

Estudo e Implementação de Métodos Analíticos para Controlo de Qualidade em Produtos de Pintura: NIR- PLS e PY-GC/MS

Tiago Simões Pereira

Mestrado em Métodos Avançados e Acreditação em Análise
Química

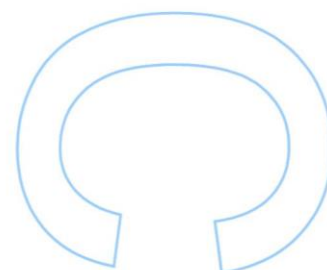
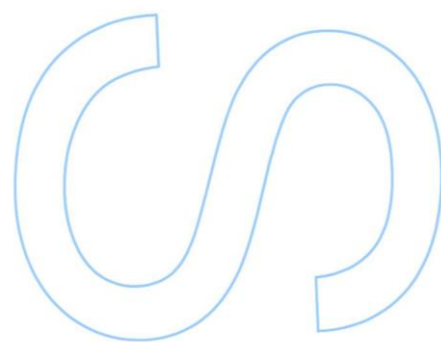
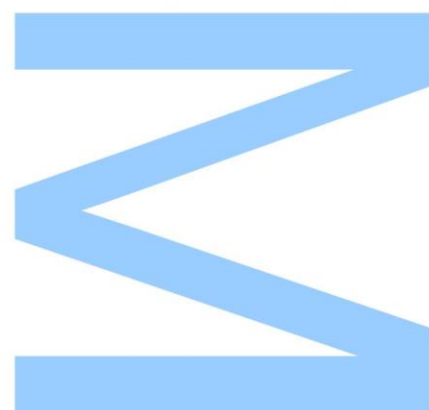
Departamento de Química e Bioquímica
2020/2021

Orientador Académico

Prof. Cosme Neves Resende de Moura, Faculdade de Ciências da
Universidade do Porto

Orientador Empresarial

Dra. Etelvina Fernanda Ribeiro Veludo, CIN – Corporação Industrial do
Norte, S.A.

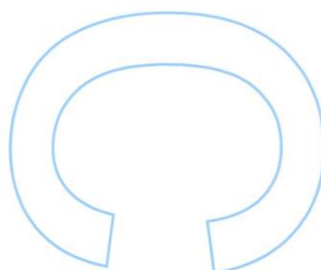
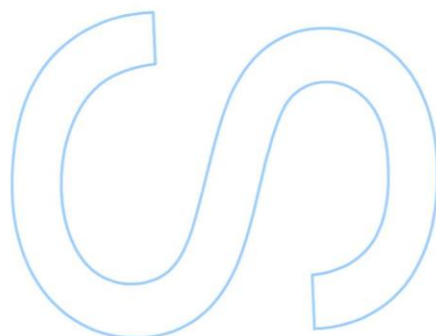
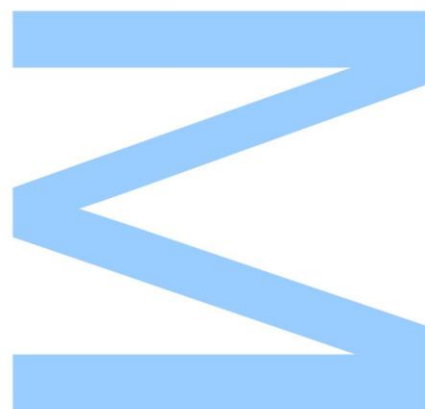




Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Nota Prévia

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

Agradecimentos

Começo por agradecer ao Engenheiro João Machado por permitir que tivesse a oportunidade de realizar este estágio que certamente contribuiu de forma significativa para o meu crescimento tanto a nível profissional como pessoal.

Agradeço à Doutora Etelvina Veludo por toda a disponibilidade para acompanhar o meu trabalho e por todos os conselhos dados, agradeço também ao Engenheiro Vasco Lopes por toda a preocupação demonstrada e à Engenheira Elisabete Silva por todo o apoio dado no decorrer deste estágio.

Agradeço de forma especial à Catarina Santos e à Mafalda Teixeira por toda a disponibilidade, apoio e simpatia que demonstraram para comigo desde o primeiro dia.

Ao Professor Cosme Moura pela orientação, dedicação e apoio que demonstrou durante este estágio.

Quero também agradecer ao Tomás, à Margarida e ao André pela amizade, carinho e por me terem acompanhado de perto durante esta etapa. Agradeço também à Rita por ter estado ao meu lado e por me apoiar de forma muito especial durante uma das fases mais importantes da minha vida.

Por fim, e de forma mais especial, quero agradecer aos meus pais por permitirem que concretizasse este objetivo, e por nunca terem deixado que nada me faltasse nesta fase da minha vida.

Resumo

Este estágio focou-se no estudo e implementação de métodos analíticos para controlo de qualidade em produtos de pintura por NIR-PLS e PY-GC/MS.

No que diz respeito à técnica NIR-PLS o trabalho consistiu em criar e validar modelos qualitativos para a identificação de matérias-primas e produtos e, de modelos quantitativos para a previsão do teor de sólidos e de isocianato.

Foram criados e validados oito modelos qualitativos, nove modelos quantitativos para previsão do teor de sólidos, dos quais apenas um não pode ser considerado validado, e foi ainda criado e validado um modelo quantitativo para a previsão do teor de isocianato, que inclui nove resinas.

No que diz respeito à técnica PY-GC/MS o trabalho consistiu em analisar os pirogramas de diferentes resinas sintéticas, de forma a compreender as diferenças entre si e a possibilidade de as identificar com base nos seus compostos característicos referidos na literatura.

Foram analisadas catorze resinas poliéster, cinco resinas alquídicas, duas resinas amínicas e uma resina acrílica. Analisaram-se ainda doze tintas em pó, com o objetivo de aplicar as conclusões retiradas da análise das resinas, e um endurecedor.

Palavras-Chave

NIR-PLS; validação de modelos; modelos qualitativos; modelos quantitativos; teor de sólidos; teor de isocianato; PY-GC/MS; resinas sintéticas; tintas em pó.

Abstract

This internship focused on the study and implementation of analytical methods for quality control in paint products by NIR-PLS and PY-GC/MS.

Regarding the NIR-PLS technique the work consisted in creation and validation of qualitative models for the identification of raw materials and products and quantitative models for the prediction of solids and isocyanate content.

Eight qualitative models were created and validated, as well as nine quantitative models for the prediction of solids contents, from which only one wasn't considered validated, and one quantitative model for the prediction of isocyanate content, which included nine resins.

Regarding the PY-GC/MS technique the work consisted in analysing the pyrograms of different synthetic resins, in order to understand the differences between each other and the possibility to identify them based on their characteristic compounds referred in the literature.

Fourteen polyester resins were analysed, as well as five alkyd resins, two aminic resins and one acrylic resin. There were also analysed twelve powder paints, in order to apply the conclusions drawn from the analysis of the resins, and also one hardener.

Keywords

NIR-PLS; model validation; qualitative models; quantitative models; solids content; isocyanate content; PY-GC/MS; synthetic resins; powder coatings.

Índice

Nota Prévia	V
Agradecimentos	VI
Resumo.....	VII
Abstract.....	VIII
Índice	IX
Índice de Figuras.....	XII
Índice de Tabelas.....	XIV
Lista de Abreviaturas.....	XVI
1. Introdução	1
1.1 Enquadramento e Objetivo	1
1.2 Entidade de Acolhimento	1
2. Produtos de Pintura.....	3
2.1 Contextualização Histórica.....	3
2.2 Tintas.....	3
2.3 Vernizes.....	4
2.4 Endurecedores	4
2.5 Componentes de um produto de pintura.....	4
2.5.1 Solventes e Diluentes.....	5
2.5.2 Aditivos.....	5
2.5.3 Pigmentos e Corantes	5
2.5.4 Cargas.....	6
2.5.5 Resinas	6
2.5.5.1 Resinas Poliéster.....	7
2.5.5.2 Resinas Alquídicas	7
2.5.5.3 Resinas Amínicas	8
2.5.5.4 Resinas Epóxi.....	9

2.5.5.5 Resinas Acrílicas	10
3. NIR-PLS	10
3.1. Espectroscopia de Infravermelho Próximo	11
3.1.1. Contextualização Histórica	11
3.1.2. Introdução Teórica.....	12
3.1.3. Instrumentação.....	15
3.1.4. Métodos de aquisição.....	16
3.1.5. Vantagens e Desvantagens.....	17
3.1.6. Aplicação ao Controlo de Qualidade	18
3.2. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	19
3.2.1. Introdução à Quimiometria	19
3.2.2. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais.....	20
3.2.3. Pré-Tratamento de Dados	21
3.2.3.1 Centralização na Média	22
3.2.3.2 Correção da Linha de Base (BC)	22
3.2.3.3 Standard Normal Variate (SNV).....	23
3.2.3.4 Normalização.....	24
3.2.3.5 1ª Derivada.....	24
3.2.4. Criação de Modelos PLS	25
3.2.5. Validação de Modelos PLS.....	28
3.2.5.1 Validação de Modelos PLS Qualitativos	28
3.2.5.1 Validação de Modelos PLS Quantitativos	29
4. PY-GC/MS	31
4.1. Contextualização Histórica.....	31
4.2. Princípios de Funcionamento e Mecanismos de Degradação	32
4.3. Instrumentação	34
4.4. Aplicação em Produtos de Pintura	35
5. Procedimento Experimental.....	38
5.1. NIR-PLS	38

5.1.1. Materiais e Equipamentos	38
5.1.2. Construção e Validação de Modelos Qualitativos	39
5.1.3. Construção e Validação de Modelos Quantitativos	41
5.2. PY-GC/MS	42
5.2.1. Materiais e Equipamentos	42
6. Resultados e Discussão	44
6.1. NIR-PLS	44
6.1.1. Modelos PLS Qualitativos.....	44
6.1.2. Modelos PLS Quantitativos	51
6.1.2.1. Teor de Sólidos	51
6.1.2.2. Teor de Isocianato	59
6.2. PY-GC/MS	62
6.2.1. Resinas Poliéster	62
6.2.2. Resinas Alquídicas	64
6.2.3. Resinas Poliéster vs. Alquídicas.....	65
6.2.4. Resinas Amínicas.....	66
6.2.5. Resinas Acrílicas.....	67
6.2.6. Tintas em Pó	68
7. Conclusão	71
8. Referências Bibliográficas	73

Índice de Figuras

Figura 1- Esquema reacional ilustrativo da formação de uma resina poliéster.	7
Figura 2- Esquema reacional ilustrativo da formação de uma resina alquídica.	8
Figura 3- Esquema reacional ilustrativo da formação de uma resina de ureia- formaldeído.....	8
Figura 4- Esquema reacional ilustrativo da formação de uma resina de melamina- formaldeído.....	9
Figura 5- Esquema reacional ilustrativo da formação de uma resina epóxi.	9
Figura 6- Esquema reacional ilustrativo da formação de uma resina acrílica.	10
Figura 7-Representação da experiência de <i>Herschel</i>	11
Figura 8- Região do espectro eletromagnético onde se situa o infravermelho.	12
Figura 9- Modelo do oscilador harmónico (A); Modelo do oscilador anarmónico (B). ..	14
Figura 10- Representação esquemática dos diferentes tipos de vibração molecular ..	14
Figura 11- Principais bandas do espectro NIR.....	15
Figura 12- Representação esquemática de um instrumento NIR.	16
Figura 13- Métodos de aquisição de espectros NIR.....	17
Figura 14- Princípios da regressão por PLS.....	21
Figura 15-Influência da centralização na média num conjunto de dados.	22
Figura 16- Influência da correção da linha de base num conjunto de dados.	23
Figura 17-Influência do SNV num conjunto de dados.	23
Figura 18- Influência da normalização num conjunto de dados.....	24
Figura 19- Influência da 1ª derivada num conjunto de dados.....	25
Figura 20- Etapa 1: Adição dos espectros.	26
Figura 21- Etapa 2: Seleção do método de pré-tratamento.....	26
Figura 22- Etapa 3: Seleção da região espectral.	27
Figura 23- Etapa 4: Seleção do número de VL.	27
Figura 24- Etapa 5: Avaliação do modelo.	28
Figura 25- Exemplo de uma cisão aleatória.	32
Figura 26- Exemplo de uma cisão do grupo lateral.	33
Figura 27- Exemplo de uma reversão monomérica.....	33
Figura 28- Compostos característicos das resinas poliéster.	36
Figura 29- Compostos característicos das resinas alquídicas.....	36
Figura 30- Composto característico das resinas de melamina-formaldeído.	37
Figura 31- Compostos característicos das resinas epóxi.	37

Figura 32- Compostos característicos das resinas acrílicas.....	37
Figura 33- Espectrofotómetro NIR equipado com sonda.	38
Figura 34- Espectrofotómetro NIR equipado com acessório para <i>vials</i>	39
Figura 35- Pirolisador Pyroprobe 6150.....	43
Figura 36- Instrumento GC/MS.	43
Figura 37- Pirograma de uma resina poliéster em pó (Res_PE10).	62
Figura 38-Comparação dos pirogramas de uma resina poliéster em pó (Res_PE 10, em cima) com uma resina poliéster líquida (Res_PE 2, em baixo).....	63
Figura 39- Pirograma de uma resina alquídica (Res_Alq 5).	64
Figura 40-Comparação dos pirogramas de uma resina poliéster (Res_PE 10, em cima) com uma resina alquídica (Res_Alq 5, em baixo).	66
Figura 41-Comparação dos pirogramas de uma resina ureia-formaldeído (Res_Ami 1, em cima) com uma resina melamina-formaldeído (Res_Ami 2, em baixo).	66
Figura 42- Pirograma de uma resina acrílica (Res_Acr 1).	67
Figura 43- Pirograma de uma tinta em pó composta por uma resina poliéster.	68
Figura 44-Pirograma de uma tinta em pó composta por uma resina poliéster e epóxi.	69

Índice de Tabelas

Tabela 1- Parâmetros de construção e estatísticos dos modelos qualitativos validados.	44
Tabela 2- Validação externa do Vnz 1.	45
Tabela 3- Validação externa do Dil 1.	46
Tabela 4- Validação externa da Sol 1.	46
Tabela 5- Validação externa do End 1.	47
Tabela 6- Validação externa do End 2.	48
Tabela 7- Validação externa do End 3.	49
Tabela 8- Validação externa do End 4.	50
Tabela 9- Validação externa do End 5.	50
Tabela 10- Parâmetros de construção dos modelos quantitativos para a previsão do teor de sólidos.	52
Tabela 11- Parâmetros de validação do Vnz 2.	52
Tabela 12- Resultados da validação do Vnz 2.	52
Tabela 13- Parâmetros de validação do Vnz 3.	53
Tabela 14- Resultados da validação do Vnz 3.	53
Tabela 15- Parâmetros de validação do Vnz 4.	54
Tabela 16- Resultados da validação do Vnz 4.	54
Tabela 17- Parâmetros de validação do Vnz 5.	54
Tabela 18- Resultados da validação do Vnz 5.	55
Tabela 19- Parâmetros de validação do Vnz 6.	55
Tabela 20- Resultados da validação do Vnz 6.	55
Tabela 21- Parâmetros de validação do End 1.	56
Tabela 22- Resultados da validação do End 1.	56
Tabela 23- Parâmetros de validação do End 3.	56
Tabela 24- Resultados da validação do End 3.	57
Tabela 25- Parâmetros de validação do End 5.	57
Tabela 26- Resultados da validação do End 5.	57
Tabela 27- Parâmetros de validação do End 6.	58
Tabela 28- Resultados da validação do End 6.	58
Tabela 29- Parâmetros de validação do modelo do teor de isocianato.	59
Tabela 30- Resultados da validação do modelo do teor de isocianato.	60

Tabela 31- Resultados do teste do modelo de previsão do teor de isocianato em produtos.....	61
Tabela 32- Compostos principais das resinas poliéster.	63
Tabela 33-Compostos principais das resinas alquídicas.....	65
Tabela 34-Compostos característicos das resinas melamina-formaldeído.....	67
Tabela 35-Compostos característicos das resinas acrílicas.	68
Tabela 36- Compostos característicos de uma resinas poliéster identificados na Tinta 1.	69
Tabela 37- Compostos característicos de uma resinas poliéster e epóxi identificados na Tinta 2.....	70

Lista de Abreviaturas

Adi- Aditivo

ATR- Refletância Total Atenuada

BC- Correção da Linha de Base

CA- Análise de Agrupamento de Dados

Cat- Catalisador

Cet- Cetona

CIN- Corporação Industrial do Norte

DA- Análise Discriminante

Dil- Diluente

DM- Distância de Mahalanobis

End- Endurecedor

FID- Detecção por chama

FIR- Infravermelho Longínquo

FT- Transformada de Fourier

GC- Cromatografia Gasosa

Gli- Glicol

HC- Hidrocarboneto

I&D- Investigação e Desenvolvimento

LDA- Análise Linear Discriminante

MIR- Infravermelho Médio

MS- Espectrometria de Massa

NIR- Infravermelho Próximo

NIST- Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia

PCR- Regressão por Componentes Principais

PLS- Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

PRESS- Soma dos Quadrados dos Erros Residuais

PY- Pirólise

R^2 - Coeficiente da Regressão

R^2_{prev} - Coeficiente da Regressão da Previsão

Res_Acr- Resina Acrílica

Res_Alq- Resina Alquílica

Res_Ami- Resina Amínica

Res_EP- Resina Epóxi

Res_ICN- Resina de Isocianato

Res_PA- Resina de Poliamida

Res_PE- Resina Poliéster

RMSECV- Erro Quadrático Médio da Validação Cruzada

RMSEP- Erro Quadrático Médio da Previsão

RPD- Desvio Residual da Previsão

SNV- Variação Normal Padrão

Sol- Solução

uHPLC- Cromatógrafo Líquido de Ultra Alta Performance

UV- Ultravioleta

VL- Variáveis Latentes

Vnz- Verniz

1. Introdução

1.1 Enquadramento e Objetivo

O seguinte relatório de estágio foi realizado no âmbito do estágio do Mestrado em Métodos Avançados e Acreditação em Análise Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto que foi concretizado na empresa CIN- Corporação Industrial do Norte.

O estágio centrou-se na aplicação da técnica NIR-PLS no controlo de qualidade de produtos de pintura, recorrendo a ferramentas quimiométricas para a criação de modelos qualitativos para a identificação de matérias-primas e produtos e, de modelos quantitativos para a previsão de características. Centrou-se também na aplicação da técnica PY-GC/MS na análise de resinas sintéticas e tintas em pó.

O objetivo deste estágio, no que diz respeito ao NIR-PLS foi a criação e validação de modelos quimiométricos para a identificação de matérias-primas e produtos bem como, para a previsão do teor de sólidos e de isocianatos, modelos estes que são fundamentais na redução do tempo de análise e também nos custos do controlo de qualidade das amostras.

No que diz respeito à PY-GC/MS, os objetivos passaram pela análise de diferentes tipos de resinas, de forma a compreender as diferenças entre si e como se poderiam identificar as mesmas com base no seu pirograma e ainda identificar estas resinas em tintas, principalmente tintas em pó. Este estágio consistiu também na criação de uma base de dados de pirogramas de diferentes tipos de resinas e de tintas em pó. Esta técnica não deverá ser tão útil como a anterior no âmbito do controlo de qualidade, no entanto espera-se que seja bastante útil na resposta a reclamações e na análise de amostras desconhecidas.

1.2 Entidade de Acolhimento

A CIN- Corporação Industrial do Norte, é a maior empresa ibérica de tintas e vernizes, sediada na Maia. Aquando da sua formação, em 1917, produzia não só tintas e vernizes, mas também óleos, sabões e velas, especializando-se mais tarde no fabrico de tintas e vernizes.

A nível nacional o Grupo CIN é constituído por empresas como CIN, CIN-Indústria, Nitin e Sotinco. A nível internacional o grupo possui empresas em vários países, como Espanha, França, Itália, Angola e Moçambique.

Os setores do mercado nos quais a CIN está presente são o setor de produtos decorativos, *protective coatings* e indústria.

Atualmente a empresa possui 7 centros de investigação e desenvolvimento (I&D), divididos por Portugal, Espanha, França, Angola e Moçambique, empregando cerca de 150 técnicos especializados.

Na Maia, o laboratório onde se realizou o presente estágio, está equipado com vários instrumentos analíticos, como um espectrofotómetro de infravermelho próximo com transformada de Fourier (FT-NIR), um pirolisador (PY), dois cromatógrafos gasosos com injeção por *headspace*, um com deteção por espetrometria de massa (GC/MS) e outro com deteção por ionização de chama (GC/FID), um cromatógrafo líquido de ultra alta performance (uHPLC), espectrofotómetro de infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (ATR-FT-IR), entre outros.

