot min^{-1}$		
Taxa de fluxo de gás de arrefecimento	12 $L \cdot min^{-1}$		
Potência de RF	11150 W		

3.3 Ensaios por FTIR-PLS

3.3.1 Espectros de Infravermelho

Os dados espectrais das amostras de tinta de base aquosa foram obtidos no equipamento *FT-IR Spectrometer* da *PerkimElmer, modelo Spectrum Two,* equipado com um acessório ATR de cristal de diamante, divisor ótico de feixe de brometo de potássio e um detetor de tantalato de lítio ($LiTaO_3$). As amostras líquidas de tinta de base aquosa previamente homogeneizadas foram colocadas em pequenas quantidades no acessório ATR, de modo, a cobrir totalmente o cristal de diamante. Em cada amostra foram realizados três ensaios, onde 8 *scans* foram acumulados com resolução de $2 \cdot cm^{-1}$ e a faixa de comprimento de onda registado foi de 400-4000 cm^{-1}. Em cada análise foi executado o *background*. Os dados espectrais foram recolhidos pelo *software PerkinElmer Spectrum™ 10*.

3.3.2 Modelos Matemáticos-FTIR-PLS

Para prever a composição das tintas de base aquosa por infravermelho (teor de polímero, de carbonato de cálcio, de água e de dióxido de titânio) foram aplicados os modelos matemáticos FTIR-PLS previamente desenvolvidos na Barbot (Sá, H., 2019) e utilizando o programa *PerkinElmer Spectrum® Quant*. No decorrer deste trabalho alguns modelos foram recriados resultando em indicadores estatísticos ligeiramente diferentes.

Nos modelos já existentes na empresa, existiam duas bases de dados para cada tipo de tinta segundo a classificação da resina usada, tinta estireno-acrílica e tinta acrílica.

Inicialmente os dados espectrais de Infravermelho das amostras de tintas foram submetidos a um pré-processamento que consistiu na correção da linha de base usando uma segunda derivada com uma janela de suavização de nove pontos para redução de ruído e uma normalização MSC.

A capacidade preditiva dos modelos foi avaliada pela técnica da validação cruzada aplicando o método *k-fold* (Manhas, F. *et al*, 2008), isto é, o conjunto de espectros usados na calibração é dividido em *k* subconjuntos mutuamente exclusivos cujos elementos são escolhidos de forma aleatória. É através desta técnica que se determina o número ótimo de variáveis latentes dos modelos PLS.

3.4 Avaliação da exatidão dos métodos aplicados na determinação da composição das tintas de base aquosa

Para verificar se os valores experimentais obtidos para os diferentes teores dos componentes das tintas analisadas pelo método por Calcinação-ICP e por FTIR-PLS são próximos dos valores apresentados nas especificações técnicas, efetuou-se uma regressão linear e um test-t emparelhado através do programa *Minitab* ®. É importante referir que se considerou que os valores mencionados nas especificações técnicas eram os valores exatos.

4 Resultados e Discussão

A análise dos resultados experimentais foi efetuada sempre em função das especificações técnicas (ET), considerando este o valor exato das amostras analisadas. Na produção de tintas a conformidade com especificações técnicas é garantida pelos parâmetros experimentais determinados no Laboratório do Controlo de Qualidade da empresa a 25 ºC (densidade, pH, viscosidade, cor e opacidade) se encontrarem dentro dos limites definidos para cada formulação de tinta.

4.1 Determinação da composição das matérias-primas das tintas: método por Calcinação

Dadas as tintas de base aquosa terem uma composição complexa, de modo a poder interpretar os resultados dos ensaios por Calcinação das tintas analisadas foram analisadas inicialmente as principais matérias-primas dessas mesmas tintas: 3 resinas (2 acrílicas e 1 estireno-acrílica), 2 pastas de dióxido de titânio e 9 cargas diferentes, sendo 5 carbonatos de cálcio (3 fórmulas sólidas e 2 formulações líquidas), 2 de sílica/silicatos e 2 de talcos.

4.1.1 Resinas

Com o intuito de verificar que a degradação do polímero ocorre até aos 550 ºC e determinar o teor de água, sólidos e polímero, as resinas foram submetidas ao processo de Calcinação. Os resultados médios experimentais e respetivos valores do DP, CV e ER bem como os valores teóricos das especificações técnicas são apresentados na Tabela 4.1.

Relativamente ao teor de água/sólidos observou-se alguma discrepância entre os resultados experimentais e os valores apresentados nas ET, revelada pelos valores do ER que variam entre - 3% e - 11 % e 4 % e 16 %, respetivamente. No entanto os resultados experimentais são precisos, apresentando valores bastante baixos de CV, inferiores a 4%. A diferença significativa entre os valores experimentais do teor de polímero e o valor teórico das ET, principalmente na resina RA1, permitiu inferir que o polímero acrílico presente na resina não se degradou completamente até aos 550 ºC, resultando em valores inferiores aos reais. Contudo os valores destes resultados são precisos com CV baixos e inferiores a 7 %.

Analisando os valores experimentais do teor de cinzas e comparando com os valores de ET, conclui-se que os polímeros estireno-acrílico e acrílico terminam a degradação completa entre 550 ºC e 950 ºC.

Tabela 4.1 - Composição das matérias-primas: resinas.

Composição / %		Resina		
		REA1	RA1	RA2
Teor água	ET	50,00	60,00	55,00
	Exp.	45,94	53,57	53,43
	DP	0,31	1,30	0,79
	CV	<1	2	2
	ER	- 8	-11	-3
Teor sólidos	ET	50,00	40,00	45,00
	Exp.	54,06	46,43	46,57
	DP	0,31	1,30	0,79
	CV	<1	3	2
	ER	8	16	4
Teor polímero	ET	50,00	40,00	45,00
	Exp.	41,71	20,53	34,57
	DP	0,85	1,20	0,40
	CV	2	6	1
	ER	- 17	- 49	- 23
Teor cinzas	ET	0	0	0
	Exp.	0,64	0,36	0,13
	DP	0,05	0,09	0,05
	CV	8	26	39
	EA	- 64	- 36	- 13

REA - Resina estireno-acrílica, RA – Resina acrílica, Exp. – Experimental; ET – Especificação técnica; DP - Desvio padrão, CV - Coeficiente de variação, ER - Erro relativo, EA – Erro absoluto

4.1.2 Pastas de dióxido de titânio

Com o objetivo de avaliar o processo de degradação do dióxido de titânio durante a Calcinação e determinar o teor de água, sólidos e dióxido de titânio, as pastas de dióxido de titânio foram submetidas à Calcinação. Os resultados médios experimentais e respetivos valores do desvio padrão, coeficiente de variação e erro relativo e os valores teóricos das especificações técnicas são apresentados na Tabela 4.2.

Relativamente à pasta P1, os valores experimentais do teor de água e dióxido de titânio são exatos, com valores de erro relativo muito baixos, inferiores a <1, quando comparados com os valores das ET. Contudo esses valores são bastante precisos no que se traduz em valores de desvio padrão muito baixos (entre 0,49 e 5,58). Em contrapartida, o mesmo não se verificou na pasta P2 cujos valores experimentais do teor de água e dióxido de titânio são discrepantes em relação à ET, com erros relativos na ordem dos 41 % e -14 %, respetivamente.

Tabela 4.2 - Composição das matérias-primas: pastas de dióxido de titânio.

Composição / %		Pastas de TiO_2	
		P1	P2
Teor água	ET	26,49	25,68
	Exp.	25,92	36,14
	DP	0,49	5,22
	CV	2	14
	ER	- 2	41
Teor sólidos	ET	73,51	74,32
	Exp.	74,08	63,86
	DP	0,49	5,22
	CV	<1	8
	ER	<1	- 14
Teor TiO_2 (a)	ET	70,03	70,00
	Exp.	70,90	60,10
	DP	0,50	5,58
	CV	<1	9
	ER	1	- 14

P – Pasta de dióxido de titânio, Exp. – Experimental; ET – Especificação técnica; DP - Desvio padrão, CV - Coeficiente de variação, ER - Erro relativo, (a) - Calculado em função da massa seca a 105ºC

4.1.3 Cargas

As cargas foram submetidas à Calcinação com a finalidade de se determinar o teor de água, sólidos, carbonato de cálcio, sílica e talco. Os resultados médios experimentais e respetivos valores do desvio padrão, coeficiente de variação e erro relativo e os valores teóricos das especificações técnicas são apresentados na Tabela 4.3. Os resultados médios experimentais das massas e das diferenças de massa das cargas ao longo do processo por Calcinação são mencionadas no Apêndice A.

Os valores experimentais do teor de água nas duas cargas líquidas de carbonato de cálcio (CLC1 e CLC2) são bastante próximos e estão de acordo com as ET. Apresentam valores de desvio padrão baixos entre 0,11 e 0,18 e o teor de água experimental varia entre 11 % e 7 % em relação à ET para CLC1 e CLC2, respetivamente.

Relativamente ao carbonato de cálcio, os valores experimentais das cargas sólidas (CSC1, CSC2, CSC3) são semelhantes aos valores das ET, em oposição ao que se verifica com as cargas líquidas. Os valores experimentais de CLC1 e CLC2 estão sobrevalorizados, porque, uma vez que as cargas são líquidas, a água e outros componentes líquidos presentes nestas cargas não foram completamente libertados até aos 105 ºC, mas a temperaturas superiores.

Tabela 4.3 - Composição das matérias-primas: cargas.

Composição / %		Cargas								
		CSC1	CSC2	CSC3	CSS1	CSS2	CST1	CST2	CLC1	CLC2
Teor água	ET	<0,15	<0,15	<0,20	0,00	6,00	0,10	<0,50	30,00	25,00
	Exp	- 0,01	0,01	- 0,51	- 0,04	4,35	0,01	0,0002	33,22	26,77
	DP	0,03	0,01	0,86	0,03	1,74	0,00	0,04	0,11	0,18
	CV	- 220	125	- 168	-63	40	1	18340	<1	<1
	ER	- 110	- 95	- 355	-	- 28	- 90	- 100	11	7
Teor sólidos	ET	>99,85	>99,8	>99,80	100,00	94,00	99,90	>99,50	70,00	75,00
	Exp	100,01	99,99	100,51	100,04	95,65	99,99	100,00	66,78	73,23
	DP	0,03	0,01	0,86	0,03	1,74	$1x10^{-4}$	0,04	0,11	0,18
	CV	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1	<1
	ER	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	- 4,60	<1
Teor $CaCO_3$ (a)	ET	97,51	97,49	99,60					68,60	73,50
	Exp	97,47	92,68	95,87					89,25	90,05
	DP	2	6	0,37					3,81	1,19
	CV	<1	<1	<1					<1	<1
	ER	<-1	- 5	- 4					30	23
Teor SiO_2	ET				97,00	82,00				
	Exp				94,50	84,64				
	DP				0,50	0,05				
	CV				<1	<1				
	ER				3	3				
Teor talco	ET						>97	79 (b)		
	Exp						79,50	97,42		
	DP						8,12	0,77		
	CV						<1	<1		
	ER						- 18	23		
Teor cinza (c)	ET	55,21	55,20	56,19	99,75	86,00	95,30	91,70	38,91	41,66
	Exp	56,53	57,06	56,89	100,25	88,51	75,79	12,87	59,98	59,16
	DP	0,862	0,061	0,254	0,47	0,0047	7,74	0,77	1,66	0,17
	CV	<1	<1	<1	2	<1	0,10	<1	<1	<1
	ER	2	3	1	<1	3	- 21	- 86	54	42

CSC – Carga sólida de carbonato de cálcio, CSS – Carga sólida de sílica ou silicato, CST – Carga sólida de talco, CLC – Carga líquida de carbonato de cálcio, Exp. – Experimental; ET – Especificação técnica; DP- Desvio padrão, CV - Coeficiente de variação, ER - Erro relativo, (a) - Calculado em função da massa seca a 105ºC, (b) - Somatório da fração mássica de SiO_2 e MgO, (c) – Calculado em função da massa a 950 ºC

Os valores experimentais para as cargas líquidas apresentam DP inferiores a 4, CV muito baixos (inferiores <1%), ER elevados (entre 23 % e 30 %). No que respeita às cargas sólidas, os DP estão compreendidos entre 0,37 e 6, com valores de CV inferiores a 1 % e ER com valores que se situam entre -1 % e - 4 %.

As cargas de sílica/silicatos (CSS1 e CSS2) possuem os teores de sílica experimentais próximos dos valores da ET apresentando uma elevada exatidão (ER na ordem do 3%) e precisão (CV inferior a 1%).

O teor experimental do talco de CST2 está sobrevalorizado em relação à ET, porque durante a Calcinação verifica-se a perda de água de adsorção e de constituição do talco (Academy, M., 1984), logo o cálculo experimental (ver equação 3.6 da subseção 3.1.4) engloba a degradação e a libertação de água de adsorção e de constituição do talco. Relativamente ao teor experimental do talco de CST2 apresenta desvio padrão igual a 0,77, erro relativo igual 23 % e coeficiente de variação igual inferior a 1. CST1 evidencia um desvio padrão elevado, igual a 8, erro relativo de -18 %, sendo que o cálculo teve em conta o valor da ET igual a 97, e coeficiente de variação de 0,10. Contudo, o valor experimental da carga CST1 está de acordo com a ET.

4.2 Determinação da composição de tintas de base aquosa: métodos por Calcinação e ICP-OES

As doze tintas (onze estireno-acrílicas e uma acrílica) diferentes sob estudo foram submetidas a Calcinação a fim de se determinar o teor de água/sólidos, COV's, polímero e carbonato de cálcio. Considerando o facto das tintas que **i)** as tintas frequentemente possuírem várias cargas em simultâneo na sua composição bem como o pigmento dióxido de titânio e **ii)** estes componentes poderem aparecer nas cinzas em forma inalterada (SiO_2, TiO_2, por exemplo) ou sob a forma de seus produtos de degradação (CaO, MgO e $Mg_3Si_4O_{11}$), a determinação do teor de TiO_2 não poderia ser efetuada diretamente pelo método por calcinação. Assim as cinzas das tintas obtidas pelo método por Calcinação foram posteriormente analisadas por ICP-OES após prévio tratamento de dissolução com sulfato de amónio e ácido sulfúrico, de acordo com a subsecção 3.2.1 a fim de determinar o teor de dióxido de titânio.

Os resultados médios experimentais da composição das tintas e respetivos valores do desvio padrão, coeficiente de variação e as especificações técnicas (ver Anexo B) são apresentados nas duas subseções. Os resultados médios experimentais das massas e das diferenças de massa das tintas ao longo do processo por Calcinação são mencionadas no Apêndice B.

4.2.1 Método por calcinação

- **Teor de água**

Os resultados experimentais dos teores de água apresentam uma elevada precisão, com CV inferiores a 3% (Tabela 4.4). Relativamente à exatidão dos resultados, em 3 das tintas analisadas (por exemplo TEA1) o teor de água experimental é similar ao das ET (ER inferiores a 4%), enquanto que para as outras 8 tintas esse teor é superior ao valor das especificações técnicas (ER entre 7 e 23 %). O facto de o teor de água experimental da tinta TA1 ser inferior ao da ET, poderá significar que água existente não foi evaporada completamente a 105 ºC ou eventualmente possuir maior teor de sólidos de modo a garantir por exemplo a viscosidade da tinta em causa.

Tabela 4.4 - Composição das tintas analisadas: teor de água.

Teor água / %	Tintas											
	TE A1	TE A2	TE A3	TE A4	TE A5	TE A6	TE A7	TE A8	TE A9	TEA 10	TEA 11	TA 1
ET	37,17	33,92	34,47	43,82	34,44	38,65	51,64	48,02	39,55	39,62	24,55	31,23
Exp.	38,51	37,68	42,55	45,22	40,81	44,45	52,76	51,41	44,02	43,95	26,71	28,78
DP	0,20	0,04	0,54	0,32	0,11	0,13	1,43	0,40	0,03	0,03	0,18	0,34
CV	0,51	0,10	1,27	0,71	0,26	0,30	2,71	0,77	0,07	0,07	0,67	1,18
ER	4	11	23	3	19	15	2	7	11	11	9	- 8

TEA – Tinta estireno-acrílica, TA – Tinta acrílica, Exp. – Experimental, ET – Especificação técnica; DP- Desvio padrão, CV - Coeficiente de variação, ER - Erro relativo

- **Teor de COV's**

Tabela 4.5 - Composição das tintas analisadas: teor de COV's.

Teor COV / %	Tintas											
	TE A1	TE A2	TE A3	TE A4	TE A5	TE A6	TE A7	TE A8	TE A9	TEA 10	TEA 11	TA 1
ET	17,29	13,91	9,06	5,56	4,86	0,34	20,47	4,84	8,42	8,42	3,90	25,19
Exp.	12,50	11,98	9,42	9,50	4,47	4,39	10,02	7,73	4,11	3,85	6,57	31,17
DP	0,12	0,52	1,09	0,06	0,05	0,06	0,43	0,74	0,02	0,01	0,03	0,96
CV	<1	4	12	<1	1	1	4	10	<1	<1	<1	3
ER	- 28	- 14	4	71	- 8	1174	- 51	60	- 51	- 54	68	24

TEA – Tinta estireno-acrílica, TA – Tinta acrílica, Exp. – Experimental, ET – Especificação técnica; DP- Desvio padrão, CV - Coeficiente de variação, ER - Erro relativo

Os resultados médios experimentais do teor de COV nas tintas e respetivos valores do desvio padrão, coeficiente de variação e as especificações técnicas são expostos na Tabela 4.5.

