

Caracterização de Materiais por Py-GC/MS e Controlo de Qualidade em Tintas.

Rui Fernando Alves Mendes

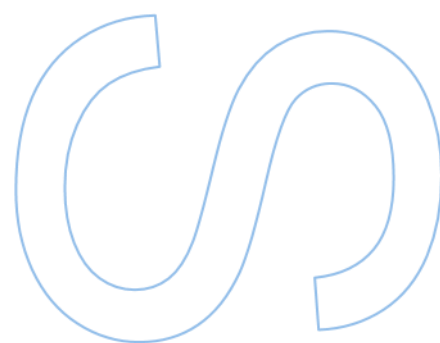
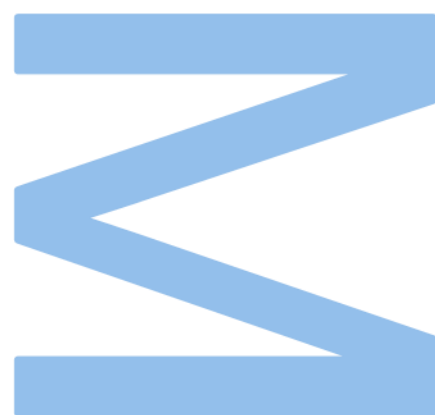
Mestrado em Métodos Avançados e Acreditação em Análise
Química
Departamento de Química e Bioquímica
2021/2022

Orientador Académico

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

Orientadora Empresarial

Eng.^a Elisabete Silva, CIN – Corporação Industrial do Norte, S.A.

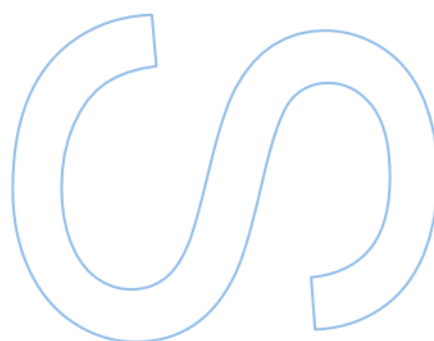
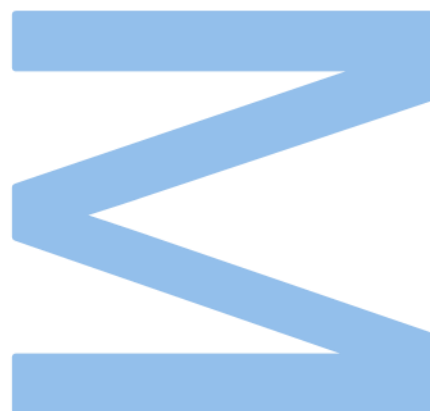




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Declaração de Honra

Eu, Rui Fernando Alves Mendes, inscrito no Mestrado em Métodos Avançados e Acreditação em Análise Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto declaro, nos termos do disposto na alínea a) do artigo 14.º do Código Ético de Conduta Académica da U.Porto, que o conteúdo do presente relatório de estágio reflete as perspetivas, o trabalho de investigação e as minhas interpretações no momento da sua entrega.

Ao entregar este relatório de estágio, declaro, ainda, que o mesmo é resultado do meu próprio trabalho de investigação e contém contributos que não foram utilizados previamente noutros trabalhos apresentados a esta ou outra instituição.

Mais declaro que todas as referências a outros autores respeitam escrupulosamente as regras da atribuição, encontrando-se devidamente citadas no corpo do texto e identificadas na secção de referências bibliográficas. Não são divulgados no presente relatório de estágio quaisquer conteúdos cuja reprodução esteja vedada por direitos de autor.

Tenho consciência de que a prática de plágio e auto-plágio constitui um ilícito académico.

Rui Fernando Alves Mendes

Porto, 28 de novembro de 2022

Notas Prévias

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. Ao longo deste relatório os mesmos serão codificados.



O desenvolvimento dos modelos de quantificação do teor de isocianatos assim como o estudo dos fragmentos característicos da degradação térmica de resinas sintéticas envolveram o manuseamento de resinas de isocianatos. Os isocianatos apresentam potencial carcinógeno e um efeito altamente irritante dos tecidos do trato respiratório, da pele e dos olhos. A utilização de equipamentos de proteção individual, incluindo uma máscara respiratória apropriada, é fortemente recomendada.

Agradecimentos

O presente relatório de estágio é, no particular, o resultado de um trabalho desenvolvido ao longo de 9 meses, mas, no geral, é o culminar dos últimos 2 anos de aprendizagem contínua. A sua realização, assim como a conclusão do presente ciclo de estudos, não seria possível sem a colaboração de tantas pessoas que, mais ou menos, impactaram mais um percurso que finda. Assim, expresso os meus sinceros agradecimentos:

Ao Eng.º João Machado pela oportunidade concebida para desenvolver este trabalho no Centro de I&D da CIN.

Ao Eng.º Vasco Lopes, à Eng.ª Fernanda Oliveira, à Eng.ª Elisabete Silva e à Dr.ª Etelvina Veludo pelo voto de confiança na minha seleção para a realização dos trabalhos propostos, espero ter estado à altura das expectativas.

À Eng.ª Elisabete Silva, enquanto minha orientadora empresarial, não só pela disponibilidade e ajuda a um nível mais profissional, sendo capaz de tornar a minha primeira abordagem fora do meio académico numa experiência tão enriquecedora, mas também pelo apoio pessoal que sempre demonstrou e que elevou este trabalho muito para além de um simples estágio curricular.

Ao Prof. Cosme Moura, enquanto meu orientador académico, pela disponibilidade, por ser sempre capaz de apresentar uma solução quando as coisas não fluíam tão facilmente, pela confiança reiterada e por toda a compreensão e mentoria, não só no tempo referente a este trabalho, mas também ao longo dos últimos 2 anos.

À Catarina Santos e à Mafalda Teixeira por facilitarem a minha integração no grupo de trabalho e pela disponibilidade que sempre demonstraram. À Dr.ª Etelvina Veludo pelos *brainstormings* na hora de almoço que foram tão importantes para organizar as ideias e procurar sempre mais do que aquilo que era pretendido.

À minha família, especialmente aos meus pais e à Diana, pelo apoio, dedicação, sacrifício pessoal, carinho, investimento e esforço para que nunca me faltasse nada e sempre com interesse no meu sucesso. Não há palavras suficientes para descrever tudo o fizeram, e continuam a fazer, por mim e espero um dia poder retribuir de igual forma.

Resumo

A importância da utilização de produtos de revestimento estende-se muito além da sua componente decorativa. Para além de serem usados para embelezar superfícies, estes materiais também são aplicados para proteger os substratos contra a degradação, para lhes conferir determinadas propriedades, para aumentar a visibilidade dos mesmos, enumerando apenas alguns exemplos. Para cobrir esta variedade de aplicações são produzidas complexas formulações que podem incluir solventes, resinas, pigmentos, aditivos e cargas. Para assegurar a melhor performance do revestimento é essencial que os produtos sejam controlados de forma a garantir a sua qualidade. Contudo, este controlo torna-se mais desafiante à medida que esta complexidade aumenta. Desta forma, no que toca à análise química de produtos de pintura, seria redutor pensar que uma única técnica se aplicaria a tudo.

A adoção de uma abordagem multidisciplinar é essencial para garantir que se realizam as análises mais adequadas para se obterem os resultados desejados. O presente trabalho dá conta, precisamente, da aplicação de várias técnicas analíticas para a caraterização química e para o controlo de qualidade de produtos de pintura, nomeadamente da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), da pirólise acoplada à cromatografia gasosa com deteção por espectrometria de massa (Py-GC/MS) e da espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF).

No NIR, com recurso à regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), foram criados e validados modelos qualitativos, para funcionarem como uma ferramenta no controlo da qualidade de diluentes, endurecedores e vernizes, e modelos quantitativos, para mais rapidamente determinar certas especificações dos produtos, como o teor de isocianatos e o teor de sólidos. A aplicação da Py-GC/MS na análise de resinas epóxi, de isocianatos e de uma resina fenólica permitiu relacionar cada um destes tipos de polímeros com um conjunto de fragmentos característicos cuja deteção em futuras análises permitirá identificar qual o tipo de resina presente. Foi ainda possível aplicar estas técnicas na identificação de um aditivo numa tinta de um grupo concorrente. A aplicação da espectroscopia por XRF permitiu abordar a identificação dos elementos químicos presentes em pigmentos, cargas e numa tinta.

Palavras-chave: Produtos de pintura, controlo de qualidade, caraterização química, NIR, PLS, Py-GC/MS, resinas sintéticas, XRF, pigmentos brancos, cargas.

Abstract

The importance of the application of paints and coatings extends far beyond their decorative aspect. Besides being used to embellish a surface, these materials are also applied to protect a substrate against degradation, give it certain properties, enhance its visibility, just to name a few. Complex formulations, which may include solvents, resins, pigments, additives and fillers, are produced to cover this variety of applications. To ensure that the best performance of the coating is achieved the assessment of the product's quality is essential. However, this assessment becomes more challenging as the product's complexity increases. Therefore, with regard to the field of analytical chemistry, it wouldn't be proper to think that one technique would fit all the purposes.

The adoption of a multidisciplinary approach is essential to ensure that the appropriate measurements are made to achieve the desired results. The present work is precisely about the application of several analytical techniques to the chemical characterization and quality control of paints and coatings, namely near infrared spectroscopy (NIR), pyrolysis coupled with gas chromatography and mass spectrometry (Py-GC/MS) and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF).

Regarding NIR spectroscopy, with the application of partial least squares regression (PLS), there were developed and validated qualitative models, to function as a tool in the quality control of thinners, hardeners and varnishes, and quantitative models, to rapidly determine certain product specifications, as the percentage of isocyanates and the solids content. The application of Py-GC/MS in the analysis of epoxy, isocyanate and phenolic resins allowed the identification of certain chemical markers of these polymers that can be used to identify and distinguish the type of resin present in a paint sample in future analysis. Additionally, these techniques were further used to identify an additive present in a paint from a competing brand. In turn, the application of XRF spectroscopy allowed the assessment of the chemical elements present in the composition of certain pigments, fillers and paints.

Keywords: Paints and coatings, quality control, chemical characterization, NIR, PLS, Py-GC/MS, synthetic resins, XRF, white pigments, fillers.

Índice

Lista de Tabelas	ix
Lista de Figuras	xii
Lista de Abreviaturas	xvi
Objetivos e Enquadramento.....	1
Entidade de Acolhimento	3
1. Produtos de Pintura	5
1.1 Componentes dos Produtos de Pintura	5
1.1.1 Pigmentos	6
1.1.2 Solventes.....	6
1.1.3 Cargas.....	7
1.1.4 Resinas	8
1.1.5 Aditivos.....	10
2. Espetroscopia de Infravermelho Próximo.....	12
2.1 Instrumentação.....	15
2.2 Espetroscopia NIR no Controlo de Qualidade.....	18
2.3 Quimiometria	19
2.4 PLS	20
2.4.1 Pré-tratamento dos dados	23
2.4.2 Validação.....	23
2.5 Equipamentos, Materiais e Métodos.....	26
2.5.1 Construção dos Modelos de Previsão	26
2.5.2 Validação Empírica de Modelos Qualitativos	31
2.5.3 Validação Empírica de Modelos Quantitativos	32
2.6 Resultados e Discussão	34
2.6.1 Modelos Qualitativos	34
2.6.1.1 Endurecedor 1	34
2.6.1.2 Endurecedor 2	35

2.6.1.3	Endurecedor 3	36
2.6.1.4	Endurecedor 4	37
2.6.1.5	Diluyente 1.....	37
2.6.1.6	Diluyente 2.....	39
2.6.1.7	Verniz 1.....	39
2.6.1.8	Verniz 2.....	40
2.6.1.9	Verniz 3.....	40
2.6.1.10	Verniz 4.....	41
2.6.2	Modelo de Previsão do Teor de Isocianatos	42
2.6.3	Modelo de Previsão do Teor de Sólidos	45
2.6.3.1	Endurecedor A	45
2.6.3.2	Verniz A	47
3.	Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa com deteção por Espectrometria de Massa.....	50
3.1	Pirólise.....	50
3.1.1	Mecanismos de Fragmentação.....	50
3.1.2	Instrumentação.....	52
3.1.3	Pirolisador de Filamento Resistivo	53
3.1.3.1	Princípio de Aquecimento do Filamento	54
3.1.3.2	Introdução da Amostra.....	54
3.1.3.3	Interface com Outros Instrumentos	54
3.2	Cromatografia Gasosa com deteção por Espectrometria de Massa	55
3.3	Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa com deteção por Espectrometria de Massa (Py-GC/MS) na Análise de Produtos de Pintura.....	57
3.3.1	Construção de uma Biblioteca de Identificação de Polímeros.....	58
3.3.2	Identificação de Aditivos	59
3.4	Equipamentos, Materiais e Métodos.....	60
3.5	Resultados e Discussão	62
3.5.1	Resinas de Isocianatos.....	62
3.5.2	Resina Fenólica.....	64

3.5.3	Resinas Epóxi.....	65
3.5.4	Aplicações Práticas	68
3.5.5	Identificação de Aditivos	71
4.	Espetroscopia de Fluorescência de Raios-X.....	77
4.1	Instrumentação.....	80
4.1.1	EDXRF de Excitação Direta.....	81
4.2	Equipamentos, Materiais e Métodos.....	83
4.3	Resultados e Discussão	85
4.3.1	Pigmentos Brancos.....	85
4.3.2	Cargas.....	89
4.3.3	Tinta	91
5.	Conclusão.....	95
6.	Referências Bibliográficas e Anexo.....	98
6.1	Bibliografia.....	98
6.2	Anexo	102

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Definições para alguns produtos de pintura e relacionados, segundo a NP EN ISO 4618:2012. ¹	5
Tabela 2 - Alguns exemplos das cargas utilizadas no fabrico de tintas e as propriedades das mesmas.	7
Tabela 3 - Alguns dos aditivos utilizados no fabrico de tintas e as suas respetivas propriedades.....	10
Tabela 4 - Propriedades de interesse e fonte dos valores de referência utilizados na construção dos modelos criados.....	27
Tabela 5 - Parâmetros de construção e de validação cruzada dos modelos qualitativos criados.....	34
Tabela 6 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Endurecedor 1.	35
Tabela 7 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Endurecedor 2.	36
Tabela 8 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Endurecedor 3.	36
Tabela 9 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Endurecedor 4.	37
Tabela 10 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Diluente 1... 38	
Tabela 11 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Diluente 2... 39	
Tabela 12 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Verniz 1..... 40	
Tabela 13 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Verniz 2..... 40	
Tabela 14 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Verniz 3..... 41	
Tabela 15 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Verniz 4..... 41	
Tabela 16 - Parâmetros de construção e de validação cruzada dos modelos de previsão do teor de isocianatos, implementado e criados.	42
Tabela 17 - Teores de isocianatos previstos pelos modelos considerados (%NCO _{prev.}), e os respetivos valores Er _a , para as resinas de isocianatos.	43
Tabela 18 - Parâmetros estatísticos da validação empírica dos modelos de previsão do teor de isocianatos considerados.....	43
Tabela 19 - Parâmetros de construção e de validação cruzada dos modelos de previsão do teor de sólidos para o Endurecedor A.	46
Tabela 20 - Teores de sólidos previstos pelos modelos considerados (%Sól. _{prev.}), e os respetivos valores de Er _a	46

Tabela 21 - Parâmetros estatísticos da validação empírica dos modelos de previsão do teor de sólidos considerados.	46
Tabela 22 - Parâmetros de construção e de validação cruzada dos modelos de previsão do teor de sólidos para o Verniz A.	47
Tabela 23 - Teores de sólidos previstos pelo modelo otimizado e os respetivos valores de E_{ra}	47
Tabela 24 - Parâmetros estatísticos da validação empírica dos modelos de previsão do teor de sólidos antigo e otimizado.....	48
Tabela 25 - Principais componentes de um GC e as respetivas funções.....	56
Tabela 26 - Características da coluna cromatográfica utilizada.	60
Tabela 27 - Condições experimentais utilizadas na análise de resinas e de produtos de pintura.	61
Tabela 28 - Condições experimentais utilizadas na análise de uma resina epóxi.	61
Tabela 29 - Identificação dos picos de relevo obtidos nos pirogramas da Resina HDI 1 e Resina HDI 2.	63
Tabela 30 - Identificação dos picos de relevo obtidos nos pirogramas da resina fenólica analisada.	64
Tabela 31 - Identificação dos picos de relevo obtidos nos pirogramas de uma das resinas epóxi analisada.	65
Tabela 32 – Comparação dos tempos de retenção dos compostos identificados na literatura seguida ⁴⁴ e dos identificados na análise experimental realizada.	67
Tabela 33 - Identificação dos picos de relevo obtidos no pirograma da tinta em pó analisada.	69
Tabela 34 – Possível identificação de algumas bandas de absorção encontradas no espectro FT-IR do resíduo.....	70
Tabela 35 – Possível identificação das bandas de absorção circunscritas a azul no espectro FT-IR do resíduo.....	70
Tabela 36 - Identificação dos picos de relevo obtidos no pirograma do resíduo analisado.	71
Tabela 37 - Identificação dos picos de relevo obtidos no pirograma da amostra de tinta pirolisada a 350 °C.....	73
Tabela 38 - Condições operacionais de funcionamento do EDXRF.....	84
Tabela 39 - Elementos identificados nos espectros da Carga 1 e associação das respetivas bandas e transições eletrónicas.....	90
Tabela 40 - Elementos identificados nos espectros da Carga 2 e associação das respetivas bandas e transições eletrónicas.....	91

Tabela 41 - Elementos identificados nos espetros da Tinta analisada e associação das respetivas bandas e transições eletrónicas..... 92

Tabela 42 - Tabela das energias das transições eletrónicas dos elementos compreendidos entre o H e U disponibilizada pela Hitachi e que serve de base para a identificação dos elementos pelo software do XRF..... 102

Lista de Figuras

Figura 1 - Composição genérica de uma tinta líquida.....	6
Figura 2 - Alguns dos pigmentos inorgânicos utilizados no fabrico de tintas de diferentes cores.....	6
Figura 3 - Exemplo da estrutura de uma resina poliéster insaturada e dos respetivos monómeros usados na sua polimerização.	8
Figura 4 - Exemplo da estrutura de uma resina epóxi e dos respetivos monómeros usados na sua polimerização.....	9
Figura 5 - Exemplo da estrutura de duas resinas fenólicas e dos respetivos monómeros usados na sua polimerização.....	9
Figura 6 - Exemplo da estrutura de uma resina de poliuretanos e dos respetivos monómeros usados na sua polimerização.	10
Figura 7 – Enquadramento da região do infravermelho no espectro das radiações eletromagnéticas.	12
Figura 8 - Tipos de vibrações moleculares. Alongamento (A) simétrico e (B) assimétrico; Deformação angular (C) de tesoura, (D) de baloiço, (E) de oscilação e (F) de torção. Os sinais + e – denotam movimentos para a frente e para trás do plano da folha, respetivamente.	13
Figura 9 - Esquema representativo da energia potencial prevista pelos modelos (A) harmónico e (B) anarmónico. Adaptado. ¹⁰	15
Figura 10 - Esquema ilustrativo de um NIR equipado com um interferómetro. Legenda: (1) Fonte de radiação, (2) Colimador, (3) Interferómetro ((a) <i>Beamsplitter</i> , (b) Espelho fixo, (c) Espelho móvel), (4) Espelho, (5) Amostra, (6) Detetor.	17
Figura 11 - Diferentes modos de aquisição no NIR.	17
Figura 12 - Posições das principais bandas de absorção da região NIR. Adaptado. ⁹ . 18	
Figura 13 - Classificação de alguns métodos de análise multivariada. PLS – Mínimos quadrados parciais, PCR – Regressão por componentes principais, ANN – Redes neurais artificiais, LDA – Análise discriminante linear, PLD-DA – Análise discriminante por PLS, PCA – Análise de componentes principais.	20
Figura 14 - Esquematização do algoritmo NIPALS na regressão por PLS.	21
Figura 15 - Transforações resultantes da aplicação de diferentes pré-tratamentos de dados a espectros brutos.	23
Figura 16 - Espectrofotómetro de infravermelho próximo da ABB com os diferentes modos de aquisição utilizados, (A) transmitância e (B) transletância.	26