2. Produtos de Pintura

2.1 Contextualização Histórica

Os produtos de pintura estão presentes na história da humanidade desde os primórdios da mesma, como é evidenciado pelas pinturas rupestres encontradas em França e Espanha, nesta altura os produtos eram produzidos à base de gordura animal e pigmentos naturais, tais como ocre, óxidos de manganês e ferro e ainda carvão vegetal. [1]

Mais tarde os povos europeus começaram a utilizar os produtos de pintura na construção civil, misturando água com pedra calcária e aplicando o produto resultante nas suas casas, não só como forma de decoração, mas também de proteção. [2]

Nesta mesma altura, na Ásia, começavam a utilizar-se as lacas (antecessores dos vernizes) com o objetivo de proteger e decorar madeiras. Na Índia, as lacas eram extraídas das secreções de um inseto, enquanto na China eram fabricadas a partir da resina de uma árvore. [2]

Posteriormente os gregos e os romanos recuperaram a arte de fabricar tintas e pigmentos sintéticos, introduzidos inicialmente pelos egípcios, tais como, óxidos de cobre e cálcio, alumina e sílica, e introduziram ainda alguns pigmentos orgânicos. [3]

Durante a Idade Média, foram introduzidos os vernizes para a proteção de madeiras, vernizes esses que eram preparados a partir da mistura de resinas naturais com diferentes óleos vegetais. [4]

Com a chegada da Revolução Industrial, chegou também uma revolução à indústria dos produtos de pintura, a introdução de maquinaria para a produção dos mesmos reduziu a complexidade da produção e permitiu a produção em grande escala, o que resultou numa diminuição dos preços e consequentemente aumentou a procura. [3]

2.2 Tintas

Uma tinta define-se, de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012, como um produto de pintura pigmentado, líquido, em pasta ou em pó, que quando aplicado num

substrato, forma uma película opaca dotada de propriedades protetoras, decorativas ou técnicas particulares. [5]

As tintas podem dividir-se em várias categorias, dependendo do critério aplicado, sendo os principais, a tecnologia de base, no qual se dividem entre tintas de base solvente e base aquosa, e ainda o mercado a que se destinam, dividindo-se entre produtos industriais, decorativos e de proteção anticorrosiva. [6]

2.3 Vernizes

Um verniz define-se, de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012, como um produto de pintura que quando aplicado sobre um substrato forma uma película sólida, transparente, dotada de propriedades protetoras, decorativas ou técnicas particulares. [5]

Os vernizes distinguem-se das tintas, pelo facto de não possuírem pigmentos na sua composição. Os vernizes podem apresentar cor, no entanto essa cor será conferida por corantes, que são solúveis no verniz, e não por pigmentos, que são insolúveis. [6]

2.4 Endurecedores

Um endurecedor define-se, de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012, como um componente de um produto multi-embalagem que, por mistura com outro componente, forma por reação química uma película com as propriedades desejadas. [5]

Os endurecedores são adicionados aos produtos de pintura na altura da aplicação, dando origem a uma reação que tem como principal objetivo aumentar a resistência do produto.

Estes compostos são utilizados principalmente em tintas à base de resinas epóxi e de poliuretano. [7]

2.5 Componentes de um produto de pintura

Os produtos de pintura são constituídos por diferentes componentes, cujas quantidades irão variar de acordo com o fim a que o produto se destina.

Estes componentes podem ser divididos em dois grupos, o veículo volátil e o extrato seco. Do veículo volátil fazem parte os componentes que irão evaporar após a aplicação do produto, que são os solventes, os diluentes e alguns aditivos. Do extrato seco fazem parte os componentes que permanecem na película após secagem e são as resinas, as cargas, os pigmentos e corantes e alguns aditivos.

2.5.1 Solventes e Diluentes

Um solvente define-se, de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012, como um líquido simples ou mistura de líquidos, volátil sob determinadas condições de secagem e no qual o veículo ou ligante é completamente solúvel. [5]

Por sua vez, um diluente define-se, de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012, como um líquido volátil simples ou em mistura que, sem ser solvente pode ser usado em conjunto com o solvente sem causar qualquer efeito indesejável. [5]

Estes componentes são utilizados para dissolver e ajustar a viscosidade do produto e atuam em diversas propriedades do mesmo, relacionadas com a estabilidade e a aplicabilidade.

Os mais comuns são a água, hidrocarbonetos, cetonas, álcoois, ésteres, éteres e glicóis.

2.5.2 Aditivos

Um aditivo define-se de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012, como qualquer substância incorporada em pequenas quantidades a produtos de pintura para promover ou modificar uma ou mais propriedades. [5]

Estes componentes são adicionados aos produtos em percentagens geralmente inferiores a 5% e são designados de acordo com a função que desempenham no produto de pintura.

Alguns exemplos de aditivos utilizados nesta indústria são: molhantes, fotoiniciadores, biocidas, dispersantes, agentes reológicos, entre outros.

2.5.3 Pigmentos e Corantes

Um pigmento define-se de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012, como um material corante geralmente em forma de partículas finas, que é praticamente

insolúvel no veículo, utilizado devido às suas propriedades óticas, decorativas ou protetoras. [5]

Um corante define-se de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012, como um material corante que confere a cor especificada ao produto de pintura no qual é dissolvido. [5]

Os pigmentos são incorporados nos produtos de pintura com o objetivo de concederem cor, opacidade e ainda outras características, como propriedades anticorrosivas, brilho, impermeabilidade, entre outras. [6]

Os corantes, por sua vez, são incorporados nos produtos de pintura, com o objetivo de concederem cor, mantendo a transparência da película. Estes são maioritariamente utilizados em vernizes e lasures. [8]

Alguns exemplos de pigmentos e corantes são: o óxido de ferro, o azul da prússia, o amarelo de crómio, a pasta de alumínio, o dióxido de titânio, entre outros. [6]

2.5.4 Cargas

Uma carga define-se de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012, como um produto granular ou em pó, insolúvel no veículo e utilizado para modificar ou influenciar determinadas propriedades físicas. [5]

As cargas são substâncias inorgânicas, que são utilizadas por questões económicas e que atuam em propriedades como o brilho, a viscosidade, a permeabilidade, entre outras. [6]

Alguns exemplos de cargas são: o carbonato de cálcio, o sulfato de bário, as sílicas, entre outros.

2.5.5 Resinas

Uma resina define-se de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012, como um material macromolecular predominantemente amorfo, que vai do estado sólido ao líquido. [5]

As resinas, também denominadas de ligantes, aglutinantes ou veículo fixo, são responsáveis não só pela formação da película do produto de pintura, mas também pela maioria das suas características, atuando ao nível do brilho, da secagem, da aderência, entre outras. [8]

Estas dividem-se em dois grupos: as resinas naturais e as resinas sintéticas. As resinas sintéticas são as mais utilizadas na indústria dos produtos de pintura, e irão ser abordadas mais detalhadamente.

2.5.5.1 Resinas Poliéster

As resinas poliéster são um grupo de resinas sintéticas, que se definem de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012, como uma resina resultante da policondensação de poliácidos e polióis. [5]

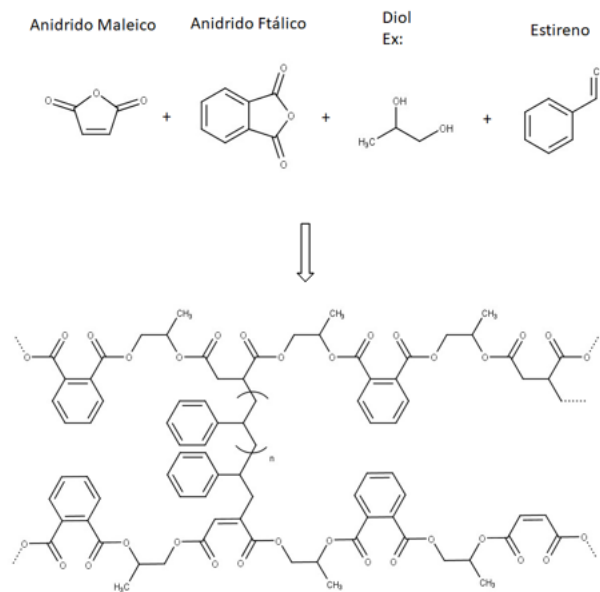


Figura 1- Esquema reacional ilustrativo da formação de uma resina poliéster.

Estas resinas formam um filme brilhante, duro e com uma boa resistência. São usados em grande escala para acabamentos em madeira. [9]

2.5.5.2 Resinas Alquílicas

As resinas alquílicas são um grupo de resinas sintéticas, que se definem de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012, como uma resina resultante da reação de condensação de poliácidos, de ácidos gordos (ou óleos) com polióis. [5]

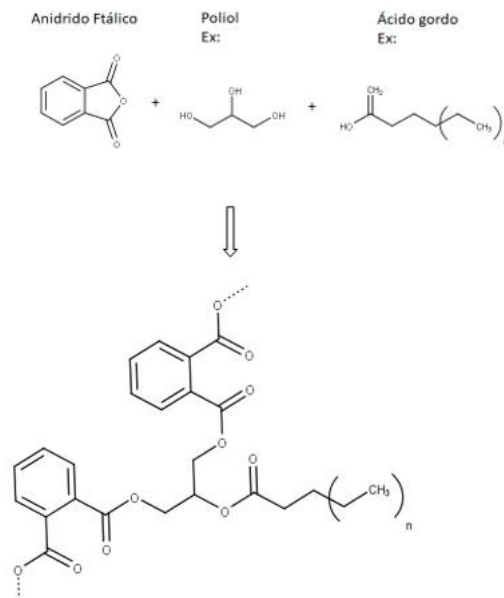


Figura 2- Esquema reacional ilustrativo da formação de uma resina alquídica.

Estas resinas são no fundo resinas poliéster modificadas com ácidos gordos (ou óleos). São geralmente classificadas de acordo com o comprimento dos ácidos gordos utilizados, dividindo-se entre resinas curtas, médias e longas em óleo.

2.5.5.3 Resinas Amínicas

As resinas amínicas são um grupo de resinas sintéticas, que se definem de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012, como uma resina resultante da reação de condensação de ureia ou de melamina com o formaldeído. [5]

Tal como a definição indica, este tipo de resinas divide-se em dois subgrupos: as resinas de ureia-formaldeído e as resinas de melamina-formaldeído.

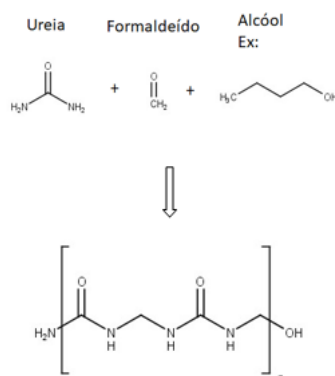


Figura 3- Esquema reacional ilustrativo da formação de uma resina de ureia-formaldeído.

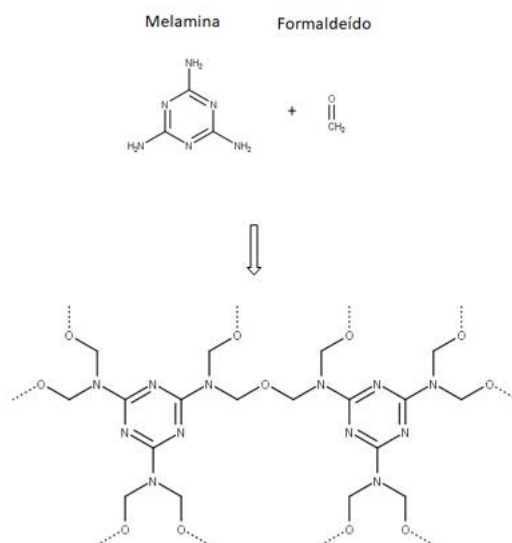


Figura 4- Esquema reacional ilustrativo da formação de uma resina de melamina-formaldeído.

As resinas de ureia-formaldeído caracterizam-se por ter elevada dureza e baixa absorção de humidade.

As resinas de melamina-formaldeído caracterizam-se por apresentar um excelente brilho e resistência ao calor. São utilizadas na sua maioria em combinação com resinas de outros tipos. [9]

2.5.5.4 Resinas Epóxi

As resinas epóxi são um grupo de resinas sintéticas, que se definem de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012, como uma resina que contém grupo epoxídicos, geralmente obtidos pela reação da epícloridina com o bisfenol. [5]

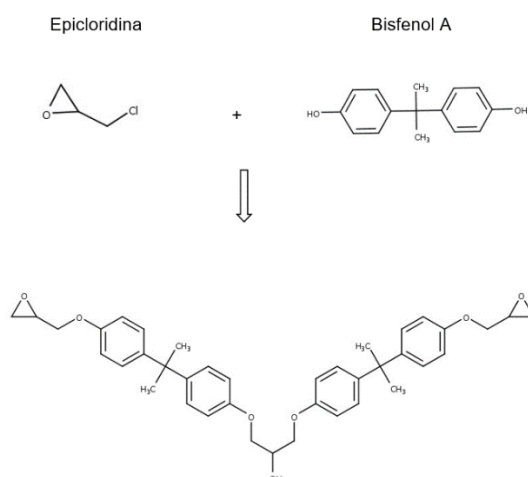


Figura 5- Esquema reacional ilustrativo da formação de uma resina epóxi.

As resinas epóxi caracterizam-se por terem uma elevada dureza, e por terem elevada aderência a várias superfícies, especialmente o metal. [9]

2.5.5.5 Resinas Acrílicas

As resinas acrílicas são um grupo de resinas sintéticas, que se definem de acordo com a norma NP EN ISO 4618:2012, como uma resina resultante da polimerização ou da copolimerização de monómeros acrílicos e/ou metacrílicos, frequentemente com outros monómeros. [5]

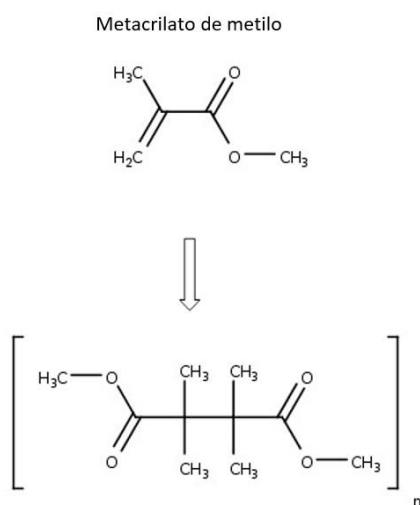


Figura 6- Esquema reacional ilustrativo da formação de uma resina acrílica.

As resinas acrílicas caracterizam-se por possuírem boa adesão, durabilidade e propriedades elétricas, são geralmente incolores e solúveis em ésteres, cetonas e solventes aromáticos. [9]

3. NIR-PLS

3.1. Espectroscopia de Infravermelho Próximo

3.1.1. Contextualização Histórica

A radiação de infravermelho próximo (NIR) foi descoberta em 1800 pelo músico e astrónomo britânico *William Herschel*. [10]

A descoberta desta radiação aconteceu de forma acidental, enquanto *Herschel* estudava a temperatura das diferentes cores que resultavam da decomposição da radiação solar ao passar por um prisma (figura 7), durante este estudo concluiu que a temperatura aumentava desde o violeta até ao vermelho. [11]

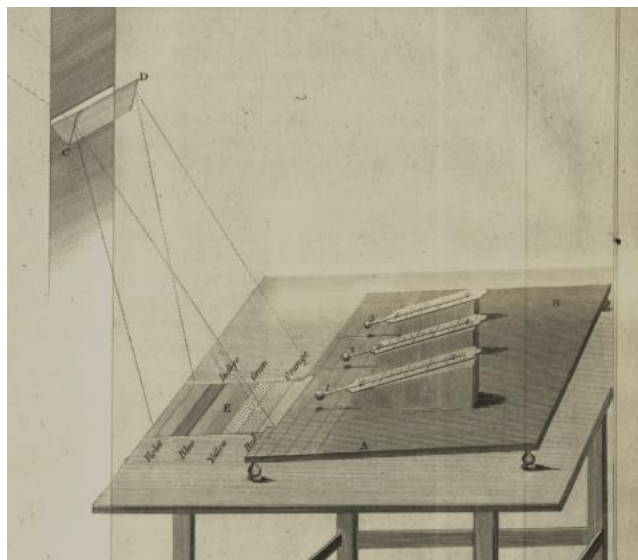


Figura 7-Representação da experiência de *Herschel*.

Herschel observou ainda que a temperatura continuava a aumentar para além da cor vermelha, concluindo assim que a radiação solar possuía também uma parte não visível, cuja temperatura era superior à da radiação visível. [12]

Após a sua descoberta, e apesar deste tipo de radiação ter sido descoberto primeiro do que a radiação de infravermelho médio (MIR), a espectroscopia NIR foi negligenciada durante um longo período de tempo, uma vez que os espectroscopistas não conseguiram encontrar nenhuma informação útil nesta zona do espectro eletromagnético, enquanto a espectroscopia MIR avançava com a identificação de grupos funcionais orgânicos. [13]

Foi nos anos 40 que a espectroscopia NIR voltou a receber atenção devido ao seu potencial no estudo das ligações de hidrogénio, no entanto a evolução destes estudos foi lenta, em grande parte devido à pouca disponibilidade de espectrómetros

NIR, e apenas nas décadas de 60 e 70 se abriu o caminho para as verdadeiras aplicações desta técnica, devido ao desenvolvimento dos computadores e principalmente devido à ideia de *Karl Norris*, um engenheiro agrónomo considerado como o pai da espectroscopia NIR. [14] *Norris* aplicou métodos estatísticos para criar calibrações que pudessem prever a composição de um material agrícola. [15]

A espectroscopia NIR, após *Norris*, cresceu de forma considerável, passando então a ser aplicada transversalmente em todos os campos da ciência, como por exemplo as indústrias farmacêuticas, químicas, alimentares, ambientais, entre outras.

3.1.2. Introdução Teórica

Apesar de na ótica do utilizador a espectroscopia NIR ser relativamente fácil de aplicar, no que diz respeito aos princípios teóricos por detrás da mesma, essa facilidade já não se verifica.

Tal como o nome indica, esta é uma técnica espectroscópica, o que significa que estuda a interação entre a matéria e a radiação eletromagnética, radiação essa que no caso do NIR é radiação de infravermelho. A radiação de infravermelho situa-se, no que diz respeito ao espectro eletromagnético entre os 10 e os 12500 cm^{-1} .

A região do infravermelho pode ainda ser dividida em infravermelho próximo (4000-12500 cm^{-1}), infravermelho médio (400-4000 cm^{-1}) e infravermelho longínquo (10-400 cm^{-1}), como se pode observar na figura 8.

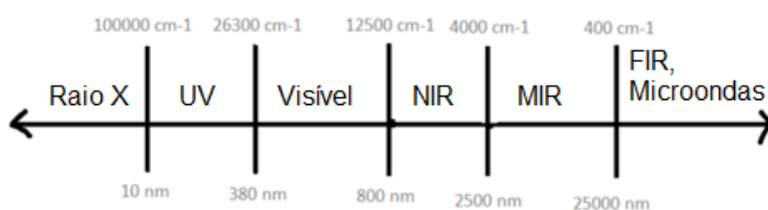


Figura 8- Região do espectro eletromagnético onde se situa o infravermelho.

A espectroscopia de infravermelho pertence ao grupo da espectroscopia vibracional, quando um feixe de radiação infravermelho é absorvido por uma qualquer substância, vai fornecer energia suficiente para provocar alterações ao nível das frequências vibracionais das moléculas. De modo que ocorra a absorção desta radiação é necessário que as moléculas possuam ligações com um momento dipolar não nulo.

As vibrações moleculares podem ser descritas usando o modelo do oscilador harmónico, segundo este modelo, as moléculas podem ser comparadas com duas massas ligadas por uma mola, ao combinar a lei de Hook com a segunda lei de Newton é possível calcular a frequência vibracional de uma ligação, pela equação 1.

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

Sendo ν a frequência vibracional da ligação, k a constante de força de ligação e μ a massa reduzida dos átomos da ligação.

Sendo este um modelo que se aplica apenas a moléculas diatómicas, a energia potencial da ligação pode determinar-se pela equação 2.

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

Sendo E a energia potencial da ligação, k a constante de força da ligação, r a distância internuclear e r_e a distância internuclear de equilíbrio.

Segundo este modelo, apenas se verificam transições vibracionais em determinados níveis energéticos, sendo possível calcular a energia vibracional de cada nível, de acordo com a equação 3.

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

Onde E_{vib} representa a energia vibracional de cada nível, h a constante de Planck, ν a frequência de vibração e n o número quântico vibracional.

O modelo do oscilador harmónico apresenta algumas limitações, como se pode verificar na figura 9A, uma vez que este sugere que os níveis energéticos são equidistantes e apenas permite transições entre níveis energéticos consecutivos. Para além disso o modelo sugere também que uma molécula pode armazenar quantidades infinitas de energia sem que ocorra quebra da ligação, no entanto sabemos que na realidade ao fornecer energia suficiente a uma molécula esta pode dissociar-se.

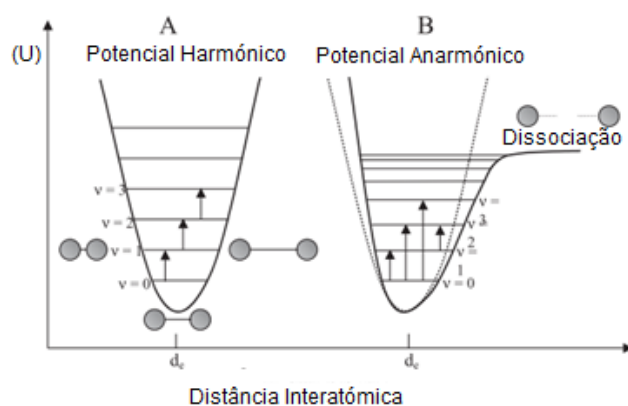


Figura 9- Modelo do oscilador harmónico (A); Modelo do oscilador anarmónico (B). [13]

Por sua vez o modelo do oscilador anarmónico, representado pela figura 9B, aproxima-se mais da realidade, neste os níveis energéticos deixam de ser equidistantes, passam a ser permitidas transições entre níveis não consecutivos, podendo ocorrer sobreposições e combinações, e no lugar da forma parabólica da curva de energia potencial do modelo harmónico, surge uma função assimétrica de *Morse* que sugere a dissociação das moléculas com o aumento da distância interatômica.

As vibrações moleculares referidas anteriormente podem ser classificadas em dois grupos, as vibrações de alongamento, quando se movem no mesmo eixo, ou vibrações de deformação angular, quando se movem em eixos diferentes. Por sua vez existem diferentes classificações dentro de cada um destes grupos, as vibrações de alongamento podem ser divididas em vibrações simétricas e assimétricas, e as vibrações de deformação angular em vibrações de tesoura, baloiço, oscilação e torção, como se pode observar na figura 10.