Em cerca de 50 % das tintas analisadas o valor dos COV's é inferior ao da ET com desvios (ou ER) que podem atingir os 50 %. Tal poderá ser explicado, entre outros aspetos, pela existência de compostos orgânicos com baixo ponto de ebulição que são eliminados aquando do aquecimento a 105 ºC durante 6 horas. Nas restantes tintas, por exemplo TEA3, o valor dos COV's é superior ao valor ET com ER muito elevados, podendo ser atribuído a alguma degradação do polímero ocorrer a valores inferiores a 280 ºC ou devido à libertação de água de adsorção do talco existente nas cargas das TEA3, TEA4 e TA1 no intervalo de temperatura entre 105 ºC e 280 ºC (Academy, M., 1984), ver Equação 3.3, seção 3.1.3.No que respeita à precisão, os teores de COV's experimentais são bastante precisos (CV inferiores a 5%) excetuando 2 tintas que apresentavam CV entre 9 e 12 % (TEA3 e TEA8).

- **Teor de polímero**

Os resultados médios experimentais do teor de polímero nas tintas são mencionados na Tabela 4.6. Em todas as tintas analisadas, à exceção das TEA9 e TEA10, o teor experimental do polímero é inferior ao das ET com desvios que podem ser superiores a 50 % (atingir TEA4, TEA7, TEA11 e TA1) tendo, no entanto, a maioria dos resultados uma elevada precisão (CV inferiores a 5 %).

Tabela 4.6 - Composição das tintas analisadas: teor de *polímero.*

Teor polímero / %	Tintas											
	TEA1	TEA2	TEA3	TEA4	TEA5	TEA6	TEA7	TEA8	TEA9	TEA10	TEA11	TA1
ET	15,17	17,20	21,36	13,63	4,10	4,10	11,01	16,31	3,00	3,02	7,10	19,21
Exp.	8,14	13,42	18,44	6,59	3,37	3,03	4,96	11,52	3,05	2,97	3,15	8,31
DP	0,06	0,49	0,58	0,19	0,13	0,06	0,31	1,14	0,15	0,15	0,02	0,62
CV	<1	4	3	3	4	2	6	10	5	5	<1	8
ER	- 46	- 22	- 14	- 52	- 18	- 26	- 55	- 29	2	- 2	- 56	- 57

TEA – Tinta estireno-acrílica, TA – Tinta acrílica, Exp. – Experimental, ET – Especificação técnica; DP- Desvio padrão, CV - Coeficiente de variação, ER - Erro relativo

Dado as tintas serem uma mistura complexa onde as cargas representam uma fração mássica significativa (entre 10 % e 60 %), as interações físico-químicas entre as cargas e o polímero, influenciam, nomeadamente, o comportamento térmico dos polímeros (Pimenta, J., 2013). As cargas existentes nestas doze tintas apresentam granulometrias micrométricas com valores entre 5 μm e 35 μm, ver Anexo C, traduzindo-se numa área superficial mais elevada e, por conseguinte, numa melhor distribuição e maior interação com a matriz polimérica, promovendo uma maximização das propriedades do compósito. Assim, a degradação do polímero até aos 550

ºC é incompleta, terminando de se degradar a temperaturas superiores a esta, tal como afirmada na seção 4.1.

- **Teor de carbonato de cálcio**

Os resultados médios experimentais do teor de carbonato de cálcio nas tintas são evidenciados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Composição das tintas analisadas: teor de *carbonato de cálcio.*

Teor $CaCO_3$ / %	Tintas											
	TE A1	TE A2	TE A3	TE A4	TE A5	TE A6	TE A7	TE A8	TE A9	TEA 10	TEA 11	TA 1
ET	33,13	16,15	11,93	29,37	35,91	34,01	22,87	10,89	40,41	40,51	24,19	8,54
Exp.	44,23	19,42	13,97	31,65	53,51	53,63	17,85	16,99	62,98	64,34	51,16	10,82
DP	0,03	0,27	0,81	0,80	0,76	0,23	1,39	0,81	0,53	0,59	0,083	0,24
CV	<1	1	6	3	1	<1	8	5	<1	<1	<1	2
ER	36	23	20	10	52	61	- 20	59	27	56	59	111

TEA – Tinta estireno-acrílica, TA – Tinta acrílica, Exp. – Experimental, ET – Especificação técnica; DP- Desvio padrão, CV - Coeficiente de variação, ER - Erro relativo

Relativamente ao teor de carbonato nas tintas, verificou-se uma sobrevalorização em relação ao valor da ET em todas as tintas à exceção da TEA7. As determinações foram bastantes precisas apresentando 10 das 12 tintas CV inferiores a 5 %. No entanto um número muito elevado de tintas (50 %) apresenta ER superiores a 50 % indicando uma baixa exatidão na determinação dos carbonatos por este método.

A incompleta degradação do polímero até aos 550 ºC, terminando de se degradar a temperaturas superiores a esta, é uma das possíveis explicações para tal facto. Há polímeros com elevadas temperaturas de decomposição, com valores na ordem dos 440 ºC (por exemplo Poliestireno) onde a presença simultânea de cargas em elevada quantidade poderá retardar a decomposição do polímero na mistura, resultando em sobrestimação dos valores dos carbonatos.

Outra razão é de no intervalo de temperatura entre 550 ºC e 950 ºC (intervalo de temperatura usado no cálculo do teor de carbonato de cálcio, ver Equação 3.5, subseção 3.1.5) ocorre a perda de água de constituição do talco (Wesolowski, M., 1984), além da libertação de dióxido de carbono (CO_2) aquando da degradação térmica do carbonato de cálcio. Em suma, o cálculo experimental do teor de carbonato de cálcio engloba a degradação do carbonato de cálcio, a libertação de água de constituição do talco e a degradação restante do polímero para todas as tintas à exceção das tintas TEA8 e TEA11 que não apresentam talco na sua formulação. Para as tintas TEA8 e TEA11, o cálculo experimental do teor de carbonato de cálcio abrange a degradação do carbonato de cálcio e a restante degradação do polímero.

4.2.2 Método por calcinação – ICP/OES

Teor de dióxido de titânio

Os resultados médios experimentais do teor de dióxido de titânio nas tintas de base aquosa e na respetiva cinza pelo método por ICP-OES são apresentados no Apêndice C.

Os resultados médios experimentais do teor de dióxido de titânio determinados por ICP-OES nas tintas são indicados na Tabela 4.8. Os resultados experimentais obtidos por ICP-OES para a tinta TEA1 foram eliminados, devido ao facto de só existirem duas réplicas e os valores experimentais de dióxido de titânio serem bastante discrepantes em relação aos cálculos teóricos. O Apêndice D apresenta um exemplo da concentração teórica de TiO_2 na respetiva cinza da tinta TEA2 em $mg \cdot g_{cinzas}^{-1}$, considerando a primeira réplica. A baixa precisão desta determinação está evidenciada nos CV determinados com 67 % das tintas a apresentarem valores entre 5 e 10 % e 17 % das tintas com CV ainda superiores a 10 %, conforme consta na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Composição das tintas analisadas: teor de dióxido de titânio.

Teor TiO_2 / %	Tintas										
	TEA2	**TEA3**	**TEA4**	**TEA5**	**TEA6**	**TEA7**	**TEA8**	**TEA9**	**TEA10**	**TEA11**	**TA1**
Exp.	9,89	13,6	10,21	10,67	8,18	8,20	16,06	5,01	6,18	1,66	19,23
ET	16,82	21,88	8,56	14,40	12,24	8,26	21,25	6,32	6,33	4,97	27,75
DP	1,95	1,05	0,95	0,12	0,64	0,34	2,58	0,26	0,52	0,05	0,69
CV	20	8	9	1	8	4	16	5	8	3	3
ER	- 41	- 38	19	- 26	- 33	<-1	- 24	- 21	- 2	- 67	- 31

TEA – Tinta estireno-acrílica, TA – Tinta acrílica, Exp. – Experimental, ET – Especificação técnica; DP- Desvio padrão, CV - Coeficiente de variação, ER - Erro relativo

Relativamente ao teor de TiO_2 nas tintas, verificou-se uma sobrevalorização (ER positivos) em relação ao valor da ET apenas na TEA4 e subvalorização em cerca de 66,67 % das tintas. Todas as tintas, à exceção da TEA7 e TEA10, apresentam valores superiores de ER entre 67 % e 19 % indicando uma baixa exatidão na determinação do dióxido de titânio por ICP-OES. Isso é justificado sobre o procedimento de pré-tratamento das amostras de cinzas (ver subseção 3.2.1). Segundo Reis, F. (2018), para aplicar o método ICP-OES torna-se necessário uma pré-dissolução das cinzas em sulfato de amónio e ácido sulfúrico, em detrimento de outro ácido. Conforme verificado este pré-tratamento das cinzas poderá ter associados erros experimentais evidenciados pelos ER presentes na Tabela 4.8.

4.3 Determinação da composição de tintas de base aquosa: método FTIR-PLS

4.3.1 Caracterização dos modelos FTIR-PLS usados

Foram usados os modelos FTIR-PLS desenvolvidos anteriormente no âmbito de um Dissertação na Barbot (Sá, H., 2019), tendo sido alguns deles recriados no decorrer deste trabalho resultando em indicadores estatísticos ligeiramente diferentes.

Na calibração dos modelos pelo programa *PerkinElmer Spectrum® Quant* é apresentado um conjunto de indicadores estatísticos. Na Tabela 4.9 são apresentados os modelos utilizados na determinação do teor de água, polímero, carbonato de cálcio e dióxido de titânio para as tintas estireno-acrílicas e acrílicas, bem como é explicitado um resumo dos indicadores estatísticos dos modelos obtidos aquando da sua calibração. Foram utilizados 2 modelos distintos para cada parâmetro (água, carbonato de cálcio, polímero e dióxido de titânio) consoante o tipo de tinta estireno-acrílica (TEA) ou acrílica (TA).

Tabela 4.9 - Modelos FTIR- PLS: Descrição e indicadores.

Tintas	Modelo PLS	Características			Indicadores Estatísticos		
		Nº amostras	k-fold	LV	R^2	SEE	SEP
TEA	StyWtrOpt1.1	384	12	7	0,894	2,707	2,739
	StyPolOpt2.1	377	22	8	0,994	0,463	0,471
	Sty$CaCO_3$1.3	269	25	6	0,968	2,748	2,796
	StyTiO_2Opt2.1	335	10	8	0,941	0,964	0,984
TA	AcrylWtrOpt1.2	177	8	4	0,843	4,438	4,476
	AcrylPol1.1	132	8	4	0,963	1,620	1,650
	Acryl$CaCO_3$Opt1.3	141	5	5	0,980	1,465	1,496
	AcrylTiO2Opt1.2	177	14	6	0,955	1,492	1,526

LV = Variáveis latentes, R^2 = Coeficiente de determinação, SEE = Erro padrão de estimativa, SEP = erro padrão de previsão, TEA – Tinta estireno-acrílica, TA – Tinta acrílica

Para a criação dos modelos FTIR-PLS para os componentes a determinar, foram usados diferentes números de amostras (registos de FTIR) sendo maior o número de amostras de TEA (entre 269 e 384 registos) do que TA (entre 132 e 177 registos). O *k-fold* varia entre 10 e 25 e entre 5 e 14, o *LV* varia entre 6 e 8 e entre 4 e 6, R^2 varia entre 0,894 e 0,994 e entre 0,843 e 0,980, *SEE* varia entre 0,463 e 2,748 e entre 1,465 e 4,438 e *SEP* varia entre 0,471 e 2,796 e entre 1,496 e 4,476, para as TEA e TA, respetivamente.

Os modelos com melhor desempenho na previsão do teor dos componentes das tintas são o modelo "StyPolOpt2.1" para o teor de polímero em tintas estireno-acrílicas e o modelo "Acryl$CaCO_3$Opt1.3" para o teor de carbonato de cálcio em tintas acrílicas dado apresentarem

os valores de R^2 mais elevados e próximos de 1 e os menores valores de *SEE* e *SEP*. Em contrapartida, o modelo "Sty$CaCO_3$1.3" para o teor de carbonato de cálcio e o modelo "AcrylWtrOpt1.2" para o teor de água, respetivamente para TEA e TA, apresentam o pior desempenho.

Com o objetivo de avaliar o desempenho dos modelos FTIR-PLS, os parâmetros *NSE*, *PBIAS* e *RSR* foram classificados em Muito Bom, Bom, Satisfatório e Insatisfatório, segundo os valores obtidos. Os valores dos parâmetros *NSE*, *PBIAS* e *RSR* e a respetiva classificação são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Classificação de desempenho dos modelos de previsão FTIR-PLS.

Modelo PLS	Classificações											
	Modelo de calibração						Conjunto de dados independentes					
	NSE	PI	PBIAS	PI	RSR	PI	NSE	PI	PBIAS	PI	RSR	PI
StyWtrOpt1.1	0,938	MB	0,00	MB	0,25	M	0,540	I	8,78	B	0,68	S
StyPolOpt2.1	0,994	MB	0,00	MB	0,08	M	0,937	MB	4,56	MB	0,25	MB
Sty$CaCO_3$1.3	0,976	MB	0,00	MB	0,15	M	0,798	S	9,23	B	0,45	MB
StyTiO_2Opt2.1	0,965	MB	0,00	MB	0,19	M	0,750	S	-15,00	S	0,50	MB
AcrylWtrOpt1.2	0,860	B	0,00	MB	0,37	M	0,740	S	-3,95	MB	0,51	B
AcrylPol1.1	0,963	MB	0,00	MB	0,19	M	0,913	MB	0,01	MB	0,29	MB
Acryl$CaCO_3$Opt1.3	0,853	B	0,00	MB	0,38	M	0,033	I	3,96	MB	0,98	I
AcrylTiO_2Opt1.2	0,986	MB	0,00	MB	0,12	M	0,948	MB	0,74	MB	0,23	MB

NSE- Eficiência de *Nash-Sutcliffe*, *PI* - Índice de Desempenho, *PBIAS* - Desvio percentual, *RSR* - Razão entre a raiz quadrada do erro quadrático médio e o desvio padrão dos dados medidos, *MB* - Muito Bom, *B* - Bom, *S* - Satisfatório, *I* - Insatisfatório

Em relação ao modelo de calibração e para as tintas estireno-acrílicas, os índices de desempenho *NSE, PBIAS, RSR* são classificados de MB para os todos os modelos. Para as tintas acrílicas os indicadores *PBIAS* e *RSR* são classificados para todos os modelos de MB, enquanto que para o teor de água e $CaCO_3$ são classificados de B e para o teor de polímero e TiO_2 são classificados MB.

No que diz respeito ao conjunto de dados independentes para as tintas estireno-acrílicas, verificou-se que o melhor modelo é "StyPolOpt2.1", pois obteve a classificação de MB para nos três parâmetros *NSE*, *PBIAS* e *RSR*. O modelo que apresentou piores classificações foi "StyWtrOpt1.1."

Relativamente ao conjunto de dados independentes para as tintas acrílicas, verificou-se que os melhores modelos foram "AcrylPol1.1" e "AcrylTiO_2Opt1.2" e o pior foi "Acryl$CaCO_3$Opt1.3."

4.3.2 Previsão dos teores dos componentes das tintas de base aquosa

Nas tabelas seguintes é apresentada a comparação entre os valores das especificações técnicas (ET) e os resultados de previsão obtidos pelos modelos FTIR-PLS para o teor de água, polímero, carbonato de cálcio e dióxido de titânio das tintas de base aquosa estireno-acrílicas e acrílicas. Foi determinado o Erro Relativo para avaliar a exatidão das previsões, considerando as previsões com ER não superiores a 5 % como resultados com elevada exatidão.

- **Teor de água**

Os teores de água em tintas TEA e TA foram estimados pelos modelos FTIR-PLS designados por "StyWtrOpt1.1" e "AcrylWtrOpt1.2, respetivamente encontrando-se especificados são indicados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Composição prevista das tintas analisadas: teor de água.

Teor água / %	Tintas											
	TEA1	**TEA2**	**TEA3**	**TEA4**	**TEA5**	**TEA6**	**TEA7**	**TEA8**	**TEA9**	**TEA10**	**TEA11**	**TA1**
ET	37,17	33,92	34,47	43,82	34,44	38,65	51,64	48,02	39,55	39,62	24,55	31,23
FTIR-PLS	39,24	35,76	44,59	48,73	36,12	33,98	60,46	43,77	40,46	41,41	23,63	34,80
ER	6	5	29	11	9	-12	17,08	-9	2	5	-4	11

TEA – Tinta estireno-acrílica, TA – Tinta acrílica, ET – Especificação técnica, EA – Erro absoluto, ER - Erro relativo

Em 81,82 % das amostras de tintas estireno-acrílicas, por exemplo TEA1, o teor de água previsto pelo modelo foi superior ao das ET. Contudo em 50 % dessas situações, isto é, em apenas 4 dessas tintas, a previsão apresenta uma elevada exatidão (ER inferior a ±5 %).