Figura 17 - Esquema generalizado da construção dos modelos de previsão. (*) O valor de RMSECV é usado para avaliar os modelos qualitativos. (+) O valor de RMSEP é usado para avaliar os modelos quantitativos.	27
Figura 18 - Associação da propriedade de interesse a cada espectro.	29
Figura 19 - Várias opções de pré-processamento de dados disponibilizadas pelo <i>software</i> e aplicação da 1ª derivada (<i>Derivative</i>) a um conjunto de espectros.	29
Figura 20 - As áreas delimitadas a verde correspondem aos intervalos de variáveis considerados na construção do modelo.	30
Figura 21 - Gráfico dos valores PRESS em função do número de fatores latentes.	30
Figura 22 - (A) Gráfico 3D dos scores de um modelo qualitativo. (B) Gráfico dos valores previstos vs valores de referência obtido da validação cruzada de um modelo quantitativo.	31
Figura 23 - Esquematização do processo de validação empírica dos modelos qualitativos.	32
Figura 24 - Representação gráfica dos resultados obtidas da aplicação dos Modelo Implementado e Modelos Criado 1 e Criado 2 na previsão do teor de isocianatos em 11 produtos da CIN.	44
Figura 25 - Mecanismos de fragmentação de uma cadeia alifática por pirólise.	51
Figura 26 – Fragmentação do PVC por pirólise.	52
Figura 27 - Fragmentação do polimetilmetacrilato por pirólise.	52
Figura 28 - Alguns dos tipos de pirolisadores mais utilizados. F – Fluxo de gás arrastador A. Pirolisador de fornalha, (1) Forno, (2) Resistência de aquecimento; B. Pirolisador de ponto de Curie, (3) Liga metálica, (4) Bobina; C. Pirolisador de Filamento Resistivo, (5) Filamento. Adaptado ³¹	53
Figura 29 - Interface entre a (1) zona de pirólise e um GC através de válvula de 8 portas. (A) Posição Rest, (B) Posição Run. O traçado a verde delimita o percurso do gás arrastador enquanto o traçado a vermelho delimita o percurso do gás de purga.	55
Figura 30 - Principais fragmentos resultantes da pirólise de uma resina do tipo fenol-formaldeído. Legenda: (1) Fenol, (2) 2-metilfenol, (3) 2,6-dimetilfenol, (4) 2,4-dimetilfenol, (5) 2,4,6-trimetilfenol.	58
Figura 31 - Principais fragmentos resultantes da pirólise de uma resina epóxi. Legenda: (1) Bisfenol A, (2) Fenol, (3) 4-isopropilfenol, (4) p-isopropenilfenol.	58
Figura 32 - Estrutura química dos monómeros de resinas de isocianatos aromáticos e alifáticos. Legenda: (1) Diisocianato de tolueno, (2) Diisocianato de hexametileno (HDI).	59

Figura 33 - Disposição dos instrumentos utilizados nos ensaios de PY-GC/MS. Legenda: (1) Pirolisador da CDS Analytical, (2) Linha de transferência, (3) Cromatógrafo gasoso e (4) Espetrómetro de massa da Perkin Elmer.	60
Figura 34 - Pirograma da Resina HDI 1.	62
Figura 35 - Pirograma da Resina HDI 2.	62
Figura 36 - Pirograma de uma resina fenólica.	64
Figura 37 - Pirograma de uma resina epóxi (Resina Epóxi 1).	65
Figura 38 - Pirograma de uma resina epóxi (Resina Epóxi 1) com deteção apenas para iões com razão m/z igual a 213.	66
Figura 39 - Estrutura química dos compostos detetados no pirograma da Figura 48	66
Figura 40 - Pirograma de uma resina epóxi obtido em condições experimentais diferentes das do método implementado.	67
Figura 41 - Pirograma de uma tinta em pó.	68
Figura 42 - Espectro FT-IR do resíduo.	69
Figura 43 - Parte do pirograma do resíduo em análise.	71
Figura 44 - Pirogramas de diferentes amostras de uma mesma tinta obtidos a diferentes temperaturas de pirólise.	72
Figura 45 - Pirograma obtido da análise de uma amostra de tinta pirolisada a 350 °C.	73
Figura 46 - Estrutura química de (1) ANOX 20 Stabilizer e (2) fragmento fenólico identificado no pirograma do ensaio a 750 °C.	74
Figura 47 - Enquadramento da região dos raios-X no espectro das radiações eletromagnéticas.	77
Figura 48 - A) Principais interações dos raios-X com a matéria. B) Processo pelo qual a radiação característica de cada elemento é produzida.	78
Figura 49 - A) Orbitais atómicas e B) transições eletrónicas de acordo com a notação de <i>Siegnahn</i>	79
Figura 50 - A) Estrutura de tubo de raios-X. B) Esquematização de um espectrómetro EDXRF de excitação direta. Legenda: (1) Tubo de raios-X, (2) Filtros primários, (3) Colimador, (4) Amostra, (5) Detetor e (6) Câmara.	82
Figura 51 - Espectrómetro EDXRF da Hitachi utilizado nas análises qualitativas realizadas.	83
Figura 52 - A) Tinta branca aplicada sobre uma carta de cobertura. B) Reservatório da Chemplex® utilizado para a análise de pós e amostras líquidas.	84
Figura 53 - Fotografias das amostras dos 3 titânios analisados. A circunferência mais externa delimita a área de medição (diâmetro 5 mm).	85
Figura 54 - Espectros obtidos da análise do Titânio 1.	86

Figura 55 - Espectros obtidos da análise do Titânio 2.....	87
Figura 56 - Espectros obtidos da análise do Titânio 3.....	88
Figura 57 - Espectros obtidos da análise da Carga 1.....	89
Figura 58 - Espectros obtidos da análise da Carga 2.....	90
Figura 59 - Espectros obtidas da análise de uma tinta branca aplicada numa carta de cobertura.	91
Figura 60 - Parte do espectro obtido pela análise da Tinta por WDXRF.	92

Lista de Abreviaturas

ANN	Redes neurais artificiais
AOTF	Filtros ótico-acústicos sintonizáveis
CIN	Corporação Industrial do Norte
D.M.	Distância de Mahalanobis
EDXRF	Espetrómetro XRF de dispersão de energia
Er _a	Erro absoluto
FT-IR	Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GC	Cromatógrafo gasoso
HDI	Diisocianato de hexametileno
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LDA	Análise linear discriminante
LED's	Díodos emissores de luz
NIPALS	Mínimos quadrados parciais iterativos não-lineares.
NIR	Infravermelho próximo
PCA	Análise de componentes principais
PCR	Regressão por componentes principais
PLS	Regressão por mínimos quadrados parciais
PLS-DA	Análise discriminante por mínimos quadrados parciais
PRESS	Soma dos quadrados dos erros residuais previstos
Py-GC/MS	Pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa
Res.	Resina
RMSECV	Erro quadrático médio da validação cruzada
RMSEP	Erro quadrático médio de previsão
RPD	Desvio residual de previsão
Sol.	Solvente
T _R	Tempo de retenção
V.P.	Valor previsto
WDXRF	Espetrómetros XRF de dispersão de comprimento de onda
XRF	Fluorescência de raios-X
%NCO _{prev.}	Teor de isocianatos previsto
%NCO _{teór.}	Teor de isocianatos teórico
%Sól. _{prev.}	Teor de sólidos previsto
%Sól. _{ref.}	Teor de sólidos de referência

Objetivos e Enquadramento

O presente relatório de estágio foi desenvolvido no âmbito do Projeto de Estágio do Mestrado em Métodos Avançados e Acreditação em Análise Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, e os trabalhos nele apresentados foram realizados no Laboratório Analítico do Centro de Investigação e Desenvolvimento (I&D) da CIN – Corporação Industrial do Norte, situado na Maia.

O plano de estágio desenvolvido contemplava a execução de um projeto multidisciplinar centrado na caraterização química e no controlo de qualidade em produtos de pintura. Como tal, o mesmo apresentava 4 abordagens de aplicação, nomeadamente na espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), na pirólise acoplada à cromatografia gasosa com deteção por espectrometria de massa (Py-GC/MS) e na espectroscopia de fluorescência de raios-X (XRF).

No NIR os objetivos passavam pelo desenvolvimento de modelos quimiométricos que permitissem, por um lado, avaliar e controlar a qualidade de alguns produtos e, por outro, quantificar o teor de isocianatos e o teor de sólidos em endurecedores e vernizes. O NIR tem-se estabelecido como uma técnica de eleição na área do controlo da qualidade por permitir análises rápidas, sem a necessidade de uma preparação prévia da amostra e sem gerar resíduos, o que o torna numa técnica atrativa para avaliações praticamente instantâneas. Com o recurso a ferramentas estatísticas é possível desenvolver modelos capazes de prever uma dada propriedade de um produto ou se o mesmo se encontra dentro ou fora do intervalo de especificação estabelecido, permitindo identificar a presença de potenciais desvios na sua qualidade. Têm sido estes os caminhos percorridos, no laboratório, com a utilização do NIR, procurando-se continuamente desenvolver modelos de avaliação da qualidade para os novos produtos que vão sendo desenvolvidos, ou para produtos já existentes, mas que vêm a sua formulação alterada, e modelos que permitam a quantificação de certas propriedades de interesse de forma mais rápida e práticas que os métodos convencionais.

Já a aplicação da Py-GC/MS teve como principal objetivo dar continuidade ao trabalho desenvolvido anteriormente e que se focava na identificação de marcadores químicos que permitissem distinguir entre os diferentes tipos de resinas utilizados no fabrico de tintas. A complexidade deste tipo de amostras impõe algumas limitações à análise por certas técnicas mais atrativas operacionalmente num ambiente industrial. O recurso à Py-GC/MS procura colmatar algumas destas limitações e fornecer uma abordagem mais inequívoca na identificação de resinas.

No XRF, por ser a mais recente aquisição do laboratório analítico, o objetivo passou por explorar as funcionalidades da análise qualitativa (identificação de elementos) do equipamento, nomeadamente através da comparação entre os elementos detetados experimentalmente e os elementos descritos nos boletins técnicos de diversas matérias-primas. A capacidade de identificação de elementos do XRF introduz uma nova dimensão ao tipo de análise que o laboratório analítico passa a ser capaz de executar e que pode ser uma ferramenta útil em estudos comparativos e de quantificação.

Entidade de Acolhimento

Com uma atividade industrial iniciada em 1917, na altura sob a designação de Companhia Industrial do Norte, Lda., e que se estende até aos dias de hoje, a CIN – Corporação Industrial do Norte, S.A. é uma empresa que tem como principais atividades o fabrico e comercialização de tintas, vernizes e demais produtos de pintura.

Deste longo histórico de atividade destacam-se vários momentos que se revelaram cruciais para a cimentação da CIN como um grupo de referência no mercado das tintas e vernizes. A adoção de uma política de crescimento culminou na criação e desenvolvimento das Tintas CIN Angola e Tintas CIN Moçambique na década de 70. Em Portugal, a sua participação no mercado é reforçada com a aquisição da Fábrica de Tintas Lacose Lda e da Sotinco nas décadas seguintes. Durante a década de 90 e o início do novo milénio trazem uma forte entrada no mercado espanhol com a aquisição da Barnices Valentine e com a participação na sociedade DISA Pinturas, mais tarde totalmente incorporada pelo grupo CIN. O ano de 2007 marcou uma nova fase desta expansão com a aquisição da empresa francesa Celliose, S.A. Mais recentemente destaca-se ainda a aquisição da também francesa Monopol, assim como a entrada no mercado italiano com a aquisição, em 2021, da Boero Bartolomeu S.p.A.

Em 2010 A CIN inaugura o Centro I&D, na Maia. Este centro possui como principais áreas de atividade o estudo e desenvolvimento de produtos de revestimento decorativos e industriais. Para tal, o I&D alberga uma panóplia de departamentos essenciais a este tipo de trabalho, nomeadamente o laboratório da indústria, o laboratório dos decorativos, a colorimetria, o laboratório de ensaios de envelhecimento acelerado, a estação de ensaios de exposição natural e o laboratório analítico.

A CIN está presente nos quatro principais segmentos do mercado (construção civil, proteção anticorrosiva, indústria e *yatching and marine*) e conta com cerca de 1800 colaboradores distribuídos por mais de 15 países. Esta presença internacional conta com unidades fabris estabelecidas em Portugal, Espanha, França, Angola e Moçambique assim como com uma vasta rede de lojas próprias ou revendedores autorizados noutros mercados.

Atualmente, a CIN é líder no mercado ibérico de tintas e vernizes e, em agosto de 2022, alcançou o 35º lugar como maior produtor de tintas e vernizes do mundo no *Top Companies Report da Coatings World*.

Capítulo 1



1. Produtos de Pintura

A NP EN ISO 4618:2012 é uma norma que tem por objetivo definir os termos utilizados no domínio dos produtos de pintura, nomeadamente tintas, vernizes e matérias-primas para tintas e vernizes. Esta norma define um produto de pintura como “um produto líquido, em pasta ou em pó, que quando aplicado num substrato forma uma película protetora decorativa e/ou com propriedades técnicas particulares”.¹ Destes destacam-se as tintas e os vernizes, provavelmente os produtos de pintura mais conhecidos. Contudo, existem outros tipos de produtos que, não sendo especificamente considerados produtos de pintura, podem fazer parte da preparação e correta aplicação dos mesmos (**Tabela 1**).

Tabela 1 - Definições para alguns produtos de pintura e relacionados, segundo a NP EN ISO 4618:2012.¹

Produto	Definição
Diluyente	Líquido volátil simples ou em mistura que, sem ser solvente, pode ser usado em conjunto com o solvente sem causar qualquer efeito indesejável.
Endurecedor	Um produto multi-embalagem que, por mistura com o outro componente, forma por reação química uma película com as propriedades desejadas.
Tinta	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.
Verniz	Produto de pintura que quando aplicado a um substrato forma uma película sólida, transparente, dotada de propriedades protetoras, decorativas ou técnicas particulares.

1.1 Componentes dos Produtos de Pintura

A composição dos produtos de pintura é quantitativa e qualitativamente muito variada e a proporção de cada constituinte numa dada formulação depende de fatores como a natureza e o mercado dos próprios constituintes e da qualidade e das características pretendidas para a película (ditadas pela aplicação a que se destina o produto). De uma forma geral, estes constituintes são divididos em dois grupos: o extrato seco, que engloba tudo o que fica retido na película seca do produto, e o veículo volátil, do qual fazem parte os componentes que se evaporam durante o processo de secagem.

A composição genérica de uma tinta líquida, por exemplo, inclui pigmentos, resinas (também conhecidas como ligante ou veículo fixo), solventes, aditivos e cargas (Figura 1).

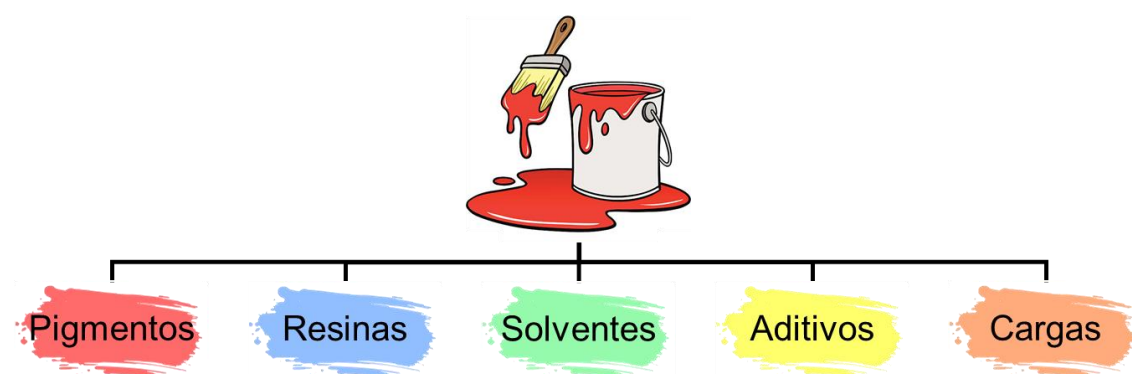


Figura 1 - Composição genérica de uma tinta líquida.

1.1.1 Pigmentos

Segundo a NP EN ISO 4618:2012, um pigmento é um “material corante, geralmente em forma de partículas finas, praticamente insolúvel no meio de suspensão, utilizado devido às suas propriedades óticas, decorativas ou protectoras”.¹ Os pigmentos podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos. Os pigmentos orgânicos conferem uma cor mais brilhante e uma maior cromaticidade, mas são menos resistentes a agentes físico-químicos, enquanto os pigmentos inorgânicos, apesar de apresentarem um menor brilho têm maior resistência térmica, à radiação UV e à corrosão, sendo mais adequados para a aplicação em ambientes exteriores (Figura 2).²

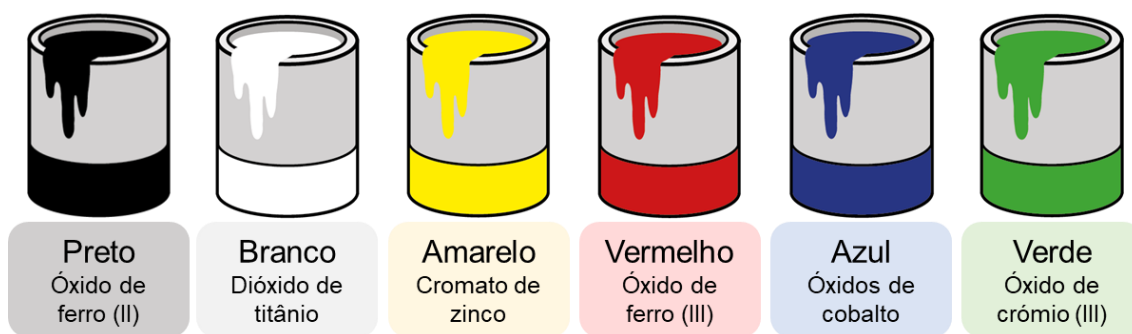


Figura 2 - Alguns dos pigmentos inorgânicos utilizados no fabrico de tintas de diferentes cores.

1.1.2 Solventes

O solvente é um líquido único, ou uma mistura de líquidos, volátil sob determinadas condições de secagem e no qual se dissolvem e/ou dispersam os restantes constituintes de uma tinta.¹ Este também está relacionado com a viscosidade

da tinta, a qual deve ser compatível com as condições de armazenamento e de aplicação desejadas sendo que, durante o processo de secagem, dá-se a evaporação do solvente permitindo a formação da película seca de revestimento. De acordo com o tipo de solvente utilizado, as tintas podem ser classificadas como de base solvente/não aquosa, quando o solvente principal faz parte do grupo dos hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, das cetonas ou dos álcoois, ou de base aquosa, quando o solvente principal é a água.

1.1.3 Cargas

As cargas são definidas como um produto granular ou em pó, insolúvel no veículo e utilizado para modificar ou influenciar determinadas propriedades físicas da tinta¹, como a viscosidade, o brilho, a permeabilidade da película, a resistência à abrasão ou o poder de cobertura. As principais cargas utilizadas em produtos de revestimento são predominantemente de cor clara, entre o branco e o cinzento, inorgânicas, inertes em relação à resina da formulação e diferem dos pigmentos por apresentarem um índice de refração mais baixo e um maior tamanho das partículas que estes. Desta forma, por contribuir para a definição das características da tinta, a utilização de cargas também pode ser vista como uma forma de diminuir o preço do produto final, uma vez que estes materiais são, normalmente, mais baratos.

Para além disso, determinadas cargas, devido às suas propriedades intrínsecas, facilitam o fabrico e aplicação, melhoram a qualidade e durabilidade, aumentam a impermeabilidade e elasticidade e definem determinadas características particulares das tintas (**Tabela 2**).

Tabela 2 - Alguns exemplos das cargas utilizadas no fabrico de tintas e as propriedades das mesmas.

Carga	Fórmula Química	Propriedades
Carbonato de cálcio	CaCO_3	Baixa dureza, pH ligeiramente alcalino.
Silicato de alumínio	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Resistência a pH's ácidos, fácil dispersão.
Silicato de magnésio	$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	Elevada absorção de óleos, aumenta a capacidade de adesão.
Sulfato de bário	BaSO_4	Elevada densidade, inércia química.

1.1.4 Resinas

A resina é o componente da tinta responsável tanto por agregar as partículas sólidas da suspensão depois do processo de secagem como pela aderência da tinta ao substrato. Está diretamente relacionada com a formação e robustez da película seca e é responsável pelas principais propriedades do revestimento.