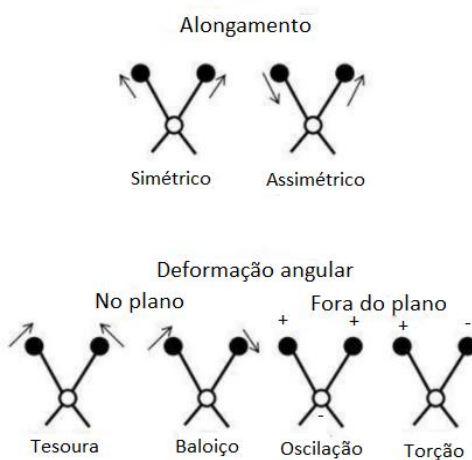


Figura 10- Representação esquemática dos diferentes tipos de vibração molecular. [16]

Devido à relativamente baixa frequência da radiação ao nível do infravermelho próximo, as absorções energéticas são pouco intensas, dando origem a espectros relativamente complexos, onde se podem observar combinações (resultantes do acoplamento de duas frequências vibracionais diferentes) e sobreposições, ou *overtones*, (resultantes da excitação do estado fundamental para estados energéticos com múltiplos inteiros de valores de frequência) das ligações C-H, O-H, N-H e S-H dos vários grupos funcionais observáveis no infravermelho médio, na figura 11 podemos observar o posicionamento destas bandas no espetro. [17] [18]

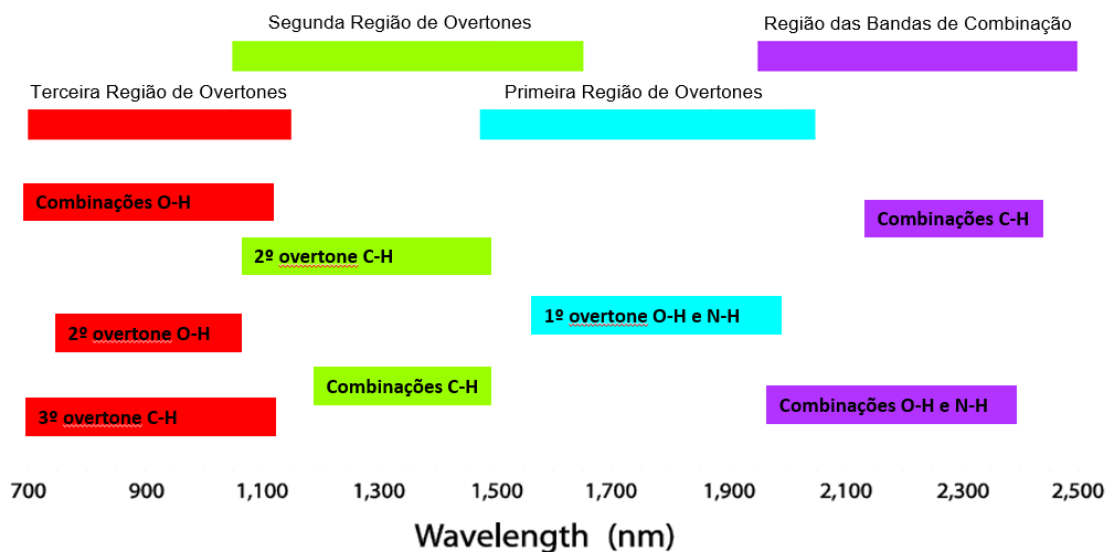


Figura 11- Principais bandas do espetro NIR.

Uma vez que as ligações ao átomo de hidrogénio são as mais influentes num espetro NIR, e também devido ao facto da grande maioria das espécies químicas possuírem bandas características nesta gama, esta técnica torna-se numa forte candidata para análises qualitativas, mas também quantitativas, em propriedades como o teor de água, de isocianatos, de álcool e ainda de matéria não volátil. No entanto, como referido anteriormente, os espetros NIR são complexos, devido à presença de sobreposições e *overtones*, pelo que é necessário recorrer a métodos estatísticos, que serão abordados posteriormente.

3.1.3. Instrumentação

Em termos instrumentais, um espectrofotómetro NIR é muito semelhante a outros utilizados em diferentes faixas do espetro eletromagnético, nomeadamente os espectrofotómetros de UV-Vis. Os instrumentos são compostos por uma fonte de radiação, um monocromador e um detetor, como se encontra representado na figura 12.

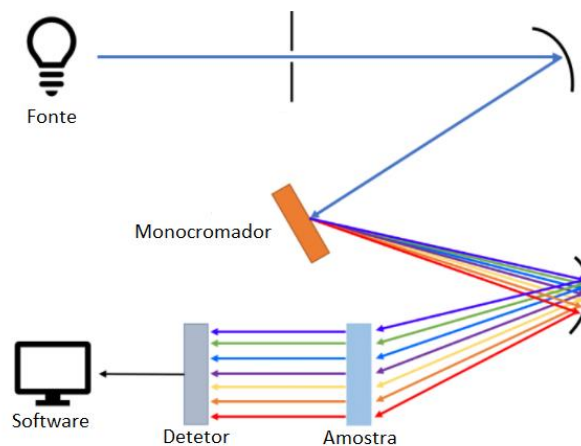


Figura 12- Representação esquemática de um instrumento NIR. [19]

As fontes de radiação mais utilizadas, são lâmpadas de quartzo, halogénio ou díodos emissores de luz (LED's), sendo este último utilizado na empresa.

No caso dos monocromadores, estes podem ser filtros de luz, redes de difração ou interferómetros, sendo este último utilizado na empresa.

Por fim, os detetores podem ser de sulfureto de chumbo (PbS), silício (Si), índio-gálio-arsénio (InGaAs) ou de índio-arsénio (InAs), sendo este último o utilizado na empresa. Após serem recebidos pelo detetor, os dados irão ser resolvidos através da transformada de *Fourier*, tornando assim mais simples a interpretação do espectro.

3.1.4. Métodos de aquisição

Existem várias formas de proceder à aquisição de espectros NIR, a decisão de qual dos tipos de aquisição a utilizar vai depender de vários aspetos relativos à amostra, como por exemplo, o estado físico, a viscosidade, a transparência, entre outros.

Os diferentes métodos de aquisição são: transmitância, transfletância, refletância difusa, interactância e transmitância através de meio de espalhamento, representados na figura 13 pelas letras a, b, c, d, e, respetivamente.

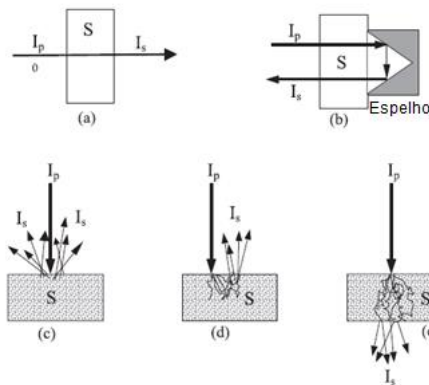


Figura 13- Métodos de aquisição de espectros NIR. [13]

De todos estes modos, no caso da empresa, podem ser utilizados a transmitância e a transfletância.

Na aquisição por transmitância a radiação incidente atravessa a amostra e é detetada, havendo uma diminuição de intensidade aquando da chegada ao detetor. Este tipo de aquisição é realizado introduzindo a amostra num vial de quartzo ou de vidro.

No caso da aquisição por transfletância a radiação incidente atravessa a amostra, é refletida por um espelho e volta a atravessar a amostra, sendo então detetada, neste caso a radiação que chega ao detetor é ainda menos intensa do que no caso da transmitância, sendo este método utilizado para as amostras menos viscosas e mais transparentes. Este tipo de aquisição é realizado mergulhando uma sonda na amostra.

Para além das propriedades referidas anteriormente para a decisão do tipo de aquisição a utilizar, é também importante ter em atenção a possibilidade de a amostra degradar a sonda no caso de se optar pela aquisição por transfletância, devendo-se assim optar pelo uso dos *vials*.

3.1.5. Vantagens e Desvantagens

A espectroscopia NIR é uma técnica que apresenta grandes vantagens, mas que também possui algumas limitações. As suas vantagens são: [20] [21] [22]

- Técnica não-invasiva e não-destrutiva;
- Requer uma preparação de amostra mínima ou até inexistente;
- Não necessita a utilização de solventes ou reagentes perigosos;
- Não produz resíduos, o que permite a reutilização da amostra;
- Tempo de aquisição de espectros muito reduzido;

- Permite análises tanto qualitativas como quantitativas;
- Permite a determinação de diferentes analitos a partir de um só espectro;
- Permite a determinação de propriedades físicas e químicas.

As suas desvantagens são: [21] [22]

- Os espectros são bastantes complexos, pelo que é necessário recorrer a métodos estatísticos para obter informação relevante;
- Existem vários fatores que influenciam os espectros, como a temperatura, a humidade, propriedades óticas da amostra, idade da amostra, entre outros;
- Necessário a utilização de métodos de referência para a obtenção de valores a utilizar na criação de calibrações;
- Calibrações robustas são difíceis de obter e demoram bastante tempo;
- Técnica pouco sensível;

3.1.6. Aplicação ao Controlo de Qualidade

Por ser uma técnica rápida e de fácil utilização, após a criação das calibrações, a espectroscopia NIR estabelece-se como uma excelente arma no controlo de qualidade de qualquer tipo de indústria, esta técnica permite um rápido controlo qualitativo das matérias-primas, controlo esse que poderia ter de ser realizado por técnicas mais demoradas, tornando assim mais célere o processo de aprovação das mesmas. A espectroscopia NIR permite de igual forma o controlo qualitativo do produto acabado, reduzindo assim o número de produtos não conformes que saem para o mercado, diminuindo o número de reclamações e consequentemente aumentando a confiança do cliente na empresa.

No que diz respeito à indústria dos produtos de pintura, para além das aplicações qualitativas referidas anteriormente, como a aprovação de matérias primas, tais como solventes (que teriam de ser analisados, por exemplo, por cromatografia gasosa que é uma técnica relativamente lenta), resinas ou aditivos, e a aprovação de produtos acabados, identificando se estes se encontram, ou não, dentro das especificações, a espectroscopia NIR pode também ser utilizada para a determinação de parâmetros quantitativos que têm influência na performance final do produto acabado. Esta técnica tem sido aplicada para a determinação de parâmetros como o teor de água, o teor de isocianatos, o teor de álcool e o teor de matéria não volátil. Todas estas determinações são usualmente realizadas por procedimentos normalizados, como por exemplo

titulações, que são procedimentos demorados e que recorrem à utilização de solventes ou outras substâncias químicas e que produzem resíduos.

3.2. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

3.2.1. Introdução à Quimiometria

A quimiometria define-se segundo a *International Chemometrics Society*- ICS como “a área da química relacionada com as medidas realizadas em um sistema ou processo químico, com o objetivo de obter informações sobre o estado do sistema através da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos”.

A quimiometria é uma área transversal a várias unidades científicas, como a engenharia, a matemática, a física e química teórica, a química orgânica e também a química analítica, entre outros. [23] Esta visa melhorar o processo da medição química e a extração de informação útil deste mesmo processo.

A sua afirmação acontece nos anos 60 e 70, com o aparecimento de instrumentos que forneciam respostas multivariadas aos diferentes analitos de uma amostra e principalmente com o aumento da disponibilidade dos computadores em laboratórios. [24]

Apesar de nos anos 60 terem surgido vários artigos que abordavam técnicas quimiométricas, a palavra em si apenas foi introduzida em 1971 por *Svante Wold*, que juntamente com *Bruce Kowalski*, criou em 1974 a *International Chemometrics Society*. [25]

A quimiometria aplica técnicas que analisam mais do que uma variável em simultâneo, também conhecidas como técnicas multivariadas. Existem várias técnicas de análise multivariada, que se dividem entre métodos qualitativos, como por exemplo a análise de clusters (CA) e a análise discriminante linear (LDA), e quantitativos, como por exemplo a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e a regressão de componentes principais (PCR).

No âmbito do estágio apenas foi usado o método PLS, pelo que será objeto de uma abordagem mais detalhada.

3.2.2. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

A regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), em inglês, *partial least squares*, foi introduzida em finais de 1977 por *Herman Wold*, um economista e estatístico sueco. [26]

É o método de regressão mais utilizado na análise de dados multivariados. Caracteriza-se por estabelecer e otimizar uma relação entre uma matriz de variáveis preditoras- X (que contém os dados espectrais) e uma matriz de variáveis dependentes- Y (que contém uma ou mais propriedades de interesse).

Neste método de regressão é realizada uma decomposição em simultâneo das matrizes X e Y, através de um conjunto de componentes, denominados por variáveis latentes (VL), que explicam o máximo possível da covariância entre X e Y, ou seja, procura os componentes de X que são relevantes para Y e vice-versa.

Devido a esta decomposição é possível reduzir o número de variáveis da regressão, que se identificam com os vários comprimentos de onda dos dados espectrais, quando se usam técnicas espectroscópicas, recorrendo às variáveis latentes, escolhendo as variáveis preditoras com maior correlação com as variáveis de resposta que possuem mais peso. A primeira VL explica a maior variância e se toda a variância não puder ser explicada por essa VL, é introduzida uma nova e assim sucessivamente.

O algoritmo principal de uma regressão PLS baseia-se na decomposição das matrizes X e Y em matrizes de *scores*, *loadings* e de erro residual, sendo que a matriz de *scores* representa os dados espectrais e a matriz dos *loadings* representa a contribuição de cada região espectral para a variação das propriedades em estudo. Estas decomposições estão representadas pelas equações 4 e 5, e graficamente pela figura 14. [27]

$$X = TP + E \quad \text{Equação 4}$$

$$Y = Tq + f \quad \text{Equação 5}$$

Onde X representa a matriz de dados espectrais, Y a matriz das propriedades de interesse, T a matriz de scores, P e q a matriz de loadings, E e f a matriz de erro residual.

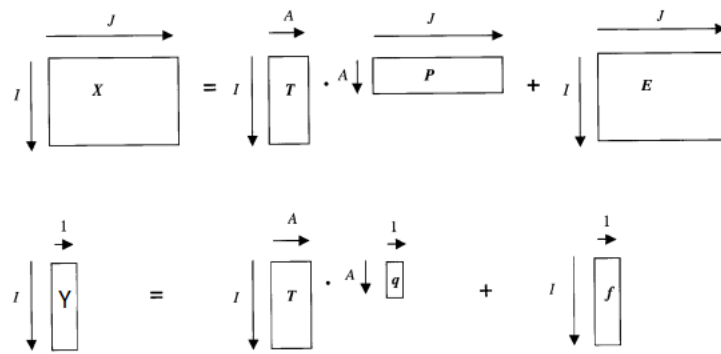


Figura 14- Princípios da regressão por PLS. [27]

No caso de existirem mais do que uma propriedade de interesse, podem ser aplicadas duas variações da regressão por PLS, no caso do PLS1 é necessário criar uma calibração para cada propriedade de interesse, ou seja, a matriz Y consistirá numa única variável, no caso do PLS2 cria-se apenas uma calibração, pelo que a matriz Y consistirá num conjunto de variáveis. O modelo PLS2 apenas fornecerá resultados mais precisos no caso dessas propriedades de interesse estarem fortemente correlacionadas, caso contrário o modelo PLS1 irá fornecer melhores resultados. [28]

Existe ainda outra variação da regressão por PLS, o PLS-DA (*Partial Least Squares- Discriminant Analysis*). Este modelo é utilizado para análises qualitativas, sendo realizado ao fornecer um código binário no lugar do valor de uma qualquer propriedade. [29]

3.2.3. Pré-Tratamento de Dados

O objetivo da introdução e aplicação de procedimentos de pré-tratamento de dados é a eliminação ou minimização de variabilidade entre amostras, não relacionada com a propriedade em estudo.

A passagem da radiação pela amostra pode ser afetada por diferentes fatores, tais como, variações na densidade ou concentração da amostra, a morfologia das amostras, variação no tamanho das partículas e distribuição não homogênea das partículas numa amostra. Estes fatores podem alterar o percurso da radiação e dar origem a erros durante a aquisição dos espectros, resultando em alterações da linha de base ou da escala do espectro. Os métodos de pré-tratamento de dados irão minimizar ou porventura eliminar a influência destes fatores.

A aplicação destes métodos, ao minimizar a influência destes fatores no espectro, irá permitir que os modelos de calibração não sejam afetados por informação não

relacionada com a propriedade em estudo, garantindo assim uma diminuição do erro de previsão.

Existe um variado número de métodos de pré-tratamento de dados, no entanto neste capítulo apenas se abordarão os métodos utilizados durante o trabalho de estágio, que foram a centralização na média, a correção da linha de base (BC), a transformação por variação normal padrão (*Standard Normal Variate* - SNV), a normalização, e a 1ª derivada.

3.2.3.1 Centralização na Média

A centralização na média consiste em subtrair a média da absorvância pela absorvância em cada comprimento de onda de cada espectro. Este método previne que pontos mais distantes do centro dos dados tenham maior influência que os pontos mais próximos.

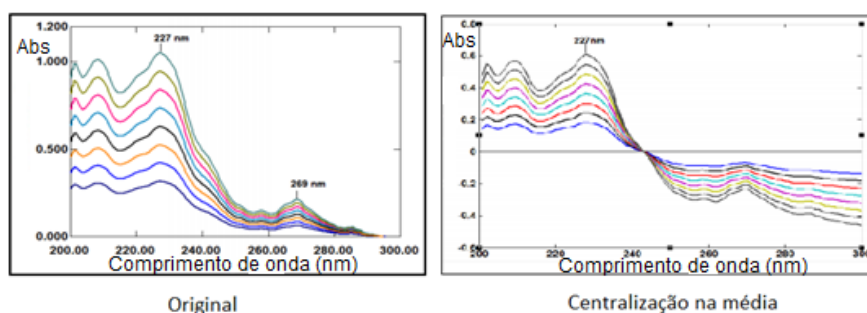


Figura 15-Influência da centralização na média num conjunto de dados. [30]

3.2.3.2 Correção da Linha de Base (BC)

Durante a aquisição de um espectro, no caso de existirem alterações nas condições experimentais, como por exemplo alterações da temperatura ou outra qualquer alteração aleatória, a linha de base poderá desviar-se da sua posição original, neste caso é necessário aplicar uma correção à linha de base.

A correção de linha de base consiste em subtrair um valor de absorvância, ao valor de absorvância de um comprimento de onda específico a todos os comprimentos de onda de um espectro.

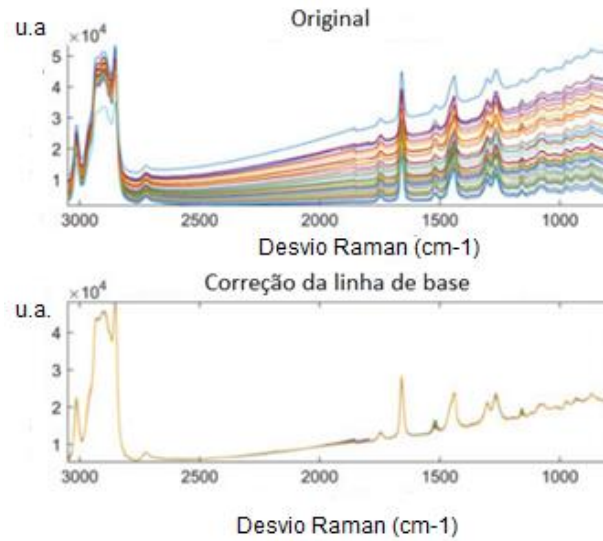


Figura 16- Influência da correção da linha de base num conjunto de dados. [31]

3.2.3.3 Standard Normal Variate (SNV)

O método SNV consiste em subtrair cada espectro pelo seu valor médio e posteriormente dividi-lo pelo seu desvio padrão, como se pode verificar na equação 6. Após a aplicação deste pré-tratamento cada espectro possuirá uma média igual a zero e um desvio padrão igual a um.

$$x_1 = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad \text{Equação 6}$$

Onde, x_1 é o valor corrigido, x é o valor original, μ é o valor médio e σ é o desvio padrão.

A aplicação do SNV torna todos os espectros comparáveis em termos de intensidade, como se pode verificar na figura 17.

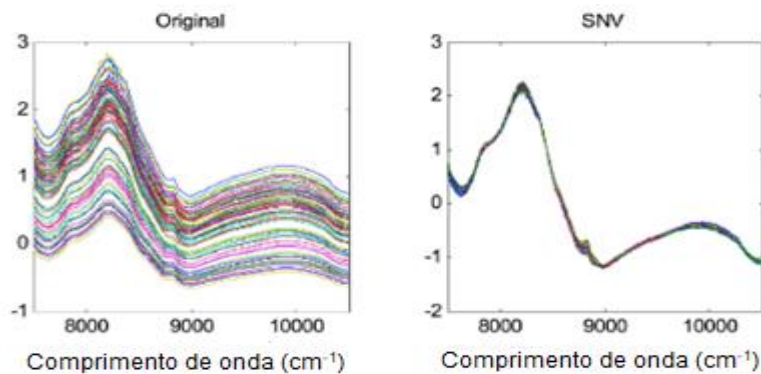


Figura 17-Influência do SNV num conjunto de dados. [32]

É útil para corrigir espectros onde existam variações do percurso da radiação e dispersão de luz, é ainda útil para compensar variações na densidade da amostra e na rugosidade do material.

3.2.3.4 Normalização

A normalização é um método de pré-tratamento semelhante ao SNV, com a vantagem de corrigir também diferenças em termos de escala.

Este método consiste em subtrair cada espectro pelo valor mínimo de absorvância e dividir o resultado pela diferença entre o valor máximo e o valor mínimo de absorvância, como se pode verificar na equação 7.

$$x_1 = \frac{x - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \quad \text{Equação 7}$$

Onde, x_1 é o valor corrigido, x é o valor original, x_{min} é o valor mínimo de absorvância e x_{max} é o valor máximo de absorvância.