Relativamente ao teor de água previsto para a única tinta acrílica o valor encontra-se sobrestimado (ER na ordem dos 11 %). No entanto este comportamento poderá ser justificado tendo em consideração que os índices de desempenho deste modelo não são os melhores, por exemplo o *NSE* apresenta classificação de apenas suficiente no Conjunto Independente de Dados e bom no Modelo de Calibração.

- **Teor de polímero**

Os teores de polímero em tintas TEA e TA foram estimados pelos modelos FTIR-PLS designados por "StyPolOpt2.1" e "AcrylPol1.1", respetivamente.

Pela leitura da Tabela 4.12 e da subseção 4.3.1, verifica-se que os valores do teor de polímero previstos pelo modelo "StyPolOpt2.1" estão ligeiramente sobrestimados para 45,46 % (ER entre 4 % e 38 %), subestimados para 36,36 % (ER negativos entre 23 % e 2 %) e idênticos para 18,18 % das tintas analisadas (ER positivos entre 2 % e 30 %). Pelo valor do teor de polímero previsto pelo modelo "AcrylPol1.1", presente na Tabela 4.12, para a tinta TA1, verifica-se que está

sobrestimado com um erro relativo elevado (ER igual a 35 %), contrariamente ao que se afirmou na subseção 4.3.1 que o teor de polímero previsto possui uma boa estimativa, uma vez que o desvio percentual é próximo de 0.

Tabela 4.12 - Composição prevista das tintas analisadas: teor de polímero.

Teor polímero / %	Tintas											
	TEA1	TEA2	TEA3	TEA4	TEA5	TEA6	TEA7	TEA8	TEA9	TEA10	TEA11	TA1
ET	15,17	17,20	21,36	13,63	4,10	4,10	11,01	16,31	3,00	3,02	7,10	19,21
FTIR-PLS	14,84	20,08	20,17	14,54	3,14	4,18	12,21	17,04	3,90	4,15	6,06	26,01
ER	-2	17	-6	7	-23	2	11	4	30	38	-15	35

TEA – Tinta estireno-acrílica, TA – Tinta acrílica, ET – Especificação técnica, EA – Erro absoluto, ER – Erro relativo

- **Teor de carbonato de cálcio**

Os valores estimados para o teor de carbonato de cálcio pelos modelos FTIR-PLS são indicados na tabela seguinte.

Tabela 4.13 - Composição prevista das tintas analisadas: teor de $CaCO_3$.

Teor $CaCO_3$ / %	Tintas											
	TEA1	TEA2	TEA3	TEA4	TEA5	TEA6	TEA7	TEA8	TEA9	TEA1	TEA	TA1
ET	33,13	16,15	11,93	29,37	35,91	34,01	22,87	10,89	40,41	40,51	24,19	8,54
FTIR-PLS	30,35	9,77	11,34	30,65	40,89	38,71	24,85	11,89	43,12	41,95	23,34	11,54
ER	-8	-40	-5	4	14	14	9	9	7	4	-4	35

TEA – Tinta estireno-acrílica, TA – Tinta acrílica, ET – Especificação técnica, EA – Erro absoluto, ER - Erro relativo

Pelo estudo da Tabela 4.13 e da subseção 4.3.1, verifica-se que os valores do teor de carbonato de cálcio previstos pelo modelo "Sty$CaCO_3$1.3" são superiores para 63,64 % (ER positivos entre 4 % e 14 %)., inferiores para 27,27 % (ER negativos entre 40 % e 4 %) e idêntico para a TEA3 (ER igual a -5 %, em relação aos da ET. No que diz respeito ao modelo "Acryl$CaCO_3$Opt1.3", o valor previsto é bastante superior, resultando num ER igual 35 %.

- **Teor de dióxido de titânio**

Os valores estimados para o teor de dióxido de titânio pelos modelos FTIR-PLS são apresentados na tabela seguinte.

Verificando os valores previstos do teor de dióxido de titânio pelo modelo "StyTiO_2Opt2.1" presente na Tabela 4.14 e a justificação presente na subseção 4.3.1, verifica-se que os valores previstos são inferiores aos da ET para 72,73 % das tintas (ER negativos entre 55 % e 11 %) idêntico para a TEA4 (ER igual a 4 %) e superior para 18,18 % das tintas (ER positivos entre 7 %

e 17 %). Relativamente ao modelo "AcrylTiO_2Opt1.2"., o valor previsto é inferior ao da ET com um valor de ER negativo inferior a 5 %, sendo considerado um valor exato.

Tabela 4.14 - Composição prevista das tintas analisadas: teor de TiO_2.

Teor	Tintas											
TiO_2 / %	TEA1	TEA2	TEA3	TEA4	TEA5	TEA6	TEA7	TEA8	TEA9	TEA10	TEA11	TA1
ET	8,07	16,82	21,88	8,56	14,40	12,24	8,26	21,25	6,32	6,33	4,97	27,75
FTIR-PLS	7,13	17,99	19,46	8,90	10,20	10,13	9,65	17,15	4,43	2,86	3,12	26,01
ER	-12	7	-11	4	-29	-17	17	-19	-30	-55	-37	-6

TEA – Tinta estireno-acrílica, TA – Tinta acrílica, ET – Especificação técnica, EA – Erro absoluto, ER - Erro relativo

4.4 Avaliação da exatidão dos métodos aplicados na determinação da composição das tintas de base aquosa

Para verificar se os valores experimentais estimados por Calcinação-ICP/OES e por FTIR-PLS para os diferentes teores de composição das tintas analisadas são exatos, ou seja, próximos dos valores apresentados nas ET, efetuou-se uma regressão linear e um test-t emparelhado através do programa *Minitab* ®. É importante referir que se considerou que os valores mencionados nas ET são os valores exatos. No Apêndice E são apresentados os dados da composição das tintas obtidos pelo método por Calcinação-ICP/OES e por FTIR-PLS. A análise de regressão da composição definida pelos métodos por Calcinação-ICP/OES e por FTIR-PLS é representada no Apêndice F.

4.4.1 Teor de água

Foi realizado uma regressão linear para avaliar a exatidão dos valores estimados por Calcinação e FTIR-PLS para o teor de água. A regressão linear realizada para os métodos por Calcinação e por FTIR-PLS foi representada graficamente na Figura 4.1, de modo a avaliar se o declive é próximo de 1 e a ordenada na origem é próxima de 0.

Idealmente, espera-se que os pontos se situem numa linha a 45º que passa na origem (Equação $Y = X$). Quanto mais próximos os pontos estiverem dessa linha melhor será a exatidão. Assim analisando a Figura 4.1, é possível verificar que para ambos os métodos há um maior número de pontos acima da reta $Y = X$, o que reflete o que já se tinha constatado nas subsecções 4.2.1 e 4.3.2.

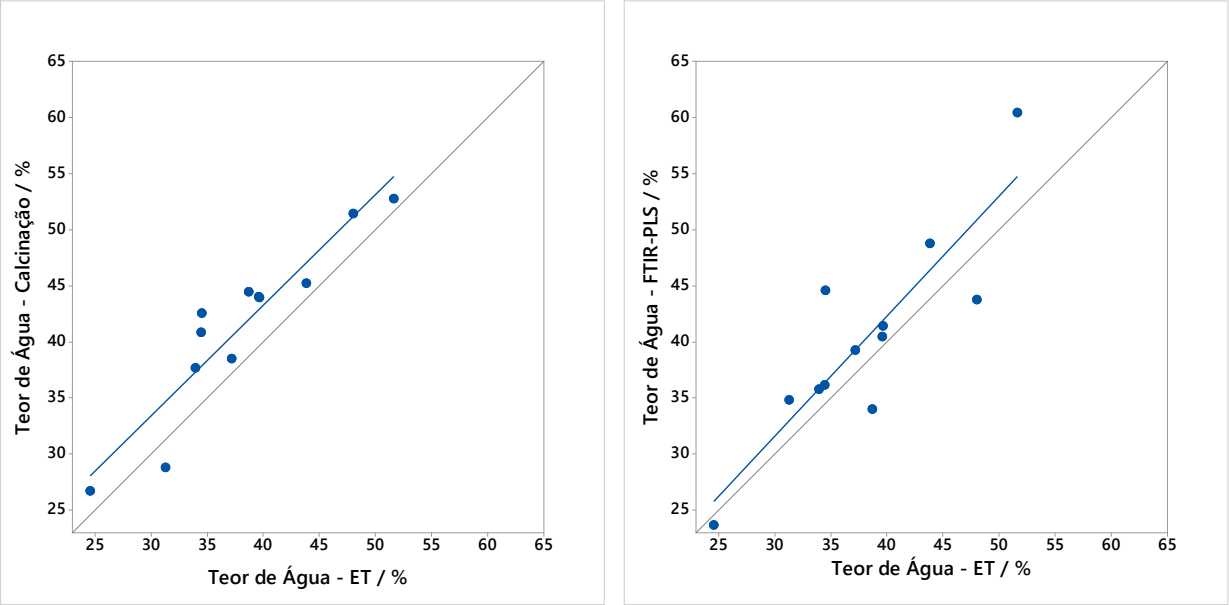


Figura 4.1 – Teor de água - regressões lineares: a) Calcinação versus ET; b) FTIR-PLS versus ET.

Na Tabela 4.15 encontram-se as estimativas dos coeficientes dos parâmetros das regressões lineares efetuadas e respetivos erros padrão e intervalos de confiança a 95 %.

Tabela 4.15 – Regressões lineares Calcinação e FTIR-PLS versus ET: teor de água.

Método	Parâmetro	Coeficientes	EP	IC 95 %
Calcinação	Ordenada na origem	3,86	4,70	(-6,61; 14,34)
	Declive	0,99	0,12	(0,72; 1,26)
FTIR-PLS	Ordenada na origem	-0,57	7,34	(-16,92; 15,78)
	Declive	1,07	0,19	(0,65; 1,49)

EP - Erro padrão, IC 95 % - Intervalo de confiança a 95 %

Analisando a Tabela 4.15 pode-se afirmar que o método FTIR-PLS apresenta uma estimativa para ordenada na origem mais próxima de 0 do que o método por Calcinação. Para saber se as ordenadas na origem são estatisticamente diferentes de 0 analisaram-se os respetivos intervalos de confiança. Em ambos os métodos, como o valor 0 está compreendido no IC a 95 % para a ordenada na origem nada indica que esta seja estatisticamente diferente de 0. Relativamente ao declive, em ambos os métodos o valor 1 encontra-se no IC a 95 % respetivo podendo concluir-se que não existe evidência estatística que o declive seja diferente de 1.

Outra forma de avaliar a exatidão dos métodos consiste em realizar um test-t emparelhado que permite avaliar a diferença, em média, entre o teor de água previsto pelos métodos por Calcinação e por FTIR-PLS e os valores da ET (valor exato), os valores obtidos encontram-se na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Test-t emparelhado - Calcinação e FTIR-PLS com ET: teor de água.

Método	Diferença Média	DP	EP	IC 95 %
Calcinação	3,31	2,82	0,82	(1,52; 5,11)
FTIR-PLS	2,16	4,44	1,28	(-0,66; 4,97)

DP- Desvio padrão, EP - Erro padrão, IC 95 % - Intervalo de confiança a 95 %

Através da interpretação do valor da diferença média presente na Tabela 4.16, é possível afirmar que, em média, o método por Calcinação dá valores superiores na ordem de (3,31±0,82) % em relação à ET (tal como referido na subseção 4.2.1, isso é concordante para 66,67 % das tintas) e em média o método por FITR-PLS dá valores superiores a (2,16±1,28) % em relação à ET (tal como referido na subseção 4.3.2, para 75 % das tintas existe uma sobrestimação dos valores experimentais e para as restantes tintas os valores experimentais são inferiores em relação da ET). O IC a 95 % para a diferença no caso do método por Calcinação não inclui o zero, podendo concluir-se que existem diferenças estatísticas entre os valores do teor de água obtidos pelo método da Calcinação e os valores da ET. Para o método por FTIR-PLS, o intervalo de confiança a 95 % para a diferença inclui o zero, ou seja, não existe evidência suficiente que mostre que a diferença entre os valores dos teores de água experimentais e os valores da ET é significativa.

4.4.2 Teor de polímero

A regressão linear realizada para avaliar a exatidão dos valores estimados por Calcinação e por FTIR-PLS foi representada graficamente na Figura 4.2.

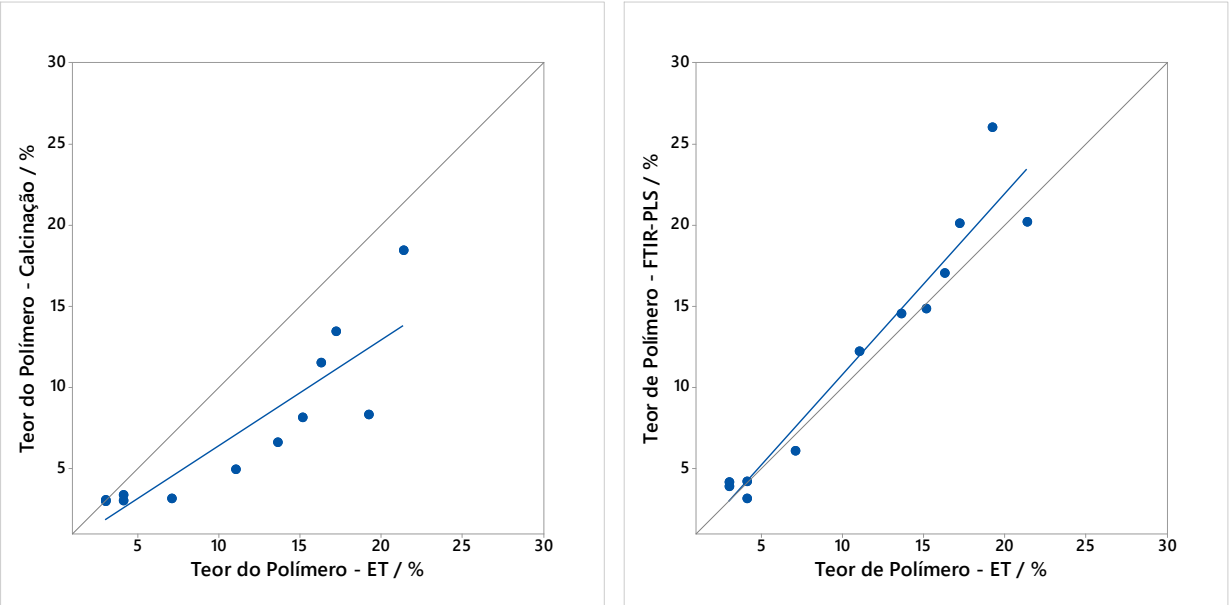


Figura 4.2 – Teor de polímero - regressões lineares: a) Calcinação versus ET; b) FTIR-PLS versus ET.

Analisando a Figura 4.2, é possível verificar que a maioria dos pontos se encontra abaixo da reta $Y = X$ para o método por Calcinação, o que reflete o que já se tinha constatado na subsecção 4.2.1. Para o método por FTIR-PLS existe um grande número de pontos bastante próximos da reta $Y = X$, o que significa que os valores experimentais do teor de polímero são mais exatos do que os valores experimentais determinados por Calcinação.

Na Tabela 4.17 são apresentadas as estimativas dos coeficientes dos parâmetros das regressões lineares efetuadas e respetivos erros padrão e intervalos de confiança a 95 %.

Tabela 4.17 – Regressões lineares Calcinação e FTIR-PLS versus ET: teor de polímero.

Método	Parâmetro	Coeficientes	EP	IC 95 %
Calcinação	Ordenada na origem	-0,08	1,44	(-3,30; 3;13)
	Declive	0,65	0,11	(0,40; 0,90)
FTIR-PLS	Ordenada na origem	-0,36	1,25	(-3,13; 2,42)
	Declive	1,14	0,096	(0,90; 1,33)

EP - Erro padrão, IC 95 % - Intervalo de confiança 95 %

Analisando a Tabela 4.17 pode-se afirmar que o método por Calcinação apresenta uma estimativa para ordenada na origem mais próxima de 0 do que o método por FTIR-PLS. Em ambos os métodos, como o valor 0 está compreendido no IC a 95 % para a ordenada na origem nada indica que esta seja estatisticamente diferente de 0. Relativamente ao declive, no método por FTIR-PLS, constata-se que o valor 1 encontra-se no IC a 95 % respetivo podendo concluir-se que não existe evidência estatística que o declive seja diferente de 1. Da análise aos resíduos efetuada e apresentada no Apêndice G, concluiu-se que os pressupostos não se verificam.