De acordo com o seu estado inicial, as resinas presentes nas tintas podem ser classificadas como permutáveis, quando os materiais usados se encontram num estado não polimerizado ou apenas parcialmente polimerizado, ou não permutáveis, quando são baseadas em materiais polimerizados dispersos, ou dissolvidos, no meio de pintura.³ Desta forma, o tipo (ou tipos) de resina presente na tinta influenciará o processo de cura da tinta, que pode passar por reações de polimerização, fenómenos de coalescência ou por uma simples evaporação do solvente. Nos produtos de pintura destaca-se a utilização das resinas acrílicas, alquídicas, epóxi, poliéster, vinílicas, fenólicas e de poliuretanos.

As resinas poliéster referem-se a polímeros que resultam da condensação entre compostos com grupos carboxilo e compostos com grupos hidroxilo, nomeadamente poliácidos e polióis (**Figura 3**). Como acontece com as contrapartes acrílicas, estas resinas também podem surgir como copolímeros, passando a incluir monómeros para além dos citados acima, como o estireno, que podem participar em reações de reticulação.

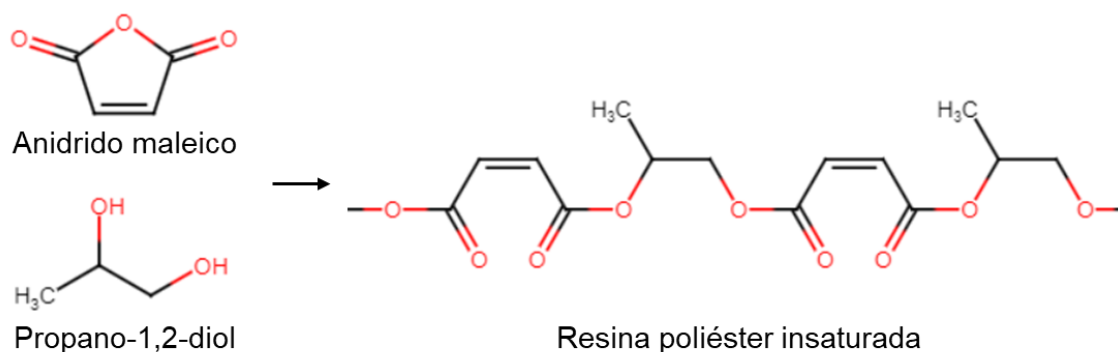


Figura 3 - Exemplo da estrutura de uma resina poliéster insaturada e dos respetivos monómeros usados na sua polimerização.

As resinas epóxi são habitualmente preparadas a partir de epícloridrina e de compostos dissustituídos com grupos hidroxilo, comumente o bisfenol A (**Figura 4**). Estas resinas formam películas com integridade mecânica muito boa. A combinação destas resinas com alcatrão permite obter um produto excecionalmente impermeável à

água e com ampla aplicação na pintura de estruturas que tenham de ser imersas em ambientes aquáticos.

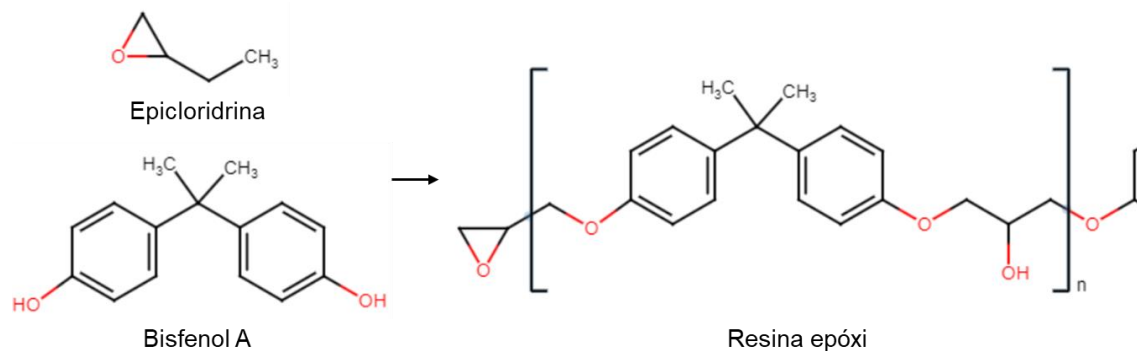


Figura 4 - Exemplo da estrutura de uma resina epóxi e dos respetivos monómeros usados na sua polimerização.

As resinas fenólicas resultam da reação entre o fenol e o formaldeído. Se esta reação for catalisada por uma base obtém-se um intermediário de baixo peso molecular conhecido como *Resole*, enquanto se for catalisada por um ácido obtém-se um intermediário conhecido como *Novolak* (**Figura 5**). O polímero formado apresenta uma estrutura tridimensional com um número elevado de ligações cruzadas depois de curado.⁴ Estas resinas apresentam uma elevada resistência à corrosão e à temperatura. Oferecem ainda uma boa aderência a uma grande variedade de substratos e mostram boa compatibilidade com outros polímeros.

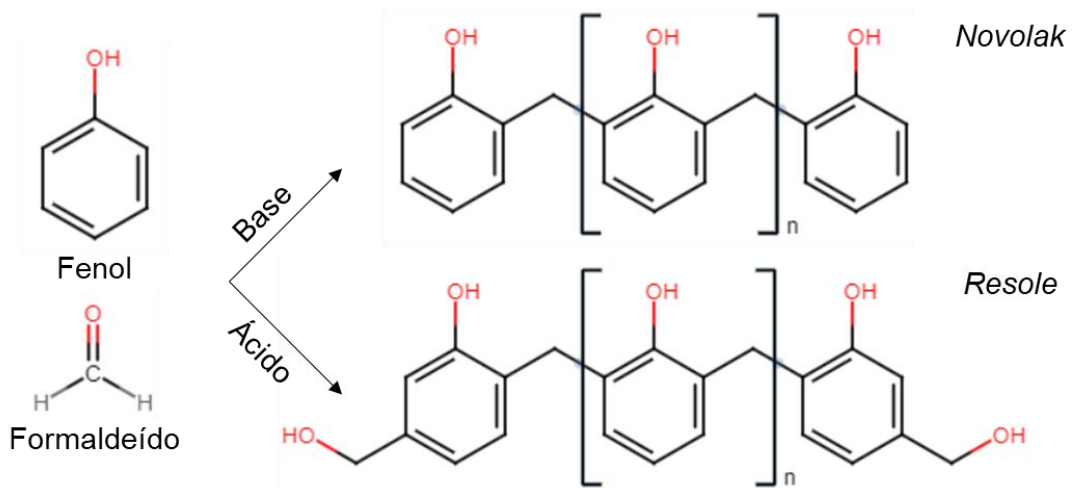


Figura 5 - Exemplo da estrutura de duas resinas fenólicas e dos respetivos monómeros usados na sua polimerização.

Por sua vez, as resinas de poliuretanos correspondem a polímeros sintéticos resultantes da reação de isocianatos polifuncionais com compostos funcionalizados com grupos hidroxilo reativos (**Figura 6**).¹

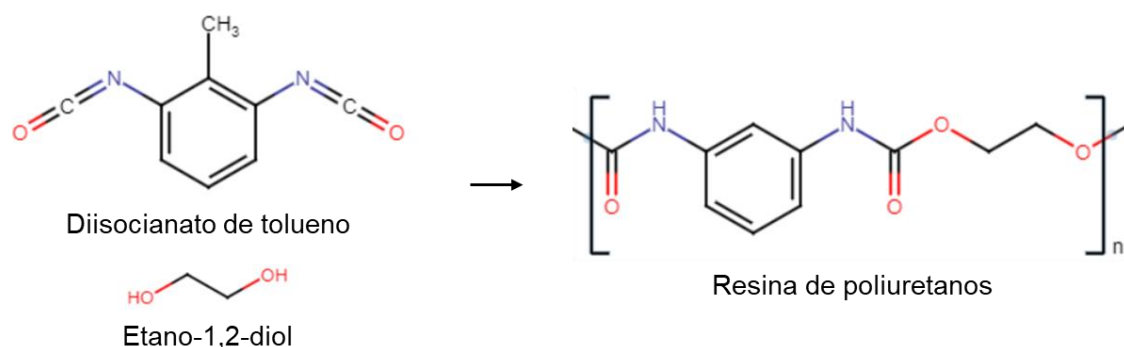


Figura 6 - Exemplo da estrutura de uma resina de poliuretanos e dos respetivos monómeros usados na sua polimerização.

Estas resinas apresentam uma estrutura altamente reticulada que se traduz numa película com elevada dureza, durabilidade e resistência a agentes químicos e ambientais.⁴

1.1.5 Aditivos

Os aditivos são definidos como “qualquer substância incorporada em pequenas quantidades a produtos de pintura para promover ou modificar uma ou mais propriedades”.¹ Habitualmente estas substâncias surgem no estado líquido, ou na forma de um pó, e a sua percentagem na formulação tende a não ultrapassar os 5%. Os aditivos são designados de acordo com a função que desempenham (**Tabela 3**).

Tabela 3 - Alguns dos aditivos utilizados no fabrico de tintas e as suas respetivas propriedades.

Aditivos	Função
Dispersantes	Facilitam a dispersão dos pigmentos na tinta, impedindo a sua floculação.
Anti-espuma	Usados para prevenir a formação de espuma durante o fabrico e a aplicação do produto.
Anti-peles	Previnem a formação de uma película sólida à superfície da tinta durante o seu período de armazenamento.
Biocidas	Evitam a degradação da tinta, antes e após a sua aplicação, por ação de bactérias, fungos ou algas.
Secantes	Catalisadores que aceleram o processo de secagem.
Estabilizadores	Previnem a degradação do polímero por ação mecânica e pela ação de agentes ambientais (radiação UV, calor).

Capítulo 2



2. Espectroscopia de Infravermelho Próximo

Apesar da descoberta, por William Herschel, da região do infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near-Infrared*) remontar ao final do século XVIII, a sua aplicação ao nível espectroscópico tardou em afirmar-se. Inicialmente vista como uma técnica sem interesse analítico, a espectroscopia de NIR ganha maior notoriedade com os trabalhos de Karl Norris, na década de 1960, na área da análise de produtos agrícolas. O advento de computadores e de programas capazes de processar os dados contidos num espectro de NIR, aliados ao desenvolvimento tecnológico dos equipamentos analíticos, facilitaram a disseminação desta técnica às mais diversas áreas.^{5, 6}

A radiação de infravermelho apresenta comprimentos de onda que vão dos 780 nm a 1 mm, encontrando-se entre a zona do visível e a radiação de micro-ondas, e pode ser dividida em 3 regiões: infravermelho próximo, médio e longínquo (**Figura 7**).

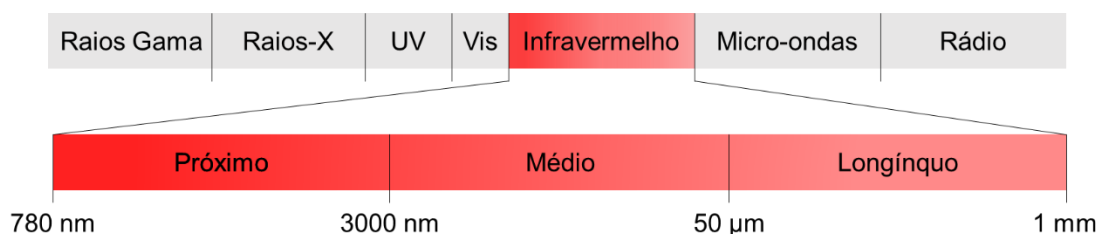


Figura 7 – Enquadramento da região do infravermelho no espectro das radiações eletromagnéticas.

Como acontece com as outras técnicas espectroscópicas, a espectroscopia de infravermelho baseia-se na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Os átomos, ou grupos de átomos, que participam em ligações químicas oscilam, um em relação ao outro, numa frequência que é definida pela força da ligação e pelas massas dos átomos que a estabelecem. Quando os átomos que participam nessa ligação apresentam diferentes distribuições de carga, a vibração natural da molécula é acompanhada por flutuações no seu momento dipolar, o que promove o aparecimento de um campo elétrico. Caso a frequência do campo elétrico de uma radiação incidente iguale a frequência vibracional natural de um dos modos de vibração da molécula então ocorre a absorção de energia, o que se traduz numa alteração da amplitude do modo vibracional em questão.⁷

Os modos de vibração molecular dependem, de uma forma geral, da geometria e do número de átomos da molécula. Moléculas poliatómicas lineares com p átomos possuem $(3p - 5)$ modos de vibração enquanto moléculas poliatómicas não-lineares com p átomos possuem $(3p - 6)$ modos. Estes fenómenos estão normalmente

relacionados com alterações nas distâncias entre os átomos (*stretching*) ou nos ângulos (*bending*) das ligações químicas. As vibrações de *stretching* podem ser divididas em simétricas e assimétricas, enquanto as vibrações de *bending* podem ser classificadas como de tesoura (*scissors*), de baloiço (*rocking*), de oscilação (*wagging*) e de torção (*twisting*)⁸ (Figura 8).

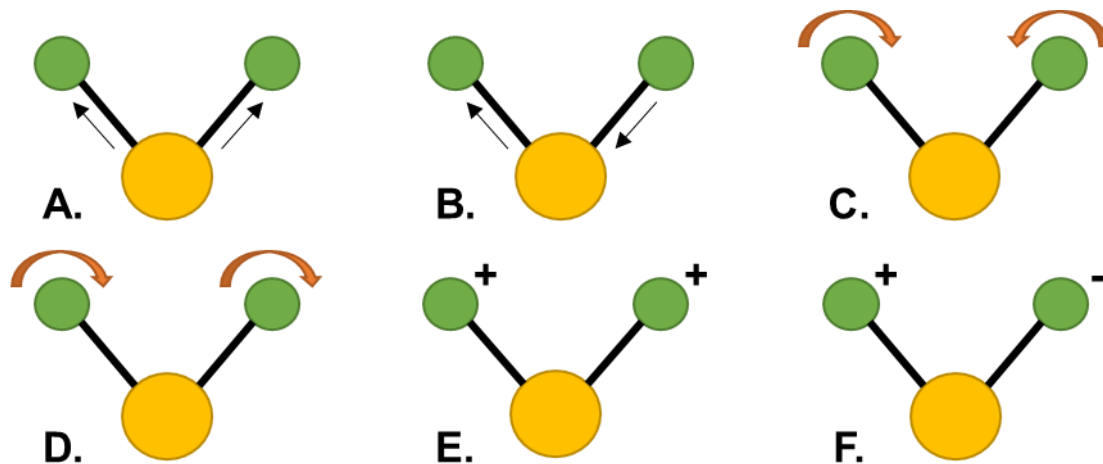


Figura 8 - Tipos de vibrações moleculares. Alongamento (A) simétrico e (B) assimétrico; Deformação angular (C) de tesoura, (D) de baloiço, (E) de oscilação e (F) de torção. Os sinais + e - denotam movimentos para a frente e para trás do plano da folha, respetivamente.

É importante notar que nem todos estes modos de vibração terão estados excitados na espectroscopia de absorção de infravermelho. O princípio de funcionamento da espectroscopia de infravermelho baseia-se na deteção da radiação de infravermelho que é absorvida, convertida num aumento da energia vibracional, e capaz de promover uma mudança do momento dipolar da molécula, o que se traduz no aparecimento de bandas de absorção nas regiões do espectro com o comprimento de onda da energia absorvida e com uma intensidade relacionada com a magnitude dessa mudança. Desta forma, apenas os modos de vibração que apresentem uma variação do momento dipolar não nula é que serão visíveis na espectroscopia de absorção de infravermelho.

O modelo mais simples para tentar descrever o comportamento vibracional numa molécula é o do oscilador harmónico, que pode ser retratado por duas massas esféricas (de massa m_1 e m_2) ligadas por uma mola com uma dada constante de força (k), no qual a frequência de uma vibração (ν) é descrita de acordo com a lei de Hooke:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{sendo} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{Equação 1})$$

Um modelo deste tipo, que permitiria fazer um paralelismo com as moléculas diatómicas, falha, contudo, ao nível atómico uma vez que prevê que os sistemas moleculares assumem níveis de energia vibracional contínuos, o que na realidade não se verifica, pois estes assumem valores discretos de energia. Uma adaptação à luz da mecânica quântica, para acomodar esta premissa permitiu, chegar à expressão:

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

onde E_{vib} corresponde à energia vibracional de cada nível, n corresponde ao número quântico vibracional (0, 1, 2, ...) e h à constante de *Planck*. Este modelo, ainda que facilite a compreensão do fenómeno de excitação dos modos vibracionais, levanta algumas restrições que não se adequam totalmente ao comportamento real dos sistemas moleculares e, em particular, ao que acontece experimentalmente na espectroscopia de NIR, uma vez que apenas seriam permitidas transições entre níveis adjacentes (também conhecidas como transições fundamentais, nas quais $\Delta n = \pm 1$), estes níveis seriam energeticamente equidistantes uns dos outros e as moléculas conseguiriam armazenar infinitas quantidades de energia sem haver a quebra das ligações químicas (**Figura 9A**).

Uma aproximação mais realista surge com a introdução do modelo anarmónico, que tem em conta comportamentos não ideais do oscilador. Por um lado, quando é fornecida energia suficiente às moléculas elas dissociam-se, neste caso devido à extensão vibracional e consequente quebra das ligações químicas, e, por outro lado, quando os átomos se aproximam observa-se um incremento de forças repulsivas entre os núcleos. Para além disso, surge ainda uma anarmonicidade elétrica associada a uma mudança do momento dipolar não linear ao deslocamento dos núcleos. A consideração destes fenómenos permite que se chegue à expressão:

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

onde y corresponde à constante de anarmonicidade. Este modelo, por sua vez, estipula que a separação entre níveis adjacentes diminui para níveis vibracionais elevados e ajuda a explicar a ocorrência de certas bandas, particularmente visíveis na espectroscopia de NIR, que não corresponderão às transições fundamentais (**Figura 9B**).^{5, 9, 10}

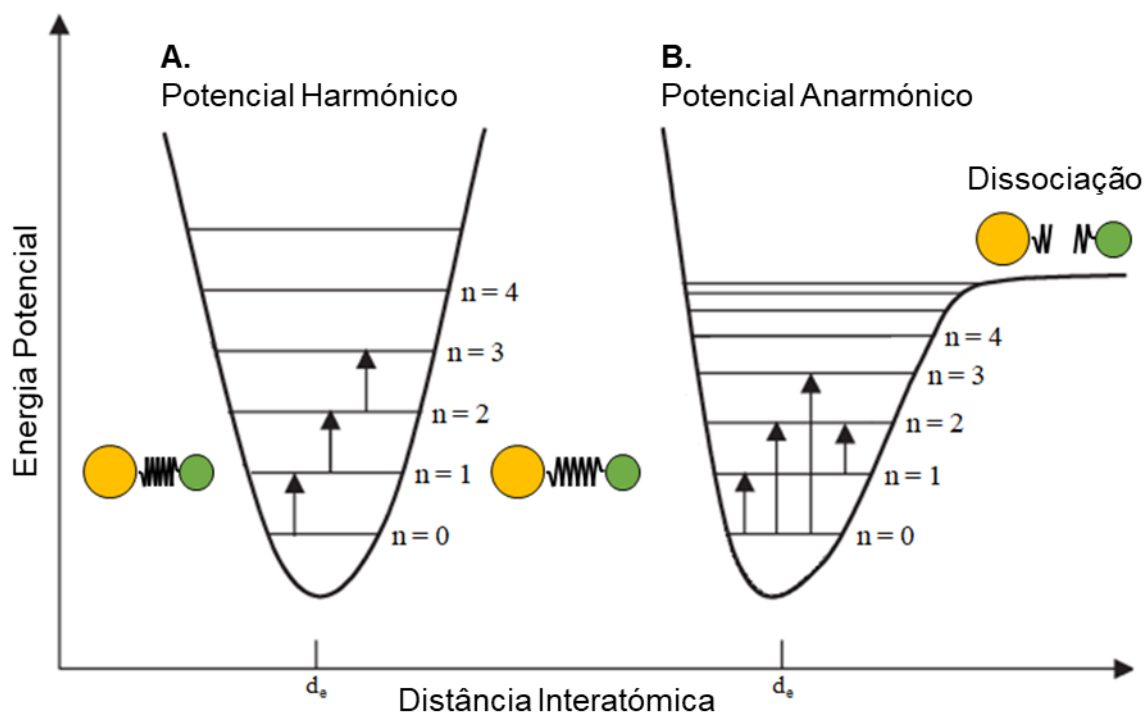


Figura 9 - Esquema representativo da energia potencial prevista pelos modelos (A) harmónico e (B) anarmónico. Adaptado.¹⁰

Estas bandas correspondem, predominantemente, a fenómenos de *overtones* e de combinações de bandas. Os *overtones* ocorrem quando um modo vibracional no estado fundamental é excitado para um nível energético que não o adjacente. A transição de $n = 0$ para $n = 2$ é designada como 1º *overtone*, de $n = 0$ para $n = 3$ é designada como 2º *overtone*, e assim sucessivamente. De acordo com a aproximação do oscilador harmónico, a energia necessária para que uma destas transições acontecesse teria de ser m vezes maior ($m = 1, 2, 3, \dots$) que a energia necessária para as transições fundamentais. Já o modelo anarmónico prevê que a energia desses *overtones* será ligeiramente menos que um múltiplo da energia das transições fundamentais, valores que se aproximam mais dos resultados experimentais obtidos. O fenómeno de combinação de bandas pode acontecer se dois ou mais modos de vibração interagirem, o que normalmente resulta no aparecimento de bandas cuja energia corresponde à soma da energia dos modos envolvidos.¹⁰

2.1 Instrumentação

A composição instrumental e funcional de um espectrofotómetro de NIR depende, genericamente, da fonte de luz, do mecanismo de seleção dos comprimentos de onda, do modo de aquisição e da deteção. As variações desta composição ocorrem de acordo

com fatores como o nível de sofisticação e a finalidade destinada dos diferentes aparelhos.