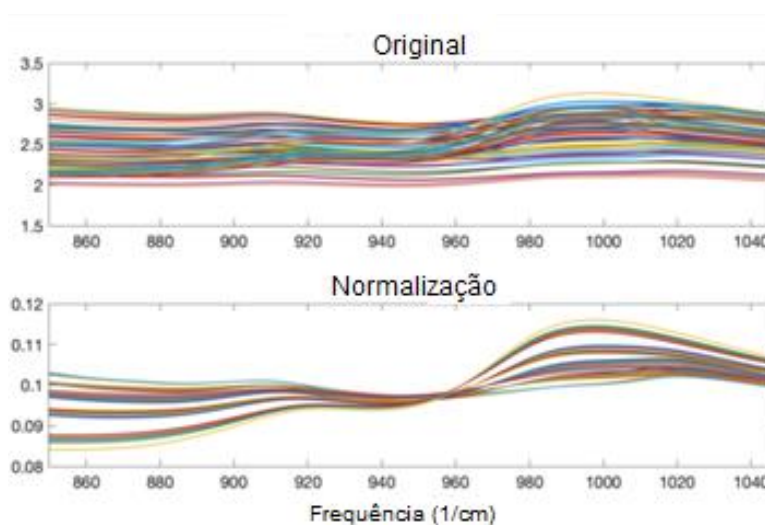


Figura 18- Influência da normalização num conjunto de dados. [33]

3.2.3.5 1ª Derivada

A 1ª derivada é o procedimento utilizado para a remoção do ruído e também para aumentar a resolução espectral. Ao remover o ruído e aumentar a resolução espectral, a 1ª derivada permite identificar diferenças menores no espectro, sendo assim muito útil para a criação de modelos qualitativos.

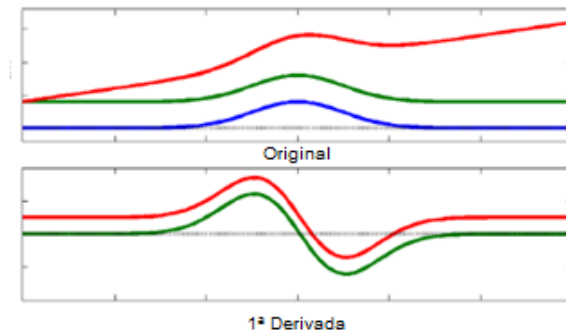


Figura 19- Influência da 1ª derivada num conjunto de dados. [34]

3.2.4. Criação de Modelos PLS

Tal como foi referido anteriormente os modelos PLS podem ser aplicados com o objetivo de prever uma ou mais propriedades de interesse, sendo estes modelos quantitativos, ou podem ser aplicados com o objetivo de perceber se uma amostra se encontra dentro das especificações. Neste capítulo irá ser explicado como se procede à criação destes dois tipos de modelo e quais as diferenças entre os dois.

Inicialmente é necessário adquirir os espetros NIR para um conjunto de amostras (conjunto de aprendizagem) que estejam dentro das especificações e no caso dos modelos qualitativos que possuam uma boa amplitude dos valores da propriedade em estudo, ou seja, que contenham a maioria dos valores do intervalo especificado para essa propriedade. No passo da aquisição é necessário ter em conta os fatores que possam influenciar a mesma, referidos anteriormente, de forma a garantir uma correta aquisição.

Após a aquisição, para os modelos quantitativos é necessário determinar o valor real para a propriedade em estudo, recorrendo a um método de referência, este passo é muito importante, pois uma determinação errada do valor real irá resultar numa diminuição da qualidade de previsão do modelo. Esta determinação deverá ser realizada o mais rapidamente possível, após a aquisição dos espetros, de forma a garantir que os espetros refletem da melhor forma possível a propriedade medida.

Finalizada a aquisição dos espetros NIR e a determinação das propriedades em estudo, pode-se passar então para a criação do modelo PLS, recorrendo a um *software* próprio para o efeito. Neste *software* a criação dos modelos divide-se em 5 etapas: a adição dos espetros, a seleção do método de pré-tratamento, a seleção da região espectral, a seleção das VL e a avaliação do modelo.

A primeira etapa é aquela que distingue os modelos quantitativos dos modelos qualitativos, para os modelos quantitativos é necessário corresponder a cada espectro o valor real da propriedade em estudo determinada previamente, como se pode ver na figura 20.

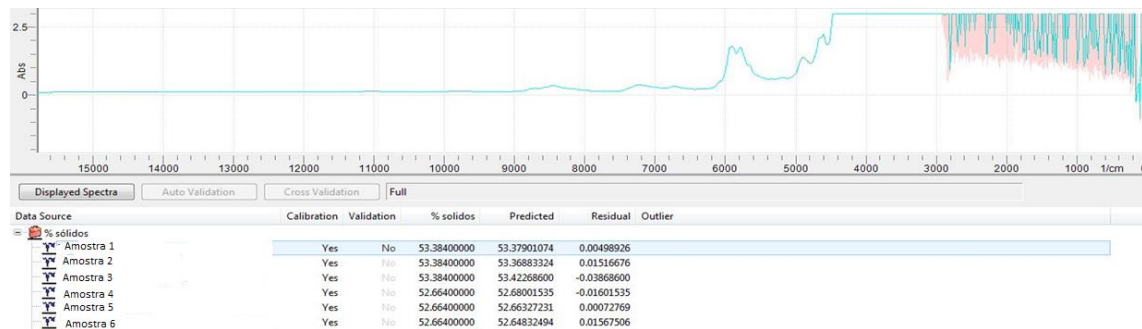


Figura 20- Etapa 1: Adição dos espectros.

No caso dos modelos qualitativos, no lugar de corresponder um valor de uma propriedade a cada espectro, irá ser utilizado um código binário, onde se fará corresponder um valor de 1 aos espectros do produto de interesse e um valor de 0 aos produtos semelhantes, dos quais se quer distinguir o produto de interesse.

A segunda etapa consiste em escolher o método de pré-tratamento que melhor se adequa ao conjunto de dados, como é exemplificado na figura 21.

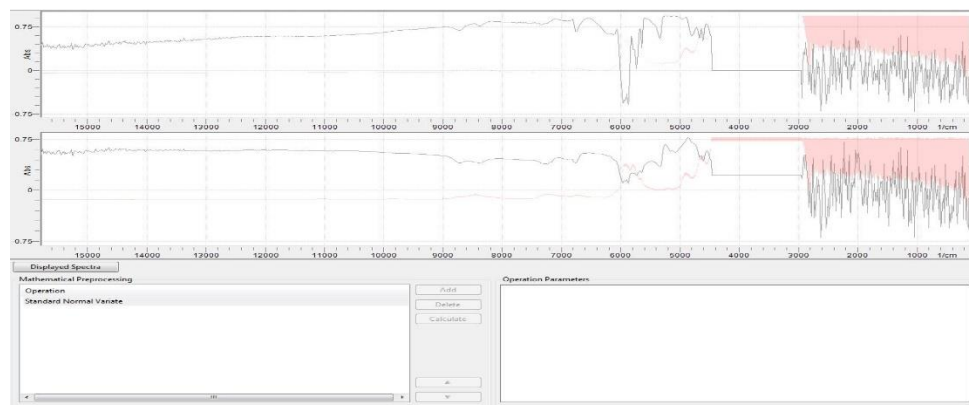


Figura 21- Etapa 2: Seleção do método de pré-tratamento.

A terceira etapa consiste em selecionar a região espectral que se pretende estudar, como é exemplificado pela figura 22, nesta etapa poder-se-á escolher todo o espectro ou apenas a zona espectral onde se reflete a propriedade em estudo.

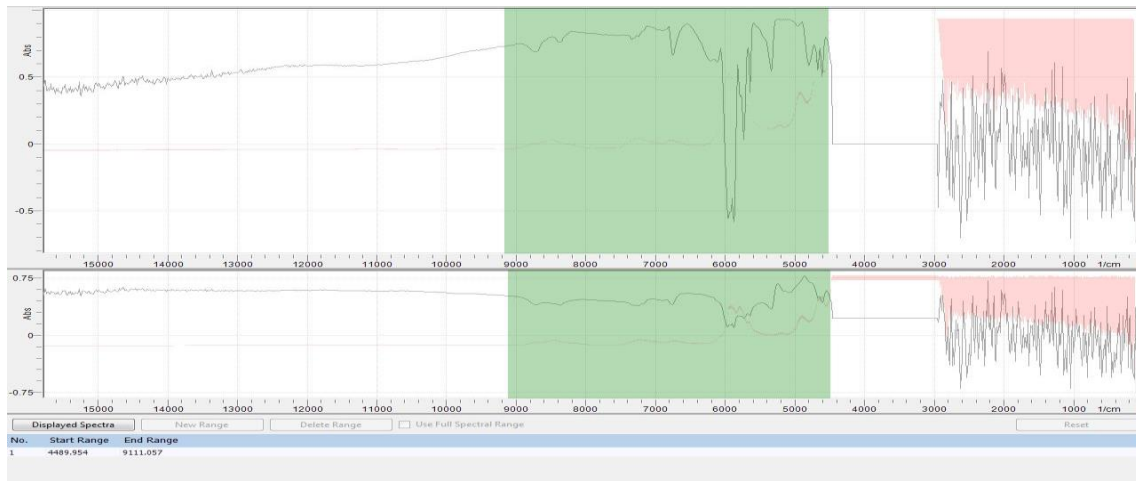


Figura 22- Etapa 3: Seleção da região espectral.

A quarta etapa consiste em selecionar o número de VL a utilizar no modelo, esta seleção é auxiliada por um gráfico da soma dos quadrados dos erros residuais (PRESS), exemplificado na figura 23.

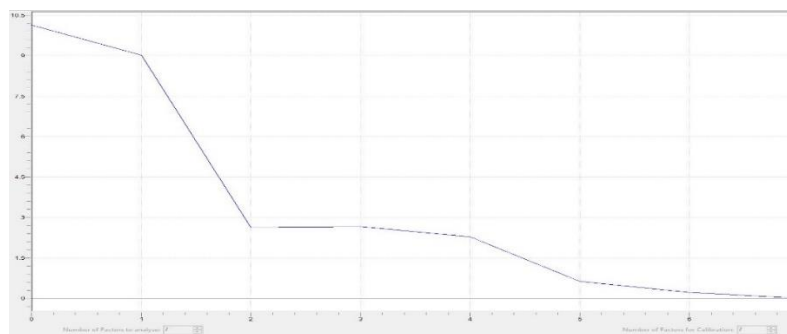


Figura 23- Etapa 4: Seleção do número de VL.

Quantas mais VL forem selecionadas, mais próximo de 0 irá ser o valor de PRESS e melhor irá ser o ajuste do modelo ao conjunto de aprendizagem, no entanto poderá ocorrer *overfitting*, o que significa que o modelo não será capaz de prever novos dados para amostras desconhecidas, devido ao facto de ser introduzida no modelo informação não relevante, no entanto se for selecionado um número baixo de VL irá ocorrer *underfitting*, o que significa que o modelo não terá toda a informação relevante para fazer o ajuste ao conjunto de aprendizagem.

Por fim a etapa 5 consiste em fazer uma avaliação inicial do modelo, esta avaliação consiste em procurar *outliers*, ou seja, amostras que por erro de aquisição ou de fabricação não sejam concordantes com as restantes e consiste ainda em verificar se o modelo foi corretamente construído, recorrendo para isso ao coeficiente da regressão (R^2), representado no lado esquerdo da figura 24, que deverá ser superior a

0,99. [20] No caso dos modelos qualitativos deve-se ainda analisar a projeção de scores 3D, representado no lado direito da figura 24, onde as amostras de cada produto devem estar corretamente separadas entre si.

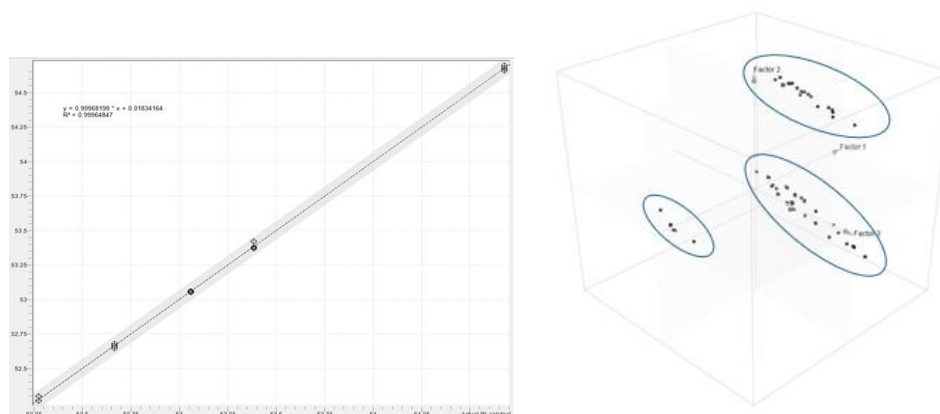


Figura 24- Etapa 5: Avaliação do modelo.

Se durante esta avaliação o modelo não parecer estar correto, o mesmo deve ser reiniciado, alterando o método de pré-tratamento, a região espectral ou o número de VL. Caso este pareça estar correto deve então proceder-se à validação do mesmo, que será abordada no próximo capítulo.

3.2.5. Validação de Modelos PLS

No que diz respeito à validação de modelos é importante distinguir a validação de modelos qualitativos da validação de modelos quantitativos, pois ao contrário do que acontece com a criação dos modelos, a validação de cada tipo de modelos ocorre de forma diferente, inicialmente será abordada a validação dos modelos qualitativos, pois é ligeiramente mais simples e direta do que a dos modelos quantitativos.

3.2.5.1 Validação de Modelos PLS Qualitativos

A validação de modelos PLS qualitativos ocorre por 2 métodos: validação interna e validação externa.

A validação interna realiza-se através da validação cruzada, esta consiste em remover uma amostra ou um conjunto de amostras do conjunto de aprendizagem, o modelo é então criado com as amostras restantes e as amostras removidas são previstas. Posteriormente o modelo irá ser testado novamente, retirando uma amostra ou conjunto de amostras diferentes, e repetindo o processo. Isto será repetido até todas as amostras terem sido retiradas do conjunto de aprendizagem.

Ao terminar a validação cruzada irão ser calculados os valores de PRESS, através da equação 8, que serão utilizados na escolha do número de VL, será ainda calculado o R^2 através da equação 9, e erro quadrático médio da validação cruzada (RMSECV), através da equação 10. O R^2 e o RMSECV irão ser utilizados para validar o modelo.

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

Onde, n representa o número de pontos de absorvância medidos, y_i o valor medido pelo método de referência e $\hat{y}_{i,-i}$ o valor previsto excluindo um valor de absorvância.

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

Onde, $\hat{y}_i$ representa o valor previsto e $\bar{y}$ a média de todos os valores de y .

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

Onde, n representa o número de amostras incluídas na calibração.

A validação externa consiste em avaliar pelo modelo criado amostras que não tenham sido introduzidas no conjunto de aprendizagem, estas devem incluir amostras que estejam dentro da especificação bem como amostras que estejam fora da especificação. A avaliação das mesmas é realizada com base em dois parâmetros, o valor de previsão dado pelo modelo e a distância de Mahalanobis (DM), calculada a partir da equação 11, que representa a distância entre dois pontos no espaço multivariado e determina a semelhança entre amostras.

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

Onde, x representa um vetor multivariado, μ um vetor que contém o valor médio das variáveis independentes e C a matriz de covariância das variáveis independentes.

3.2.5.1 Validação de Modelos PLS Quantitativos

A validação de modelos PLS quantitativos pode ter duas abordagens, de acordo com o número de amostras disponíveis.

Caso exista um número reduzido de amostras a abordagem a tomar deverá ser a validação cruzada, que tem a desvantagem de apesar de apresentar uma boa

previsão para o conjunto de treino, esta previsão poderá ser pior para amostras fora deste conjunto.

Caso exista um número mais elevado de amostras a abordagem a tomar deverá ser a validação externa, onde a validação irá ocorrer sobre amostras que não se encontram no conjunto de treino.

Caso não exista um número elevado de amostras, e de forma a eliminar a desvantagem da validação cruzada, dever-se-á optar por utilizar uma combinação das duas formas de validação.

A validação irá basear-se em 3 parâmetros, o coeficiente de determinação da previsão (R^2_{prev}), o erro médio quadrático da previsão (RMSEP) calculado a partir da equação 12, o desvio residual de previsão (RPD) calculado a partir da equação 13

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad \text{Equação 12}$$

$$RPD = \frac{\sigma_y}{RMSEP} \quad \text{Equação 13}$$

Onde σ_y representa o desvio padrão dos valores de referência usados na validação.

4. PY-GC/MS

A palavra pirólise provém das palavras gregas, *pyro*, que significa fogo, e *lysis*, que significa dissolução e segundo a IUPAC define-se como uma reação de degradação química, induzida apenas por energia térmica. [35]

A pirólise analítica, por sua vez, define-se, segundo a IUPAC como a caracterização, em atmosfera inerte, de um material ou de um processo químico, através de reações de degradação química, induzidas apenas por energia térmica. [35]

4.1. Contextualização Histórica

A pirólise é uma técnica usada desde os primórdios da humanidade, que apareceu juntamente com a descoberta do fogo. Ainda que inconscientemente, os nossos antepassados usavam a pirólise para as mais básicas ações de sobrevivência, como por exemplo, a confeção de alimentos, mas o principal exemplo da aplicação desta técnica nos tempos pré-históricos era a transformação de madeira em carvão.

Da pré-história até aos tempos atuais a pirólise foi naturalmente alvo de grandes evoluções e foi sendo aplicada com diferentes objetivos. A grande explosão do uso desta técnica ocorreu em 1960 quando esta foi pela primeira vez acoplada à cromatografia gasosa e também à espectrometria de massa.

Nos anos 70 e 80 esta técnica era utilizada para a caracterização de polímeros naturais e sintéticos com interesse industrial e nos anos 90 foi pela primeira vez aplicada a produtos de pintura, como polissacáridos e proteínas, mas também resinas, ceras e vernizes. [36]

Nos últimos vinte anos deu-se um aumento das aplicações da pirólise para a caracterização de materiais orgânicos, sendo atualmente usada como uma técnica de rastreio de espécies poliméricas em misturas complexas e na investigação de propriedades de resinas naturais e sintéticas.

4.2. Princípios de Funcionamento e Mecanismos de Degradação

A pirólise é utilizada com o objetivo de fragmentar grandes moléculas em moléculas mais pequenas.

A forma como uma molécula se fragmenta ao ser pirolisada baseia-se em 3 momentos, inicialmente ocorre um aumento da temperatura, na ausência de oxigénio, o que resulta num aumento da intensidade de vibração da ligação, com este aumento de intensidade as ligações atingem um limite e finalmente ocorre a dissociação da ligação e a formação de radicais livres.

Existem 3 mecanismos de degradação tradicionais que explicam o comportamento pirolítico das macromoléculas. Estes mecanismos são a cisão aleatória, a cisão do grupo lateral e a reversão monomérica.

A cisão aleatória é o mecanismo que se aplica a moléculas de cadeia longa, como acontece nos alcanos de cadeia longa. Nestas moléculas todas as ligações C-C têm a mesma força, logo não existem ligações mais fracas que sejam primeiramente dissociadas, tornando assim a dissociação aleatória

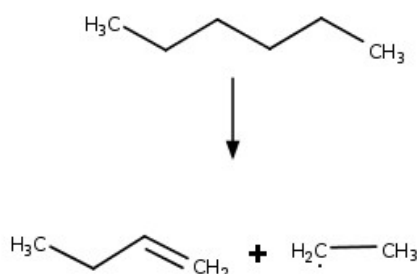


Figura 25- Exemplo de uma cisão aleatória.

Este mecanismo de dissociação, exemplificado na figura 25, prevê a formação de alenos e/ou dienos como produtos da decomposição térmica.

A cisão do grupo lateral ocorre quando a molécula possui ligações de forças distintas, priorizando a dissociação das ligações mais fracas, que na grande maioria das vezes são as ligações do grupo lateral.

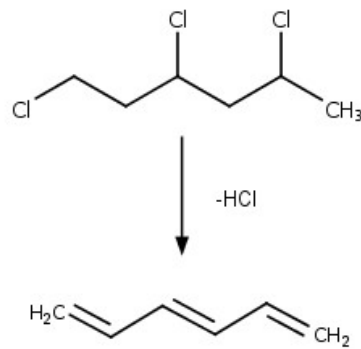


Figura 26- Exemplo de uma cisão do grupo lateral.

O esqueleto de carbonos insaturados proveniente da cisão do grupo lateral, exemplificado na figura 26, após aquecimento irá dar origem a compostos aromáticos, tais como, benzeno, tolueno e naftaleno.

O terceiro mecanismo de dissociação acontece em polímeros mais complexos e consiste basicamente em reverter o polímero aos seus monómeros de origem, como exemplificado na figura 27.

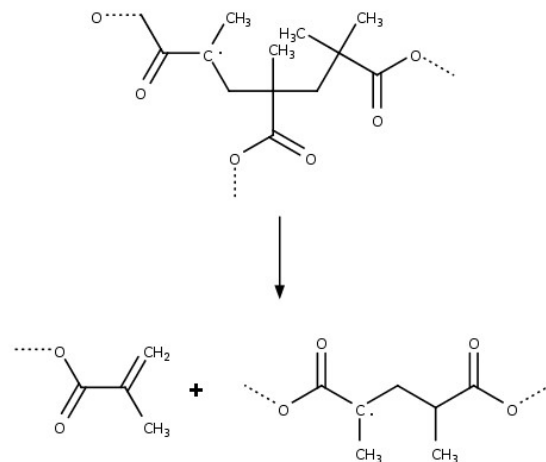


Figura 27- Exemplo de uma reversão monomérica.