Realizou-se também um test-t emparelhado para avaliar a diferença, em média, entre o teor de polímero previsto pelos métodos e os valores da ET (valor exato), cujos resultados se apresentam na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 -Test-t emparelhado - Calcinação e FTIR-PLS com ET: teor de polímero.

Método	Diferença Média	DP	EP	IC 95 %
Calcinação	-4,02	3,35	0,97	(-6,15; -1,89)
FTIR-PLS	0,93	2,19	0,63	(-0,46; 2,32)

DP - Desvio padrão, EP - Erro padrão, IC 95 % - Intervalo de confiança 95 %

Através da análise do valor da diferença média presente na Tabela 4.18, é possível afirmar que, em média, o método por Calcinação dá valores subestimados na ordem de (-4,02±0,97) % em relação à ET (tal como referido na subseção 4.2.1 isso é concordante para 83,33 % das tintas) e, em média, o método por FITR-PLS dá valores superiores a (0,93±0,63) % em relação à ET (tal como referido na subseção 4.3.2 para 58,33 % das tintas os valores são sobrestimados e para 33,33 % os valores são subestimados). Analisando os IC a 95 % para a diferença constata-se que no caso do método por Calcinação este não inclui o zero, e no caso do método FTIR-PLS inclui,

podendo concluir-se que existem diferenças estatísticas entre os valores do teor de polímero obtidos pelo método da Calcinação e os valores da ET mas para o método por FTIR-PLS não existe evidência suficiente que mostre que a diferença entre os valores dos teores de polímero experimentais e os valores da ET é significativa.

4.4.3 Teor de carbonato de cálcio

Foi realizada uma regressão linear para avaliar a exatidão dos valores estimados por Calcinação e FTIR-PLS para o teor de carbonato de cálcio. Com o objetivo de avaliar se o declive é próximo de 1 e a ordenada na origem é próxima de 0, foi realizada uma regressão linear para os métodos por Calcinação e por FTIR-PLS, sendo representada graficamente na Figura 4.3.

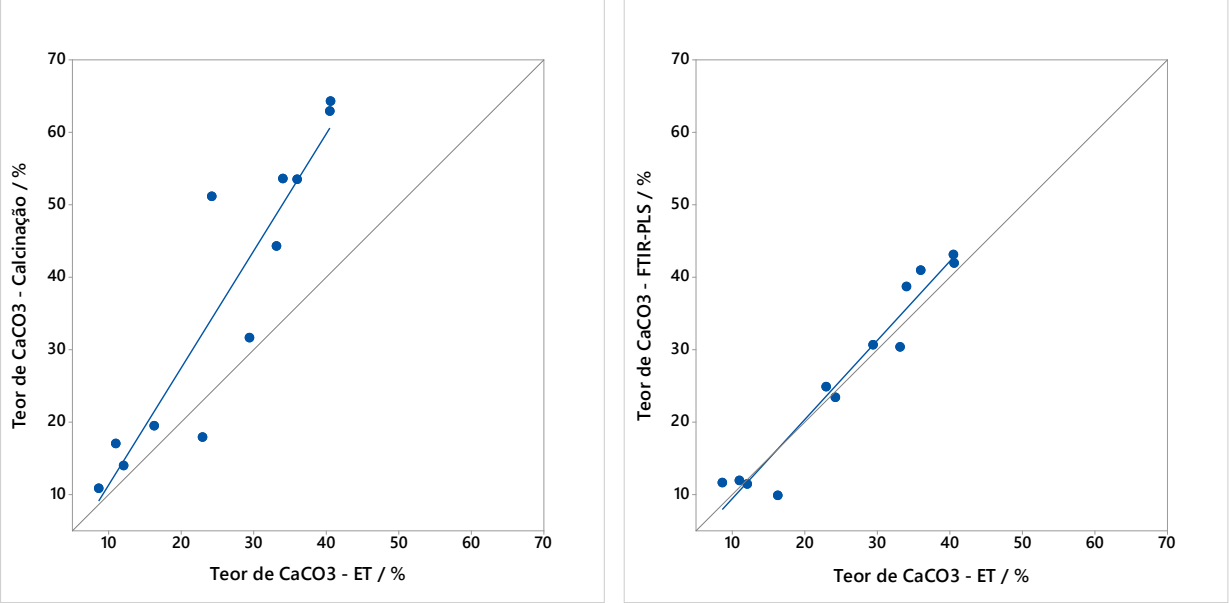


Figura 4.3 - Teor de carbonato de cálcio - regressões lineares: a) Calcinação versus ET; b) FTIR-PLS versus ET

Analisando a Figura 4.3, é possível verificar que há um maior número de pontos acima da reta $Y = X$ para o método por Calcinação, o que reflete o que já se tinha constatado na subsecção 4.2.1. Para o método por FTIR-PLS a grande maioria dos pontos encontram-se muito próximos da reta $Y = X$, o que significa que os valores experimentais do teor de carbonato de cálcio são mais exatos do que os valores experimentais determinados por Calcinação.

Tabela 4.19 - Regressões lineares Calcinação e FTIR-PLS versus ET: teor de carbonato de cálcio

Método	Parâmetro	Coeficientes	EP	IC 95 %
Calcinação	Ordenada na origem	-4,67	6,02	(-18,08; 8,74)
	Declive	1,61	0,22	(1,13; 2,09)
FTIR-PLS	Ordenada na origem	-1,45	2,30	(-6,56; 3,67)
	Declive	1,09	0,082	(0,91; 1,27)

EP - Erro padrão, IC 95 % - Intervalo de confiança 95 %

Os valores das estimativas dos coeficientes dos parâmetros das regressões lineares efetuadas e respetivos erros padrão e intervalos de confiança a 95 % são descritos na Tabela 4.19.

Analisando a Tabela 4.19 pode-se afirmar que o método por FTIR-PLS apresenta uma estimativa para a ordenada na origem mais próxima de 0 do que o método por Calcinação. Em ambos os métodos, como o valor 0 está compreendido no IC a 95 %, para a ordenada na origem, nada indica que esta seja estatisticamente diferente de 0.

Analisando os IC a 95 % para os declives constata-se que no caso do método por Calcinação este não inclui o 1, e no caso do método FTIR-PLS inclui, podendo concluir-se que existe evidência estatística que o declive é diferente de 1 no caso do método por Calcinação, mas para o método por FTIR-PLS não existe evidência estatística que o declive seja diferente de 1.

Para estimar a diferença, em média, entre o teor de carbonato previsto pelos métodos por Calcinação e por FTIR-PLS e os valores da ET (valor exato) realizou-se um test-t emparelhado cujos resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Test-t emparelhado - Calcinação e FTIR-PLS com ET: teor de $CaCO_3$.

Método	Diferença Média	DP	EP	IC 95 %
Calcinação	11,05	10,63	3,07	(4,30; 17,81)
FTIR-PLS	0,87	3,19	0,92	(-1,16; 2,90)

DP - Desvio padrão, EP - Erro padrão, IC 95 % - Intervalo de confiança 95 %

Através da interpretação do valor da diferença média presente na Tabela 4.20, é possível afirmar que, em média, os valores são significativamente sobrestimados na ordem de (11,05±3,07) % (tal como referido na subseção 4.2.1., isso é concordante para 83,33 % das tintas) e na ordem (0,87±0,92) % em relação à ET (tal como referido na subseção 4.3.2, os valores experimentais são sobrestimados para 66,67 % das tintas e subestimados para 25 % das tintas) para os métodos Calcinação e FTIR-PLS, respetivamente.

Analisando os IC a 95 % para a diferença constata-se que no caso do método por Calcinação este não inclui o zero, e no caso do método FTIR-PLS inclui, podendo concluir-se que existem diferenças estatísticas entre os valores do teor de carbonato de cálcio obtidos pelo método da Calcinação e os valores da ET mas para o método por FTIR-PLS não existe evidência suficiente que mostre que a diferença entre os valores dos teores de carbonato de cálcio experimentais e os valores da ET é significativa.

4.4.4 Teor de dióxido de titânio

Foi realizado uma regressão linear para avaliar a exatidão dos valores estimados por Calcinação e FTIR-PLS para o teor de dióxido de titânio. Com o objetivo de avaliar se o declive é próximo

de 1 e a ordenada na origem é próxima de 0, foi realizada uma regressão linear para os métodos por Calcinação-ICP/OES e por FTIR-PLS, sendo representada graficamente na Figura 4.4.

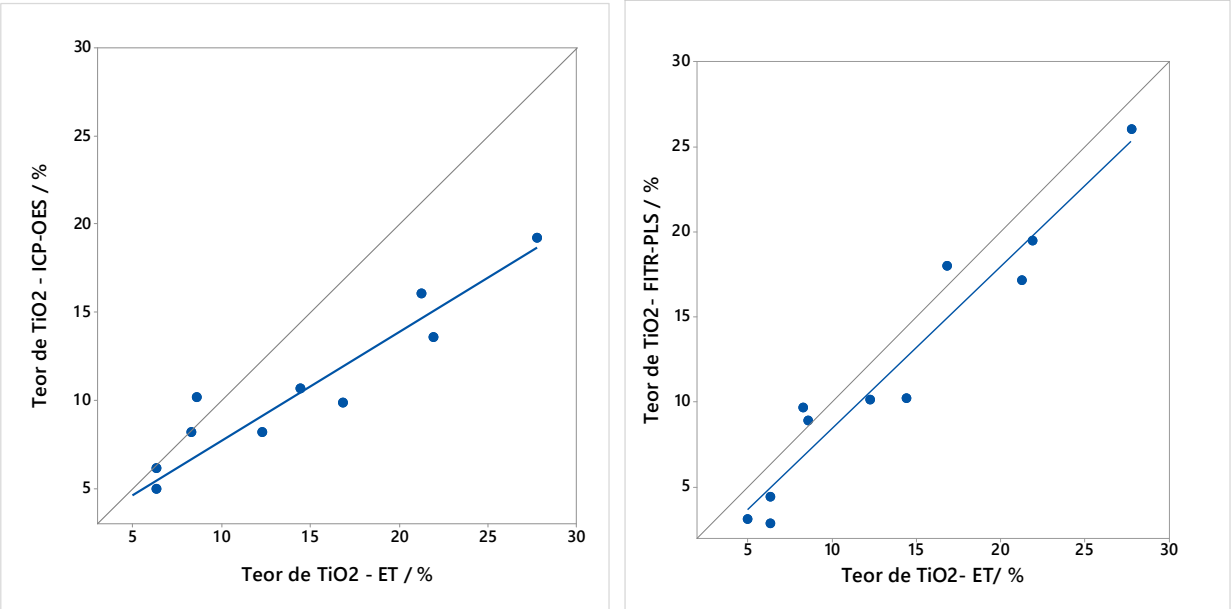


Figura 4.4 - Teor de dióxido de titânio - regressões lineares: a) ICP-OES versus ET; b) FTIR-PLS versus ET

Analisando a Figura 4.4, é possível verificar que há um maior número de pontos abaixo da reta $Y = X$ para o método por Calcinação-ICP/OES, o que reflete o que já se tinha constatado na subsecção 4.2.2. Para o método por FTIR-PLS observa-se que existe um grande número de pontos abaixo da reta $Y = X$ embora relativamente próximos da recta, o que significa que os valores experimentais do teor de dióxido de titânio são mais exatos.

Os valores das estimativas dos coeficientes dos parâmetros das regressões lineares efetuadas e respetivos erros padrão e intervalos de confiança a 95 % são descritos na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Regressões lineares Calcinação-ICP-OES e FTIR-PLS versus ET: teor de TiO_2.

Método	Parâmetro	Coeficientes	EP	IC 95 %
Calcinação - ICP-OES	Ordenada na origem	1,56	1,22	(-1,20; 4,32)
	Declive	0,62	0,08	(0,44; 0,80)
FTIR-PLS	Ordenada na origem	-1,05	1,29	(-3,96; 1,86)
	Declive	0,95	0,084	(0,76; 1,14)

EP - Erro padrão, IC 95 % - Intervalo de confiança 95 %

Analisando a Tabela 4.21 pode-se afirmar que o método por FTIR-PLS apresenta uma estimativa para a ordenada na origem mais próxima de 0 do que o método por Calcinação-ICP/OES. Em ambos os métodos, como o valor 0 está compreendido no IC a 95 %, para a ordenada na origem, nada indica que esta seja estatisticamente diferente de 0.

Analisando os IC a 95 % para os declives constata-se que no caso do método por Calcinação-ICP/OES este não inclui o 1, e no caso do método FTIR-PLS inclui, podendo concluir-se que

existe evidência estatística que o declive é diferente de 1 no caso do método por Calcinação-ICP/OES mas para o método por FTIR-PLS não existe evidência estatística que o declive seja diferente de 1.

Para estimar a diferença média entre o teor de dióxido de titânio previsto pelos métodos Calcinação-ICP/OES e FTIR-PLS e os valores da ET (valor exato) realizou-se um test-t emparelhado, cujos resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 - Test-t emparelhado – Calcinação-ICP/OES e FTIR-PLS com ET: teor de TiO_2.

Método	Diferença Média	DP	EP	IC 95 %
Calcinação-ICP/OES	-3,63	3,42	1,03	(-5,83; -1,33)
FTIR-PLS	-1,72	1,95	0,59	(-3,02; -0,41)

DP - Desvio padrão, EP - Erro padrão, IC 95 % - Intervalo de confiança a 95 %

Através da interpretação crítica do valor da diferença média presente na Tabela 4.22 é possível afirmar que em média os valores são significativamente subestimados na ordem de (-3,63±1,03) % (tal como referido na subseção 4.2.2. é concordante para 66, 67 % das tintas) e na ordem (-1,72±0,59) % em relação à ET (tal como referido na subseção 4.3.2 é concordante para 75 % das tintas) para os métodos ICP-OES e FTIR-PLS, respetivamente. Os IC a 95 % para a diferença, em ambos os métodos, não incluem o zero, podendo concluir-se que existem diferenças estatísticas entre os valores dos teores de dióxido de titânio experimentais e os valores da ET.

5 Conclusões

O objetivo principal do trabalho de investigação desenvolvido no laboratório de I&D da Barbot de Canelas, foi importante para comprovar a composição das tintas de base aquosa e respetivas matérias-primas, conforme a formulação desejada. E, também, avaliar a exatidão dos métodos por comparação com as especificações técnicas das tintas analisadas usando o programa *Minitab* ®

Relativamente aos valores previstos do teor de água para as tintas estireno-acrílicas, em 81,82 % foram superiores aos da ET. Contudo em 50 % dessas situações a previsão apresenta uma elevada exatidão (ER inferior a ±5 %). Na tinta acrílica, o valor encontra-se sobrestimado (ER na ordem dos 11 %). Para o teor de polímero, verifica-se que para as tintas estireno-acrílicas estão ligeiramente sobrestimados para 45,46 % (ER entre 4 % e 38 %), subestimados para 36,36 % (ER negativos entre 23 % e 2 %) e idênticos para 18,18 % das tintas estireno-acrílicas (ER positivos entre 2 % e 30 %). Pelo valor do teor de polímero previsto para a tinta acrílica, TA1, verifica-se que está sobrestimado com um erro bastante superior a 5%, logo a precisão é muito baixa. Verifica-se que, para as tintas-estireno-acrílicas, os valores do teor de carbonato de cálcio previstos são superiores para 63,64 % (ER positivos entre 4 % e 14 %), inferiores para 27,27 % (ER negativos entre 40 % e 4 %) e idêntico para apenas TEA3 (ER igual a -5 %), em relação aos da ET. No que diz respeito à tinta acrílica, o valor previsto é bastante superior, resultando num ER igual 35 %, concluindo-se que o valor previsto é pouco exato. Verifica-se que os valores previstos do teor de dióxido de titânio são inferiores aos da ET para 72,73 % (ER negativos entre 55 % e 11 %), idêntico para a TEA4 (ER igual a 4 %) e superior para 18,18 % (ER positivos entre 7 % e 17 %) para as tintas estireno acrílicas. Relativamente à tinta acrílica, o valor previsto é inferior ao da ET com um valor de ER negativo inferior a 5 %, sendo considerado um valor exato.

Em suma, a análise estatística dos métodos permitiu concluir que o FTIR-PLS constitui o método mais adequado para aplicar no Departamento de Investigação e Desenvolvimento, dado permitir a determinação simultânea da composição de tintas de base aquosa. E, ainda, permite uma análise mais rápida, possibilitando uma poupança a nível económico e energético, e ainda, permite evitar a manipulação da amostra, comparativamente à metodologia combinada Calcinação-ICP.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

Determinou-se os componentes em tintas de base aquosa por dois métodos. A partir do método por Calcinação determinou-se o teor de água/sólidos, COV's, polímero e carbonato de cálcio. Estimou-se o teor de dióxido de titânio presente nas tintas através da análise das respetivas amostras de cinza por ICP-OES. Obteve-se os registos de FT-IR das tintas e aplicou-se os modelos matemáticos FTIR-PLS para prever o teor de água, polímero, carbonato de cálcio e dióxido de titânio. Os modelos FTIR-PLS aplicados foram desenvolvidos previamente no âmbito de uma Dissertação na Barbot (Sá, H., 2019), tendo sido alguns deles recriados no decorrer deste trabalho, resultando em indicadores estatísticos ligeiramente diferentes. Por fim, avaliou-se a exatidão dos resultados previstos pelos dois métodos através de uma análise estatística.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

O método por Calcinação é um processo moroso e requer elevados consumos de energia. Relativamente ao entrave do método ICP-OES é o elevado consumo de energia e de gases, assim como, requer um pré-tratamento da amostra, que no caso do dióxido de titânio possui várias etapas que poderão acarretar erros experimentais. A metodologia FTIR-PLS, permite uma análise rápida, menos dispendiosa a nível económico e energético e evitando um pré-tratamento da amostra.