Uma das fontes de luz mais populares na espectroscopia de NIR é a lâmpada de halogéneo com filamento de tungsténio, a qual permite a emissão de radiação numa gama de comprimentos de onda larga (compreendidos entre 320 e 2500 nm). Também podem ser usados díodos emissores de luz (LED's) que, por apresentarem um consumo, preço e tamanho reduzidos, mas também uma faixa de comprimentos de onda de emissão estreita, se apresentam como uma abordagem viável para a utilização em equipamentos miniaturizados.¹¹

A seleção dos comprimentos de onda tem como objetivo filtrar um feixe de luz policromático de modo a obterem-se valores discretos de comprimentos de onda. As abordagens a este processo são muito diversas e incluem (mas não estão limitadas a) a utilização de filtros de interferência, filtros ótico-acústicos sintonizáveis (AOTF) ou redes de difração.^{11, 12} Existem, ainda, equipamentos cujo funcionamento se baseia na utilização de interferómetros (**Figura 10**), e que combinam uma alta precisão e exatidão na “seleção” dos comprimentos de onda com uma elevada razão sinal-ruído e rápidas aquisições.

Nestes espectralómetros um colimador torna a radiação proveniente da fonte em feixes de luz paralelos e direciona-os para o interferómetro. O interferómetro mais comumente empregue nestes equipamentos é o interferómetro de *Michelson*, o qual é composto por um divisor de feixes (*beamsplitter*), um laser (tipicamente de HeNe) e dois espelhos (um fixo e um móvel). O *beamsplitter* reflete parte dos feixes para o espelho fixo e transmite os restantes feixes para o espelho móvel. Os feixes são refletidos e retornam ao *beamsplitter* onde são recombinados e direcionados para o detetor. O laser controla o movimento do espelho e assegura o alinhamento do interferómetro. A interferência resultante da combinação dos dois feixes depende da diferença no caminho ótico percorrido e a variação da intensidade da radiação que sai do interferómetro em função do movimento de translação do espelho (e, consequentemente, do tempo) e que chega ao detetor permite obter um interferograma.¹³ O interferograma é depois transformado num espectro de absorção de infravermelho através da transformada de *Fourier*, o que facilita a interpretação dos dados. Esta abordagem permite fazer um varrimento muito rápido por um elevado número de comprimentos de onda e não necessita da utilização de componentes, fendas ou filtros, que acabam por restringir a quantidade de radiação que chega à amostra, melhorando a sensibilidade do equipamento.^{10, 13}

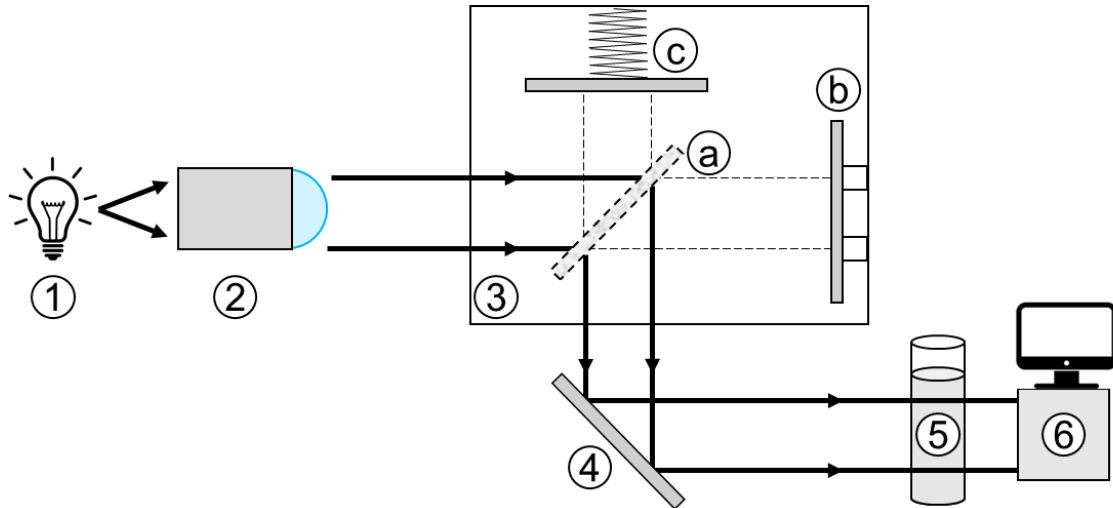


Figura 10 - Esquema ilustrativo de um NIR equipado com um interferómetro. Legenda: (1) Fonte de radiação, (2) Colimador, (3) Interferómetro ((a) *Beamsplitter*, (b) Espelho fixo, (c) Espelho móvel), (4) Espelho, (5) Amostra, (6) Detetor.

O modo de aquisição mais adequado para uma dada amostra é determinado pelas suas propriedades óticas e físicas. Materiais transparentes são habitualmente analisados por transmitância (**Figura 11A**). Líquidos turvos, muito espessos ou sólidos podem ser medidos por refletância difusa (**Figura 11B**) ou transfletância (**Figura 11C**).

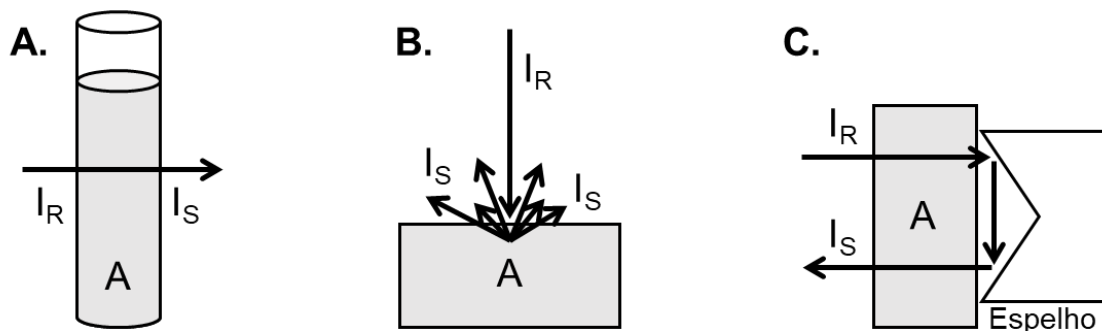


Figura 11 - Diferentes modos de aquisição no NIR.

O detetor transforma a energia da radiação que nele incide num sinal elétrico que depois é traduzido num sinal digital. Os detetores mais comuns são os de silício, que são rápidos, pequenos e muito sensíveis entre a região do visível e os 1100 nm, os de sulfureto de chumbo (PbS), mais lentos que os anteriores mas mais sensíveis entre os 1100 e os 2500 nm e com melhor razão sinal-ruído, e os de índio-gálio-arsénio (InGaAs), os quais combinam a rapidez dos detetores de silício com a ampla gama de comprimentos de onda dos detetores de PbS.¹⁴

2.2 Espectroscopia NIR no Controlo de Qualidade

O interesse na espectroscopia de NIR reside nas vantagens que esta apresenta comparativamente a outras técnicas instrumentais. Genericamente, esta técnica permite fazer uma análise não-destrutiva de amostras, tanto no estado líquido como no estado sólido, sem que estas necessitem de um tratamento prévio, o que elimina a necessidade de reagentes e a produção de resíduos. Para além disso, a aquisição espectral é rápida, tornando esta técnica especialmente atrativa quando comparada com outras cujo tempo de análise é mais extenso. Contudo, estas utilidades assentam num trabalho anterior de construção de modelos estatísticos (daqui em diante designados de modelos quimiométricos).

Estes modelos quimiométricos são necessários porque a região espectral do NIR é dominada quase exclusivamente pela sobreposição de bandas de absorção que podem ser atribuídas a fenómenos de *overtone* e de combinações vibracionais (**Figura 12**). Esta sobreposição dificulta o processo de associar determinadas bandas espectrais com os componentes individuais da amostra, uma vez que a absorção medida a um dado comprimento de onda pode resultar da excitação de várias espécies químicas. As bandas de absorção mais proeminentes que ocorrem na região NIR estão relacionadas com *overtones* e combinação de bandas das transições fundamentais das ligações C–H, O–H e N–H. Contudo, estas bandas da região NIR são menos intensas e mais largas que as contrapartes correspondentes da região do infravermelho médio.⁹

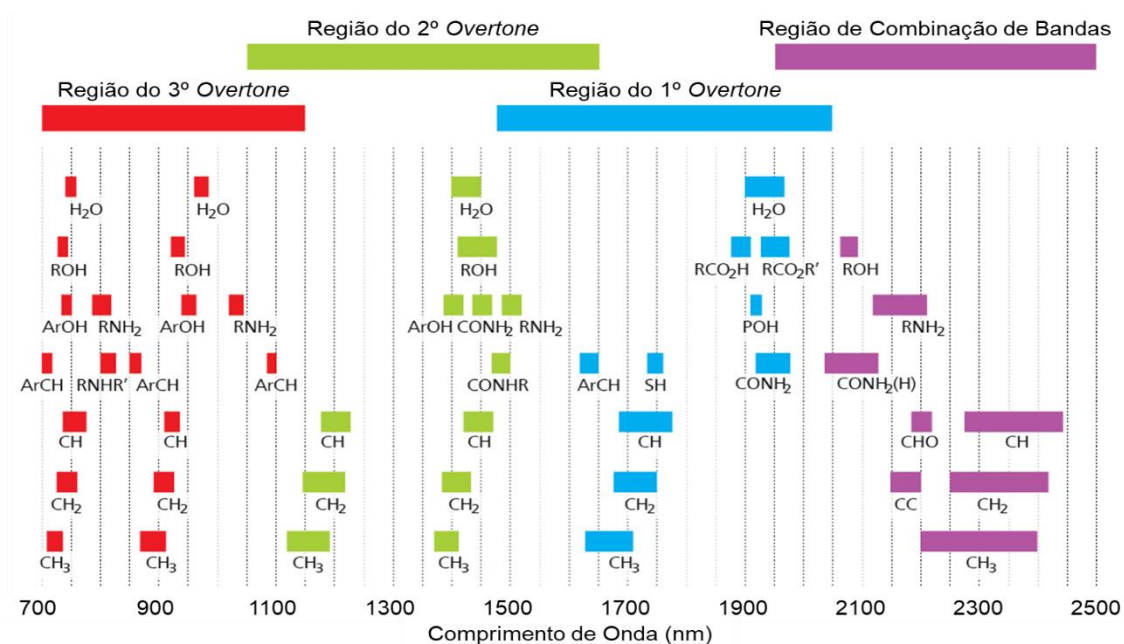


Figura 12 - Posições das principais bandas de absorção da região NIR. Adaptado.⁹

No momento da realização deste estágio, a aplicação da espectroscopia de NIR no laboratório analítico da CIN tinha como principais focos a avaliação da conformidade de matérias-primas, nomeadamente solventes, e produtos acabados, nomeadamente diluentes, endurecedores e vernizes, e a quantificação do teor de água, quer em produtos intermédios ainda em fase de produção quer em algumas matérias-primas.

2.3 Quimiometria

Uma definição bastante disseminada de quimiometria descreve esta área como “uma disciplina química que usa a matemática, a estatística e a lógica formal (a) para desenhar ou seleccionar os procedimentos experimentais ótimos; (b) para fornecer o máximo de informação relevante através da análise de dados químicos; e (c) para obter informação sobre sistemas químicos”.¹⁵

O desenvolvimento das técnicas analíticas tem culminado numa capacidade de se realizarem análises que facilmente resultam na obtenção de uma grande quantidade de dados. Quando, nessa análise, se mede a resposta do sistema em função da variação de mais do que duas variáveis então os dados obtidos serão de natureza multivariada, e quanto maior esse número de variáveis (maior dimensionalidade) mais complexa é a abordagem de tentar perceber como é que essas variáveis afetam o sistema simultaneamente. Assim, com recurso a certas abordagens matemáticas e estatísticas é possível analisar uma grande quantidade de dados de natureza multivariada com a finalidade de filtrar a informação que se correlaciona com uma certa propriedade de interesse – análise multivariada.

Os métodos de análise multivariada descritos são inúmeros e a decisão de qual aplicar deve ser feita tendo em conta fatores como a finalidade do modelo quimiométrico pretendido e as características da matriz de dados com que se está a trabalhar. De um modo geral, os métodos mais frequentemente utilizados permitem classificar amostras com base nas suas características (análise qualitativa/classificação) ou determinar uma dada propriedade das mesmas (análise quantitativa/regressão)¹⁶ (**Figura 13**).

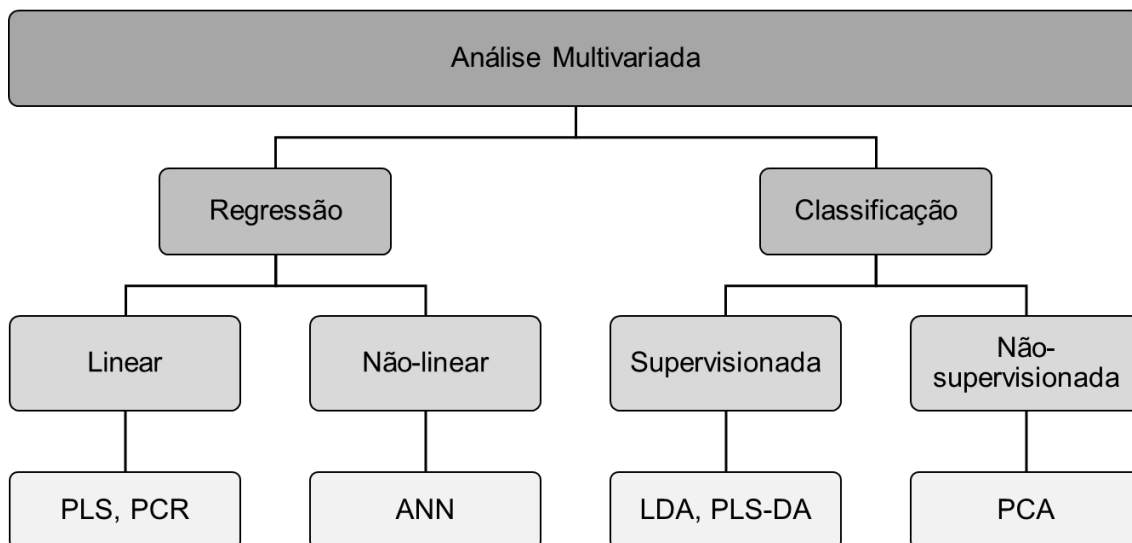


Figura 13 - Classificação de alguns métodos de análise multivariada. PLS – Mínimos quadrados parciais, PCR – Regressão por componentes principais, ANN – Redes neurais artificiais, LDA – Análise discriminante linear, PLD-DA – Análise discriminante por PLS, PCA – Análise de componentes principais.

Cada espectro NIR de uma amostra consiste num conjunto de dados de absorvância recolhidos a milhares de diferentes comprimentos de onda, o que resulta numa grande quantidade de informação espectral que tem de ser processada. Para além disso, é usual encontrar nos espectros NIR variáveis altamente correlacionadas o que significa que as absorvâncias medidas a dois, ou mais, comprimentos de onda não são independentes umas das outras. Isto é designado como multicolinearidade e pode apresentar-se como um obstáculo na construção de modelos quimiométricos, levando a previsões pouco exatas. Assim, é importante reduzir a quantidade de dados presentes nos espectros brutos e lidar com a multicolinearidade dos mesmos para melhorar o desempenho dos modelos criados.⁹

2.4 PLS

O método de regressão por PLS é útil para construir modelos preditivos quando se tem um grande número de variáveis (maior que o número de observações) que são altamente correlacionadas.¹⁷

O modelo é desenvolvido a partir de um conjunto de aprendizagem composto por duas matrizes, X e Y, constituídas por N observações (também designadas por casos, que podem ser, por exemplo, diferentes ordens de fabrico de um mesmo produto) com K variáveis-X, também designadas por variáveis preditoras, e M variáveis-Y, também conhecidas por variáveis dependentes, e a regressão por PLS procura por um conjunto de componentes de X que melhor preveem Y, mais especificamente, ela procura por um conjunto de fatores (ou variáveis) latentes que permitam a

decomposição simultânea das matrizes X e Y com a condição de que estes fatores expliquem a máxima covariância possível entre ambas,¹⁸ isto porque, de uma forma geral, quando se quer fazer uma previsão, as medições mais relevantes serão, provavelmente, aquelas que variam em função da propriedade de interesse que se pretende prever. Assim, a ideia central será estabelecer um modelo de regressão a partir destes fatores latentes de X e Y , e não a partir dos dados originais.

Genericamente e sob a forma matricial, as decomposições das matrizes X (Equação 4) e Y (Equação 5) são expressas da seguinte forma:

$$X = TP' + E \quad (\text{Equação 4})$$

$$Y = UQ' + F \quad (\text{Equação 5})$$

em que T corresponde à matriz dos *scores*, P à matriz dos *loadings* e E à matriz do erro residual de X , respetivamente. Por sua vez, as matrizes U , Q e F contêm os *scores*, *loadings* e o erro residual de Y , respetivamente. Os *scores* correspondem a projeções das observações no espaço dos fatores obtidos pela regressão enquanto os *loadings* correspondem às contribuições que cada variável tem na variação dos fatores. As matrizes residuais contêm a restante variância que não é explicada pelo modelo de regressão.

Existem diferentes algoritmos para descobrir esses fatores latentes e criar regressões por PLS. Um dos mais usuais é o algoritmo dos mínimos quadrados parciais iterativos não-lineares (NIPALS, do inglês *Non-linear Iterative Partial Least Squares*) (Figura 14).

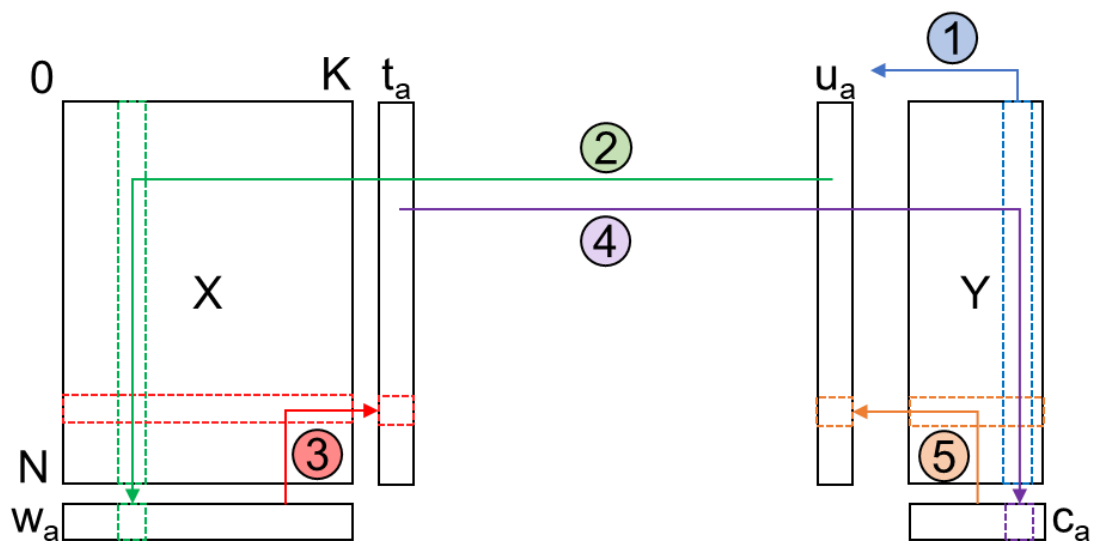


Figura 14 - Esquemática do algoritmo NIPALS na regressão por PLS.