A forma como uma molécula se fragmenta, no caso de os parâmetros energéticos serem iguais, é constante independentemente da matriz onde se encontra, o que significa que a sua fragmentação irá ocorrer sempre de forma característica, o que torna a pirólise analítica numa boa técnica para o estudo de macromoléculas, pois é possível identificar a molécula de partida a partir dos seus fragmentos. [37]

4.3. Instrumentação

No que diz respeito aos instrumentos utilizados para pirolisar amostras para análise por GC, MS ou FT-IR, os mais utilizados são os fornos isotérmicos, os filamentos de ponto Curie e os filamentos resistivos.

Os pirolisadores de forno isotérmico são, tal como o nome indica, mantidos a uma temperatura constante, que é previamente selecionada de acordo com o objetivo da análise e a natureza da amostra. Estes pirolisadores são, dos 3 acima referidos os mais simples, sendo geralmente projetados de forma a serem montados diretamente num GC e consistem num tubo de quartzo ou de metal envolto num fio de aquecimento e isolado. Na sua forma mais simples de funcionamento, uma amostra líquida é injetada no forno através de uma seringa, sendo então vaporizada e posteriormente pirolisada.

Os restantes dois tipos de pirolisadores funcionam de forma oposta ao anterior, no sentido em que a amostra é colocada diretamente no dispositivo de aquecimento ainda frio, sendo este rapidamente aquecido até à temperatura de pirólise.

Os pirolisadores de filamento aquecido pela técnica do ponto de Curie, baseiam-se no princípio de que é possível aquecer um fio de um metal ferromagnético ao induzir uma corrente elétrica através de um íman. O fio irá aquecer até atingir uma temperatura em que o metal passa a ser paramagnético, deixando de ser possível continuar a induzir corrente, este ponto é conhecido como o ponto de Curie e difere de acordo com o metal usado. Neste caso a temperatura de pirólise utilizada irá depender apenas da composição do fio.

Por sua vez, os pirolisadores de filamentos resistivos promovem o aquecimento da amostra através da passagem de uma corrente elétrica pelo filamento. A temperatura do filamento vai depender da intensidade de corrente que o atravessa e que é constantemente retificada por um controlador de temperatura. Estes filamentos são constituídos por ligas metálicas de alta resistividade, como acontece com a liga baseada na mistura de níquel e cromo. O instrumento utilizado neste estágio era deste tipo.

A amostra, neste caso, é inserida numa câmara e selada. Ao ser aquecido, o filamento atinge rapidamente a temperatura selecionada e os pirolisatos são rapidamente transferidos para o equipamento analítico.

A forma do filamento pode variar de acordo com o tipo de amostra a analisar, podendo ter a forma de uma tira, uma folha, um fio ou uma bobina. No caso de ser uma

bobina, tal como no instrumento utilizado neste estágio, a amostra será colocada num tubo de quartzo e colocada no interior da bobina.

A principal vantagem deste último tipo de pirolisadores é que o filamento pode ser aquecido até uma variedade de temperaturas e a diferentes ritmos, permitindo assim que se analisem amostras em diferentes temperaturas sem ter a necessidade de mudar o filamento.

Para que a identificação dos fragmentos pirolisados possa ser feita, o pirolisador está acoplado a um cromatógrafo gasoso com deteção de massa. O pirolisador neste caso funciona como um instrumento de preparação de amostra para, de seguida, os produtos da pirólise serem separados por cromatografia gasosa. Devido ao seu elevado peso molecular, as macromoléculas não são voláteis, pelo que não podem ser separadas por GC. Ao serem pirolisadas são transformadas numa mistura de compostos voláteis, permitindo assim a sua separação por GC. Por sua vez a espetrometria de massa permite a identificação dos fragmentos da pirólise separados por GC, recorrendo aos seus espetros de massa, o que permite a identificação das macromoléculas sem ter a necessidade de analisar padrões conhecidos.

4.4. Aplicação em Produtos de Pintura

A PY-GC/MS tem algumas aplicações no controlo de qualidade de produtos de pintura, nomeadamente no controlo de matérias-primas ou produtos acabados. O controlo é feito por comparação do pirograma da amostra ensaiada com pirogramas de amostras de referência adquiridas previamente, de forma a facilitar este controlo é bastante importante a existência de uma boa base de dados de matérias-primas e produtos.

Outras potenciais aplicações da PY-GC/MS em produtos de pintura são a caracterização de materiais desconhecidos e a pesquisa da causa de não-conformidades.

Para a análise destas amostras, cuja composição química é, muitas vezes, desconhecida, uma comparação com a base de dados existente poderá não ser exequível, pelo que, neste caso, se recorre à análise dos compostos característicos dos diferentes tipos de amostra. Esta técnica, no que diz respeito aos principais compostos dos produtos de pintura, é útil para a análise das resinas, dos aditivos e dos pigmentos orgânicos. Este estágio debruçou-se principalmente na análise de resinas.

Tal como referido anteriormente existem vários tipos de resinas sintéticas, e todos estes tipos de resinas ao serem pirolisadas dão origem a diferentes compostos que as permitem diferenciar das restantes.

As resinas poliéster, segundo a literatura têm como compostos característicos o benzeno, o estireno e ácidos derivados do benzeno, cujas estruturas se encontram na figura 28, bem como o metil benzoato, o bifenil e o pente-2-en-1-il benzoato. [38][39][40]

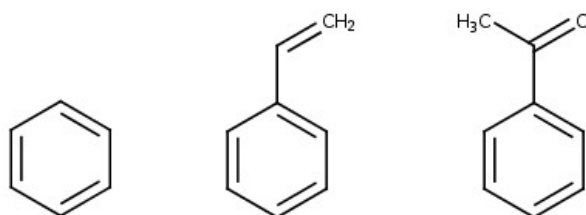


Figura 28- Compostos característicos das resinas poliéster.

No caso das resinas alquídicas, a literatura apresenta como compostos característicos o anidrido ftálico, que é um dos materiais de partida deste tipo de resinas, e também alcenos, provenientes da degradação dos ácidos gordos. A estruturas destes compostos encontram-se na figura 29. [38][41]

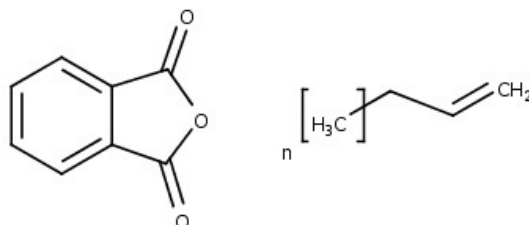


Figura 29- Compostos característicos das resinas alquídicas.

As resinas amínicas, como referido anteriormente, dividem-se em dois grupos, segundo a literatura os compostos característicos da pirólise de resinas amínicas de melamina-formaldeído são compostos derivados da melamina, como por exemplo o que se encontra representada na figura 30. [42]

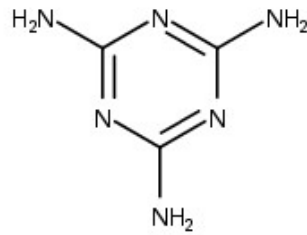


Figura 30- Composto característico das resinas de melamina-formaldeído.

Para as resinas amínicas de ureia-formaldeído não foi possível encontrar literatura que indicasse quais os compostos característicos da pirólise das mesmas.

As resinas epóxi por sua vez caracterizam-se, segundo a literatura, pela presença do bisfenol, que é uma das moléculas de partida na formação deste tipo de resinas e também pela presença de compostos fenólicos, tais como o fenol e o isopropilfenol, todas estas estruturas se encontram representadas na figura 31. [41][43][44]

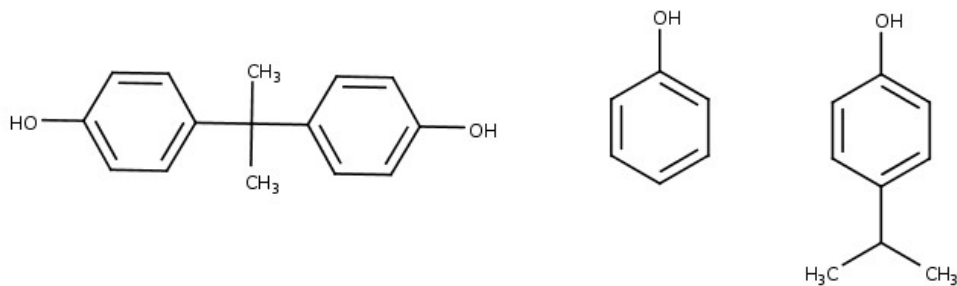


Figura 31- Compostos característicos das resinas epóxi.

Por fim, as resinas acrílicas, segundo a literatura caracterizam-se pela presença de metacrilatos, como por exemplo o metacrilato de metilo ou o metacrilato de butilo, que são os monómeros de partida na síntese deste tipo de resinas e se encontram representados na figura 32. [41]

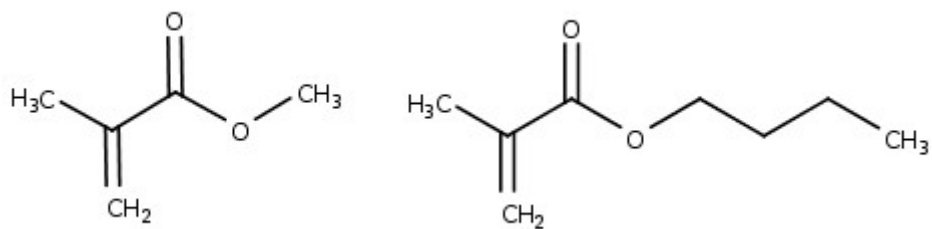


Figura 32- Compostos característicos das resinas acrílicas.

5. Procedimento Experimental

5.1. NIR-PLS

5.1.1. Materiais e Equipamentos

No trabalho laboratorial de estágio foram utilizados materiais de uso comum em laboratório e ainda uma balança semi-analítica da marca Mettler Toledo, modelo PB403-S, com uma incerteza de 0,001 g e uma estufa da marca VWR, modelo VL115 com uma variação de temperatura de $\pm 0,3$ °C e com uma temperatura máxima de 220 °C.

Para a construção e respetiva validação dos modelos qualitativos e quantitativos foram utilizados vários produtos, tais como, diluentes, endurecedores e vernizes, e também várias matérias-primas tais como solventes e resinas.

No que diz respeito ao espectrofotómetro de infravermelho próximo, foi utilizado um instrumento da marca ABB, modelo MB3600, equipado com uma sonda de transfletância (Fig.33) e um acessório termostatzado para *vials*, que permite a medição por transmitância (Fig.34)

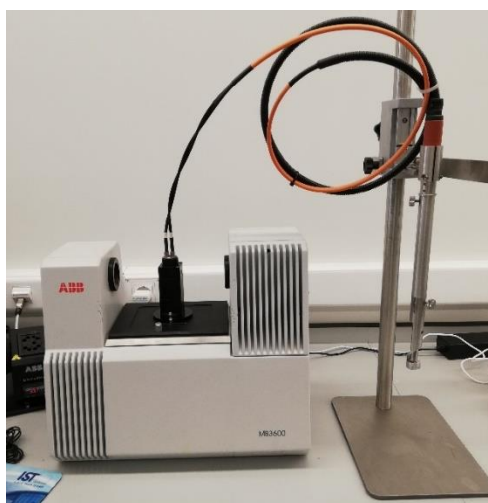


Figura 33- Espectrofotómetro NIR equipado com sonda.



Figura 34- Espectrofotómetro NIR equipado com acessório para *vials*.

O equipamento dispõe de um detetor InAs (Índio-Arsénio), permitindo a aquisição de espectros no intervalo compreendido entre 3700 e 12000 cm^{-1} , uma resolução entre 1 e 64 cm^{-1} e uma razão sinal-ruído de $500000:1$.

Este equipamento é ainda acompanhado por 3 *softwares*, um para a aquisição de espectros e para a construção e validação das calibrações, um para a introdução dos critérios de aceitação e rejeição, e um para análises utilizando as calibrações criadas.

5.1.2. Construção e Validação de Modelos Qualitativos

Para a construção de modelos PLS qualitativos procedeu-se à aquisição de espectros de produtos e matérias-primas que se encontrassem dentro das especificações exigidas.

Esta aquisição foi feita em triplicado para cada produto e realizou-se em 32 varrimentos, no modo de absorvância, entre 1 e 16000 cm^{-1} , com uma resolução de 16 cm^{-1} .

Como foi referido anteriormente, a aquisição pode ser realizada através de uma sonda ou de um acessório para *vials*. A opção por cada uma destas duas alternativas vai depender principalmente da viscosidade da amostra, mas também em outros fatores, como a possibilidade da amostra corroer a sonda, ou a presença de bolhas de ar. Os espectros das amostras mais viscosas, que possam corroer a sonda ou que apresentem bolhas foram adquiridas através do acessório de *vials*, enquanto os restantes foram adquiridos por sonda de transletância.

Após a aquisição de um número suficiente de espectros foi então contruído o modelo PLS. No caso dos modelos qualitativos, tal como foi referido previamente,

atribuiu-se um código binário às amostras, tendo sido dado o valor de 1 para o produto ou matéria-prima a ser identificado e 0 aos restantes produtos ou matérias-primas. Selecionou-se então o modo de validação cruzada na forma de *leave one out*.

Posteriormente escolheu-se o método de pré-tratamento de dados que melhor se aplicava aos espectros em questão, onde se escolheu o método que apresentasse simultaneamente um menor número de VL, um maior valor de R^2 e um menor valor de RMSECV.

Em seguida escolheu-se a região espectral, tendo sido selecionada na grande maioria dos modelos a região entre os 4400 e os 9000 cm^{-1} , excluindo assim do modelo a zona que não possuía informação relevante ($<9000 \text{ cm}^{-1}$) e a zona de saturação ($>4400 \text{ cm}^{-1}$).

No passo seguinte selecionou-se o número de VL, recorrendo ao gráfico de PRESS, tendo em conta os problemas de *overfitting* e *underfitting* referidos anteriormente.

Por fim fez-se então a avaliação final do modelo, com base no valor de R^2 , que deverá ser superior a 0,99 e também ao valor de RMSECV que deverá ser inferior a 0,05, para além destes parâmetros verificou-se também a presença de *outliers* e o gráfico de *scores* 3D, onde as amostras do produto ou matéria-prima que se pretende identificar devem estar juntas entre si e separadas das amostras restantes.

Se esta avaliação tiver um parecer positivo, passa-se então à validação externa do modelo de calibração.

Esta validação consiste em aplicar o modelo a amostras externas ao conjunto de calibração, estas amostras podem ser outros lotes da amostra que se pretende identificar e também amostras nas quais foram introduzidas alterações à formulação inicial, como alterações às percentagens de componentes da amostra, remoção ou adição de componentes à amostra ou ainda substituição de componentes da amostra por outros semelhantes.

A validação externa de modelos qualitativos baseia-se em dois fatores, o valor de previsão e a distância de Mahalanobis. No caso do valor de previsão, estabeleceu-se que para uma amostra ser aceite, este valor deve estar entre 0,95 e 1,05. Para a distância de Mahalanobis, uma amostra será aceite caso este valor seja menor que 3, este valor garante uma probabilidade de 99,9% de o modelo atribuir a amostra ao grupo correto.[45]

5.1.3. Construção e Validação de Modelos Quantitativos

Para os modelos quantitativos, para além da aquisição dos espetros é também necessário obter o valor da propriedade em estudo, neste trabalho experimental foram criados e validados modelos para a previsão do teor de sólidos e foi ainda validado um modelo criado previamente durante outro estágio para a previsão do teor de isocianatos.

A determinação do teor de sólidos, também denominado por percentagem de matéria não-volátil define-se como a percentagem de resíduo, em massa, obtido após evaporação em condições específicas. Esta determinação foi efetuada com base na norma NP EN ISO 3251. [46]

Para a obtenção do teor de sólidos, pesou-se cerca de 1 g de amostra num recipiente de metal com 75 mm de diâmetro e 5 mm de altura já pesado. Colocou-se então este recipiente na estufa durante 1 hora a 105 °C com o objetivo de evaporar toda a matéria volátil. Após 1 hora retirou-se o recipiente da estufa, deixou-se arrefecer e pesou-se novamente. O cálculo do teor de sólidos realizou-se segundo a equação 14.

$$\%Sólidos = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \quad \text{Equação 14}$$

Onde, m_0 corresponde à massa do recipiente, m_1 à massa do recipiente mais a massa da amostra e m_2 à massa do recipiente mais a massa do resíduo após a evaporação.

A norma indica que o ensaio deve ser feito em duplicado, no entanto, neste projeto os ensaios foram realizados em triplicado de forma a aumentar o rigor do valor obtido. O valor médio dos 3 ensaios foi então utilizado como valor de referência para os modelos quantitativos.

Por sua vez os valores de referência utilizados para o modelo de previsão do teor de isocianatos foram fornecidos pelos fabricantes das matérias-primas (valor constante nos certificados de análise dos lotes).

Após a aquisição de espetros suficientes, criou-se então o modelo, fazendo corresponder a cada espetro o valor médio da propriedade em estudo para aquela amostra. Uma vez que a forma de validação escolhida foi uma combinação da validação externa com a validação cruzada, selecionaram-se estes dois modos de validação, sendo a validação cruzada na forma de *leave one out*.

Em seguida dividiu-se o conjunto das amostras em dois subconjuntos, um conjunto de aprendizagem com cerca de 2/3 das amostras e um conjunto de validação com cerca de 1/3 das amostras. Esta divisão foi feita de forma aleatória, tendo apenas o cuidado de não se escolherem vários espectros de uma mesma amostra (uma vez que estes foram adquiridos em triplicado) para o conjunto de validação.

Seguidamente, tal como nos modelos qualitativos, escolheu-se o método de pré-tratamento mais indicado, procurando sempre o que fornecesse os valores mínimos de VL e de RMSEP e o valor máximo de R^2 .

Posteriormente selecionou-se a região espectral, tendo esta, mais uma vez, recaído na zona entre os 4400 e os 9000 cm^{-1} , pelas razões referidas no capítulo anterior.

Por fim selecionou-se o número de VL a utilizar nos modelos tendo mais uma vez em conta os problemas de *overfitting* e *underfitting*.

Após a criação dos modelos passou-se então à validação dos mesmos, esta consiste de uma forma geral em duas avaliações, a análise do valor de R^2_{prev} e a análise do valor de RPD.

Para a análise do valor de R^2_{prev} fez-se um gráfico dos valores de referência do conjunto de validação em função dos valores previstos para as mesmas amostras. Para um modelo quantitativo ser considerado um bom modelo para a aplicação em controlo de qualidade este valor deve ser superior ou igual a 0,90. [20]

Para a análise do valor de RPD é necessário calcular o desvio padrão dos valores de referência das amostras do conjunto de validação, este valor é depois dividido pelo RMSEP. De modo que um modelo quantitativo possa ser considerado um bom modelo para o controlo de qualidade o valor de RPD deve ser superior ou igual a 5. [20]

5.2. PY-GC/MS

5.2.1. Materiais e Equipamentos

No que diz respeito à pirólise, o instrumento utilizado foi um Pyroprobe 6150 da CDS Analytical (Fig.34), a interface, o forno da válvula de transferência e a linha de transferência para o GC/MS foram mantidas à temperatura de 300 °C. As amostras, independentemente do estado físico foram colocadas num tubo de quartzo da CDS

Analytical, previamente condicionado no pirolisador durante 30 segundos a 1100 °C. Depois do tubo com a amostra ter sido colocado na câmara de ensaio, a pirólise deu-se durante um período de 15 segundos a 750 °C.



Figura 35- Pirolisador Pyroprobe 6150.

O cromatógrafo utilizado foi um Clarus 680 da Perkin Elmer, equipado com uma coluna Elite-624 (30m x 0,32mm x 1,8µm) fornecida pela Perkin Elmer.

O espectrómetro de massa utilizado foi um Clarus 600 S da Perkin Elmer. A fonte foi colocada a 200 °C. A ionização eletrónica (EI) foi ajustada a 70 eV e os espectros adquiridos entre 30 e 400 Da. Os espectros de massa foram comparados com a NIST MS Search 2.2.

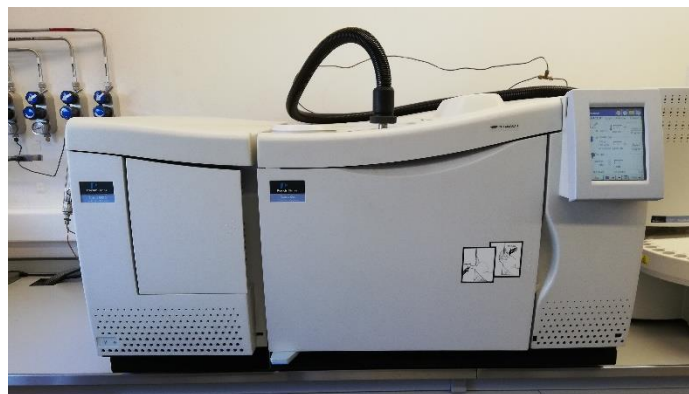


Figura 36- Instrumento GC/MS.

6. Resultados e Discussão

6.1. NIR-PLS

6.1.1. Modelos PLS Qualitativos

Durante o estágio foram validados 8 modelos qualitativos, dos quais alguns foram criados no decorrer deste estágio e outros foram criados no passado. Foram criados ainda outros modelos que não foram validados, quer por as validações terem falhado, quer por falta de amostras para proceder a essa validação.

Na Tabela 1 pode-se observar os parâmetros de construção e estatísticos para os modelos validados, onde Vnz significa verniz, Dil significa diluente, Sol significa solução e End significa endurecedor.

Tabela 1- Parâmetros de construção e estatísticos dos modelos qualitativos validados.