Para trabalhos futuros, existe a necessidade de criar modelos matemáticos FTIR-PLS para determinar os COV's com vista ao comprimento dos normativos legais e para determinar o teor de talco e de sílica nas tintas de base aquosa.

6.3 Apreciação Final

A presença de sobreposição dos picos, influencia a precisão da composição obtida pelos modelos matemáticos FTIR-PLS, o que torna difícil a identificação de componentes minoritários (por exemplo aditivos). Contudo, os resultados de previsão obtidos por este método foram os mais próximos dos reais. Adicionalmente, é uma técnica de análise rápida e menos dispendiosa.

Apesar de ser um processo moroso, a Calcinação fornece informações úteis relativas à composição de água, sólidos, COV's e carbonato de cálcio nas tintas de base aquosa.

O ICP-OES embora seja uma metodologia cara, permite obter o teor de dióxido de titânio de forma mais rápida, em comparação com a norma ISO 591-1.

7 Referências

Andersen, C. K., Bonaduce, I., Andreotti, A., Lanschot, J. Van, & Vila, A., " Characterisation of preparation layers in nine Danish Golden Age canvas paintings by SEM–EDX, FTIR and GC–MS", Heritage Science, 2017. Retrieved from https://doi.org/10.1186/s40494-017-0147-0

Associação Portuguesa de Tintas a. Composição. (Acedido a 25 de abril de 2020). Retrieved from http://www.aptintas.pt/composicao.aspx

Associação Portuguesa de Tintas b. Formação Película (Acedido a 18 de setembro de 2020). Retrieved from http://www.aptintas.pt/formacaoPelicula.aspx

Broekaert, J., & Evans E., "Atomic Spectroscopy, 1. General", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012. Retrieved from https://doi.org/10.1002/14356007.b05_559.pub2

ChemSpider. Search and share chemistry (Acedido a 15 de abril de 2020). Retrieved from www.chempsider.com

Diário da República Eletrónico, Decreto-Lei n.º 84/2018. (Acedido 16 de setembro de 2020). Retrieved from https://dre.pt/web/guest/analisejuridica/-/aj/116739794/init/normal?_AnaliseJuridica_WAR_drefrontofficeportlet_mode=dt

Faia, C., "Determinação de componentes de tintas através de FTIR", Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto, Porto, 2018.

Ferreira, C. A., "Controlo de Qualidade em Tintas e Vernizes por Espetroscopia de Infravermelho Próximo", Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto, Porto, 2014.

García, A. C., Latifi, M., & Chaouki, J., "Kinetics of calcination of natural carbonate minerals", Minerals Engineering, 150, 10679, 2020. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106279

Guia de medição e cálculo para refletância e absortância solar em superfícies opacas. Espetro eletromagnético e espectro solar. (Acedido a 25 de março de 2020). Retrieved from www.imgres@www.google.com

Gunasekaran, S., & Anbalagan, G., "Spectroscopic study of phase transitions in natural calcite mineral", Spectrochimica Acta Part A, 69, 1246–1251, 2008. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.06.036

Hannan, J., "Thermo Scientific iCAP 7000 Series ICP-OES: Innovative ICP-OES Optical Design", Thermo Scientific, 2013.

Huang, D., Guo, C., Zhang, M., & Shi, L., "Characteristics of nanoporous silica aerogel under high temperature from 950 °C to 1200 °C", Materials & Design, 129, 82–90, 2017. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.024

Hudson, L. K., Misra, C., Perrotta, A. J., Wefers, K., & Williams, F. S., "Aluminum Oxide", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012. Retrieved from https://doi.org/10.1002/14356007.a01_557

Nogueira, J. L., "Noções básicas de Tintas e Vernizes", ARCP - Associação Rede Competência em Polímeros, Porto, 2006

Kehlet, C., Kuvvetli, F., Catalano, A., & Dittmer, J., "Solid-state NMR for the study of Asger Jorn's paintings", Microchemical Journal, 125, 308–314, 2016. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.010

Köhler, K., Simmendinger, P., Roelle, W., Scholz, W., Valet, A., & Slongo, M., "Paints and Coatings, 4. Pigments, Extenders, and Additives", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012. Retrieved from https://doi.org/ 10.1002/14356007.o18_o03

Matsumoto, T., Batzill, M., Hsieh, S., & Koel, B. E., "Fundamental studies of titanium oxide-Pt (100) interfaces II. Influence of oxidation and reduction reactions on the surface structure of TiO_x films on Pt (100)", Surface Science, 572, 146–161, 2004. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.08.005

Monteiro, G., "Análise de Revestimentos Orgânicos por Espectroscopia de Infravermelho", Dissertação de Mestrado, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.

Montgomery, D.C., & Runger, G. C., "Applied Statistics and Probability for Engineers", 3a Ed, John Wiley & Sons, Inc., 2003.

NP EN ISO 14680-2:2017, Instituto Português da Qualidade, Lisboa.

Orosco, P., Ruiz, M. C., & González, J., "Phase transformations of a talc ore under heated chlorine atmosphere", Thermochimica Acta, 554, 15-24, 2013. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.029

Pereira, F., & Bueno, M., "Calibration of paint and varnish properties: Potentialities using X-ray Spectroscopy and Partial Least Squares", Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 92, 131–137, 2008. Retrieved from https://doi.org/0.1016/j.chemolab.2008.02.003

Pimenta, J., "Revestimentos híbridos de elevado desempenho aplicação a tintas intumescentes", Dissertação de Doutoramento, Universidade do Porto, Porto, 2013.

Reis, F. E., "Procedimento analítico para determinação espectrofotométrica de TiO_2 em tintas decorativas", Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do ABC, Santo André, 2018.

Sá, H., "Application of PLS models by FTIR for process control of coatings", Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto, Porto, 2019.

Saddique, A., Ahmad, Z., Hoskins, C., Aslam, M., Naz, A., & Ahmad, J., "Hierarchical synthesis of iron oxide nanoparticles by polyol cum Calcination Method and determination of its optical and magnetic behavior", Materials Chemistry and Physics, 249, 122950, 2020. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122950

Sciutto, G., Prati, S., Bonacini, I., Oliveri, P., & Mazzeo, R., "FT-NIR microscopy: An advanced spectroscopic approach for the characterisation of paint cross-sections", Microchemical Journal, 112, 87–96, 2014. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.09.021

Silva, P., "Implementação de métodos de controlo de qualidade em tintas por Espetroscopia de Infravermelho Próximo", Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto, Porto, 2016.

Skoog, D. A., & Holler, F. J., "Principles of instrumental analysis", 5a Ed., Bookman, Porto Alegre, 1998.

Stoye, D., Marwald, B., & Plehn, W., "Paints and Coatings, 1. Introduction", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012. Retrieved from https:// doi.org/10.1002/14356007.a18_359.pub3

Vogel, K., Schernau, U., & Hüser, B., "Paints and Coatings, 8. Properties, Testing, and Analysis", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012. Retrieved from https://doi.org/ 10.1002/14356007.o18_o07

Thermo Fisher Scientific (Bremen) GmbH, Hanna-Kunath-Str, "iCAP 7000 Plus Series ICP-OES Operating Manual", Thermo Fisher Scientific Inc, 2018.

Wesolowski, M., "Thermal decomposition of talc: a review", Institute of Chemistry and Analytics, Medical Academy, Al. K. Marksa, 107, 80-416, 1984. Retrieved from https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)87165-8

Wold, S., Sjöström, M., & Eriksson, L., "PLS-regression: a basic tool of chemometrics", Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 58, 109–130, 2001. Retrieved from https://doi.org/S0169-7439(01)00155-1

Wouters, J., Grzywacz, C. M., & Claro, A., "A Comparative Investigation of Hydrolysis Methods to Analyze Natural Organic Dyes by HPLC-PDA - Nine Methods, Twelve Biological Sources, Ten Dye Classes, Dyed Yarns, Pigments and Paints", Journal Studies in Conservation, 2013. Retrieved from https://doi.org/10.1179/204705811X13110713013353

Zimmer, J., & Anzanello, M. J., "Um novo método para seleção de variáveis preditivas com base em índices de importância", UFRS, 84-93, 2014. Retrieved from https://doi.org/10.1590/S0103-65132013005000030

Anexo A - Picos característicos no IV médio

Tabela A.1 - Picos característicos no IV médio e as respetivas ligações químicas da água.

Composto	Número de onda (cm^{-1})	
	3 600 – 3 200	1 640 – 1 610
Água	(vs)	(m)

w - Pico de intensidade fraca; m - Pico de intensidade média; s - Pico de intensidade forte; vs - Pico de intensidade muito forte

Tabela A.2 - Picos característicos no IV médio e as respetivas ligações químicas das resinas (Faia, C., 2018).

Tipo de resina	Número de onda (cm^{-1}) / Ligação química							
	3200 - 3000 =C-H	3000 – 2800 C-H	1800 – 1700 C=O	1470 – 1450 CH_2	1415 - 1360 CH_3	1280 – 1200 C-O	1200 - 1000 C-O-C	710 - 690 =C-H
Acrílicas		2956 (w)	1727 (s)	1450 (m)	1385 (w)	1236 (m)	1143 (s)	
Estireno-acrílicas	3069 (w)	2958 (w)	1730 (s)	1453 (m)	1385 (w)	1270 (m)	1162 (s)	698 (vs)
Vinil-VeoVa		2959 (w)	1735 (s)	1434 (w)	1372 (m)	1235 (vs)	1022 (s)	

w - Pico de intensidade fraca; m - Pico de intensidade média; s - Pico de intensidade forte; vs - Pico de intensidade muito forte

Tabela A.3 – Picos característicos no IV médio e as respetivas ligações químicas das cargas (Faia, C., 2018, Monteiro, G., 2006).

Tipo de carga	Número de onda (cm^{-1})							
	1422 – 1390	**1200 – 1100**	**1100 - 1000**	**1000 - 900**	**900 - 800**	**800 - 700**	**700-600**	**600-400**
Carbonato de cálcio	1412 (s) C-O				875 (m) O-C-O	712 (w) O-C-O		
Talcos				981 (s) Si-O			666 (m) Si-O/Si-MgO	411(s) SiO/MgO
Caulino			1074 (s) Si-O-Si	811 (w) Si-O-Si				450 (vs) Si-O-Si
Sílica			1058 (s) Si-O-Si			778 (m) Si-O-Si		451 (vs) Si-O-Si
Sulfato de bário		1189 (w) S-O	1062 (s) S-O	983 (m) S-O			637 (m) O-S-O 605 (s) O-S-O	

w - Pico de intensidade fraca; m - Pico de intensidade média; s - Pico de intensidade forte; vs - Pico de intensidade muito forte

Tabela A.4 – Picos característicos no IV médio e as respetivas ligações químicas das pastas de dióxido de titânio (Faia, C., 2018).

Composto	Número de onda (cm^{-1})							
	1422 – 1390	**1200 – 1100**	**1100 - 1000**	**1000 - 900**	**900 - 800**	**800 - 700**	**700-600**	**600-400**
Dióxido de titânio								482 (s) O-Ti-O

w - Pico de intensidade fraca; m - Pico de intensidade média; s - Pico de intensidade forte; vs - Pico de intensidade muito forte

Anexo B - Especificação técnica das tintas de base aquosa

Tabela C.1 – Valores da composição definida nas especificações das tintas de base aquosa.

Composição / %		Tintas											
		TEA 1	TEA 2	TEA 3	TEA 4	TEA 5	TEA 6	TEA 7	TEA 8	TEA 9	TEA 10	TEA 11	TA 1
Água		37,17	33,92	34,47	43,82	34,44	38,65	51,64	48,02	39,55	39,62	24,55	31,23
Outros solventes		0,00	1,30	0,80	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	0,82	0,82	0,37	2,38
Sólidos		62,83	64,78	64,73	56,18	65,14	61,35	48,36	51,98	59,63	59,55	75,08	66,38
Polímero		15,17	17,20	21,36	13,63	4,10	4,10	11,01	16,31	3,00	3,02	7,10	19,21
Texanol		2,14	0,00	1,19	0,57	1,09	1,09	0,00	0,82	0,00	0,00	0,72	0,47
Pigmento		8,07	16,82	21,88	8,56	14,40	12,24	8,26	21,25	6,32	6,33	4,97	27,75
Cargas	Carbonato de cálcio	33,13	16,15	11,93	29,37	35,91	34,01	22,87	10,89	40,41	40,51	24,19	8,54
	Talco	3,57	11,47	2,27	2,78	7,62	7,60	3,49	0,00	3,14	3,15	0,00	4,73
	Sílica	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,14	3,15	35,51	0,00
Aditivos		0,74	2,66	1,91	1,28	1,78	1,41	2,34	2,13	3,41	3,40	1,72	5,55
COV		17,29	13,91	9,06	5,56	4,86	0,34	20,47	4,84	8,42	8,42	3,90	25,19

Anexo C - Especificação das cargas

Anexo D - Tabela B.1 – Análise química, granulometria, teor de sólidos, humidade e perda por calcinação das especificações técnicas das cargas.

Especificações técnicas	Carga								
	CSC1	CSC2	CSC3	CSS1	CSS2	CST1	CST2	CLC1	CLC2
Análise química	97,5% $CaCO_3$ 1,2 % $MgCO_3$ 0,1 % Fe_2O_3	97,5% $CaCO_3$ 1,2 % $MgCO_3$ 0,1 % Fe_2O_3	99,1% $CaCO_3$ 0,8 % $MgCO_3$ 0,03 % Fe_2O_3	97% SiO_2 0,50% Al_2O_3 0,04 % Fe_2O_3 0,08 % TiO_2 0,01 % CaO 0,01 % MgO 0,02 % Na_2O	82% SiO_2 9,5% Al_2O_3 8,1% Na_2O	>97% $Mg_3Si_4O_{10}\cdot(OH)_2$ 0,1% Fe_2O_3	48% SiO_2 31% MgO 9,5% Al_2O_3 1,3% $F2e_2O_3$ 0,9% CaO	98% $CaCO_3$ 1 % $MgCO_3$ 0,1 % Fe_2O_3	98% $CaCO_3$ 1 % $MgCO_3$ 0,1 % Fe_2O_3
Granulometria	35 µm	5 µm	20 µm	30 µm	6 µm	8 µm	10,5 µm	5,7 µm	1,1 µm
Teor de sólidos	>99,85 %	>99,85 %	>99,80 %	-	94 %	>99,90 %	>99,50 %	70 %	75 %
Humidade	<0,15 %	<0,15 %	<0,2 %	-	6 %	<0,1 %	<0,5 %	-	-
Perda por calcinação	-	-	43,8 %	0,25 %	14 %	4,7 %	8,3 %	-	-

Apêndice A - Dados experimentais das cargas do método por Calcinação

Tabela A.5 – Resultados médios experimentais da massa de amostra das cargas ao longo do processo por Calcinação.

Massa	Cargas								
	CSC1	CSC2	CSC3	CSS1	CSS2	CST1	CST2	CLC1	CLC2
m inicial (g)	2,0172	2,0150	2,0122	2,0333	2,0509	2,0532	2,0339	2,1175	2,0943
m 105 ºC (g)	2,0175	2,0149	2,0225	2,0342	1,9617	2,0530	2,0339	1,414	1,5337
m 115 ºC (g)	2,0173	2,0144	2,0125	2,0222	1,9817	2,0535	2,0351	1,4146	1,5349
m 280 ºC (g)	2,0166	2,0129	2,0123	2,0311	1,8339	2,0520	2,0334	1,4079	1,5292
m 550 ºC (g)	2,0066	1,9726	2,0004	2,0325	1,7842	2,0290	2,0296	1,4041	1,5157
m 950 ºC (g)	1,1403	1,1497	1,1505	2,0393	1,7359	1,5569	1,8888	0,8487	0,9074
Teor de cinzas (%)	56,53	57,06	56,89	100,25	88,51	75,79	92,87	59,98	59,16

Tabela A.6 – Resultados médios experimentais das diferenças de massa das cargas ao longo do processo por Calcinação.

Δm	Cargas								
	CSC1	CSC2	CSC3	CSS1	CSS2	CST1	CST2	CLC1	CLC2
Δm (105 ºC -280 ºC)	0,04	0,1	0,51	0,15	6,23	0,05	0,02	0,29	0,21
Δm (280 ºC – 550ºC)	0,49	2,01	0,59	-0,07	2,42	1,12	0,19	0,18	0,64
Δm (550 ºC – 950ºC)	42,94	40,83	42,24	-0,33	2,35	23,03	6,82	26,26	29,05

Apêndice B - Dados experimentais das tintas de base aquosa do método por Calcinação

Tabela B.2 – Resultados médios experimentais da massa de amostra das tintas ao longo do processo de Calcinação.