O algoritmo começa por (1) selecionar uma coluna de Y como uma estimativa inicial para os *scores* de Y (u_a). (2) Cada coluna de X é relacionada com u_a , obtendo-se K regressões cujos coeficientes são guardados como os pesos de X (w_a). Estes pesos descrevem a covariância entre as variáveis preditoras e as respostas e são usados para assegurar que os fatores obtidos são ortogonais, ou não relacionados uns com os outros. De seguida, (3) cada linha de X é relacionada com os pesos registados em w_a . Os coeficientes desta relação são guardados como os *scores* de X (t_a). Isto significa que as linhas em X que apresentem um padrão similar ao descrito em w_a apresentarão os coeficientes mais elevados em t_a . Estes *scores* são depois usados para calcular os *loadings* de X . Depois, (4) todas as colunas de Y são relacionadas com t_a . Os coeficientes desta relação são guardados como os pesos de Y (c_a). Finalmente, (5) cada linha de Y é relacionada com c_a . Observações em Y que estejam altamente relacionadas com c_a terão coeficientes elevados em u_a . Toda esta sequência de passos corresponde a uma ronda do NIPALS e estes passos são repetidos até que u_a não varie significativamente. Os vetores w_a , t_a , c_a e u_a definem, em conjunto, o fator a .¹⁹

Os *scores* de X não só caracterizam a matriz X , mas também funcionam como bons preditores de Y . Assim, a propriedade de interesse ($\hat{y}$) é estimada por:

$$\hat{y} = TQ' = XW(P'W)^{-1}Q' = Xb \quad (\text{Equação 6})$$

e na qual se faz a multiplicação da matriz X (variáveis independentes, um espectro NIR de uma amostra desconhecida, por exemplo) com um vetor regressão apropriado (b) obtido através dos parâmetros determinados pelo algoritmo da regressão, sendo W a matriz dos pesos.^{20, 21}

Se Y for de natureza univariada, em que para cada amostra apenas se obtém uma variável resposta, então, invariavelmente, a calibração é feita tendo por base essa única propriedade. Contudo, Y pode ser de natureza multivariada e, nesse caso, surgem duas possibilidades: ou cada propriedade é calibrada uma de cada vez (PLS1), sendo que cada variável de Y é tratada como se fosse a única, ou então todas as propriedades registadas são calibradas em simultâneo (PLS2).²² Para além disso, à variável resposta pode ser dada uma natureza binária que expresse a intensão do utilizador de que uma dada amostra pertença, ou não, a uma dada classe, permitindo que se atribua à regressão PLS uma finalidade de análise discriminante. O princípio desta abordagem consiste numa regressão PLS clássica, mas na qual o valor de previsão dado pelo modelo irá expressar um grau de semelhança entre uma dada amostra “desconhecida” do modelo e as amostras incluídas na construção do mesmo, algo muito útil na avaliação da conformidade de produtos.

2.4.1 Pré-tratamento dos dados

O objetivo do pré-tratamento dos dados é remover as variações provocadas por fatores não relacionados com a propriedade da amostra que se está a analisar, melhorando a capacidade de previsão do modelo. Quando estamos a lidar com dados provenientes da espectroscopia de NIR, estes fatores referem-se, normalmente, a variações físicas incontroláveis das amostras, como diferentes tamanhos das partículas ou uma distribuição não homogênea das mesmas, e conduzem a efeitos dispersivos responsáveis por alterações da linha de base e por variações da intensidade das bandas de absorção.²³ Por outro lado, o pré-tratamento dos dados também permite que estes se tornem mais comparáveis entre si, caso estejam em diferentes escalas.

Existe uma panóplia de métodos de pré-processamento de dados descritos na literatura,²⁴ nomeadamente a correção da linha de base (BC), a derivatização e *Standard Normal Variate* (SNV) (**Figura 15**), mas é difícil definir qual deles será o mais adequado para um modelo em construção antes de se fazer uma avaliação e validação do mesmo, uma vez que o que pode parecer aceitável na teoria pode não ter a aplicabilidade desejada na prática.

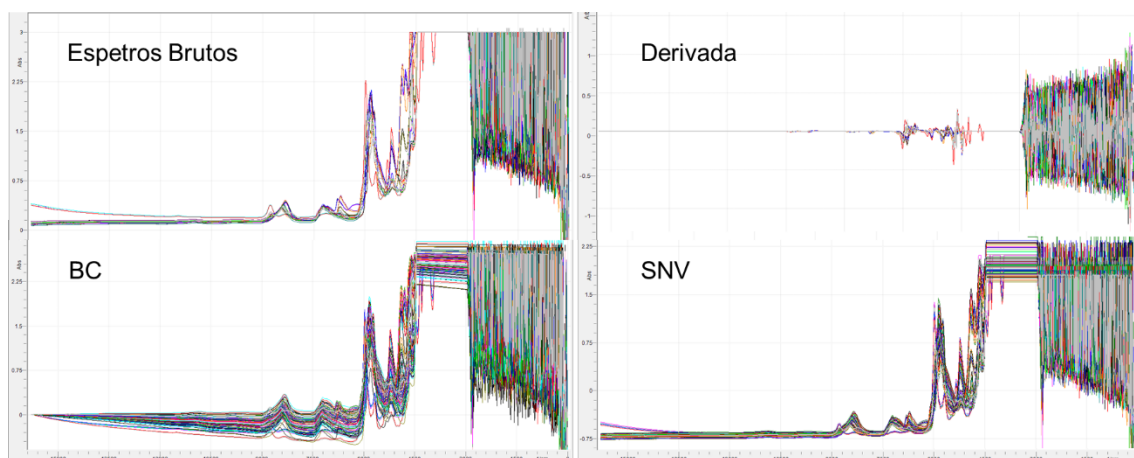


Figura 15 - Transformações resultantes da aplicação de diferentes pré-tratamentos de dados a espectros brutos.

2.4.2 Validação

Depois de construído o modelo ele tem de ser validado para avaliar se o mesmo se adequa como a ferramenta preditiva pretendida. Esta validação passa por testar o modelo em amostras que não foram incluídas na sua construção. Isto pode ser feito de duas maneiras: validação cruzada e validação empírica.

2.4.2.1 Validação Cruzada

Uma amostra (ou um conjunto de amostras) do conjunto de aprendizagem é selecionada, retirada e as restantes usadas para construir o modelo. À amostra deixada de fora é lhe aplicada o modelo criado e os resultados são comparados aos valores esperados. Este processo é repetido com diferentes amostras (ou conjuntos) até que todas as amostras tenham sido usadas pelo menos uma vez como conjunto teste. Desta abordagem resultam parâmetros estatísticos que nos podem ajudar a avaliar e melhorar o modelo criado, nomeadamente a soma dos quadrados dos erros residuais previstos (PRESS, do inglês *Predicted Residual Error Sum of Squares*), o erro quadrático médio da validação cruzada (RMSECV, do inglês *Root Mean Square Error of Cross Validation*), o erro quadrático médio de previsão (RMSEP, do inglês *Root Mean Square Error of Prediction*).

Os valores de PRESS são uma estimativa útil para selecionar o número de variáveis latentes ideal de forma a minimizar a ocorrência de *overfitting* (quando o número de variáveis latentes é demasiado grande, passando a incluir-se informação irrelevante) e *underfitting* (quando o número de variáveis latentes não é suficiente para explicar a maior parte da variabilidade dos dados). Este parâmetro é calculado por:²⁵

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{i-1})^2 \quad (\text{Equação 7})$$

sendo y_i o valor de referência e $\hat{y}_{i-1}$ o valor previsto pelo modelo excluindo uma medição. O valor de RMSECV é uma estimativa de como o modelo se comporta para casos não conhecidos. Esses casos não são usados para construir o modelo que lhes é aplicado mas continuam a fazer parte do conjunto de aprendizagem daí que não seja um parâmetro que estime como é que o modelo se irá comportar algum tempo depois da sua construção.²⁶

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-1}} \quad (\text{Equação 8})$$

sendo $\hat{y}_i$ o valor previsto e n o número medições incluídas na calibração. O valor de RMSEP é comumente usado como uma avaliação da capacidade de previsão do modelo, sendo uma medida da incerteza média que pode ser esperada quando se faz uma previsão numa amostra desconhecida. Como acontece com o RMSECV, este valor também é obtido em contexto de validação cruzada e as amostras “desconhecidas” também provêm de um conjunto já conhecido.²⁶

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

2.4.2.2 Validação Empírica

Nesta forma de validação, o modelo é efetivamente aplicado a amostras que não se encontram no conjunto de aprendizagem, sendo previstas as propriedades de interesse desejadas. Esse valor previsto é depois comparado com o valor de referência.

Para modelos de carácter qualitativo (PLS-DA) procura-se que os mesmos sejam capazes de estabelecer diferenças entre produtos conformes e não-conformes. Neste caso, o grau de semelhança de uma amostra desconhecida com as amostras do conjunto de aprendizagem é avaliado não só pelo valor de previsão (V.P.), mas também pela distância de Mahalanobis (D.M.), uma medida da distância entre um ponto e o centróide de uma distribuição no espaço multivariado.

Para modelos de carácter quantitativo procura-se que os mesmos deem um valor de previsão o mais próximo possível do valor de referência. Dessa previsão determinam-se os valores do coeficiente de determinação de previsão ($R^2_{\text{prev.}}$) e do desvio residual de previsão (RPD, do inglês *Residual Prediction Deviation*). O $R^2_{\text{prev.}}$ advém da comparação entre os valores previstos pelo modelo e os valores de referência das amostras usadas no processo de validação empírica. O desvio residual de previsão tem em consideração o erro de previsão e a variação dos valores de referência. Matematicamente é definido pela razão entre desvio padrão dos valores de referência do conjunto de validação ($\sigma_{\text{validação}}$) e o RMSEP do modelo.²⁷

$$RPD = \frac{\sigma_{\text{validação}}}{RMSEP} \quad (\text{Equação 10})$$

2.5 Equipamentos, Materiais e Métodos

O equipamento utilizado foi um espectrofotómetro de infravermelho próximo da ABB equipado com um suporte para *via/s* termostatzado (**Figura 16A**) e uma sonda móvel (**Figura 16B**), permitindo a recolha dos espectros NIR em modo de transmitância ou de transfletância, respetivamente.

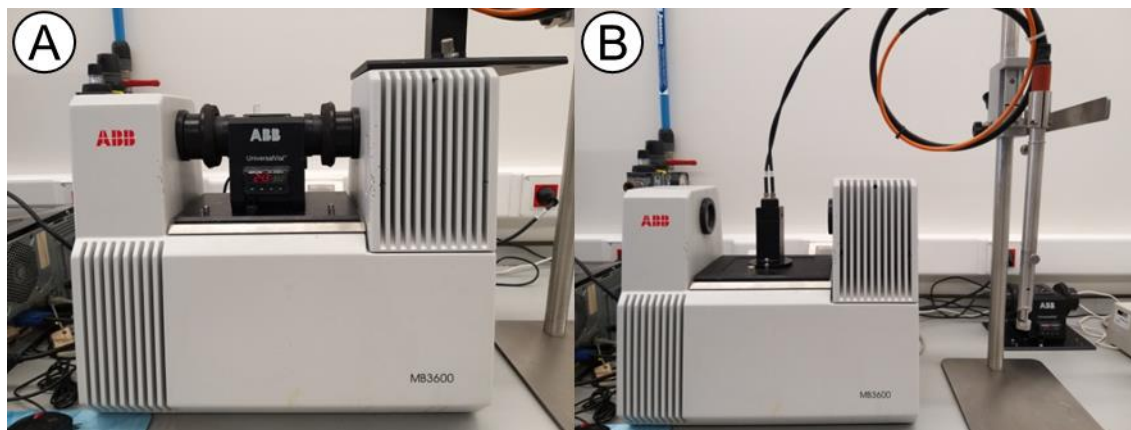


Figura 16 - Espectrofotómetro de infravermelho próximo da ABB com os diferentes modos de aquisição utilizados, (A) transmitância e (B) transfletância.

Alguns produtos foram analisados à temperatura de 30 °C com recurso ao suporte termostatzado para *via/s* devido à sua viscosidade, tendência para a presença de bolhas de ar e por serem suscetíveis de danificar a sonda. Os *via/s* utilizados eram de vidro transparente com capacidade para 1 mL de amostra. Produtos menos viscosos e transparentes foram analisados com recurso à sonda de transfletância.

O trabalho realizado ao nível do teor de sólidos envolveu, ainda, a utilização de uma balança semi-analítica da Mettler Toledo com uma incerteza de 0,001 g e de uma estufa da VWR com uma variação de temperatura de $\pm 2,5$ °C até 150 °C.

2.5.1 Construção dos Modelos de Previsão

De uma forma geral, a construção dos modelos de previsão, quer quantitativos quer qualitativos, seguiu o esquema ilustrado na **Figura 17**.

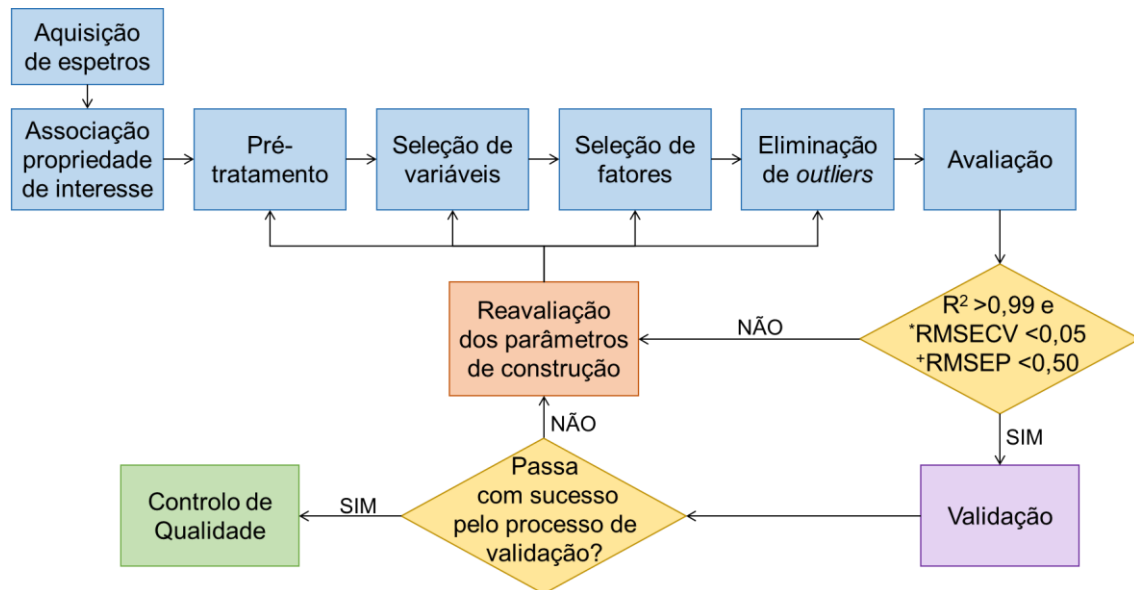


Figura 17 - Esquema generalizado da construção dos modelos de previsão. (*) O valor de RMSECV é usado para avaliar os modelos qualitativos. (+) O valor de RMSEP é usado para avaliar os modelos quantitativos.

Para assegurar a construção de modelos robustos é essencial que o conjunto de amostras de calibração seja representativo da variação natural das propriedades da amostra. O cumprimento desta especificação obrigou à aquisição de espectros de diferentes ordens de fabrico de um mesmo produto de forma a incluir nos modelos a variabilidade intrínseca do processo de produção fabril.

Após a aquisição de um número, e uma diversidade, suficiente de espectros, os mesmos são associados a uma dada propriedade de interesse (**Figura 18**). Este passo é diferente dependente do tipo de modelo que se pretende criar. (**Tabela 4**).

Tabela 4 - Propriedades de interesse e fonte dos valores de referência utilizados na construção dos modelos criados.

Tipo de Modelo	Propriedade de Interesse	Valores de Referência
Qualitativo	Aceitar/Rejeitar	Código binário em que 1 é para aceitar e 0 é para rejeitar.
Quantitativo	Teor de Isocianatos	Fornecidos nos certificados de análise das matérias-primas.
Quantitativo	Teor de Sólidos	Determinação com base na norma NP EN ISO 3251:2019

Os valores de referência utilizados na construção dos modelos de previsão do teor de isocianatos foram os valores descritos nos certificados de análise, enviados

pelos fornecedores de resinas de isocianatos. Estes modelos foram construídos a partir de espectros das matérias-primas, mas com a finalidade de serem aplicados a produtos acabados, nomeadamente a endurecedores, que contivessem isocianatos na sua composição. Os valores constantes nos certificados de análise são frequentemente obtidos de acordo com a norma ISO 11909:2007.

Os valores de referência utilizados na construção dos modelos de previsão do teor de sólidos foram obtidos experimentalmente no laboratório da CIN de acordo com a norma NP EN ISO 3251:2019, a qual especifica um método para determinar o conteúdo de matéria não-volátil, em massa, de tintas, vernizes, resinas e dispersões poliméricas. Esse método consiste em registar a massa de um prato metálico ou de vidro (75 mm de diâmetro interno e pelo menos 5 mm de altura) e pesar, para dentro do mesmo, uma certa quantidade de amostra. O prato com a amostra é depois colocado numa estufa previamente mantida a uma temperatura definida durante um período de tempo igualmente definido. De acordo com a natureza das amostras em estudo, e tendo em conta a recomendação da norma, definiu-se que o procedimento passaria por pesar cerca de 1 grama de amostra para um prato metálico e que este seria colocado numa estufa a 105 °C pelo período de uma 1 hora. Após esse tempo, o prato é novamente pesado para que se registe o peso do mesmo com o resíduo seco. Assim, o teor de sólidos (%Sól.) é calculado de acordo com a expressão:

$$\%Sól. = \frac{(m_{pr}-m_p)}{(m_{pa}-m_p)} \times 100 \quad \text{(Equação 11)}$$

em que m_{pr} corresponde à massa do prato com o resíduo, m_p à massa do prato vazio e m_{pa} à massa do prato com a amostra antes de este ter sido levado à estufa. A norma recomenda que os ensaios sejam feitos em duplicado, mas, durante este estágio, foram realizados em triplicado, tendo-se considerado o valor médio dos mesmos. A norma refere, ainda, que se os resultados diferirem mais de 2% do valor médio os ensaios devem ser repetidos,²⁸ mas o laboratório definiu o valor limite dessa diferença em 1%.



Figura 18 - Associação da propriedade de interesse a cada espetro.

Depois de associada a propriedade de interesse, os espetros são sujeitos a um pré-tratamento. O *software* utilizado disponibiliza múltiplas opções para este passo e os cálculos são efetuados automaticamente (**Figura 19**).