Produto	Pré-Tratamento	Número de VL	R ²	RMSECV
Vnz 1	1ª Derivada	7	0,998	0,021
Dil 1	1ª Derivada	5	0,998	0,024
Sol 1	Normalização	4	0,992	0,041
End 1	SNV	6	0,998	0,021
End 2	1ª Derivada	5	0,998	0,020
End 3	1ª Derivada	3	0,998	0,020
End 4	SNV	3	0,999	0,014
End 5	BC	5	0,996	0,030

Como se pode verificar na Tabela 1 os pré-tratamentos de dados variam, sendo a 1ª Derivada o mais utilizado, por sua vez o número de VL varia entre 3 e 7, sendo estes valores aceitáveis para que não ocorra *overfitting* nem *underfitting*.

Tal como foi referido anteriormente, de forma a avançar para a validação externa os modelos necessitam de apresentar um valor de R² superior ou igual a 0,990 e um valor de RMSECV inferior a 0,050. Analisando a Tabela 1, podemos perceber que todos estes modelos respeitam estes valores, sendo o modelo da Sol1 o que apresenta os piores parâmetros, isto deveu-se ao facto das amostras das quais se pretende distinguir

este produto possuírem espectros muito semelhantes ao seu, no entanto analisando a validação externa, apresentada mais à frente, percebe-se que o modelo consegue distingui-los de forma satisfatória.

Tendo em conta que os valores de R^2 e RMSECV estão de acordo com os valores necessários para avançar com a validação procedeu-se então à validação externa.

É necessário ter em conta que as alterações introduzidas nas amostras que se destinavam à validação externa têm como objetivo reproduzir erros que podem ocorrer durante a fabricação dos produtos, a adição ou subtração de um componente da formulação pretende reproduzir erros na quantidade do componente que é introduzida no processo de produção, pelo que ao dizer-se, por exemplo, que a amostra tem mais 5% de um solvente, significa que numa amostra de 100g se adicionou mais 5 g de um componente, não alterando a quantidade dos restantes componentes.

Tabela 2- Validação externa do Vnz 1.

Produto	Valor Previsto	D.M.	Resultado
Amostra 1	1,014	0,559	Aprovado
Amostra 1 + 5% Gli 1	1,077	1,705	Rejeitado
Amostra 2	0,993	0,671	Aprovado
Amostra 2 + 5% Gli 2	0,948	0,585	Rejeitado
Amostra 3	0,992	0,849	Aprovado

Na Tabela 2 podem analisar-se os resultados da validação externa do Vnz 1, nesta validação foram avaliadas 3 amostras que não fizeram parte da construção do modelo e foram adicionados separadamente 5% de Gli 1 e 2. As amostras do produto foram corretamente aprovadas pelo modelo, enquanto as alterações ao produto foram rejeitadas. A alteração com 5% de Gli 2 da amostra 2 apresenta um valor previsto pelo modelo de 0,948, valor este que é muito próximo do valor limite de 0,95, isto pode dever-se ao facto deste composto estar presente em grande quantidade na formulação do produto, se for este o caso, esta adição de 5% pode não ser suficiente para que o modelo detete as alterações ao espectro NIR.

Tabela 3- Validação externa do Dil 1.

Produto	Valor Previsto	D.M.	Resultado
Fabrico 1	1,048	2,417	Aprovado
Fabrico 1 + 5% HC 1	1,073	4,422	Rejeitado
Fabrico 1 + 5% Gli 2	0,792	13,070	Rejeitado
Fabrico 2	0,960	2,000	Aprovado
Fabrico 2 - 5% HC 1	0,904	4,436	Rejeitado
Fabrico 3	0,970	1,949	Aprovado
Fabrico 3 - 5% Gli 2	1,293	25,002	Rejeitado
Fabrico 4	1,024	1,419	Aprovado
Fabrico 4 + 5% Adi 1	1,514	2,258	Rejeitado
Fabrico 4 - 5% Adi 1	0,460	4,562	Rejeitado
Amostra 1	0,990	0,926	Aprovado

Na Tabela 3 encontram-se os resultados da validação externa do Dil 1. Nesta validação foram testados 4 fabricos laboratoriais e uma amostra produzida na fábrica, tendo sido todos eles aprovados corretamente pelo modelo. Foram ainda analisadas diversas alterações à formulação do produto, tendo sido todas elas corretamente rejeitadas pelo modelo.

Tabela 4- Validação externa da Sol 1.

Produto	Valor Previsto	D.M.	Resultado
Amostra 1	1,01	0,673	Aprovado
Amostra 1 + 3% Cet 1	1,185	1,442	Rejeitado
Amostra 1 + 3% HC 1	1,587	1,301	Rejeitado
Sol 2	-0,301	4,713	Rejeitado
Sol 3	-0,018	0,660	Rejeitado
Sol 4	-0,015	4,485	Rejeitado
HC 2	0,123	1,190	Rejeitado
Amostra 2	0,949	1,693	Rejeitado

Na Tabela 4 encontram-se os resultados da validação da Sol 1. Esta calibração é a que apresentava os piores valores no que diz respeito ao R^2 e ao RMSECV, daquelas que estavam aptas a passar para a validação externa, razão pela qual se fez uma validação um pouco mais extensa. Nesta validação foram analisadas duas amostras que não se encontravam no conjunto de calibração, das quais uma foi claramente aprovada pelo modelo e a segunda foi rejeitada no valor limite de previsão do modelo, pelo que esta rejeição não foi considerada significativa. Foram ainda testadas duas alterações introduzidas separadamente na amostra 1, que foi identificada corretamente pelo modelo, estas duas alterações foram rejeitadas corretamente. Por fim, de forma a garantir que o modelo não estava a aprovar os produtos que foram introduzidos no modelo e dos quais se quer distinguir a Sol 1, foram também analisadas amostras destes mesmos produtos, amostras estas que foram claramente rejeitadas pelo modelo. Tendo tudo isto em consideração, o modelo foi considerado validado, no entanto é importante tê-lo em atenção e quando possível introduzir novas amostras de forma a garantir o seu melhor funcionamento.

Tabela 5- Validação externa do End 1.

Produto	Valor Previsto	D.M.	Resultado
Amostra 1	0,984	1,170	Aprovado
Amostra 1 + 5% Gli 3	1,001	6,942	Rejeitado
Amostra 1 + 5% Res_ICN1	0,934	0,920	Rejeitado
Amostra 2	0,997	1,060	Aprovado

Na Tabela 5 encontram-se os resultados da validação externa do End 1. Nesta validação foram analisadas 2 amostras que não constavam no conjunto de calibração, amostras estas que foram ambas aprovadas corretamente pelo modelo. Foram também analisadas duas adições de componentes presentes na formulação que foram rejeitados corretamente pelo modelo.

Tabela 6- Validação externa do End 2.

Produto	Valor Previsto	D.M.	Resultado
Amostra 1	0,978	1,520	Aprovado
Amostra 1 + 5% Gli 1	1,371	41,570	Rejeitado
Amostra 1 + 5% Gli 2	1,070	28,610	Rejeitado
Amostra 1 + 5% HC 1	1,016	8,360	Rejeitado
Amostra 1 + 5% Res_PA 1	0,977	10,940	Rejeitado
Amostra 1 + 5% Cat 1	0,927	3,450	Rejeitado
Amostra 2	1,000	1,200	Aprovado

Na Tabela 6 encontram-se os resultados da validação externa do End 2. Nesta validação foram analisadas 2 amostras que não pertenciam ao modelo e ambas foram corretamente aprovadas. Foram também analisadas 5 alterações à formulação, tendo sido todas elas corretamente rejeitadas.

Tabela 7- Validação externa do End 3.

Produto	Valor Previsto	D.M.	Resultado
Amostra 1	0,997	1,270	Aprovado
Amostra 1 + 5% HC 1	0,930	3,650	Rejeitado
Amostra 1 + 5% Cat 1	0,905	8,290	Rejeitado
Amostra 1 + 5% Res_EP1	1,121	219,10	Rejeitado
Amostra 1 + 5% Gli 2	0,992	5,270	Rejeitado
Amostra 2	0,977	0,990	Aprovado
Amostra 2 + 5% Gli 1	0,943	16,110	Rejeitado
Amostra 3	0,981	0,540	Aprovado
Amostra 3 + 5% HC 5	1,049	96,690	Rejeitado
Amostra 4	0,983	0,940	Aprovado

Na Tabela 7 encontram-se os resultados da validação externa do End 3. Nesta validação foram analisadas 3 amostras do produto, que não se encontravam no conjunto de calibração, tendo sido todas elas aprovadas corretamente. Foram também analisadas 6 alterações ao produto, tendo sido todas elas rejeitadas corretamente.

Tabela 8- Validação externa do End 4.

Produto	Valor Previsto	D.M.	Resultado
Amostra 1	0,995	0,523	Aprovado
Amostra 1 + 5% HC 1	0,991	18,880	Rejeitado
Amostra 1 + 5% Res_ICN 2	0,981	3,730	Rejeitado
Amostra 2	0,981	0,982	Aprovado
Amostra 2 + 5% Gli 1	0,875	18,533	Rejeitado
Amostra 2 + 5% HC 5	0,989	41,684	Rejeitado

Na Tabela 8 encontram-se os resultados da validação externa do End 4. Nesta validação foram analisadas duas amostras do produto que não contavam do conjunto de validação, tendo ambas sido corretamente aprovadas. Foram ainda analisadas 4 adições de matérias-primas ao produto, tendo todas elas sido claramente rejeitadas, com a exceção da adição da Res_ICN 2 que apesar de ter sido corretamente rejeitada, foi rejeitada com valores de previsão dentro dos limites e valores de D.M. próximos dos limites.

Tabela 9- Validação externa do End 5.

Produto	Valor Previsto	D.M.	Resultado
Amostra 1	0,976	0,876	Aprovado
Amostra 1 + 5% Res_PA 1	0,931	1,127	Rejeitado
Amostra 1 + 5% HC 4	0,968	2,331	Aprovado
Amostra 1 + 5% Cet 2	1,186	17,093	Rejeitado
Amostra 1 + 5% Gli 1	0,703	8,515	Rejeitado
Amostra 1 + 5% HC 1	1,034	2,381	Aprovado

Na Tabela 9 encontram-se os resultados da validação do End 5. Nesta validação foi analisada apenas uma amostra que não se encontrava no conjunto de calibração, amostra essa que foi corretamente aprovada pelo modelo. Foram também analisadas 5 alterações à formulação original, das quais 3 foram corretamente rejeitadas e 2 foram erradamente aprovadas, isto pode, mais uma vez, dever-se ao facto das alterações que foram rejeitadas serem as alterações às matérias-primas maioritárias da formulação, o que resulta numa baixa modificação do espectro NIR em alterações de 5%.

Durante estas validações fez-se a distinção entre amostras (produzidas em fábrica) e fabricos (produzidos em laboratório), pois a validação deve ser preferencialmente realizada sobre amostras da fábrica, pois em última análise vai ser sobre estas que os modelos devem funcionar, usando os fabricos apenas em último recurso, caso não existam amostras da fábrica disponíveis ou se pretenda realizar uma subtração às percentagens da formulação original, o que não é possível nas amostras fabris.

Os produtos acima validados apenas estarão prontos para que possam ser controlados unicamente por espectroscopia NIR após a aprovação de 3 amostras provenientes da fábrica, de forma a garantir que o modelo está a responder de acordo com o esperado.

Todos estes modelos devem ser revistos periodicamente, garantindo assim que mantêm a sua robustez e caso se verifique alguma anomalia nos modelos, estes devem ser otimizados e validados novamente.

6.1.2. Modelos PLS Quantitativos

6.1.2.1. Teor de Sólidos

Durante o estágio foram validados 9 modelos NIR quantitativos para a previsão do teor de sólidos, alguns construídos no decorrer do estágio, outros construídos no passado. Estes modelos foram construídos em separado pois os produtos aos quais se aplicam possuem constituintes diferentes.

Os modelos quantitativos foram contruídos a partir de amostras fabris (A) e também a partir de diluições (D) dessas mesmas amostras. Estas diluições foram realizadas com a matéria-prima usada na correção do teor de sólidos quando o laboratório de controlo de qualidade detete alguma irregularidade neste valor, foram feitas diluições de 3%, 5%, 8% ou 10%.

Tabela 10- Parâmetros de construção dos modelos quantitativos para a previsão do teor de sólidos.

Produto	Pré- Tratamento	VL	R ²	RMSEP
Vnz 2	SNV	6	0,981	0,342
Vnz 3	1ª Derivada	4	0,997	0,247
Vnz 4	1ª Derivada	4	0,997	0,079
Vnz 5	1ª Derivada	3	0,997	0,110
Vnz 6	1ª Derivada	8	0,984	0,271
End 1	-	4	0,998	0,052
End 3	1ª Derivada	8	0,998	0,052
End 5	BC	8	0,968	0,180
End 6	BC	6	0,998	0,042

Na Tabela 10 encontram-se os parâmetros de construção dos 9 modelos NIR quantitativos que foram validados. Analisando estes parâmetros pode verificar-se que os métodos de pré-tratamento variaram entre os modelos, sendo a 1ª derivada o método mais utilizado e é de notar também que o End 1 apresentava os melhores parâmetros na ausência de pré-tratamento. Analisando os valores do R² e do RMSEP prevê-se que os modelos de previsão para os End 1, 3 e 6 apresentem os melhores resultados.

Tabela 11- Parâmetros de validação do Vnz 2.

Vnz 2			
σ_y	RMSEP	RPD	R ² _{prev}
2,663	0,342	7,785	0,966

Tabela 12- Resultados da validação do Vnz 2.

Amostra	Valor de Referência (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Erro Absoluto
A1	60,79	60,55	0,41	0,25
A2	56,88	56,31	0,99	0,57
D1	58,46	59,20	1,27	0,74
D2	54,89	54,88	0,01	0,00
D3	53,52	54,01	0,92	0,49

Na Tabela 11 encontram-se os parâmetros de validação do modelo do Vnz 2, analisando estes resultados conclui-se que os valores de RPD e R^2_{prev} estão acima do referido na literatura para que se possa considerar validado um modelo com o propósito de controlo de qualidade. Analisando a Tabela 12 confirma-se que o modelo está a fazer uma previsão satisfatória do teor de sólidos para este produto, tendo em conta que o erro absoluto médio é de 0,41. No entanto este modelo foi criado com um maior número de amostras diluídas do que amostras fabris, o que pode induzir em erros na previsão das amostras da fábrica, pelo que se deve continuar a adquirir espectros para este produto e quando possível refazê-lo e validá-lo novamente.

Tabela 13- Parâmetros de validação do Vnz 3.

Vnz 3			
σ_y	RMSEP	RPD	R^2_{prev}
0,906	0,247	3,667	0,858

Tabela 14- Resultados da validação do Vnz 3.

Amostra	Valor de Referência (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Erro Absoluto
A1	57,14	57,60	0,81	0,46
A2	57,64	57,87	0,39	0,22
A3	58,84	59,59	1,27	0,75
A4	57,91	58,48	0,98	0,56
A5	59,78	59,68	0,16	0,10
A6	57,70	57,52	0,32	0,18

Na Tabela 13 encontram-se os parâmetros de validação do modelo do Vnz 3, analisando estes resultados conclui-se que os valores de RPD e R^2_{prev} estão ligeiramente abaixo dos valores que permitem a aceitação do modelo apesar dos resultados presentes na Tabela 14 indicarem um erro absoluto médio de 0,38, o que seria considerado satisfatório. Esta discrepância entre os parâmetros da validação e o erro absoluto pode dever-se ao facto deste modelo ter sido construído previamente a este estágio e terem sido introduzidas no modelo amostras alteradas com uma resina, o que poderá introduzir erros de previsão no modelo, posto isto recomenda-se que se recrie o modelo sem estas mesmas amostras, o que não foi realizado durante o estágio devido à escassez de amostras.

Tabela 15- Parâmetros de validação do Vnz 4.

Vnz 4			
σ_y	RMSEP	RPD	R^2_{prev}
1,446	0,079	18,308	0,995

Tabela 16- Resultados da validação do Vnz 4.

Amostra	Valor de Referência (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Erro Absoluto
A1	36,93	36,99	0,16	0,06
A2	37,17	37,00	0,46	0,17
A3	36,11	36,22	0,32	0,12
A4	33,67	33,79	0,36	0,12

Na Tabela 15 encontram-se os parâmetros de validação do modelo do Vnz 4, analisando estes resultados conclui-se que os valores de RPD e R^2_{prev} estão bastante acima dos valores de referência, o que à partida indica que este modelo terá uma excelente capacidade de previsão. Os resultados presentes na Tabela 16 comprovam a boa capacidade de previsão, uma vez que o erro absoluto tem uma média de 0,12.

A principal diferença entre este modelo e os restantes é o facto de este ter sido construído apenas com amostras fabris, sem recorrer a amostras diluídas para ter um número de amostras suficientes. Isto pode indicar que os modelos devem ser, quando existam amostras para tal, contruídos apenas com amostras produzidas na fábrica e sem alterações.

Tabela 17- Parâmetros de validação do Vnz 5.

Vnz 5			
σ_y	RMSEP	RPD	R^2_{prev}
1,893	0,110	17,206	0,993

Tabela 18- Resultados da validação do Vnz 5.

Amostra	Valor de Referência (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Erro Absoluto
A1	55,78	56,17	0,69	0,39
A2	55,69	55,62	0,13	0,07
A3	55,91	56,08	0,30	0,17
D1	51,61	51,45	0,32	0,16

Na Tabela 17 encontram-se os parâmetros de validação do modelo do Vnz 5, analisando estes resultados conclui-se que os valores de RPD e R^2_{prev} estão bastante acima dos valores de referência, o que sugere uma excelente capacidade de previsão, sendo isto confirmado pela análise da Tabela 18 que mostra um erro absoluto médio de 0,20. Estes parâmetros permitem então concluir que este modelo se encontra validado, no entanto é necessário tê-lo em atenção, uma vez que as amostras usadas para a validação encontram-se em extremos opostos da reta de calibração, o que pode induzir em erro a análise da mesma.

Tabela 19- Parâmetros de validação do Vnz 6.

Vnz 6			
σ_y	RMSEP	RPD	R^2_{prev}
2,170	0,180	12,058	0,931

Tabela 20- Resultados da validação do Vnz 6.

Amostra	Valor de Referência (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Erro Absoluto
A1	56,40	56,53	0,24	0,14
D1	55,87	55,48	0,71	0,40
D2	51,52	52,03	1,00	0,52
A2	54,87	54,51	0,66	0,36
A3	55,14	54,37	1,40	0,77
A4	53,99	54,28	0,55	0,30

Na Tabela 19 encontram-se os parâmetros de validação do modelo do Vnz 6, analisando estes resultados conclui-se que os valores de RPD e R^2_{prev} estão acima dos valores de referência. Analisando os resultados presentes na Tabela 20 observa-se um

erro absoluto médio de 0,42, o que está de acordo com os parâmetros de validação, no entanto encontram-se discrepâncias entre as amostras testadas na validação, pelo que se deve otimizar este modelo com um maior número de amostras antes de o considerar pronto para aplicação.

Tabela 21- Parâmetros de validação do End 1.

End 1			
σ_y	RMSEP	RPD	R^2_{prev}
0,633	0,052	12,170	0,997

Tabela 22- Resultados da validação do End 1.

Amostra	Valor de Referência (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Erro Absoluto
A1	36,27	36,05	0,61	0,22
A2	37,65	37,64	0,01	0,00
A3	36,54	36,44	0,28	0,10

Na Tabela 21 encontram-se os parâmetros de validação do modelo do End 1, analisando estes resultados conclui-se que os valores de RPD e R^2_{prev} estão acima dos valores de referência, o que aliado ao erro absoluto médio de 0,11 observado na Tabela 22 permite concluir que este modelo possui uma excelente capacidade de previsão. No entanto, este modelo foi contruído sob um número relativamente baixo de amostras e, as amostras usadas para validação possuem uma baixa amplitude, pelo que se deve aumentar o número de amostras no modelo e revalidá-lo, mas com base nos valores apresentados este é um modelo do qual os resultados são muito promissores.

Tabela 23- Parâmetros de validação do End 3.

End 3			
σ_y	RMSEP	RPD	R^2_{prev}
0,845	0,052	16,249	0,963

Tabela 24- Resultados da validação do End 3.

Amostra	Valor de Referência (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Erro Absoluto
A1	66,44	66,08	0,56	0,37
A2	67,27	67,08	0,28	0,19
A3	66,61	66,40	0,33	0,22
A4	66,03	66,10	0,12	0,08
A5	68,37	67,85	0,76	0,52

Na Tabela 23 encontram-se os parâmetros de validação do modelo do End 3, analisando estes resultados conclui-se que os valores de RPD e R^2_{prev} estão acima dos valores de referência. Na Tabela 24 pode-se observar um valor de erro absoluto médio de 0,28. Analisando este valor juntamente com os parâmetros de validação entende-se que este modelo apresenta um bom poder de previsão. Tal como no caso do Vnz 4, também este modelo foi criado apenas com recurso a amostras fabris, não diluídas e sem alterações, o que mais uma vez confirma a vantagem da criação de modelos a partir de amostras deste tipo.

Tabela 25- Parâmetros de validação do End 5.

End 5			
σ_y	RMSEP	RPD	R^2_{prev}
0,842	0,180	4,680	0,979

Tabela 26- Resultados da validação do End 5.