Massa	Tintas											
	TEA 1	TEA 2	TEA 3	TEA 4	TEA 5	TEA 6	TEA 7	TEA 8	TEA 9	TEA 10	TEA 11	TA 1
m inicial (g)	5,10	5,09	5,04	5,13	5,04	5,12	5,14	5,13	5,20	5,23	5,18	5,10
m 105 ºC (g)	3,14	3,18	2,90	2,81	2,98	2,85	2,42	2,49	3,71	2,93	2,90	3,14
m 115 ºC (g)	3,13	3,17	2,89	2,81	2,98	2,84	2,43	2,49	3,68	2,93	2,90	3,74
m 280 ºC (g)	2,50	2,57	2,42	2,32	2,76	2,62	1,91	2,10	2,08	2,71	2,70	3,41
m 550 ºC (g)	2,08	1,88	1,49	1,99	2,59	2,47	1,66	1,51	1,65	2,55	2,55	3,24
m 950 ºC (g)	1,47	1,61	1,31	1,59	1,88	1,79	1,25	1,32	1,47	1,74	1,73	2,76
Teor de cinzas (%)	28,87	31,59	26,05	31,05	37,39	35,00	24,40	25,70	28,35	33,29	33,34	54,04

Tabela B.3 - Resultados médios experimentais das diferenças de massa das tintas ao longo do processo por Calcinação.

Δm	Tintas											
	TEA 1	**TEA 2**	**TEA 3**	**TEA 4**	**TEA 5**	**TEA 6**	**TEA 7**	**TEA 8**	**TEA 9**	**TEA 10**	**TEA 11**	**TA 1**
Δm [105-280] ºC	0,6376	0,6101	0,4752	0,4877	0,2252	0,2250	0,5153	0,3966	1,6214	0,2151	0,1994	0,3352
Δm [280 -550] ºC	0,415	0,6841	0,9301	0,3381	0,1698	0,1553	0,2549	0,5915	0,4323	0,1593	0,1537	0,1609
Δm [550 -950] ºC	0,6112	0,2718	0,1783	0,3921	0,7026	0,6722	0,4045	0,1867	0,1766	0,8119	0,8222	0,4864

Apêndice C - Dados experimentais do dióxido de titânio nas tintas de base aquosa do método por ICP-OES

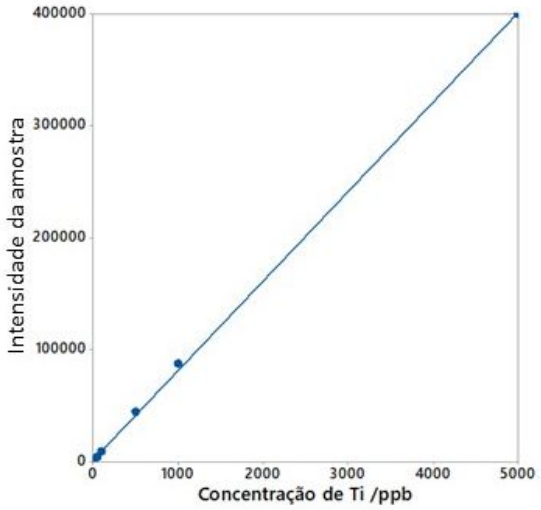


Figura C.1 - Exemplo de uma reta de calibração linear para determinar a concentração de Ti em ppb

Tabela C.2 - Resultados experimentais do teor de dióxido de titânio nas tintas de base aquosa e na respetiva cinza pelo método por ICP-OES.

Tintas	Reta de calibração	Intensidade	Concentração (ppb ou µg/L)	Concentração (µg/100mL)	m Ti (mg)	m cinza pesada (g)	Ti na cinza (mg/g cinza)	TiO_2 na cinza (mg/g cinza)	TiO_2 na tinta (mg/g tinta	%TiO_2 na tinta
TEA2	y=83,961x+1021,5	3461	29,06	2,91	29,06	0,130	222,82	371,77	0,12	11,74
		145700	1723,16	172,32	17,23	0,116	148,68	248,07	0,08	7,84
		174600	2067,37	206,74	20,67	0,108	191,25	319,10	0,10	10,07
TEA3	y=83,961x+1021,5	281800	3344,15	334,42	33,44	0,103	324,36	541,20	0,14	14,06
		247800	2939,20	293,92	29,39	0,103	286,75	478,45	0,12	12,41
		292200	3468,02	346,80	34,68	0,106	327,48	546,41	0,14	14,35
TEA4	y=79,723x+1227,9	158700	1878,00	187,80	18,78	0,101	185,39	309,33	0,10	9,54
		182700	2163,84	216,38	21,64	0,104	208,87	348,50	0,11	10,89
TEA5	y=79,723x+1227,9	147400	1743,41	174,34	17,43	0,102	170,25	284,07	0,11	10,65
		154100	1823,21	182,32	18,23	0,105	173,80	290,00	0,11	10,80
		150100	1775,57	177,56	17,76	0,105	168,94	281,88	0,11	10,55
TEA6	y=79,723x+1227,9	128600	1519,50	151,95	15,19	0,102	148,97	248,56	0,09	8,68
	y=78,909x+1290,8	117600	1388,48	138,85	13,88	0,109	127,62	212,93	0,07	7,46
		125100	1477,81	147,78	14,78	0,103	143,48	239,39	0,08	8,39
TEA7	y=78,909x+1290,8	185400	2196,00	219,60	21,96	0,108	203,52	339,58	0,09	8,555
		169100	2001,86	200,19	20,02	0,101	198,79	331,69	0,08	7,881
		184000	2179,33	217,93	21,79	0,108	201,98	337,00	0,08	8,173
TEA8	y=78,909x+1290,8	335500	3983,74	398,37	39,84	0,104	384,16	640,98	0,16	16,44
		270900	3214,33	321,43	32,14	0,103	311,16	519,18	0,13	13,31
TA1	y=79,857x+1463,2	359100	4478,47	447,85	44,78	0,105	427,74	713,70	0,18	18,43
		298200	3715,85	371,59	37,16	0,105	354,90	592,17	0,20	19,72
TEA9	y=79,857x+1463,2	4247	34,86	3,49	34,86	0,103	337,46	563,06	0,19	18,74
		73040	896,31	89,63	8,96	0,103	86,77	144,77	0,05	4,83
		2265	10,04	1,00	10,04	0,108	93,23	155,55	0,05	5,19
TEA 10	y=80,607x-1932,7	54930	657,48	65,75	6,57	0,101	65,10	108,62	0,06	5,85
		63810	767,64	76,76	7,68	0,102	75,19	125,45	0,07	6,78
		56420	675,96	67,60	6,76	0,104	65,25	108,87	0,06	5,90
TEA 11	y=80,607x-1932,7	30240	351,18	35,12	3,51	0,102	34,43	57,45	0,02	1,63
		32680	381,45	38,14	3,81	0,106	35,95	59,99	0,02	1,70

Apêndice D – Determinação de dióxido de titânio por Calcinação-ICP/OES

Em seguida é apresentado um cálculo teórico da concentração de TiO_2 na respetiva cinza da tinta TEA2 em $mg \cdot g_{cinzas}^{-1}$, considerando a primeira réplica.

- A massa de dióxido de titânio na tinta é igual à multiplicação da percentagem de pigmento na especificação, com a percentagem de TiO_2 na pasta de dióxido de titânio P1 (70,03%) e com a massa de tinta:

  Massa de TiO_2 na tinta = 0,1517 x 0,7003 x 5,014 = 0,533 g
- O dióxido de titânio sólido não se degrada durante a Calcinação, assim toda a massa de dióxido de titânio na amostra de tinta estará na amostra de cinzas derivada.

  Massa de TiO_2 na tinta = Massa de TiO_2 na cinza = 0,533 g
- A massa de TiO_2 nas cinzas (mg/g_{cinza}) é calculada da seguinte forma:

  Massa de cinzas = 1,5832 g

  $$Massa\ de\ TiO_2\ nas\ cinzas = \frac{0{,}533}{1{,}5832} = 0{,}336\,\frac{g}{g_{cinzas}} = 336{,}42\ mg \cdot g_{cinzas}^{-1}$$

Apêndice E - Dados da composição das tintas obtidos pelo método por Calcinação-ICP/OES e por FTIR-PLS

Teor de água

Tabela E.1 – Resumo do teor de água obtidos pelo método por Calcinação e por FTIR-PLS.

Teor água	Tinta											
	TEA 1	TEA 2	TEA 3	TEA 4	TEA 5	TEA 6	TEA 7	TEA 8	TEA 9	TEA 10	TEA 11	TA 1
ET	37,17	33,92	34,47	43,82	34,44	38,65	51,64	48,02	39,55	39,62	24,55	31,23
FTIR-PLS	39,24	35,76	44,59	48,73	36,12	33,98	60,46	43,77	40,46	41,41	23,63	34,8
Calcinação	38,51	37,68	42,55	45,22	40,81	44,45	52,76	51,41	44,02	43,95	26,71	28,78

TEA – Tinta estireno-acrílica, TA – Tinta acrílica, ET – Especificação técnica

Teor de polímero

Tabela E.2 - Resumo do teor de polímero obtidos pelo método por Calcinação e por FTIR-PLS.

Teor polímero	Tinta											
	TEA 1	TEA 2	TEA 3	TEA 4	TEA 5	TEA 6	TEA 7	TEA 8	TEA 9	TEA 10	TEA 11	TA 1
ET	15,17	17,20	21,36	13,63	4,10	4,10	11,01	16,31	3,00	3,02	7,10	19,21
FTIR-PLS	14,84	20,08	20,17	14,54	3,14	4,18	12,21	17,04	3,90	4,15	6,06	26,01
Calcinação	8,14	13,42	18,44	6,59	3,37	3,03	4,96	11,52	3,05	2,97	3,15	8,31

TEA – Tinta estireno-acrílica, TA – Tinta acrílica, ET – Especificação técnica

Teor de carbonato de cálcio

Tabela E.3 - Resumo do teor de carbonato de cálcio obtidos pelo método por Calcinação e por FTIR-PLS.

Teor $CaCO_3$	Tinta											
	TEA 1	TEA 2	TEA 3	TEA 4	TEA 5	TEA 6	TEA 7	TEA 8	TEA 9	TEA 10	TEA 11	TA 1
ET	33,13	16,15	11,93	29,37	35,91	34,01	22,87	10,89	40,41	40,51	24,19	8,54
FTIR-PLS	30,35	9,77	11,34	30,65	40,89	38,71	24,85	11,89	43,12	41,95	23,34	11,54
Calcinação	44,23	19,42	13,97	31,65	53,51	53,63	17,85	16,99	62,98	64,34	51,16	10,82

TEA – Tinta estireno-acrílica, TA – Tinta acrílica, ET – Especificação técnica

Teor de dióxido de titânio

Tabela E.4 - Resumo do teor de dióxido de titânio obtidos pelo método por Calcinação e por FTIR-PLS.

Teor TiO_2	Tinta											
	TEA 1	TEA 2	TEA 3	TEA 4	TEA 5	TEA 6	TEA 7	TEA 8	TEA 9	TEA 10	TEA 11	TA 1
ET	16,82	21,88	8,56	14,40	12,24	8,26	21,25	6,32	6,33	4,97	27,75	16,82
FTIR-PLS	17,99	19,46	8,9	10,20	10,13	9,65	17,15	4,43	2,86	3,12	26,01	17,99
Calcinação	9,89	13,6	10,21	10,67	8,18	8,2	16,06	5,01	6,18	1,66	19,23	9,89

TEA – Tinta estireno-acrílica, TA – Tinta acrílica, ET – Especificação técnica

Apêndice F – Análise de regressão da composição definida pelos métodos por Calcinação-ICP/OES e por FTIR-PLS

- **<u>Teor de água:</u> Método por Calcinação**
  - ❖ Equação de Regressão: Calcinação = 3,86 + 0,986 ET
  - ❖ Coeficientes:

Tabela F.1 -Regressão linear Calcinação versus ET: teor de água

Termo	Valor-T	Valor-P
Constante	0,82	0,43
ET	8,12	$1{,}03 \cdot 10^{-5}$

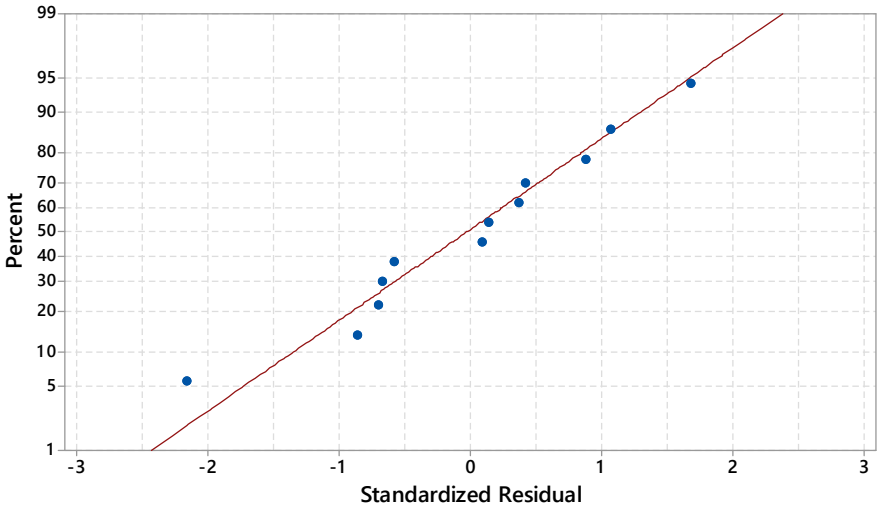


Figura F.1 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos: teor de água

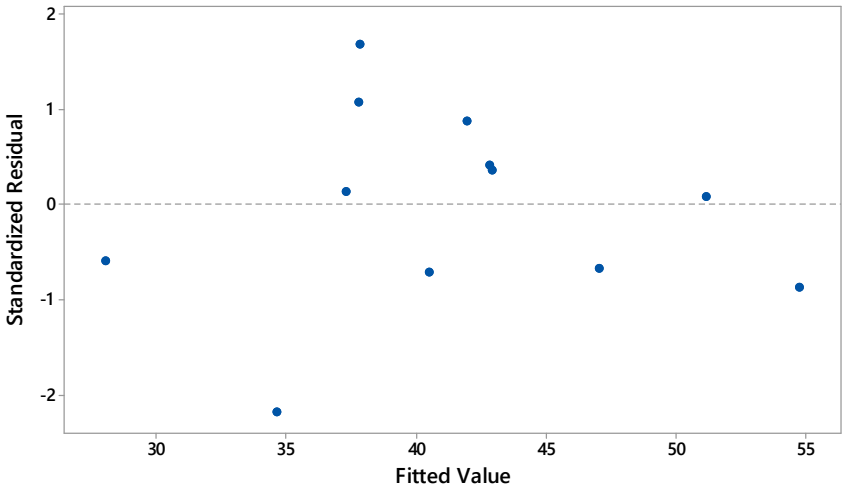


Figura F.2- Gráfico dos resíduos versus valores estimados: teor de água

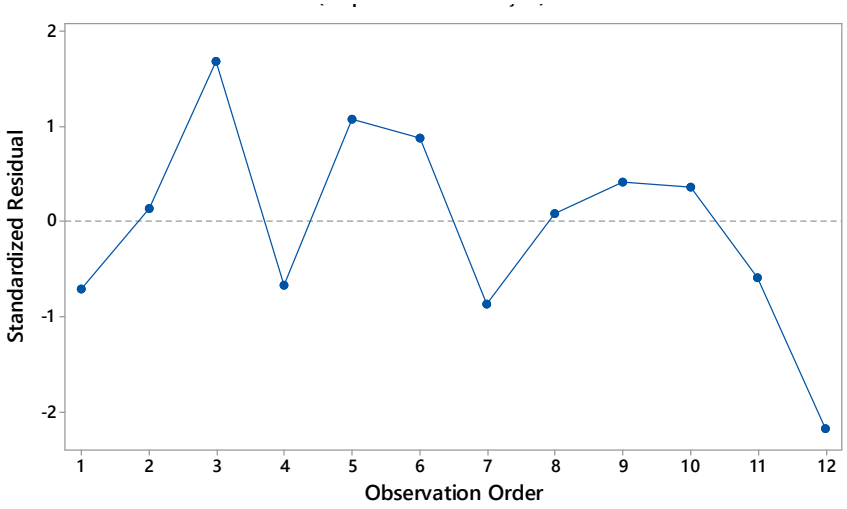


Figura F.3 - Gráfico dos resíduos versus ordem dos ensaios: teor de água

- **<u>Teor de água</u> - Modelo por FTIR-PLS**
  - ❖ Equação de Regressão: FTIR-PLS = -0,57 + 1,071 ET
  - ❖ Coeficientes:

Tabela F.2 - Regressão linear Calcinação versus ET: teor de água

Termo	Valor-T	Valor-P
Constante	-0,08	0,940
ET	5,66	$2{,}11 \cdot 10^{-5}$

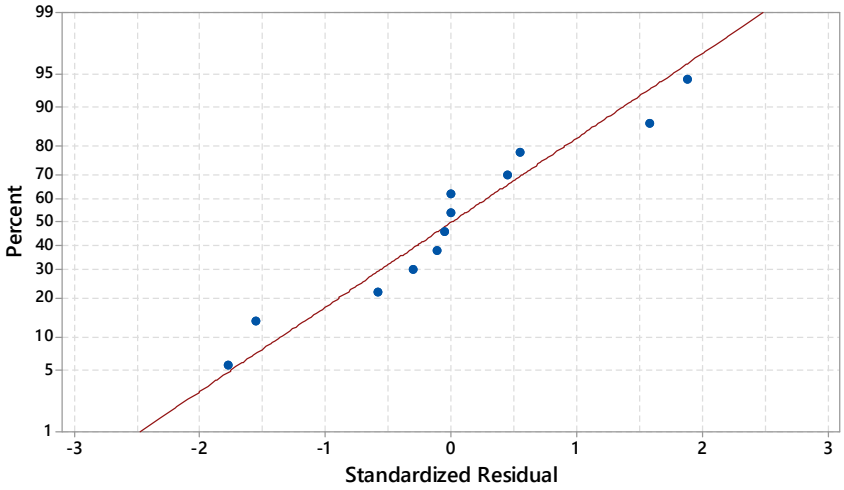


Figura F.4 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos: teor de água

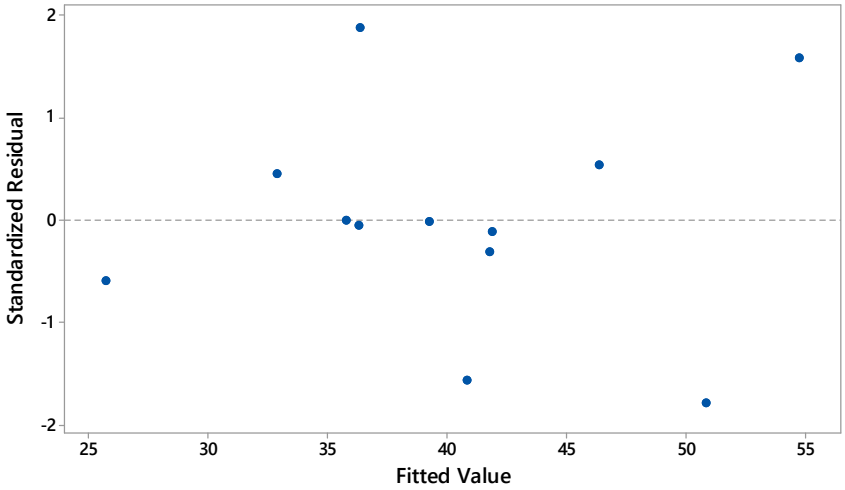


Figura F.5 - Gráfico dos resíduos versus valores estimados: teor água

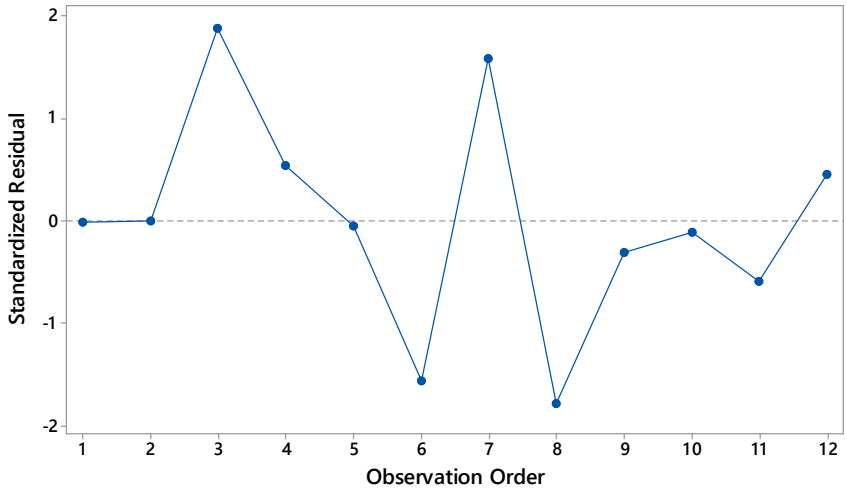


Figura F.6 - Gráfico dos resíduos versus ordem dos ensaios: teor de água

- **<u>Teor de polímero</u> – Método por Calcinação**
  - ❖ Equação de Regressão: Calcinação = -0,08 + 0,651 ET
  - ❖ Coeficientes:

Tabela F.3 - Regressão linear Calcinação versus ET: teor de polímero

Termo	Valor-T	Valor-P
Constante	-0,06	0,955
ET	5,86	$1{,}59 \cdot 10^{-5}$

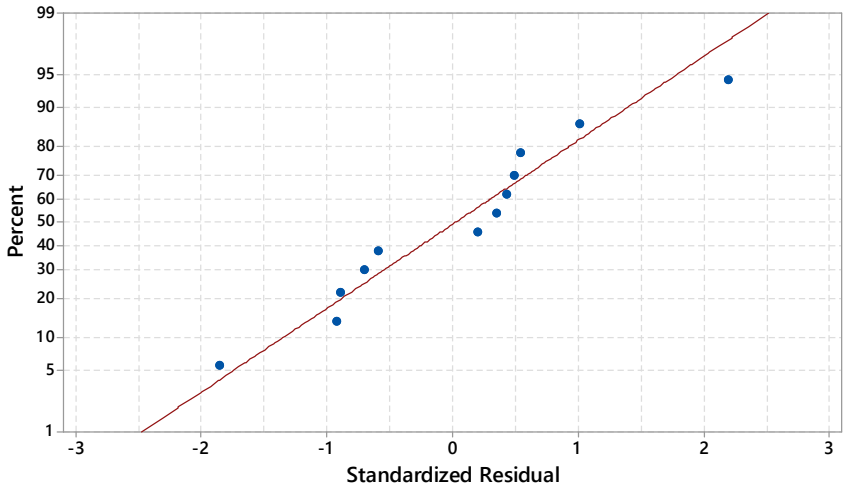


Figura F.7 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos: teor de polímero

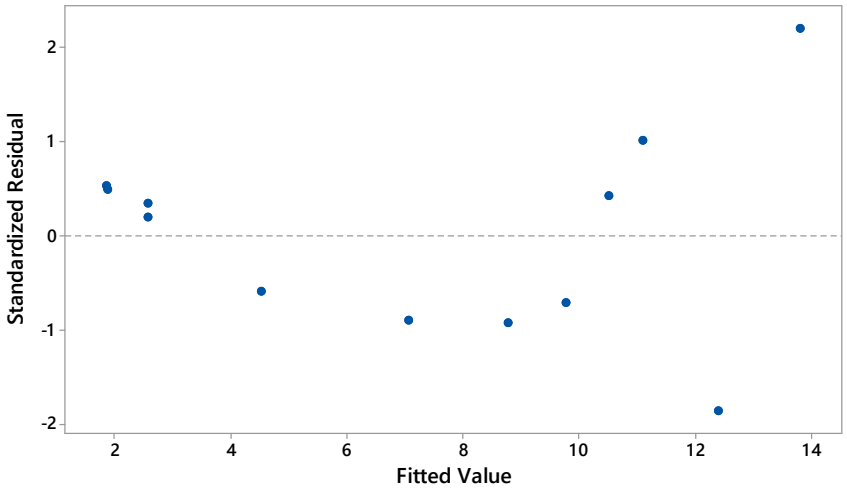


Figura F.8 - Gráfico dos resíduos versus valores estimados: teor de polímero

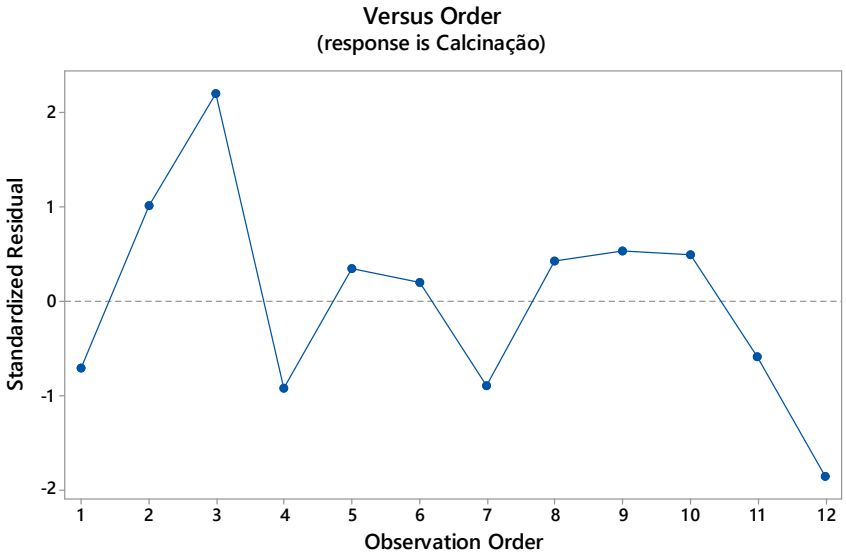


Figura F.9 - Gráfico dos resíduos versus ordem dos ensaios: teor de água

- **<u>Teor de polímero</u> – Modelo FTIR-PLS**
  - ❖ Equação de Regressão: FTIR-PLS = -0,36 + 1,1137 ET
  - ❖ Coeficientes:

Tabela F.4 -Regressão linear FTIR-PLS versus ET: teor de polímero

Termo	Valor-T	Valor-P
Constante	-0,29	0,78
FT	11,62	$3{,}94{\cdot}10^{-7}$

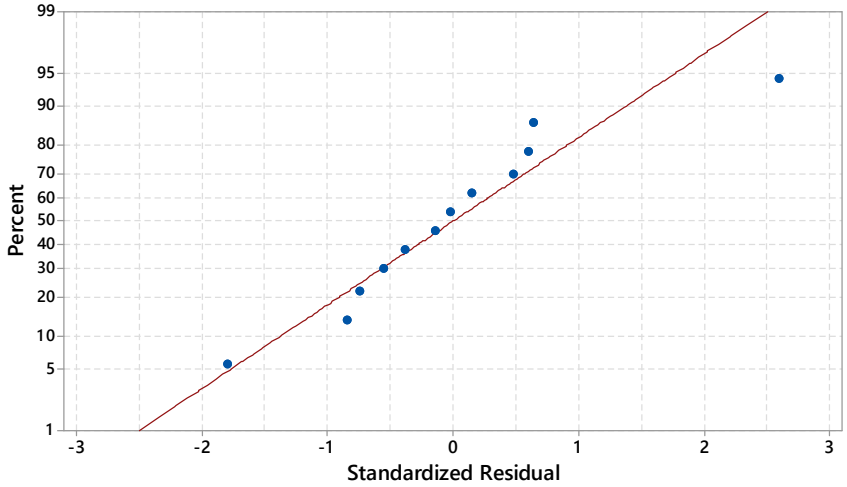


Figura F.10 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos: teor de polímero

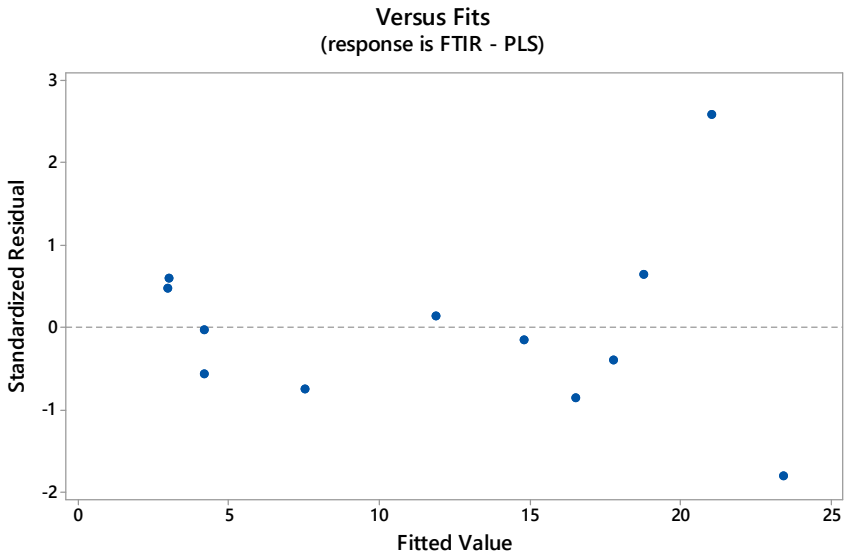


Figura F.11 - Gráfico dos resíduos versus valores estimados: teor de polímero

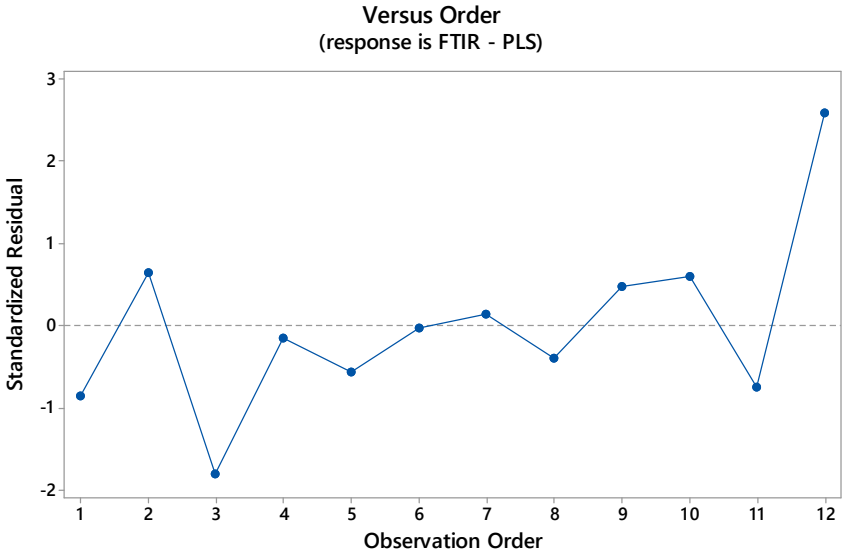


Figura F.12 - Gráfico dos resíduos versus ordem dos ensaios: teor de polímero

- **<u>Teor de carbonato de cálcio</u> - Método por Calcinação**
  - ❖ Equação de Regressão: Calcinação = -4,67 + 1,613 ET
  - ❖ Coeficientes:

Tabela F.5 - Regressão linear FTIR-PLS versus ET: teor de carbonato de cálcio

Termo	Valor-T	Valor-P
Constante	-0,78	0,46
ET	7,49	$2{,}08 \cdot 10^{-5}$

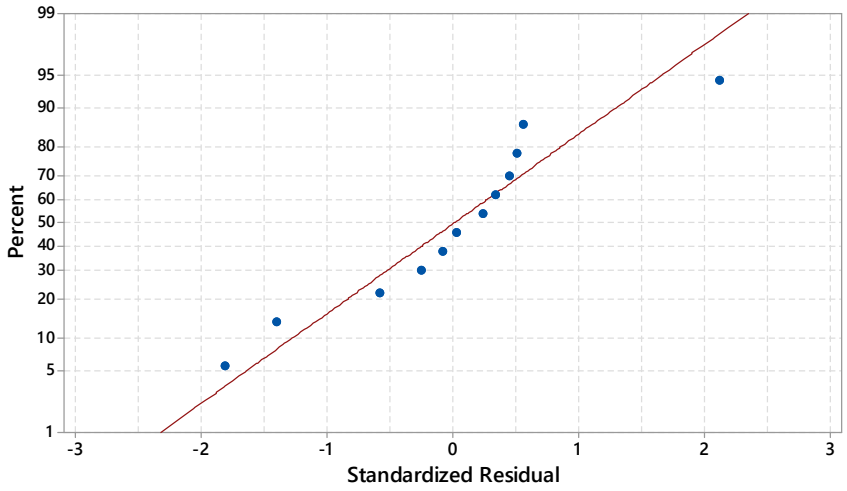


Figura F.13 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos: teor de carbonato de cálcio

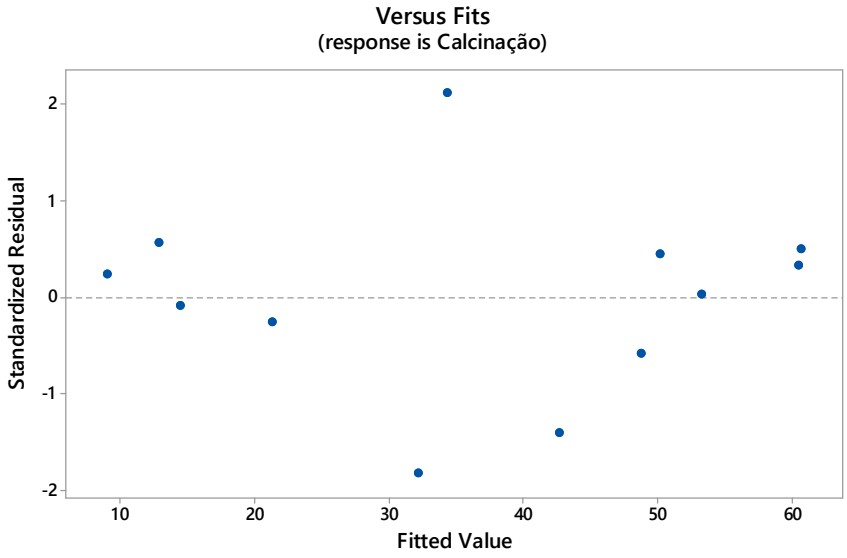


Figura F.14 - Gráfico dos resíduos versus valores estimados: teor de carbonato de cálcio