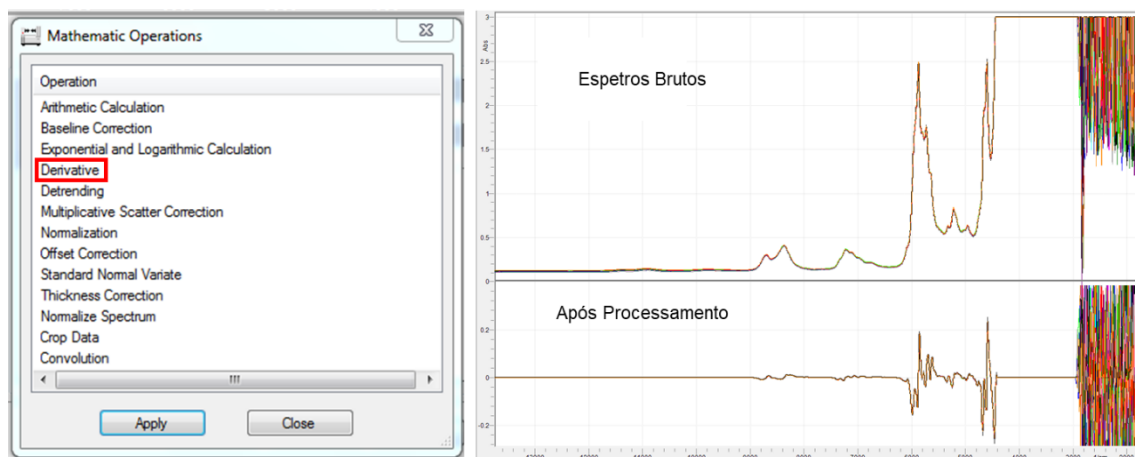


Figura 19 - Várias opções de pré-processamento de dados disponibilizadas pelo *software* e aplicação da 1ª derivada (*Derivative*) a um conjunto de espetros.

De seguida, selecionam-se as zonas espectrais que se considera conterem a informação mais relevante. Também se pode utilizar o espetro na sua totalidade, sendo habitual rejeitar-se as zonas com muito ruído (**Figura 20**).



Figura 20 - As áreas delimitadas a verde correspondem aos intervalos de variáveis considerados na construção do modelo.

O número de fatores latentes que passarão a explicar a variabilidade dos dados são escolhidos em função do gráfico dos valores de PRESS, no qual se procura pelo mínimo da função ou pelo número de fatores a partir do qual não se verifica uma variação significativa do valor de PRESS para minimizar a ocorrência de *overfitting* e *underfitting* mencionados anteriormente (**Figura 21**).



Figura 21 - Gráfico dos valores PRESS em função do número de fatores latentes.

Assim como a associação da propriedade de interesse, os parâmetros estatísticos utilizados para avaliar os modelos criados dependem da finalidade dos mesmos. Para modelos qualitativos procura-se que $R^2 > 0,990$ e que $RMSECV \leq 0,050$. Também é feita uma avaliação da distribuição dos scores de X pelo espaço dos 3 primeiros fatores latentes, procurando-se que o modelo fosse capaz de criar uma relação de similaridade entre os espectros de um mesmo produto ao mesmo tempo que era capaz de distinguir estes dos espectros de produtos com uma composição próxima

também utilizados no processo de construção (**Figura 22A**). Já para os modelos quantitativos procurava-se que o valor de R^2 fosse o mais próximo de 1 possível e que o valor de $RMSEP \leq 0,50$ (**Figura 22B**).

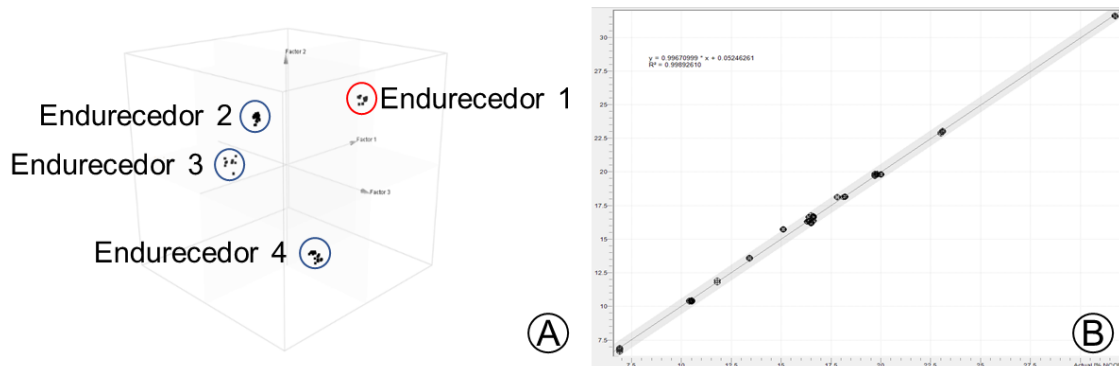


Figura 22 - (A) Gráfico 3D dos scores de um modelo qualitativo. (B) Gráfico dos valores previstos vs valores de referência obtido da validação cruzada de um modelo quantitativo.

Este conjunto de passos é o mais trabalhoso de todo o processo uma vez que se baseia numa abordagem de tentativa-erro, experimentando-se vários pré-tratamentos, várias zonas espectrais e diferentes números de fatores até que se obtenham os parâmetros estatísticos indicados. Quando isso acontece então os modelos passam para o processo de validação empírica.

2.5.2 Validação Empírica de Modelos Qualitativos

O primeiro passo da validação dos modelos qualitativos consiste em fazer variar a composição do produto, a fim de se simular eventuais desvios no processo de produção, e avaliar a resposta do modelo criado para este. Estas alterações da composição têm por base a formulação do produto em questão e procuram criar amostras que estejam fora dos limites de especificação para avaliar se o modelo é capaz de detetar quando o produto não foi produzido corretamente. Neste caso, considerou-se que um produto se encontrava dentro dos limites de especificação quando o modelo fornecia, simultaneamente, um o valor de previsão (V.P.) entre 0,950 e 1,050 e uma distância de Mahalanobis (D.M.) inferior a 3.

Se o modelo for capaz de rejeitar as amostras alteradas e de aceitar 3 fabricos subsequentes então o mesmo é considerado validado e passa a ser uma ferramenta de controlo de qualidade do produto. Se isto não acontecer então é necessário rever e alterar os parâmetros de construção do modelo, como o pré-tratamento de dados utilizado, as gamas espectrais seleccionadas e o número de fatores latentes definido, assim como pode ser necessário fazer a aquisição de mais espectros (**Figura 23**).

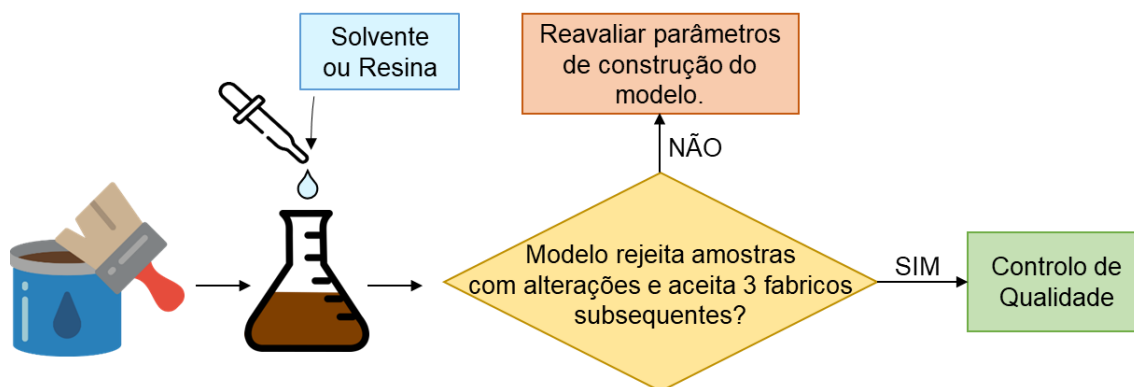


Figura 23 - Esquematização do processo de validação empírica dos modelos qualitativos.

É importante notar que a magnitude das alterações aplicadas é definida em função das proporções de cada um dos componentes que constituem o produto em questão. Alterações muito diminutas em componentes que se encontrem em grandes proporções, normalmente, não resultam em alterações espectrais significativas o suficiente que permitam ao modelo distinguir os produtos alterados dos não-alterados, isto porque a informação espectral já é dominada pelo sinal desse componente, daí que as alterações efetuadas não sejam sempre nas mesmas quantidades. Estas alterações são expressas em % (m/m), ou seja, quando mais adiante surgirem termos como “+5% Sol. A” significa, por exemplo, que foram adicionados 5 gramas do Solvente A a 100 gramas do produto. Este passo é repetido para cada componente do produto e as alterações são feitas em amostras independentes, ainda que as mesmas possam partir da mesma ordem de fabrico quando a quantidade de produto disponibilizada é suficiente.

2.5.3 Validação Empírica de Modelos Quantitativos

A validação dos modelos quantitativos foi um pouco mais direta e implicou aplicar o modelo a amostras que, igualmente, não tinham sido incluídas na sua construção e comparar se os valores previstos se aproximavam, ou não, dos valores de referência. Para que estes modelos sejam considerados empiricamente validados os valores de $R^2_{prev.}$ e de RPD devem ser superiores a 0,900 e 5,00, respetivamente.

Como os modelos de previsão do teor de isocianatos foram construídos com espectros das resinas de isocianatos, o passo lógico para a validação destes modelos passa por aplicá-los a estas matérias-primas. Contudo, os mesmos foram criados com a finalidade de se prever o teor de isocianatos em produtos, nomeadamente endurecedores, os quais podem conter uma mistura de resinas, de solventes e até alguns aditivos. Assim, a validação destes modelos passou por aplica-los não só sobre

as resinas, mas também sobre diferentes produtos, compostos por diferentes tipos de resinas (alifáticas, aromáticas, mistas), diferentes solventes e com diferentes valores teóricos de teor de isocianatos.

Já para os modelos de previsão do teor de sólidos, estes são construídos com espectros do produto inalterado e diluído com a finalidade de se estender a gama dos valores de trabalho para lá da variabilidade natural das amostras. Desta forma, também durante a validação se aplicaram os modelos criados a amostras inalteradas e diluídas dos produtos em questão.

2.6 Resultados e Discussão

2.6.1 Modelos Qualitativos

No decorrer do período do estágio foi possível criar 11 modelos qualitativos para a análise de 11 produtos diferentes, nomeadamente 4 endurecedores, 3 diluentes e 4 vernizes. (Tabela 5)

Tabela 5 - Parâmetros de construção e de validação cruzada dos modelos qualitativos criados.

Produto	Pré-tratamento	N.º de Fatores	R ²	RMSECV
Endurecedor 1	1ª Derivada	5	0,998	0,015
Endurecedor 2	1ª Derivada	7	0,999	0,014
Endurecedor 3	1ª Derivada	5	0,999	0,012
Endurecedor 4	SNV	5	0,995	0,003
Diluyente 1	1ª Derivada	5	0,999	0,014
Diluyente 2	1ª Derivada	6	0,998	0,023
Diluyente 3	SNV	4	0,997	0,018
Verniz 1	1ª Derivada	7	0,999	0,013
Verniz 2	1ª Derivada	5	0,999	0,002
Verniz 3	1ª Derivada	6	0,996	0,029
Verniz 4	1ª Derivada	5	0,999	0,008

Para os produtos considerados os melhores resultados foram obtidos através da aplicação da 1ª Derivada como pré-tratamento dos dados. Como mencionado anteriormente, para que um dado modelo avançasse para o processo de validação empírica o mesmo deveria apresentar um valor de R² igual ou superior a 0,990 e um valor de RMSECV igual ou inferior a 0,050. Estes requisitos são preenchidos em todos os modelos criados, daí que os mesmos sejam considerados aptos para passar para o processo de validação empírica. Contudo, devido ao limitado número de amostras do produto “Diluyente 3” não foi possível dar início ao processo de validação empírica do modelo para ele criado. Quanto ao estado de desenvolvimento dos restantes modelos, os mesmos podem encontrar-se em diferentes estágios do processo de validação empírica como será abordado de seguida.

2.6.1.1 Endurecedor 1

O Endurecedor 1 é um produto que teve a sua formulação alterada o que implicou que se adquirisse novos espetros e que se criasse um novo modelo para este

endurecedor. Assim, durante o decorrer do estágio foi possível finalizar o processo de aquisição de espectros do Endurecedor 1, construir o respetivo modelo qualitativo, validá-lo e ainda verificar como este se comportou, enquanto ferramenta preditiva, para as subsequentes amostras deste produto que foram chegando ao laboratório (**Tabela 6**).

A atribuição dos resultados “Aceite” e “Rejeitado” para este modelo (assim como para os restantes modelos qualitativos aqui apresentados) é feita em função do valor de previsão (V.P.) e da distância de Mahalanobis (D.M.) através de critérios já descritos na secção anterior.

Tabela 6 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Endurecedor 1.

	Nota	V. P.	D. M.	Resultado
Amostra 1	-	1,009	0,87	Aceite
+ 5% Sol. A	Adicionado à Amostra 1	1,118	0,89	Rejeitado
+ 5% Res. A	Adicionado à Amostra 1	0,884	0,98	Rejeitado
Amostra 2	-	1,007	1,05	Aceite
Amostra 3	-	0,989	1,33	Aceite
Amostra 4	-	1,028	1,19	Aceite
Amostra 5*	-	0,998	1,59	Aceite
Amostra 6*	-	1,021	1,25	Aceite
Amostra 7*	-	1,016	1,27	Aceite

*) resultados após o modelo ter passado para controlo de qualidade.

O modelo criado foi capaz de rejeitar as amostras que tinham sido adulteradas e ainda aceitar 3 amostras inalteradas subsequentes do Endurecedor 1, passando com sucesso pelo processo de validação empírica. Isto permitiu que o mesmo passasse a ser utilizado como ferramenta de controlo de qualidade deste produto, tendo sido já neste estágio que foi aplicado às amostras 5, 6 e 7. Os parâmetros obtidos resultaram na aprovação das ordens de fabrico que deram origem a essas amostras.

2.6.1.2 Endurecedor 2

O Endurecedor 2 corresponde a um produto novo e durante o decorrer do estágio foi possível concluir a aquisição de espectros, construir o modelo e ainda dar início ao processo de validação do mesmo (**Tabela 7**).

Tabela 7 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Endurecedor 2.

	Nota	V. P.	D. M.	Resultado
Amostra 1	-	0,967	1,12	Aceite
+ 3% Sol. A	Adicionado à Amostra 1	0,923	1,94	Rejeitado
+ 3% Sol. B	Adicionado à Amostra 1	1,169	1,67	Rejeitado
+ 5% Res. A	Adicionado à Amostra 1	0,910	0,83	Rejeitado
Amostra 2	-	1,023	1,57	Aceite

Neste caso foi possível dar início à validação do modelo construído, contudo, devido ao limitado número de amostras disponibilizadas, não foi possível concluir esse processo, sendo necessário aguardar por novas ordens de fabrico do produto e avaliar a resposta do modelo quando aplicado a essas novas amostras.

2.6.1.3 Endurecedor 3

O Endurecedor 3 corresponde a um produto que já tinha um modelo implementado, mas cujo desempenho se começou a afastar do aceitável, isto porque este produto era muitas vezes confundido com um produto de composição próxima, o que implicava o recurso a outras técnicas de análise para averiguar se a qualidade do mesmo era aceitável. Desta forma, o modelo encontrava-se em estado de otimização o que levou à aquisição de mais espetros deste produto, à criação de um novo modelo e à validação do mesmo (**Tabela 8**).

Tabela 8 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Endurecedor 3.

	Nota	V. P.	D. M.	Resultado
Amostra 1	-	0,971	0,81	Aceite
+ 5% Sol. D	Adicionado à Amostra 1	0,960	3,14	Rejeitado
+ 3% Sol. E	Adicionado à Amostra 1	1,110	10,46	Rejeitado
+ 5% Res. B	Adicionado à Amostra 1	0,912	3,20	Rejeitado
Amostra 2	-	1,035	1,06	Aceite
+ 5% Sol. A	Adicionado à Amostra 2	1,163	6,88	Rejeitado
+ 5% Sol. C	Adicionado à Amostra 2	0,689	2,75	Rejeitado
Amostra 3	-	0,991	1,31	Aceite
Amostra 4	-	1,005	1,79	Aceite
Amostra 5	-	0,975	1,00	Aceite

Numa primeira fase, o modelo construído foi capaz de rejeitar a Amostra 1 alterada com os Solventes D e E e a Resina B, componentes que fazem parte da formulação do produto. Para além disso, as alterações introduzidas à Amostra 2 procuraram avaliar a resposta do modelo à potencial adição de componentes que não fazem parte da formulação do produto, como é o caso dos Solventes A e C. Esta abordagem teria como objetivo estudar a capacidade do modelo de detetar desvios no processo de produção que estivessem relacionados com a troca de solventes. Contudo, a sua execução não é, de todo, a mais correta uma vez que o ideal seria fabricar uma amostra do produto, mas substituindo-se um dos solventes da sua formulação por um outro. Esta execução poderia ser possível dentro do âmbito laboratorial, mas a mesma não foi testada. Posto isto, no limite, pode dizer-se que o modelo é capaz de rejeitar amostras do produto que tenham sido alteradas com os Solventes A e C.

2.6.1.4 Endurecedor 4

O Endurecedor 4, tal como o Endurecedor 1, teve a sua formulação alterada e, portanto, foi necessário concluir a aquisição de espectros, criar e validar o modelo criado (**Tabela 9**).

Tabela 9 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Endurecedor 4.

	Nota	V. P.	D. M.	Resultado
Amostra 1	-	0,982	0,92	Aceite
+ 5% Sol. F	Adicionado à Amostra 1	1,099	2,42	Rejeitado
+ 5% Res. C	Adicionado à Amostra 1	0,944	0,89	Rejeitado
+ 3% Res. D	Adicionado à Amostra 1	0,911	1,22	Rejeitado
Amostra 2	-	1,037	0,97	Aceite
Amostra 3	-	0,991	0,94	Aceite

Tal como os anteriores, também este modelo foi capaz de rejeitar as amostras alteradas do produto. Contudo, a rejeição da Amostra 1 alterada com 5% da Resina C ocorre numa situação muito limítrofe, isto é, projetando um valor de previsão de 0,944. Isto poderá estar relacionado com o facto da Resina C ser o componente maioritário da formulação do Endurecedor 4.

2.6.1.5 Diluente 1

O Diluente 1 teve a sua formulação alterada e o modelo existente deixou de conseguir aprovar amostras que se encontravam dentro dos limites da especificação

definida. Para verificar se a qualidade do produto era aceitável recorria-se a uma análise por cromatografia gasosa, muito mais demorada e que exigia a utilização de consumíveis. Para tentar eliminar a necessidade de se recorrer a essa análise para averiguar a qualidade do produto foram adquiridos mais espetros do mesmo, foi criado e validado um novo modelo (**Tabela 10**).

Tabela 10 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Diluente 1.

	Nota	V. P.	D. M.	Resultado
Amostra 1	-	1,015	0,56	Aceite
+ 5% Sol. A	Adicionado à Amostra 1	1,003	1,46	Aceite
+ 10% Sol. A	Adicionado à Amostra 1	0,982	13,30	Rejeitado
+ 5% Sol. B	Adicionado à Amostra 1	0,969	1,21	Aceite
+ 10% Sol. B	Adicionado à Amostra 1	0,925	2,11	Rejeitado
Amostra 2	-	0,993	1,26	Aceite
Amostra 3	-	1,006	1,76	Aceite
Amostra 4	-	1,005	2,50	Aceite
Diluente 2	Produto Semelhante	0,929	12,93	Rejeitado

O Diluente 1 é um produto composto por apenas dois componentes (Solventes A e B) que podem estar presentes em percentagens compreendidas entre os 45 e os 55%. Desta forma, é normal que variações de apenas 5% de cada um destes componentes não produzam diferenças espectrais significativas o suficiente ao ponto do modelo rejeitar as amostras alteradas, que foi o que se sucedeu durante esta validação empírica em que as amostras alteradas com mais 5% de cada um dos componentes foram “erradamente” aceites pelo modelo. Assim, para este produto, a validação passou por considerar alterações de mais 10% de cada um dos componentes, alterações essas capazes de produzir diferenças detetáveis pelo modelo ao ponto de rejeitar tais amostras.

Durante esta validação também se aplicou o modelo a um produto de composição muito semelhante (Diluente 2) e que, por isso, poderia ser erradamente identificado como o Diluente 1, algo que se queria evitar. Os resultados permitem mostrar que o modelo é capaz de diferenciar entre estes dois produtos uma vez que rejeita as amostras deste produto de composição semelhante.

Assim, como os modelos construídos para os produtos Endurecedor 1 e Endurecedor 3, também este foi considerado validado e passou a servir como ferramenta do controlo de qualidade do Diluente 1.

2.6.1.6 Diluente 2

O modelo existente para o Diluente 2 encontrava-se numa situação igual à do Diluente 1 e, portanto, foram igualmente adquiridos mais espectros do Diluente 2. Foi criado um novo modelo e deu-se início à sua validação (**Tabela 11**).

Tabela 11 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Diluente 2.