Amostra	Valor de Referência (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Erro Absoluto
A1	30,35	30,31	0,12	0,04
A2	31,54	31,77	0,72	0,23
A3	31,79	32,17	0,13	0,04
A4	31,29	31,17	1,20	0,38
D1	30,71	30,75	0,36	0,11
D2	30,48	30,66	0,59	0,18
D3	29,32	29,23	0,32	0,09

Na Tabela 25 encontram-se os parâmetros de validação do modelo do End 5, analisando estes resultados conclui-se que o valor de RPD está ligeiramente abaixo do valor de referência e o valor de R^2_{prev} está acima do valor de referência. Tendo em conta apenas estes valores, o modelo deveria ser otimizado e revalidado, no entanto ao ter em conta o valor do erro absoluto médio calculado a partir dos valores da Tabela 26, que é 0,15, percebe-se que este modelo, apesar do valor de RPD abaixo do valor de referência, está a realizar uma previsão do teor de sólidos bastante correta, pelo que se considerou que este modelo está pronto para aplicação.

Esta discrepância entre o erro absoluto médio, o R^2_{prev} e o RPD pode dever-se ao facto de o modelo ter sido criado a partir de um número relativamente baixo de amostras aliado à baixa amplitude do valor de teor de sólidos das amostras usadas, o que pode resultar num baixo valor de RPD para um modelo que é capaz de prever corretamente.

Tabela 27- Parâmetros de validação do End 6.

End 6			
σ_y	RMSEP	RPD	R^2_{prev}
0,186	0,042	4,439	0,004

Tabela 28- Resultados da validação do End 6.

Amostra	Valor de Referência (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Erro Absoluto
A1	53.06	52.89	0,31	0,16
A2	52.64	52.92	0,52	0,27
A3	52.81	52.45	0,68	0,36
A4	52.61	52.85	0,46	0,24

Na Tabela 27 encontram-se os parâmetros de validação do modelo do End 6, analisando estes resultados conclui-se que o valor de RPD está ligeiramente abaixo do valor de referência e o valor de R^2_{prev} está bastante abaixo do valor de referência. Apesar do erro absoluto médio calculado a partir dos valores da Tabela 28 ser 0,28, o que é um valor aceitável, este modelo não pode ser considerado validado devido aos restantes parâmetros de validação.

Para além de possuir um número baixo de amostras, este modelo possui ainda uma amplitude bastante inferior aos restantes, o que se pode entender ao comparar os valores de σ_y , o que resulta na falha da validação do modelo. Isto poderá ser resolvido apenas com o aumento do número de amostras presentes no modelo, mas caso não seja suficiente será necessário aumentar a amplitude dos valores do teor de sólidos, o que poderá ser difícil visto os produtos serem produzidos com um grande controlo, sendo necessário recorrer a fabricos laboratoriais nos quais se introduzam propositadamente alguns erros.

Apesar dos resultados favoráveis, todos estes modelos foram criados sob um conjunto de amostras pouco numeroso, pelo que todos eles devem ser otimizados com a adição de amostras e revalidados, de forma a garantir que o seu funcionamento continua como esperado e que não se realizem previsões erradas.

6.1.2.2. Teor de Isocianato

Durante este estágio foi criado e validado um modelo NIR quantitativo para a previsão do teor de isocianato. Este modelo é um pouco diferente dos modelos para a previsão do teor de sólidos, uma vez que enquanto os do teor de sólidos são criados a partir dos espectros dos produtos com o objetivo de prever o teor também em produtos, o modelo de previsão do teor de isocianato foi criado a partir de resinas de isocianato com o objetivo de prever este teor em produtos.

O modelo foi construído a partir de 36 amostras de 13 resinas. Neste caso foi criado apenas um modelo para as diferentes matérias-primas uma vez que estas apresentam espectros relativamente semelhantes. Este modelo foi criado usando a BC como método de pré-tratamento, 6 VL, um R^2 de 0,997 e um RMSEP de 0,287.

Tabela 29- Parâmetros de validação do modelo do teor de isocianato.

%ICN			
σ_y	RMSEP	RPD	R^2_{prev}
8,300	0,287	28,919	0,999

Tabela 30- Resultados da validação do modelo do teor de isocianato.

Amostra	Valor de Referência (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Erro Absoluto
Res_ICN 3	12,45	12,57	0,98	0,12
Res_ICN 4	31,72	31,59	0,41	0,13
Res_ICN 5	4,21	3,74	11,12	0,47
Res_ICN 6	8,26	7,75	6,13	0,51
Res_ICN 2	17,73	18,14	2,31	0,41
Res_ICN 7	18,10	17,99	0,63	0,11
Res_ICN 8	12,30	12,30	0,03	0,00
Res_ICN 9	10,05	10,32	2,68	0,27
Res_ICN 1	6,30	6,26	0,65	0,04

Na Tabela 29 encontram-se os parâmetros de validação do modelo do teor de isocianato, analisando estes resultados conclui-se que os valores de RPD de R^2_{prev} está bastante acima do valor de referência, o que sugere uma excelente capacidade de previsão deste modelo. Analisando a Tabela 30 pode calcular-se o erro absoluto médio, que é igual a 0,23, o que confirma a boa capacidade de previsão deste modelo, especialmente para produtos que contenham as Res_ICN 1 e 8, que possuem um erro absoluto de 0,04 e 0,00 respetivamente. Com base nestes resultados pode então considerar-se este modelo preparado para a aplicação no controlo de qualidade do teor de isocianato para produtos que contenham estas matérias-primas.

De forma a garantir que este modelo estava a funcionar corretamente, uma vez que foi criado com base em matérias-primas, mas com o objetivo de fazer a previsão em produtos, realizou-se a previsão de alguns produtos que deram entrada no laboratório e que continham as matérias-primas presentes no modelo. Na Tabela 31 encontram-se os resultados dessas previsões e os respetivos erros.

Tabela 31- Resultados do teste do modelo de previsão do teor de isocianato em produtos.

Amostra	Valor de Referência (%)	Valor Previsto (%)	Erro Relativo (%)	Erro Absoluto
End 6	5,85	5,56	4,96	0,29
End 12	10,69	10,51	1,72	0,18
End 1	6,09	3,41	43,99	2,68
End 4	14,90	16,23	8,91	1,33
End 9	14,01	13,29	5,14	0,72
End 13	16,45	17,10	3,40	0,56
End 10	10,97	9,20	16,13	1,77
End 7	5,49	5,63	2,55	0,14

Analisando a tabela acima apresentada, e considerando como aceitáveis valores de erro absoluto inferiores a 1, conclui-se que este modelo apresenta respostas positivas para todos os produtos com exceção dos End 1, 4 e 10, cujos erros absolutos são de 2,68, 1,33 e 1,77 respetivamente. Tendo isto em conta sugere-se que se introduza no modelo uma maior quantidade de espetros das matérias-primas dos produtos referidos. Não sendo isto suficiente para corrigir o problema, deve-se então proceder à criação de modelos individuais de previsão do teor de isocianatos para as matérias-primas em questão.

Tal como os modelos de previsão do teor de sólidos, também este modelo foi criado com base num número de amostras reduzido, pelo que se deve continuar a introduzir amostras no modelo de forma a garantir os bons resultados obtidos nesta fase.

6.2. PY-GC/MS

Um dos objetivos deste estágio centrava-se na identificação dos diferentes tipos de resinas sintéticas a partir dos seus pirogramas e dos espectros de massa correspondentes aos diferentes picos cromatográficos por comparação com a biblioteca de espectros de massa da NIST.

6.2.1. Resinas Poliéster

De forma a atingir este objetivo foram analisadas várias amostras dos diferentes tipos de resinas, iniciando-se com as resinas poliéster. Destas resinas foram analisadas 3 resinas líquidas e 11 resinas em pó.

Começou-se por analisar e comparar entre si os pirogramas das resinas poliéster, onde foi possível compreender que todas as resinas analisadas apresentavam um perfil semelhante, possuindo os mesmos compostos característicos e variando apenas na intensidade dos picos e na composição associada aos picos de menor intensidade, sendo estas diferenças o que permite distinguir as resinas poliéster entre si. Sendo o perfil cromatográfico destas resinas muito semelhante, apenas irá ser analisado em maior detalhe um pirograma de uma resina poliéster em pó.

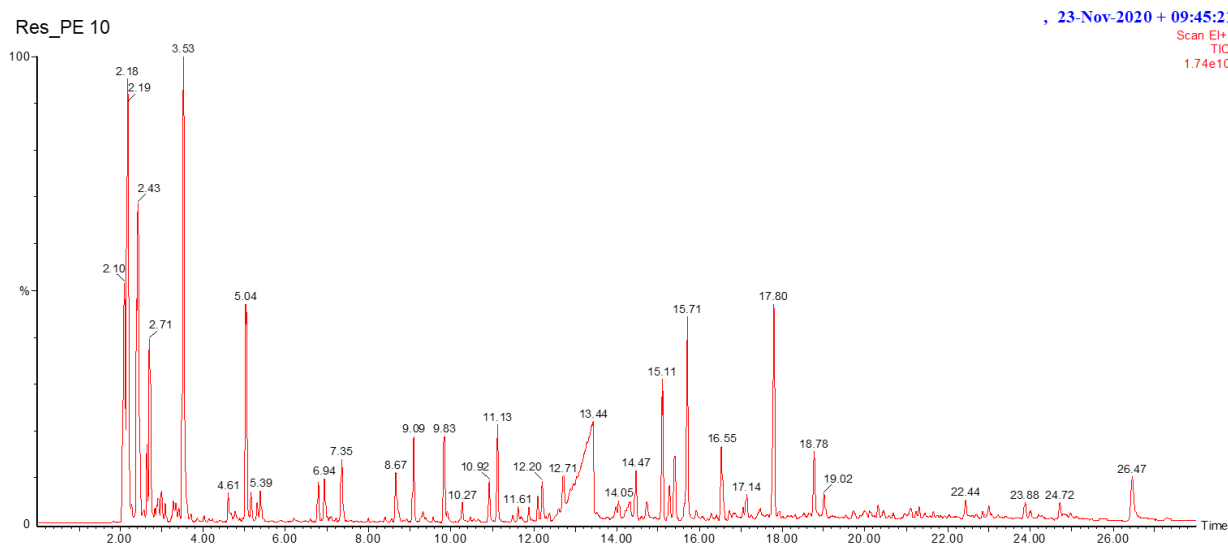


Figura 37- Pirograma de uma resina poliéster em pó (Res_PE10).

Analisando os pirogramas das resinas poliéster em pó, exemplificadas na figura 37, é possível observar um conjunto de compostos no início do pirograma que é comum a todas as resinas deste tipo analisadas, sendo estes os compostos 1-6 da tabela 32. Foi também possível identificar em todos eles os compostos característicos referidos na literatura, sendo estes os compostos 7-11 da tabela 32.

Tabela 32- Compostos principais das resinas poliéster.

Nº Composto	Composto (NIST)	Tempo de Retenção aproximado (min)
1	Propeno	2,1
2	2-Buteno	2,19
3	1,3-Pentadieno	2,43
4	Metacroleína	2,71
5	Benzeno	3,53
6	Tolueno	5,04
7	Estireno	7,35
8	Metil Benzoato	11,13
9	Ácido Benzóico	13,44
10	Bifenil	15,71
11	Pent-2-en-1-il Benzoato	16,55

Uma vez que foi possível identificar em todas as amostras analisadas os compostos referidos na literatura como característicos para este tipo de resinas pode então afirmar-se que é possível identificar estas resinas a partir do seu pirograma.

Tal como foi referido anteriormente, foram também analisadas algumas resinas poliéster líquidas.

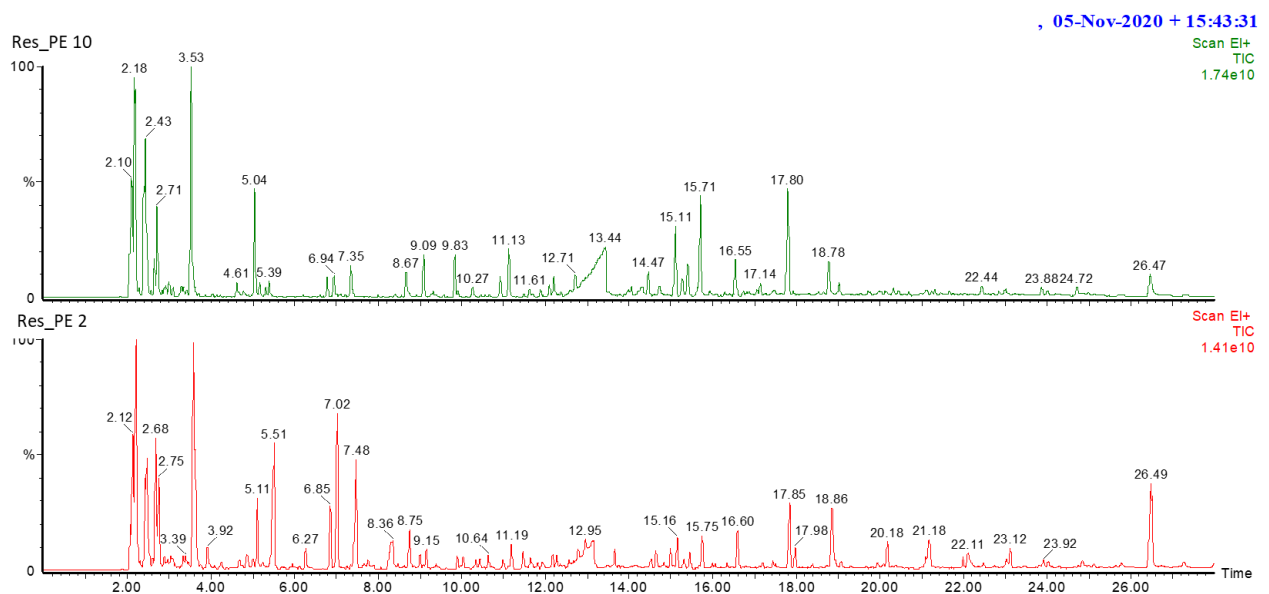


Figura 38-Comparação dos pirogramas de uma resina poliéster em pó (Res_PE 10, em cima) com uma resina poliéster líquida (Res_PE 2, em baixo).

Ao comparar as resinas em pó com as resinas líquidas (Fig.38) é possível perceber que não existem diferenças significativas no que respeita aos compostos identificados, existindo apenas diferenças em termos das intensidades dos picos. É possível também identificar todos os compostos referidos na tabela 32, pelo que se conclui que, tal como as resinas poliéster em pó, também as resinas poliéster líquidas são passíveis de identificação com base no pirograma e nos compostos característicos.

6.2.2. Resinas Alquílicas

Foram analisadas 5 resinas alquílicas líquidas. Tal como as resinas poliéster também estas resinas apresentam um perfil semelhante, apresentando os mesmos compostos característicos e variando apenas na intensidade dos diferentes picos e na composição associada aos picos de menor intensidade. Tendo isto em conta, apenas será analisado um pirograma com maior detalhe, uma vez que será exemplificativo de todas as resinas alquílicas analisadas.

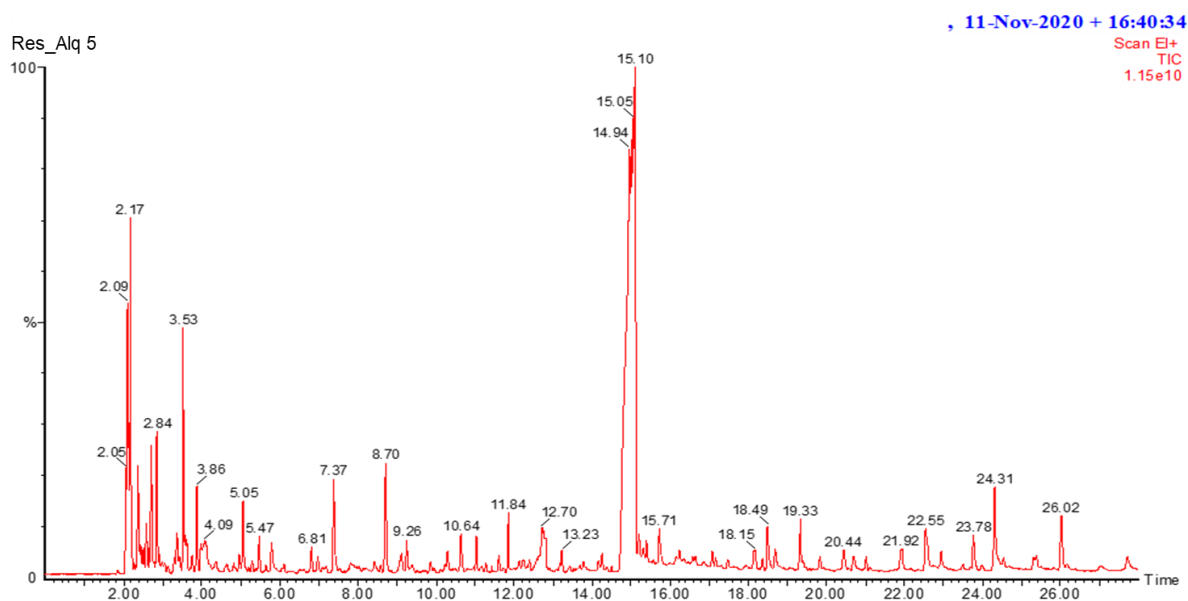


Figura 39- Pirograma de uma resina alquílica (Res_Alq 5).

Analisando o pirograma apresentado na figura 39 e os compostos apresentados na tabela 33 é possível identificar um conjunto de compostos no início do pirograma que são comuns a todas as resinas alquílicas analisadas, sendo eles os compostos 1-4, é também possível identificar alguns compostos que são comuns às resinas poliéster analisadas anteriormente, sendo eles os compostos 1, 2, 4, 6, 8 e 10.

Os compostos 6 e 10, são referidos pela literatura como característicos das resinas poliéster, no entanto, foram também identificados nas resinas alquílicas, pelo

que, por si só, não podem ser utilizados na identificação de qualquer um destes tipos de resinas.

Por fim foi também possível identificar neste pirograma os compostos referidos na literatura como característicos para as resinas alquídicas, sendo eles os alcenos 1-3, 5, 7, 9, 12 e 13, e ainda o anidrido ftálico, composto 14.

Tabela 33-Compostos principais das resinas alquídicas.

Nº Composto	Composto (NIST)	Tempo de Retenção aproximado (min)
1	Propeno	2,09
2	2-Buteno	2,17
3	2-Penteno	2,36
4	Metacroleína	2,71
5	1-Hexeno	2,84
6	Benzeno	3,53
7	1-Hepteno	3,86
8	Tolueno	5,05
9	1-Octeno	5,47
10	Estireno	7,37
11	Benzaldeído	8,70
12	1-Deceno	9,26
13	1-Undeceno	11,03
14	Anidrido Ftálico	15,11

Uma vez que foi possível identificar todos os compostos referidos na literatura como característicos das resinas alquídicas, pode então afirmar-se que é possível realizar a identificação de uma resina deste tipo apenas com base no seu pirograma.

6.2.3. Resinas Poliéster vs. Alquídicas

Recorrendo à PY-GC/MS verifica-se que é fácil distinguir estes dois tipos de resinas por comparação dos respetivos pirogramas, como se pode observar na figura 40. A distinção é feita principalmente pela presença do pico do ácido benzoico ($\approx 13,44$ min) no pirograma das resinas poliéster e o pico do anidrido ftálico ($\approx 15,10$ min) no pirograma das resinas alquídicas. Posteriormente numa análise mais pormenorizada

pode-se então identificar os picos característicos de cada uma das resinas, sendo estes, como referido anteriormente, diferentes entre si.

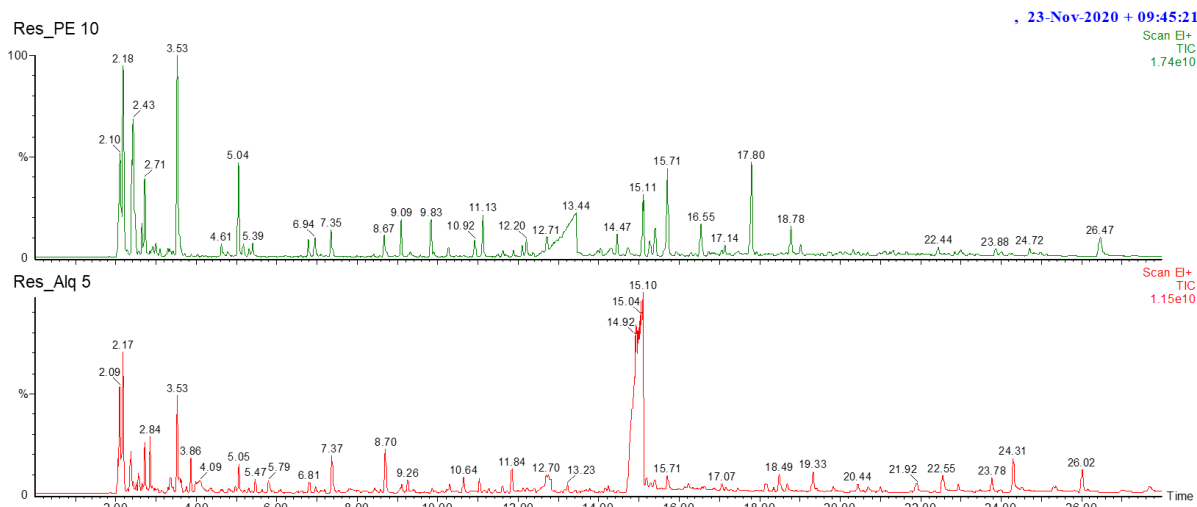


Figura 40-Comparação dos pirogramas de uma resina poliéster (Res_PE 10, em cima) com uma resina alquídica (Res_Alq 5, em baixo).

6.2.4. Resinas Amínicas

Foram também analisadas duas resinas amínicas, uma do tipo ureia-formaldeído e outra do tipo melamina-formaldeído, com o objetivo de analisar os seus compostos característicos e observar que diferenças podiam existir entre as duas.