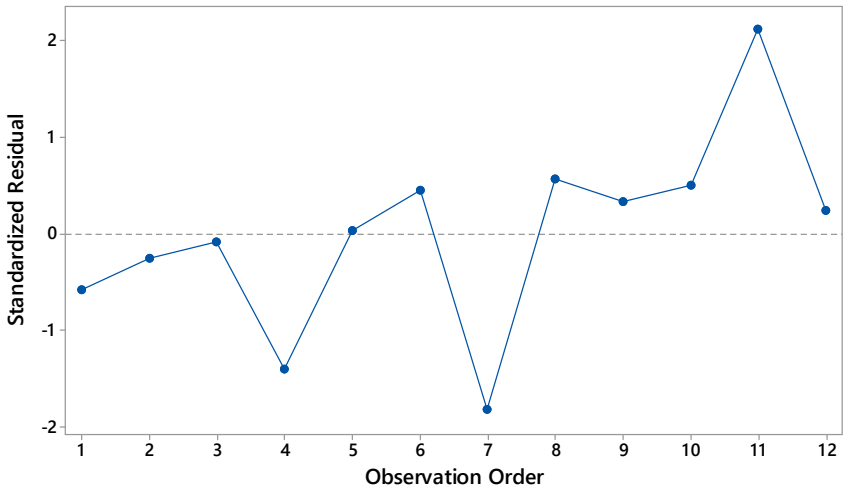


Figura F.15 - Gráfico dos resíduos versus ordem dos ensaios: teor de carbonato de cálcio

- **<u>Teor de carbonato de cálcio</u> - Modelo por FTIR-PLS**
  - ❖ Equação de Regressão: FTIR-PLS =-1,45 + 1,0904 ET
  - ❖ Coeficientes:

Tabela F.6 - Regressão linear FTIR-PLS versus ET: teor de carbonato de cálcio

Termo	Valor-T	Valor-P
Constante	-0,63	0,543
ET	13,27	$1{,}13 \cdot 10^{-7}$

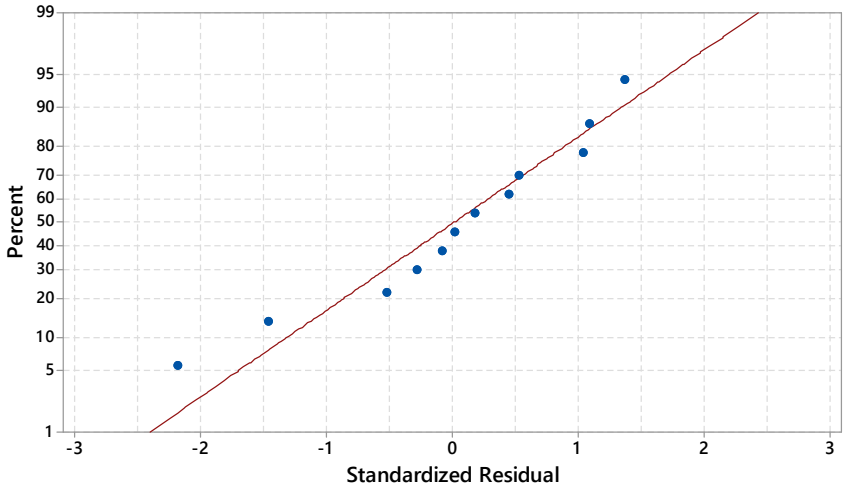


Figura F.16 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos: teor de carbonato de cálcio

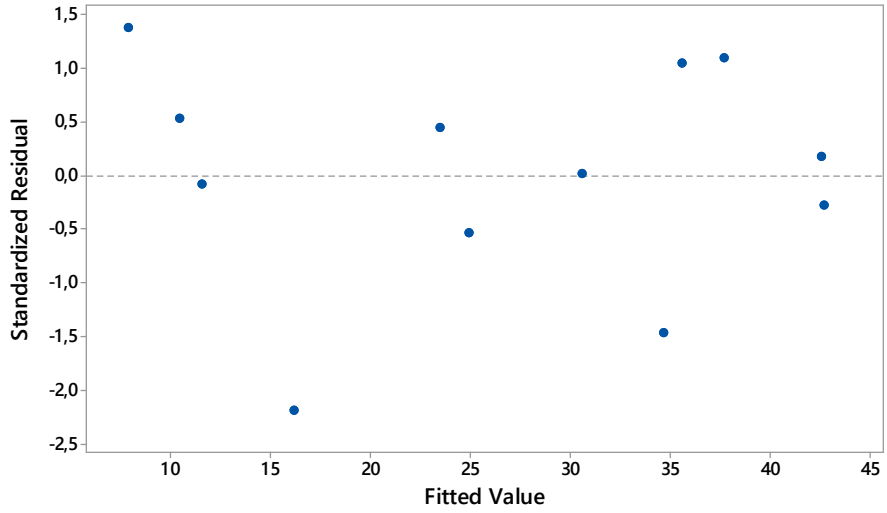


Figura F.17 - Gráfico dos resíduos versus valores estimados: teor de carbonato de cálcio

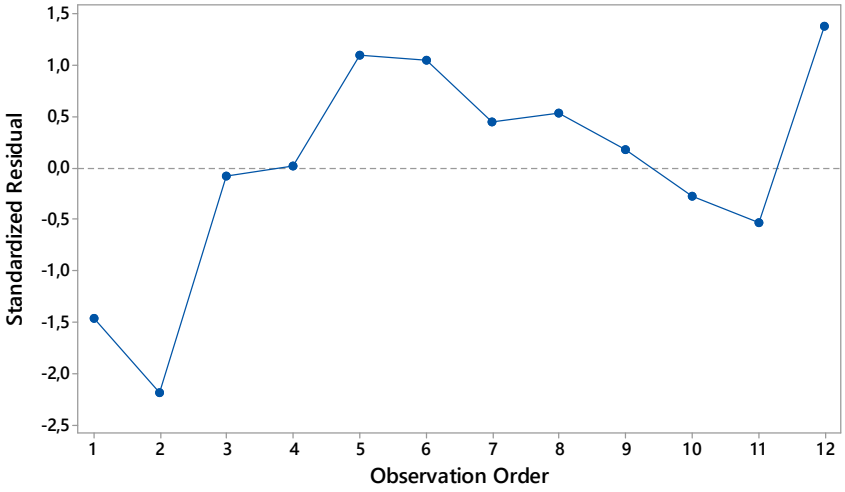


Figura F.18 - Gráfico dos resíduos versus ordem dos ensaios: teor de carbonato de cálcio

- **Teor de dióxido de titânio – Método por ICP-OES:**

  - ❖ Equação de Regressão: ICP-OES = 1,563 + 0,6163 ET
  - ❖ Coeficientes

Tabela F.7 - Regressão linear FTIR-PLS versus ET: teor de dióxido de titânio

Termo	Valor-T	Valor-P
Constante	1,28	0,23
ET	7,75	$2{,}86 \cdot 10^{-5}$

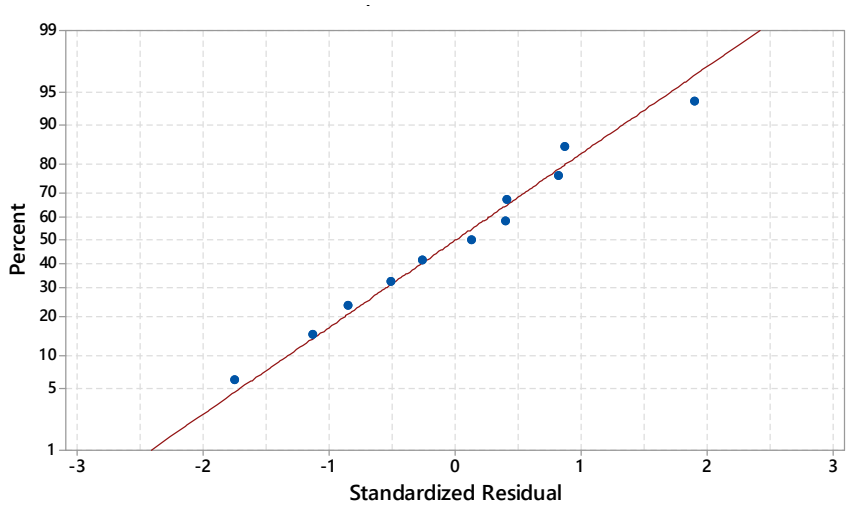


Figura F.19 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos: teor de dióxido

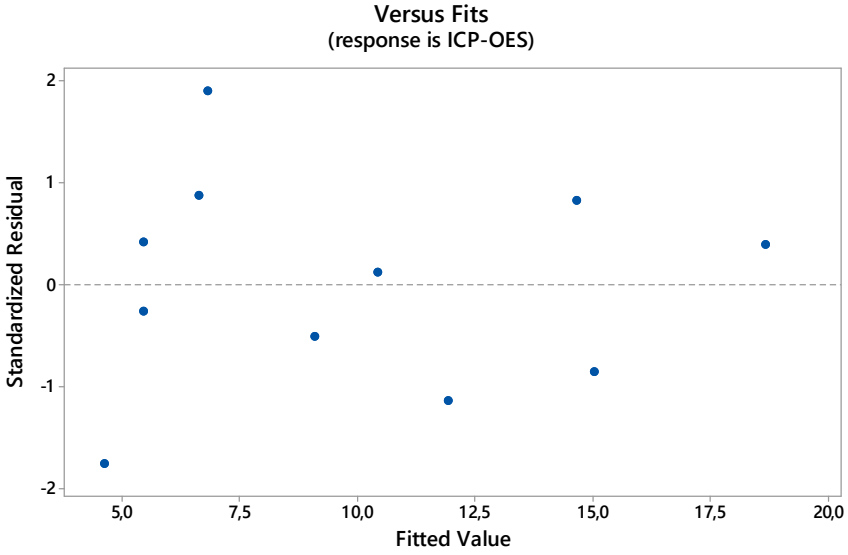


Figura F.20 - Gráfico dos resíduos versus valores estimados: teor de dióxido de titânio

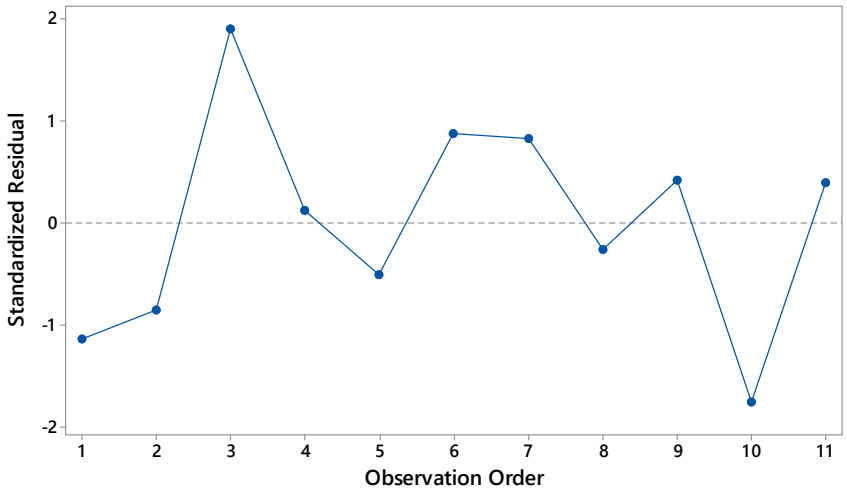


Figura F.21 - Gráfico dos resíduos versus ordem dos ensaios: teor de dióxido de titânio

- **<u>Teor de dióxido de titânio</u> – Modelo FTIR-PLS:**
  - ❖ Equação de Regressão: FTIR-PLS = -1,049 + 0,9597 ET
  - ❖ Coeficientes:

Tabela F.8 - Regressão linear FTIR-PLS versus ET: teor de dióxido de titânio

Termo	Valor-T	Valor-P
Constante	-0,81	0,44
ET	11,32	$1{,}26 \cdot 10^{-6}$

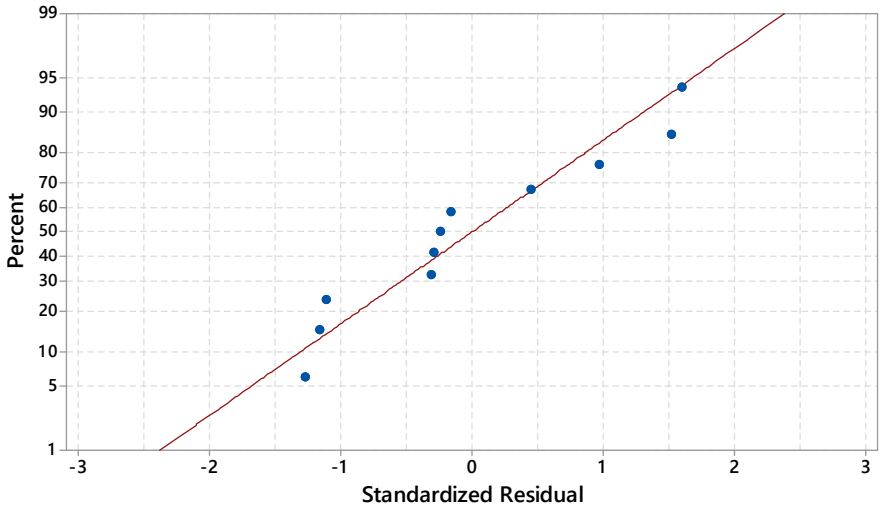


Figura F.22 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos: teor de dióxido

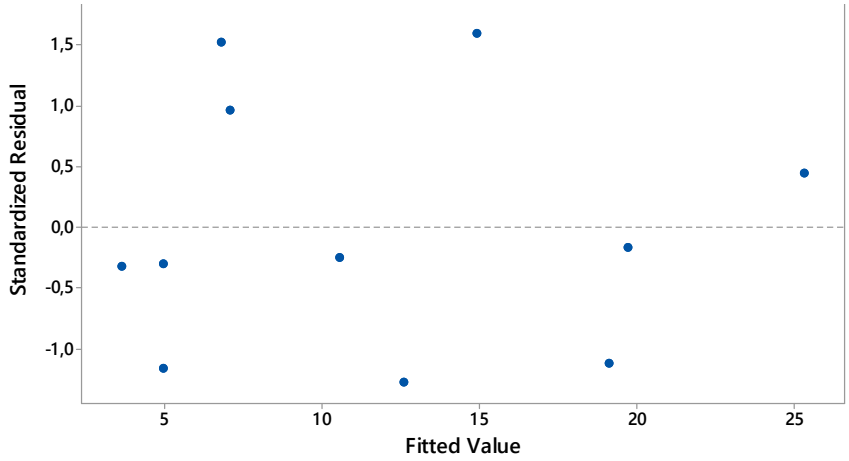


Figura F.23 - Gráfico dos resíduos versus valores estimados: teor de dióxido de titânio

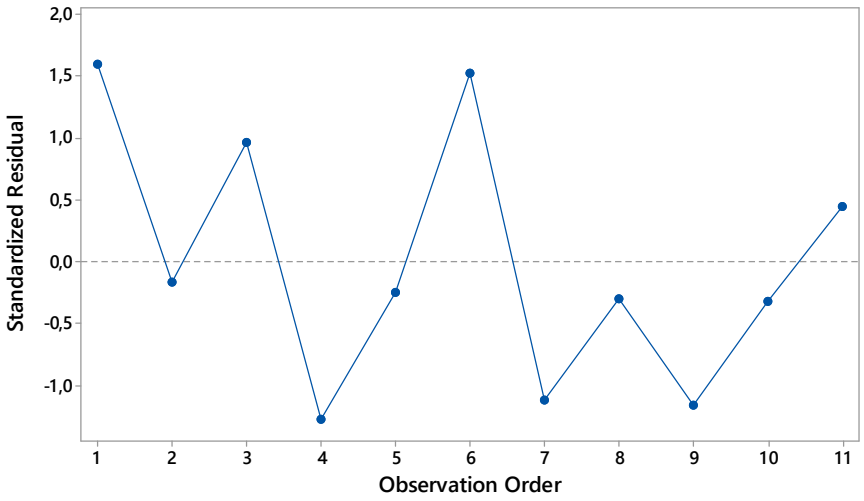


Figura F.24 - Gráfico dos resíduos versus ordem dos ensaios: teor de dióxido de titânio