	Nota	V. P.	D. M.	Resultado
Amostra 1	-	1,012	0,60	Aceite
+ 5% Sol. A	Adicionado à Amostra 1	0,964	0,66	Aceite
+ 10% Sol. A	Adicionado à Amostra 1	0,865	0,77	Rejeitado
Amostra 2	-	0,994	1,06	Aceite
+ 5% Sol. B	Adicionado à Amostra 2	1,057	1,07	Rejeitado
+ 7% Sol. B	Adicionado à Amostra 2	1,141	1,52	Rejeitado
Amostra 3	-	1,022	1,52	Aceite
Amostra 4	-	0,988	1,18	Aceite
Diluente 1	Produto Semelhante	0,747	5,80	Rejeitado

O processo de validação do modelo do Diluente 2 foi muito semelhante ao do Diluente 1, uma vez que este era também composto pelos mesmos dois componentes (Solventes A e B). Contudo, o Solvente A é o componente maioritário no Diluente 2 daí o modelo não ter sido capaz de rejeitar a amostra alterada com apenas mais 5% de Solvente A. Já para as alterações com o Solvente B, o modelo foi capaz de rejeitar a amostra alterada com apenas 5% deste componente, apresentando, contudo, um valor de previsão limítrofe, tendo-se avaliado a resposta do modelo para uma amostra alterada com mais 7% do Solvente B apenas para efeitos de confirmação.

2.6.1.7 Verniz 1

O Verniz 1 é um produto novo e durante o estágio foi possível concluir a aquisição de espectros, construir o modelo e ainda dar início ao processo de validação do mesmo (**Tabela 12**).

Tabela 12 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Verniz 1.

		Nota	V. P.	D. M.	Resultado
Amostra 1		-	1,023	0,66	Aceite
+ 5% Sol. G	Adicionado à Amostra 1		1,066	5,73	Rejeitado
Amostra 2		-	1,004	1,69	Aceite
Amostra 3		-	1,035	1,41	Aceite

A validação empírica deste modelo apenas compreendeu a variação de um dos componentes do produto, nomeadamente do Solvente G, devido às propriedades físicas do segundo componente, que necessitava de ser previamente moído.

2.6.1.8 Verniz 2

O Verniz 2 corresponde a um produto que teve, outrora, um modelo implementado, mas que deixara de ser capaz de aceitar amostras de ordens de fabrico mais recentes, mesmo quando a qualidade das mesmas era aprovada por outros métodos. Desta forma, o modelo encontrava-se em estado de otimização o que implicou a aquisição de espectros dessas amostras mais recentes assim como a criação e validação de um novo modelo (**Tabela 13**).

Tabela 13 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Verniz 2.

		Nota	V. P.	D. M.	Resultado
Amostra 1		-	1,011	2,20	Aceite
+ 5% Sol. A	Adicionado à Amostra 1		1,026	35,13	Rejeitado
+ 5% Sol. D	Adicionado à Amostra 1		1,004	80,83	Rejeitado
Amostra 2		-	1,006	1,12	Aceite
+ 5% Res. E	Adicionado à Amostra 2		1,006	6,35	Rejeitado
Amostra 3		-	1,003	0,71	Aceite
Amostra 4		-	0,996	1,49	Aceite

2.6.1.9 Verniz 3

O modelo do Verniz 3 encontrava-se numa situação igual à do Verniz 2. O processo de otimização resultou num modelo com os parâmetros de validação empírica descritos na **Tabela 14**.

Tabela 14 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Verniz 3.

	Nota	V. P.	D. M.	Resultado
+ 5% Sol. A	Validação Anterior	1,209	0,83	Rejeitado
+ 10% Sol. G	Validação Anterior	0,871	0,54	Rejeitado
+ 5% Res. F	Validação Anterior	1,069	0,60	Rejeitado
Amostra 1	-	0,999	0,49	Aceite
Amostra 2	-	1,039	0,59	Aceite

Tanto o modelo desenvolvido para o Verniz 2 como o desenvolvido para o Verniz 3 ficam a aguardar por mais ordens de fabrico para verem o seu processo de validação empírica concluído. De realçar que para o Verniz 3 foram utilizados espectros da validação do modelo anterior uma vez que os mesmos tinham sido traçados recentemente.

2.6.1.10 Verniz 4

O modelo do Verniz 4 encontrava-se na mesma situação do Verniz 1, tendo sido possível concluir a aquisição de espectros, construir o modelo e ainda dar início ao processo de validação do mesmo (**Tabela 15**).

Tabela 15 - Parâmetros de validação empírica do modelo criado para o Verniz 4.

	Nota	V. P.	D. M.	Resultado
Amostra 1	-	0,997	0,59	Aceite
+ 5% Sol. H	Adicionado à Amostra 1	1,034	6,04	Rejeitado
Amostra 2	-	0,997	0,83	Aceite
+ 5% Sol. I	Adicionado à Amostra 2	0,961	6,66	Rejeitado
Amostra 3	-	1,002	0,95	Aceite
Amostra 4	-	1,000	0,89	Aceite

Assim como nos restantes modelos apresentados, este foi capaz de rejeitar as amostras alteradas e aceitar as não alteadas. Contudo, o processo de validação descrito na tabela acima encontra-se incompleto, uma vez que não foi possível desenvolver uma amostra na qual se fizesse variar a concentração da resina presente na formulação deste produto. Este requisito deverá ser cumprido para que o modelo possa ser validado corretamente.

2.6.2 Modelo de Previsão do Teor de Isocianatos

A construção de um modelo para a previsão do teor de isocianatos em endurecedores é algo que já tem sido abordado em trabalhos anteriores. Desta forma, os modelos aqui apresentados assentam em alguns pressupostos que foram previamente estabelecidos, nomeadamente a utilização de toda a gama espectral (ao invés de utilizar apenas a banda correspondente à ligação –NCO), a construção de um modelo que incluía resinas de isocianatos alifáticos, aromáticos e mistos e ainda a utilização da correção de linha de base como o pré-tratamento de dados mais adequado. Estas premissas já tinham culminado na construção de um modelo que apresentava parâmetros de construção muito aceitáveis ($R^2 > 0,99$ e $RMSEP < 0,50$) e cuja validação apontou que o mesmo poderia passar para a aplicação em produtos. Esta aplicação demonstrou resultados mistos, apresentando alguns valores de previsão com um erro absoluto muito superior a 1%, o limite estabelecido para a aceitação deste modelo para alguns produtos.

Ainda aquém do desempenho esperado e exigido para ser incluído nas ações e procedimentos do controlo da qualidade, o modelo foi reavaliado e submetido a um estudo de otimização, que culminou no desenvolvimento de 2 modelos com parâmetros de construção distintos do modelo implementado (**Tabela 16**).

Tabela 16 - Parâmetros de construção e de validação cruzada dos modelos de previsão do teor de isocianatos, implementado e criados.

Modelo	Nº Espetros	Gama Espectral	Nº Fatores	R^2	RMSEP
Implementado	108	4490 – 9188 cm^{-1}	6	0,993	0,4753
Criado 1	106	4490 – 9188 cm^{-1}	6	0,998	0,2416
Criado 2	106	4698 – 9404 cm^{-1}	6	0,999	0,1882

A validação empírica dos modelos criados passou por aplicá-los a um conjunto de 17 amostras diferentes de 12 resinas de isocianatos (**Tabela 17**).

Tabela 17 - Teores de isocianatos previstos pelos modelos considerados (%NCO_{prev.}), e os respetivos valores Er_a, para as resinas de isocianatos.

Resina	Implementado			Criado 1		Criado 2	
	%NCO _{teór.}	%NCO _{prev.}	Er _a (%)	%NCO _{prev.}	Er _a (%)	%NCO _{prev.}	Er _a (%)
1	16,60	16,79	0,19	16,80	0,20	16,63	0,03
2	31,72	31,75	0,03	31,75	0,03	31,64	0,08
3	6,90	6,99	0,09	6,91	0,01	6,64	0,26
4	11,80	11,71	0,09	11,67	0,13	11,95	0,15
5	23,00	22,46	0,54	22,67	0,33	22,89	0,11
6	19,70	19,86	0,16	19,86	0,16	19,85	0,15
6*	20,00	20,01	0,01	19,88	0,12	20,00	0,00
7	18,10	18,19	0,09	18,22	0,12	18,14	0,04
7*	18,30	18,53	0,23	18,44	0,14	18,43	0,13
8	16,30	17,12	0,82	16,96	0,66	17,01	0,71
9	10,00	9,73	0,27	9,79	0,21	9,67	0,33
10	16,40	16,15	0,25	16,22	0,18	16,36	0,04
10*	16,40	16,42	0,02	16,20	0,20	16,39	0,01
11	13,40	12,98	0,42	13,45	0,36	13,60	0,20
11*	13,20	12,88	0,32	13,30	0,10	13,62	0,42
12	10,60	10,64	0,04	10,43	0,17	10,43	0,17
12*	10,50	10,37	0,13	10,40	0,10	10,39	0,11

*) correspondem a diferentes lotes de uma mesma resina.

Os dois modelos criados apresentam valores de erro absoluto médio (ambos 0,17%) inferiores ao erro absoluto médio do modelo implementado (0,22%). A partir deste conjunto de validação foi possível chegar aos valores dos parâmetros estatísticos de validação empírica de cada um dos modelos (**Tabela 18**).

Tabela 18 – Parâmetros estatísticos da validação empírica dos modelos de previsão do teor de isocianatos considerados.

	R ² _{prev}	σ _{validação}	RPD
Modelo Implementado	0,997	5,85	12,3
Modelo Criado 1	0,999	5,85	24,2
Modelo Criado 2	0,998	5,85	31,1

Os resultados apresentados na **Tabela 18** mostram que os valores de R²_{prev} e de RPD se encontram muito acima dos valores recomendados pela literatura para estes

parâmetros. Tendo em conta que quanto maior o valor de RPD, melhor será a capacidade preditiva do modelo, é expectável que os Modelos Criados apresentem melhores resultados que o Modelo Implementado.

Como estes modelos tinham como finalidade serem aplicados, maioritariamente, em produtos, e não nas resinas, o passo seguinte passou por avaliar a capacidade dos mesmos preverem o teor de isocianatos em 26 amostras de 11 produtos diferentes (Figura 24).

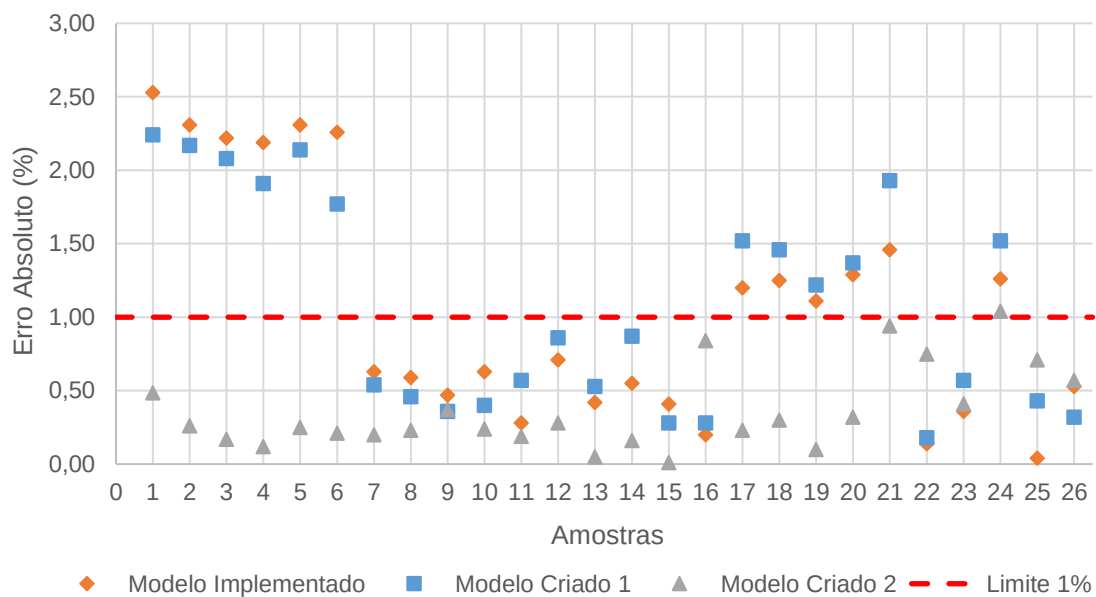


Figura 24 - Representação gráfica dos resultados obtidas da aplicação dos Modelo Implementado e Modelos Criado 1 e Criado 2 na previsão do teor de isocianatos em 11 produtos da CIN.

As amostras de 1 a 6, inclusive, correspondem a diferentes ordens de fabrico de um mesmo produto (Produto 1). Nestas amostras apenas o Modelo Criado 2 foi capaz de prever o teor de isocianatos com um erro absoluto inferior a 1%, ao contrário dos Modelos Implementado e Criado 1, cujos valores de previsão se afastam consideravelmente do valor de referência para este produto e que se traduzem em erros absolutos que variam entre 1,77 e 2,53%. Uma situação idêntica é observada para as amostras 17 e 18 (Produto 5) e amostras 19 e 20 (Produto 6) nas quais se verifica que apenas o Modelo Criado 2 é capaz de fornecer valores de previsão com um erro absoluto inferior a 1%. Curiosamente, para as amostras 21 e 22 (do Produto 7) os resultados foram mistos. Em ambas o Modelo Criado 2 foi capaz de prever um valor de previsão com um erro absoluto inferior a 1%, já os Modelos Implementado e Criado 1 previram um valor de teor de isocianatos com um erro absoluto superior a 1% para a amostra 21 e um valor de teor de isocianatos com um erro absoluto inferior a 1% para

a amostra 22. Esta discrepância poderá estar relacionada com o facto da amostra 21 corresponder a uma ordem de fabrico mais antiga.

Apenas numa das amostras analisadas, amostra 24 (Produto 9), é que o Modelo Criado 2 não foi capaz de fornecer um valor de previsão com um erro absoluto inferior a 1 % (1,04 %). Ainda assim, este valor é mais baixo quando se consideram os erros absolutos dos valores previstos pelos outros modelos para esta amostra (1,26% para o Modelo Implementado e 1,52% para o Modelo Criado 1).

Nas restantes amostras, todos os modelos considerados foram capazes de fornecer valores de previsão com erros absolutos inferiores a 1%. Nas amostras de 7 a 10 (Produto 2), de 11 a 14 (Produto 3) e na amostra 15 (Produto 4) os valores de previsão dados pelo Modelo Criado 2 foram o que mais se aproximaram do valor de referência. Nas amostras 16 (Produto 4), 23 (Produto 8), 25 (Produto 10) e 26 (Produto 11) os resultados foram mistos e o Modelo Criado 2 já não foi capaz de fornecer o resultado mais próximo do valor de referência.

Assim, quando se considera a aplicação destes modelos na previsão do teor de isocianatos, os resultados são consideravelmente distintos. Apesar dos Modelos Implementado e Criado 1 apresentarem uma capacidade de previsão nas resinas muito boa ($R^2_{\text{prev}} > 0,99$ e $\text{RMSEP} > 5,0$) o mesmo não se pode concluir para essa previsão nos produtos, com muitos dos valores previstos a apresentarem um erro absoluto superior a 1%. Já o Modelo Criado 2 foi capaz de prever o teor de isocianatos com um erro absoluto inferior a 1% em 25 das 26 amostras analisadas (10 dos 11 produtos), sendo o que apresenta os melhores resultados.

2.6.3 Modelo de Previsão do Teor de Sólidos

Durante o decorrer do estágio foi possível criar um modelo de previsão do teor de sólidos (Endurecedor A) e otimizar o modelo de um outro produto que não passou com sucesso no anterior processo de validação (Verniz A).

2.6.3.1 Endurecedor A

Para este produto foi necessário concluir o passo de aquisição espectral, tendo-se dado início à construção do modelo assim que se obtiveram os espectros de 7 ordens de fabrico diferentes. Durante este processo verificou-se que 3 diferentes opções de pré-tratamento dos dados resultavam em 3 modelos com parâmetros estatísticos de validação cruzada muito aceitáveis ($R^2 > 0,99$ e $\text{RMSEP} \approx 0,0500$) (**Tabela 19**) e, como tal, esses 3 modelos foram considerados para passarem à fase de validação empírica para, depois, se avaliar qual deles daria os melhores resultados.

Tabela 19 - Parâmetros de construção e de validação cruzada dos modelos de previsão do teor de sólidos para o Endurecedor A.

Modelo	Pré-Tratamento	Gama Espetral	Nº Fatores	R ²	RMSEP
1	-	4513 – 12490 cm ⁻¹	5	0,999	0,0492
2	1ª Derivada	4513 – 12490 cm ⁻¹	5	0,999	0,0544
3	Normalização	4513 – 12490 cm ⁻¹	5	0,999	0,0560

A validação empírica destes modelos passou por aplicá-los a 5 amostras, duas delas diluídas, de 3 ordens de fabrico diferentes e comparar os resultados obtidos com os valores de referência para essas mesmas amostras (**Tabela 20**).

Tabela 20 - Teores de sólidos previstos pelos modelos considerados (%Sól._{prev}), e os respetivos valores de Er_a.

	Modelo 1			Modelo 2		Modelo 3	
	%Sól. _{ref}	%Sól. _{prev}	Er _a (%)	%Sól. _{prev}	Er _a (%)	%Sól. _{prev}	Er _a (%)
Amostra 1	74,84	74,94	0,10	74,89	0,05	74,94	0,10
Amostra 2	74,02	74,16	0,14	74,10	0,08	74,12	0,10
Amostra 2*	70,76	71,07	0,31	70,96	0,20	70,65	0,11
Amostra 3	74,67	74,95	0,28	74,82	0,15	74,99	0,32
Amostra 3*	72,47	72,85	0,38	72,69	0,22	72,48	0,02

*) Amostras diluídas

A aplicação dos modelos acima descritos sob o conjunto de validação permitiu obter os seguintes parâmetros estatísticos de validação empírica (**Tabela 21**):

Tabela 21 - Parâmetros estatísticos da validação empírica dos modelos de previsão do teor de sólidos considerados.

	R ² _{prev.}	σ _{validação}	RPD
Modelo 1	0,998	1,73	35,01
Modelo 2	0,999	1,73	31,73
Modelo 3	0,998	1,73	30,82

Considerando que os valores de R²_{prev.} dos 3 modelos construídos são idênticos e superiores ao valor recomendado, é expectável que o Modelo 1 apresente os melhores resultados dado que é o modelo que apresenta o valor de RPD mais elevado. Contudo, comparando os valores de erro absoluto apresentados na **Tabela 20** é possível verificar que o Modelo 1 é o que apresenta o erro absoluto médio mais elevado (0,24%),

seguindo-se o Modelo 2 (0,14%) e o Modelo 3 (0,13%). Todos os modelos considerados cumprem os requisitos de validação definidos e apresentam resultados aceitáveis o suficiente, mas o Modelo 3 por apresentar, em média, os valores de previsão mais próximos dos valores de referência parece ser o mais adequado. Contudo, seria importante avaliar as respostas dos mesmos para mais duas ou três amostras inalteradas para se obter uma conclusão mais robusta.

2.6.3.2 Verniz A

Como mencionado anteriormente, este produto tinha já um modelo que necessitava de ser otimizado. Adicionaram-se mais espectros ao modelo, retiraram-se alguns espectros mais antigos e fizeram-se alterações ao nível da gama espectral utilizada e número de fatores selecionados (**Tabela 22**).

Tabela 22 - Parâmetros de construção e de validação cruzada dos modelos de previsão do teor de sólidos para o Verniz A.

Modelo	Pré-Tratamento	Gama Espetral	Nº Fatores	R ²	RMSEP
Otimizado	1ª Derivada	4498 – 12266 cm ⁻¹	9	0,9959	0,2438

A validação empírica deste modelo passou por aplicá-lo a 8 amostras, duas delas diluídas, de 6 ordens de fabrico diferentes e comparar os resultados obtidos com os valores de referência para essas mesmas amostras (**Tabela 23**).

Tabela 23 - Teores de sólidos previstos pelo modelo otimizado e os respetivos valores de Er_a.

	%Sól. _{ref}	%Sól. _{prev}	Er _a (%)
Amostra 1	57,71	57,61	0,10
Amostra 2	57,90	57,85	0,05
Amostra 3	57,09	57,22	0,13
Amostra 4	56,00	55,78	0,22
Amostra 5	56,69	56,37	0,32
Amostra 6	56,99	57,26	0,27
Amostra 6*	55,15	55,05	0,10
Amostra 6*	53,81	53,69	0,12

*) Amostras diluídas

Com base nos valores obtidos e descritos na tabela anterior foi possível chegar aos parâmetros estatísticos desejados para a avaliação do modelo criado (**Tabela 24**).