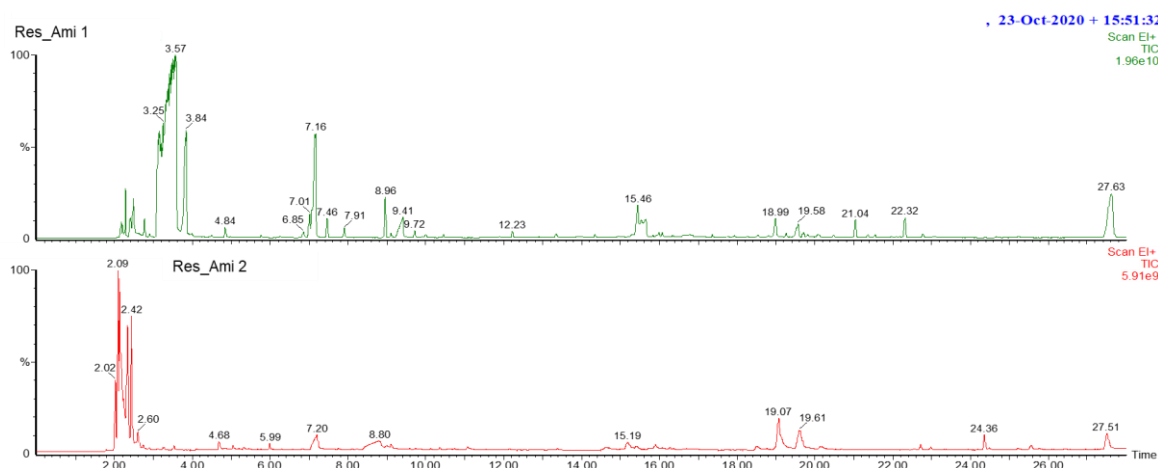


Figura 41-Comparação dos pirogramas de uma resina ureia-formaldeído (Res_Ami 1, em cima) com uma resina melamina-formaldeído (Res_Ami 2, em baixo).

Analisando a figura 41 é possível observar diferenças entre os dois tipos de resinas amínicas, nomeadamente a presença de compostos contendo melamina na

amostra identificada como Res_Ami 2, no entanto é de realçar que apenas foi analisada uma resina de cada tipo, pelo que é prematuro tirar conclusões.

No que diz respeito aos compostos característicos das resinas melamina-formaldeído referidas pela literatura foi possível identificar três compostos que contêm melamina, estando eles identificados na tabela 34.

Tabela 34-Compostos característicos das resinas melamina-formaldeído.

Nº Composto	Composto (NIST)	Tempo de Retenção aproximado (min)
1	2-N-Dietilmelamina	19,61
2	Pentametilmelamina	20,14
3	Hexa(metóximetil)melamina	27,51

6.2.5. Resinas Acrílicas

Analizou-se ainda uma resinas acrílica modificada com estireno, apresentada na figura 42.

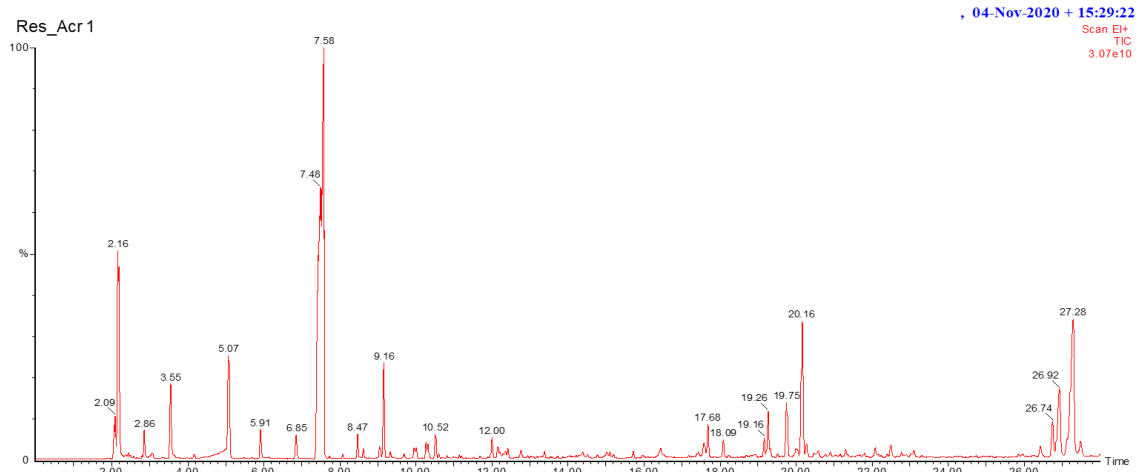


Figura 42- Pirograma de uma resina acrílica (Res_Acr 1).

Analisando a figura 42, pode observar-se um pico de grande intensidade aos 7.58 minutos que corresponde ao estireno, para além disso foi ainda possível identificar os compostos referidos na literatura como característicos para este tipo de resinas, apresentados na tabela 35

Tabela 35-Compostos característicos das resinas acrílicas.

Nº Composto	Composto (NIST)	Tempo de Retenção aproximado (min)
1	Metacrilato de metilo	4,17
2	Metacrilato de butilo	9,05

Apesar de ser possível identificar os compostos característicos deste tipo de resinas na amostra analisada, é de realçar que apenas foi analisada uma resina deste tipo, pelo que é prematuro tirar mais conclusões.

6.2.6. Tintas em Pó

Após terem sido analisadas resinas de vários tipos e terem sido identificados os seus compostos característicos e as diferenças que existem entre si, foram então analisadas algumas tintas, de forma a tentar perceber a aplicação desta técnica em produtos de pintura, tendo-se começado pela análise de 12 tintas em pó. Destas apenas serão apresentados dois exemplos, uma vez que as conclusões retiradas foram muito semelhantes para as restantes amostras.

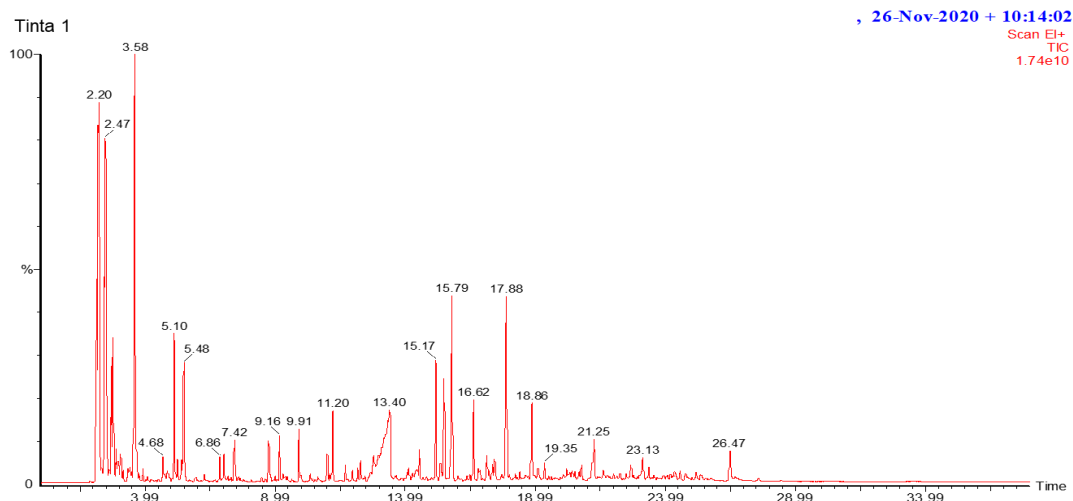


Figura 43- Pirograma de uma tinta em pó composta por uma resina poliéster.

Na análise dos picos cromatográficos do pirograma da figura 43 foi possível identificar todos os compostos característicos de uma resina poliéster, apresentados na tabela 36, não tendo sido identificados compostos característicos de nenhum dos outros tipos de resinas estudadas, sendo assim possível concluir que esta tinta é de base poliéster.

Tabela 36- Compostos característicos de uma resinas poliéster identificados na Tinta 1.

Nº Composto	Composto (NIST)	Tempo de Retenção aproximado (min)
1	Metil Benzoato	11,20
2	Ácido Benzoico	13,40
3	Bifenil	15,79
4	Pent-2-en-1-il Benzoato	16,62

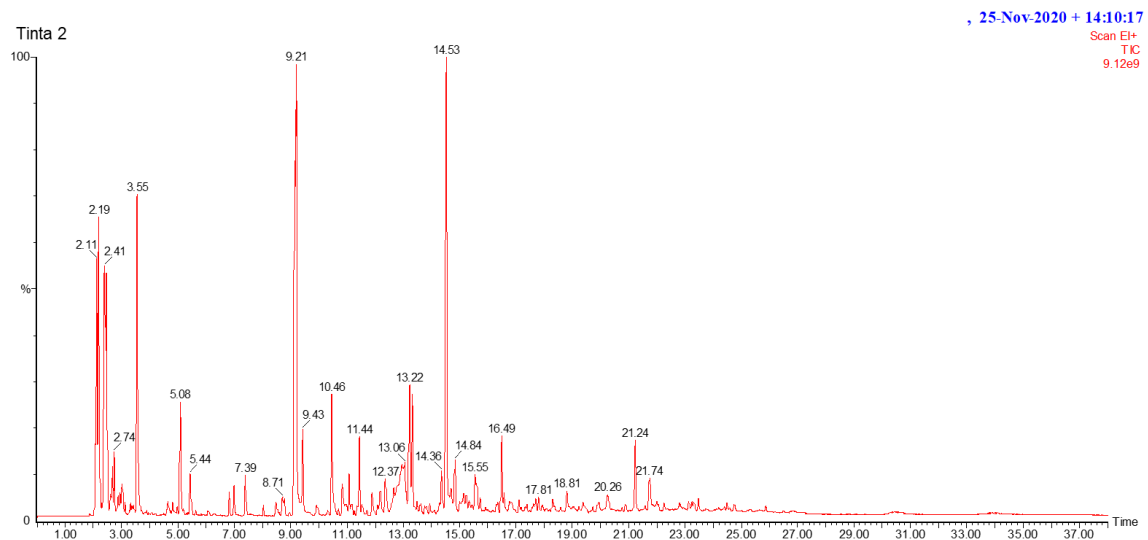


Figura 44-Pirograma de uma tinta em pó composta por uma resina poliéster e epóxi.

Analizando os picos cromatográficos do pirograma apresentado na figura 44 é possível identificar os compostos característicos de uma resina poliéster, apresentados na tabela 37 pelos números 2, 4 e 5, com exceção do benzoato de metilo que não foi possível identificar neste caso. Foi ainda possível identificar o fenol e o 4-isopropilfenol, referenciados na tabela 37 pelos números 1 e 4, que são compostos característicos das resinas epóxi. Tendo isto em conta pode-se então concluir que estamos na presença de uma tinta que contém não só uma resina poliéster, mas também uma resina epóxi. Esta conclusão foi confirmada ao analisar a tinta por ATR-FT-IR.

Tabela 37- Compostos característicos de uma resinas poliéster e epóxi identificados na Tinta 2.

Nº Composto	Composto (NIST)	Tempo de Retenção aproximado (min)
1	Fenil	9,21
2	Ácido Benzóico	13,06
3	4-Isopropilfenol	14,53
4	Bifenil	15,79
5	Pent-2-en-1-il Benzoato	16,62

7. Conclusão

Os objetivos, no que diz respeito à técnica NIR-PLS consistiam na criação e validação de modelos qualitativos e quantitativos para a discriminação de produtos e matérias-primas bem como para a previsão de características, com a finalidade de serem aplicados ao controlo de qualidade. De forma a cumpri-los foram criados oito modelos qualitativos e dez modelos quantitativos, nove para a previsão do teor de sólidos e um para a previsão do teor de isocianato que continha nove matérias-primas.

Os modelos qualitativos foram construídos de forma a serem bastante robustos e a fornecerem resultados o mais próximo possível da realidade, o que foi conseguido, uma vez que os modelos validados apresentavam valores de R^2 a variar entre 0,992 e 0,999 e valores de RMSECV a variar entre 0,014 e 0,041, estando todos estes valores dentro dos intervalos satisfatórios.

Estes modelos são suscetíveis de perda de robustez com o passar do tempo, pelo que devem ser periodicamente atualizados de forma a evitar que se obtenham resultados falsos.

Por sua vez, no que diz respeito aos modelos quantitativos para a previsão do teor de sólidos, os resultados foram bastante positivos, uma vez que, dos modelos criados, sete foram considerados prontos para aplicação, apresentando valores de RPD a variar entre 4,680 e 18,308, valores de R^2_{prev} a variar entre 0,913 e 0,995 e valores de erro absoluto médio a variar entre 0,11 e 0,42.

Apesar dos bons resultados obtidos para estes modelos, todos eles foram criados sob um número de amostras relativamente baixo, pelo que se deve continuar a aquisição de espectros para estes modelos e devem posteriormente ser otimizados e revalidados. No entanto estes resultados são bastantes promissores e indicam que no futuro se poderá realizar a determinação do teor de sólidos a partir desta técnica, o que reduzirá bastante o tempo de análise.

O modelo quantitativo para a previsão do teor de isocianato apresentou, também ele, resultados bastante positivos, apresentando um valor de RPD de 28,919 e um valor de R^2_{prev} de 0,999 o que é bastante positivo. Quando aplicado aos produtos de interesse este modelo apresentou um erro absoluto médio de 0,23, falhando apenas na previsão de três produtos.

Tal como os modelos para a previsão do teor de sólidos, também este foi criado sob um número de amostras relativamente baixo, pelo que se deve também continuar a aquisição de espetros para adicionar a este modelo, principalmente das matérias-primas presentes nos produtos que falharam na previsão.

No que diz respeito à técnica PY-GC/MS os objetivos consistiam na análise de diferentes tipos de resinas para compreender as diferenças entre si e o que as caracterizavam, bem como na análise de tintas em pó, de forma a tentar identificar a resinas que constavam na sua formulação.

De forma a atingir estes objetivos foram analisadas catorze resinas poliéster, cinco resinas alquídicas, duas resinas amínicas, uma resina acrílica, doze tintas em pó e ainda um endurecedor.

Os objetivos relativos a esta técnica foram cumpridos, uma vez que foi possível distinguir todas as resinas entre si, identificando todos os compostos característicos referidos na literatura. O principal resultado desta análise foi a clara distinção entre resinas poliéster e alquídicas, distinção esta que era algo complexa sem recorrer a esta técnica. Por sua vez a identificação do tipo de resinas presente em tintas em pó com base no seu pirograma foi também conseguida, tendo sido identificadas nas tintas analisadas resinas poliéster e resinas epóxi.

No futuro será importante continuar a criação de uma base de dados de matérias-primas e produtos, de forma a tornar mais rápida a análise de pirogramas.

8. Referências Bibliográficas

- [1] Freitag, W., & Stoye, D. (Eds.). (2008). Paints, coatings and solvents. *John Wiley & Sons*.
- [2] “Associação Portuguesa de Tintas,” [Online]. Disponível em: <http://www.ap tintas.pt/breveHistoriaTintas.aspx>. [Acedido em março 2021].
- [3] Fazenda, J. M. (2013). Tintas: ciência e tecnologia. Editora Blucher.
- [4] Lambourne, R., & Strivens, T. A. (Eds.). (1999). Paint and surface coatings: theory and practice. *Elsevier*.
- [5] NP EN ISO 4618:2012, Tintas e vernizes. Termos e definições, 2012.
- [6] CIN, Curso Geral de Tintas, maio de 2016.
- [7] Müller, B., & Poth, U. (2011). *Coatings formulation*. Hanover: Vincentz Network.
- [8] CIN, Manual de Fabrico de Tintas, abril de 2020.
- [9] Morgans, W. M. (1982). Outlines of Paint Technology- Vol. 1: Materials. *Charles Griffin & Company Limited*
- [10] Ring, E. F. J. (2000). The discovery of infrared radiation in 1800. *The Imaging Science Journal*, 48(1), 1-8.
- [11] Herschel, W. (1832, December). Investigation of the powers of the prismatic colours to heat and illuminate objects; with remarks, that prove the different refrangibility of radiant heat. To which is added, an inquiry into the method of viewing the sun advantageously, with telescopes of large apertures and high magnifying powers. In *Abstracts of the Papers Printed in the Philosophical Transactions of the Royal Society of London* (No. 1, pp. 20-21). London: The Royal Society.
- [12] Herschel, W. (1800). XIV. Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the sun. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, (90), 284-292.
- [13] Pasquini, C. (2003). Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *Journal of the Brazilian chemical society*, 14, 198-219.

- [14] Ozaki, Y. (2012). Near-infrared spectroscopy—its versatility in analytical chemistry. *Analytical Sciences*, 28(6), 545-563.
- [15] Williams, P. (2019). Karl H. Norris, the Father of Near-Infrared Spectroscopy. *NIR news*, 30(7-8), 25-27
- [16] Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/275583514_Ultra-low_k_dielectrics_and_plasma_damage_control_for_advanced_technology_nodes_10nm_and_below. (Acedido em julho de 2021)
- [17] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. A. (2014). *Introduction to spectroscopy*. Cengage Learning
- [18] Metrohm, NIR Spectroscopy - A guide to near-infrared spectroscopic analysis, 2014.
- [19] Disponível em: <https://wavelength-oe.com/blog/what-is-a-spectrometer/> (Acedido em julho de 2021)
- [20] Sandak, J., Sandak, A., & Meder, R. (2016). Assessing trees, wood and derived products with near infrared spectroscopy: hints and tips. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 24(6), 485-505.
- [21] Büning-Pfaue, H. (2003). Analysis of water in food by near infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 82(1), 107-115.
- [22] Blanco, M., & Villarroya, I. N. I. R. (2002). NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(4), 240-250.
- [23] Brereton, R. G. (1990). *Chemometrics* (p. 115). Chichester: Ellis Horwood.
- [24] Geladi, P. (2003). Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(5), 767-782.
- [25] Brereton, R. G. (2014). A short history of chemometrics: a personal view. *Journal of Chemometrics*, 28(10), 749-760.
- [26] Mateos-Aparicio, G. (2011). Partial least squares (PLS) methods: Origins, evolution, and application to social sciences. *Communications in Statistics-Theory and Methods*, 40(13), 2305-2317.
- [27] Brereton, R. G. (2000). Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. *Analyst*, 125(11), 2125-2154.

- [28] Martens, H., & Naes, T. (1992). *Multivariate calibration*. John Wiley & Sons.
- [29] Galtier, O., Abbas, O., Le Dréau, Y., Rebufa, C., Kister, J., Artaud, J., & Dupuy, N. (2011). Comparison of PLS1-DA, PLS2-DA and SIMCA for classification by origin of crude petroleum oils by MIR and virgin olive oils by NIR for different spectral regions. *Vibrational Spectroscopy*, 55(1), 132-140.
- [30] Attia, K. A. M., Mohamad, A., & Osman, A. (2018). Application of TLC densitometric and UV spectrophotometric techniques for simultaneous determination of indacaterol and glycopyrronium in inhalation capsules used for treatment of chronic obstructive pulmonary disease. *European Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*, 5(5), 80-89.
- [31] Skogholt, J., Liland, K. H., & Indahl, U. G. (2018). Baseline and interferent correction by the Tikhonov regularization framework for linear least squares modeling. *Journal of Chemometrics*, 32(3), e2962.
- [32] Bi, Y., Yuan, K., Xiao, W., Wu, J., Shi, C., Xia, J., ... & Zhou, G. (2016). A local pre-processing method for near-infrared spectra, combined with spectral segmentation and standard normal variate transformation. *Analytica chimica acta*, 909, 30-40.
- [33] Disponível em:
http://wiki.eigenvector.com/index.php?title=Advanced_Preprocessing:_Sample_Normalization (Acedido em julho de 2021)
- [34] Rinnan, Å., Van Den Berg, F., & Engelsen, S. B. (2009). Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(10), 1201-1222.
- [35] Uden, P. C. (1993). Nomenclature and Terminology for analytical pyrolysis. *Pure Appl. Chem*, 65(11), 2405-2409.
- [36] No, A. M. C. T. B., & Analytical Methods Committee. (2018). Analytical pyrolysis in cultural heritage. *Analytical Methods*, 10(46), 5463-5467.
- [37] Wampler, T. P. (1999). Introduction to pyrolysis–capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 842(1-2), 207-220.
- [38] Kandare, E., Kandola, B. K., Price, D., Nazare, S., & Horrocks, R. A. (2008). Study of the thermal decomposition of flame-retarded unsaturated polyester resins by thermogravimetric analysis and Py-GC/MS. *Polymer Degradation and Stability*, 93(11), 1996-2006.

- [39] Ohtani, H., Kimura, T., & Tsuge, S. (1986). Analysis of thermal degradation of terephthalate polyesters by high-resolution pyrolysis-gas chromatography. *Analytical sciences*, 2(2), 179-182.
- [40] Wampler, T. P. Pyrolysis-GC/MS of Powder Coatings. *CDS Analytical Application Note*. Recebida em 2019.
- [41] Learner, T. (2001). The analysis of synthetic paints by pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry (PyGCMS). *Studies in conservation*, 46(4), 225-241.
- [42] Leidl, M., & Schwarzingner, C. (2005). Pyrolysis and THM reactions of melamine and its resins. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 74(1-2), 200-203.
- [43] Tsuge, S. Pyrolysis of the Biphenol A Polymers Epoxy and Polycarbonate. *CDS Analytical Application Note*. Recebida em 2019
- [44] Nakagawa, H., Tsuge, S., & Koyama, T. (1987). Studies on thermal degradation of epoxy resins by high-resolution pyrolysis-gas chromatography. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 12(2), 97-113.
- [45] Sharif, M. H., & Djeraba, C. (2009, November). A simple method for eccentric event espial using mahalanobis metric. In *Iberoamerican Congress on Pattern Recognition* (pp. 417-424). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [46] NP EN ISO 3251:2009, Tintas, Vernizes e Plásticos: Determinação do teor não volátil, 2009.