Tabela 24 - Parâmetros estatísticos da validação empírica dos modelos de previsão do teor de sólidos antigo e otimizado

	$R^2_{\text{prev.}}$	$\sigma_{\text{validação}}$	RPD
Modelo Antigo	0,858	0,91	3,67
Modelo Otimizado	0,982	1,38	5,66

A comparação dos valores de $R^2_{\text{prev.}}$ e de RPD obtidos para o Modelo Antigo e para o Modelo Otimizado permitem notar que o último reúne os requerimentos necessários para passar com sucesso pelo processo de validação empírica, algo que não se verifica ao nível do Modelo Antigo. Assim, conclui-se que o processo de otimização, com todas as mudanças efetuadas, surtiu o efeito desejado e permitiu a obtenção de um modelo adequado.

Capítulo 3



3. Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa com deteção por Espetrometria de Massa

3.1 Pirólise

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), o termo “pirólise” refere-se a “uma reação de degradação química induzida pela utilização de energia térmica num ambiente inerte”.²⁹ Genericamente, a pirólise pode ser dividida em dois tipos: pirólise aplicada, quando esta se destina à produção de compostos químicos (surgindo muitas vezes em contextos industriais), e pirólise analítica, quando pequenas quantidades de material orgânico são sujeitas a um tratamento térmico de forma a identificar e/ou quantificar produtos pirolíticos.³⁰ O mecanismo de degradação associado a este processo termoquímico envolve a quebra de ligações químicas, que ocorre em função das respetivas forças de ligação, da qual resultam reações radicalares cujos produtos refletem a estrutura molecular original, a estabilidade e os rearranjos dos radicais livres formados. Esta fragmentação é característica da molécula precursora quando consideradas as mesmas condições de energia fornecida (temperatura, rampa de aquecimento, tempo de pirólise), obtendo-se uma distribuição análoga de fragmentos quando duas amostras idênticas são sujeitas ao mesmo programa de temperatura. Esta característica da decomposição térmica tem enorme relevância no domínio da identificação química, acabando por impulsionar a utilização da pirólise como um método de preparação de amostras, surgindo hifenada com outras técnicas analíticas e direcionada para a identificação de polímeros, sintéticos ou naturais, e de produtos industriais de composição complexa que, de outra forma, teriam um processo de caracterização difícil, uma vez que muitos destes materiais são insolúveis (ou tornam-se insolúveis com a aplicação/envelhecimento) e apresentam componentes com diferentes volatilidades.³¹

3.1.1 Mecanismos de Fragmentação

Como mencionado anteriormente, a fragmentação de uma molécula durante a pirólise é causada pela dissociação, normalmente homolítica, de algumas das suas ligações químicas, com a consequente produção de radicais livres. É um processo em cadeia e segue as etapas típicas das reações radicalares: iniciação, propagação e terminação.

O aumento da temperatura provoca num aumento da energia cinética dos átomos que compõem a molécula, promovendo o aumento da intensidade vibracional

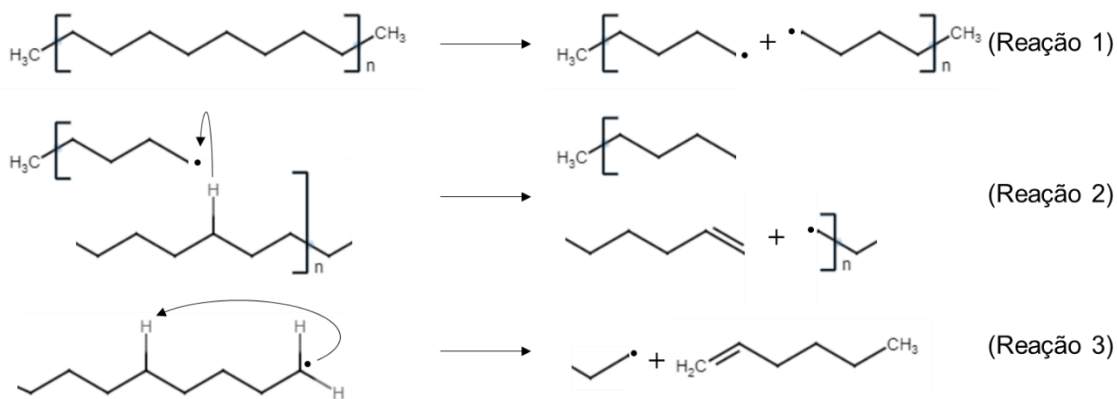
dienes característicos da decomposição térmica do polietileno.^{31, 32}

Figura 25 - Mecanismos de fragmentação de uma cadeia alifática por pirólise.

resultar compostos como o benzeno, tolueno e naftaleno.^{31, 32}

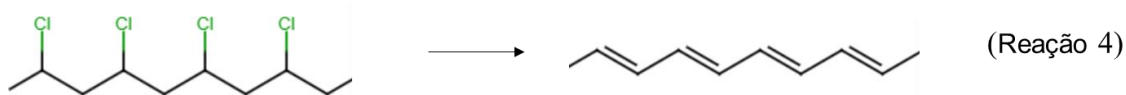


Figura 26 – Fragmentação do PVC por pirólise.

Outro mecanismo a ser tido em conta na pirólise de polímeros é a reversão monomérica, ou despolimerização. Como o próprio nome indica, este mecanismo expressa a tendência de um polímero se fragmentar nos monómeros que o constituem, sendo um mecanismo particularmente evidente na degradação termoquímica do polimetilmetacrilato (**Reação 5, Figura 27**).³³

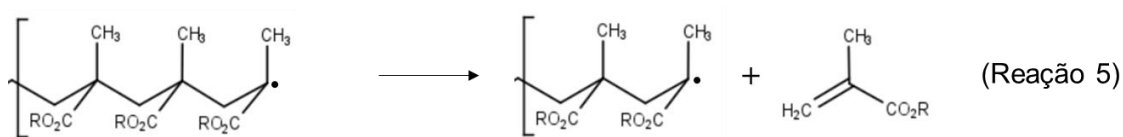


Figura 27 - Fragmentação do polimetilmetacrilato por pirólise.

3.1.2 Instrumentação

Apesar de se basearem no mesmo conceito físico-químico (aumentar a temperatura para promover a dissociação das ligações moleculares), é possível encontrar diferentes tipos de pirolisador, cada um deles com morfologias estruturais e características distintas que coincidem com as diferentes abordagens que cada um deles apresenta ao nível, por exemplo, do funcionamento das fontes de calor, dos programas de temperatura disponíveis e da introdução da amostra na zona de pirólise. Os três tipos de pirolisador mais utilizados são os de fornalha (**Figura 28A**), os de ponto de Curie (filamento aquecido por indução) (**Figura 28B**) e os de filamento resistivo (**Figura 28C**). Estes equipamentos encontram-se muitas vezes acoplados a outros instrumentos analíticos o que implica a utilização de um gás arrastador para direcionar os fragmentos formados.³⁴

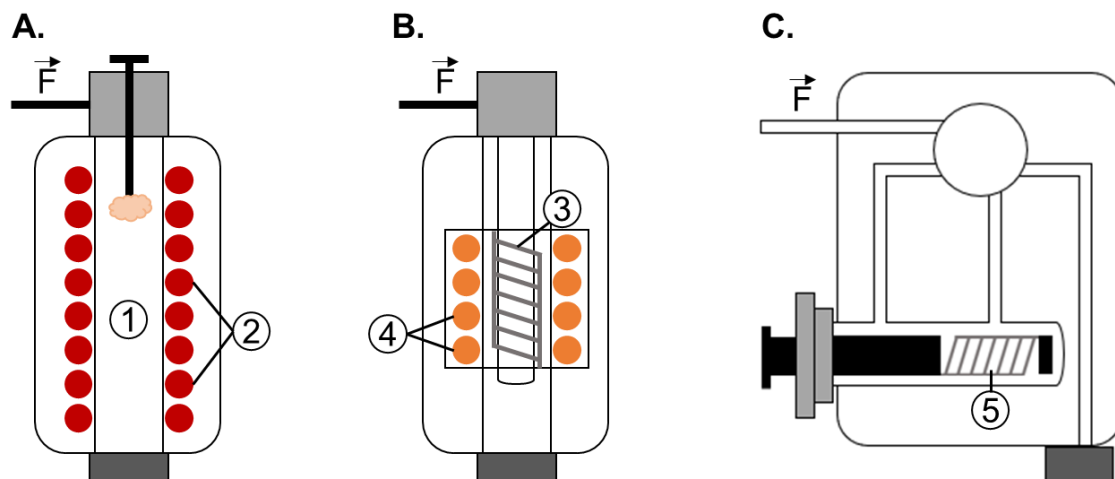


Figura 28 - Alguns dos tipos de pirólisadores mais utilizados. $\vec{F}$ – Fluxo de gás arrastador. A. Pirólisador de fornalha, (1) Forno, (2) Resistência de aquecimento; B. Pirólisador de ponto de Curie, (3) Liga metálica, (4) Bobina; C. Pirólisador de Filamento Resistivo, (5) Filamento. Adaptado³¹

Os pirólisadores de fornalha são, normalmente, constituídos por um tubo, de metal ou de quartzo, no qual é enrolada uma resistência de aquecimento. A zona onde acontece a pirólise (dentro do tubo) é mantida em condições isotérmicas o que implica que a amostra seja instantaneamente pirolisada assim que é inserida no equipamento. Esta abordagem não permite fazer análises que recorram a rampas de aquecimento.³¹

Os pirólisadores de ponto de Curie são constituídos por um filamento de uma liga metálica com propriedades ferromagnéticas inserido no espaço interno de uma bobina. Fazendo-se passar, e alternando-se, a corrente elétrica pela bobina cria-se um campo magnético capaz de induzir o aquecimento do filamento metálico até uma dada temperatura, à qual este perde a sua propriedade magnética e não aquece mais. Essa temperatura é denominada por ponto de Curie e é característica do material que constitui o filamento. Esta abordagem permite que a temperatura de pirólise seja atingida muito rapidamente e com grande reprodutibilidade, mas apresenta a desvantagem de restringir a gama de temperaturas de trabalho uma vez que estas não são programáveis e estão limitadas aos tipos de filamentos adquiridos pelo laboratório.³⁵

3.1.3 Pirólisador de Filamento Resistivo

Como o próprio nome indica, estes equipamentos recorrem, também, a um filamento para aquecer a amostra até à temperatura de pirólise desejada. Este filamento é, geralmente, feito de materiais com uma elevada resistência elétrica e capazes de aguentar uma ampla gama operacional (como a platina, o ferro e as ligas de nicromo), e pode ser moldado com diversas geometrias (em espiral, achatado ou com ranhuras)

de acordo com a abordagem pretendida para o posicionamento e colocação da amostra.³¹

3.1.3.1 Princípio de Aquecimento do Filamento

O princípio de aquecimento destes equipamentos baseia-se no efeito de manifestação de energia térmica quando uma corrente elétrica passa por uma resistência (Lei de Joule):

$$Q = I^2 R t = (V^2 t) / R \quad (\text{Equação 12})$$

onde Q é a quantidade de calor gerada, I é a intensidade da corrente elétrica, R é a resistência elétrica do condutor, t é o tempo e V é a voltagem. O filamento, de resistência R , está diretamente conectado a uma fonte de energia elétrica capaz de fornecer a corrente com os parâmetros necessários para se obterem as temperaturas desejadas.³⁶

A energia térmica produzida pelo filamento depende da sua resistência elétrica, que por sua vez é afetada pela temperatura do mesmo e pelas suas propriedades físicas. Desta forma, o controlo da temperatura é feito por circuito elétrico que monitoriza a resistência do filamento continuamente, que aumenta em consequência do aumento da temperatura, e ajusta a voltagem da corrente fornecida de forma a manter a temperatura desejada. Esta abordagem permite aos analistas selecionar tanto a temperatura de pirólise como a taxa de aquecimento do filamento.

3.1.3.2 Introdução da Amostra

As amostras podem ser colocadas diretamente sobre o filamento, sendo que materiais solúveis podem ser dissolvidos e depositados no filamento com o auxílio de uma seringa/pipeta, podendo executar-se um passo preparativo de evaporação do solvente com recurso ao pirolisador antes de se iniciar o processo de pirólise propriamente dito, enquanto materiais insolúveis, fibras e pós podem ser fundidos ao filamento, para os fixar e evitar que saiam da zona de aquecimento. Contudo, uma abordagem muito comum, mais simples, e menos suscetível a deslocamentos acidentais, consiste em colocar a amostra num tubo de quartzo que depois é colocado na zona de pirólise.

3.1.3.3 Interface com Outros Instrumentos

Como mencionado anteriormente, é habitual as unidades de pirólise surgirem acoplados a outros instrumentos analíticos, como, por exemplo, a um cromatógrafo gasoso (GC, do inglês *Gas Chromatographer*). Nestes casos, a ligação entre os dois

instrumentos pode ser feita com recurso a uma válvula de 8 portas e a uma linha de transferência que conecta o pirolisador ao injetor do GC.

O filamento fica inserido numa câmara aquecida (zona de pirólise) para evitar a condensação dos produtos da pirólise, aqui designados por pirolisados. Na posição “Rest” o gás arrastador vai diretamente para o GC sem passar pela zona de pirólise, enquanto o gás de purga está ligado à zona de pirólise para eliminar resquícios de ar atmosférico que possam lá estar alojados sendo depois encaminhado para fora do pirolisador. Aquando da execução da pirólise da amostra, a válvula roda para a posição “Run” e o gás arrastador é conectado à zona de pirólise empurrando os pirolisados para o GC através da linha de transferência (Figura 29).³⁷

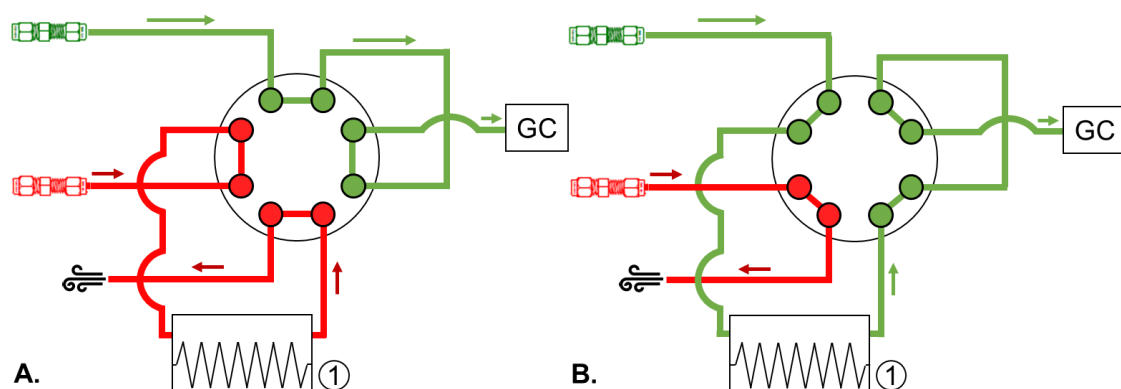


Figura 29 - Interface entre a (1) zona de pirólise e um GC através de válvula de 8 portas. (A) Posição Rest, (B) Posição Run. O traçado a verde delimita o percurso do gás arrastador enquanto o traçado a vermelho delimita o percurso do gás de purga.

Uma desvantagem inerente ao facto de estes equipamentos serem, normalmente, montados fora do cromatógrafo é que abre a possibilidade à ocorrência de deposição dos pirolisados de maior ponto de ebulição, e consequente condensação dos produtos de reação na linha de transferência. Isto pode resultar na discriminação de compostos com elevado peso molecular e perda de informação da amostra.³⁴

3.2 Cromatografia Gasosa com deteção por Espetrometria de Massa

A cromatografia gasosa é uma técnica analítica de separação química em fase gasosa de componentes voláteis e semivoláteis de amostras líquidas ou gasosas. Esta baseia-se na distribuição seletiva dos analitos entre uma fase móvel gasosa, tipicamente um gás quimicamente inerte e de elevada pureza, e uma fase estacionária, que pode ser um sólido adsorvente (partição gás-sólido) ou um líquido não volátil imobilizado num suporte inerte (partição gás-líquido), que se opõe seletivamente ao transporte dos

analitos pela fase móvel. A constituição de um GC depende de equipamento para equipamento e do grau de sofisticação do mesmo, mas esta pode ser generalizada de acordo com os componentes descritos na **Tabela 25**.

Tabela 25 - Principais componentes de um GC e as respetivas funções.

Componentes	Função
Injetor	Cavidade de temperatura controlada onde ocorre a mistura da amostra com o gás arrastador e consequente injeção na coluna.
Forno	Espaço de temperatura controlada onde é colocada a coluna cromatográfica.
Coluna cromatográfica	Componente do sistema cromatográfico onde se dá a separação dos analitos.
Detetor	Unidade que mede uma propriedade física relacionável com a presença e quantidade do analito.

A distribuição seletiva dos analitos entre as fases móvel e estacionária depende da volatilidade dos mesmos e dos diferentes graus de afinidade que estes tenham com a fase estacionária. Quanto maior for a tendência das moléculas de um analito se concentrarem na fase estacionária, por apresentarem uma natureza química semelhante ou por terem uma volatilidade baixa, mais tempo permanecerão dentro da coluna. Em contrapartida, compostos que apresentem uma maior tendência em distribuir-se pela fase móvel tendem a interagir menos com a fase estacionária e, consequentemente, percorrerão a coluna mais rapidamente. Como a temperatura é um fator que influencia a distribuição dos analitos pelas duas fases, as separações podem ser executadas em condições isotérmicas, mantendo-se a temperatura da coluna constante ao longo do ensaio, ou em modo de programa de temperaturas, que envolve um aquecimento gradual e controlado da coluna.³⁸

O fluxo que sai da coluna é direcionado para um detetor que permite obter um sinal analítico que, na maioria dos casos, se identifica com um valor de uma propriedade física que se relaciona com a natureza e quantidade do analito que, por eluição, chega a esta unidade. Existe uma grande variedade de detetores compatíveis com a cromatografia gasosa, sendo os mais comuns a ionização por chama, a condutividade térmica e a espetrometria de massa.

A espetrometria de massa é uma técnica analítica que mede a massa molecular de compostos através da sua conversão em espécies iónicas. Habitualmente, esta

abordagem permite deduzir a estrutura química de uma molécula.³⁹ Os espectros de massa obtidos são reprodutíveis e caraterísticos da molécula analisada o que levou a que se desenvolvessem bibliotecas para a identificação de estruturas químicas por comparação espectral.

3.3 Pirólise acoplada à Cromatografia Gasosa com deteção por Espectrometria de Massa (Py-GC/MS) na Análise de Produtos de Pintura

A natureza complexa dos produtos de pintura torna a sua caracterização química particularmente desafiante. A sua opacidade impede a análise por métodos espectroscópicos de transmitância, a presença de compostos de diferentes volatilidades e diferentes solubilidades restringe a aplicabilidade da cromatografia gasosa e da cromatografia líquida, aditivos em concentrações vestigiais podem não ser detetáveis por técnicas menos sensíveis e a similaridade química entre os diferentes tipos de resinas dificulta a sua diferenciação, e consequente identificação, por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A PY-GC/MS é uma abordagem que explora a sinergia de três técnicas analíticas distintas para a caracterização química de materiais. A capacidade dos pirolisadores atingirem temperaturas muito elevadas permite ampliar a gama de aplicabilidade da cromatografia gasosa a amostras que, de outra forma, não poderiam ser analisadas recorrendo-se exclusivamente a esta técnica, enquanto a alta resolução da cromatografia capilar permite separar e analisar misturas com muitos componentes, como as que são produzidas quando alguns materiais são pirolisados.⁴⁰ Neste caso, a interpretação dos picos recairia sobre a comparação de tempos de retenção com padrões conhecidos, mas o uso da espectrometria de massa, que fornece informação detalhada sobre a estrutura molecular dos analitos, permite a confirmação da identidade de cada pico sem uma possível confusão entre dois (ou mais) compostos com tempos de retenção semelhantes. Se dois (ou mais) picos se sobrepuserem no cromatograma, o espectro de massa dessa área irá conter os iões de todos os componentes que eluíram naquele momento. É também uma técnica com elevada sensibilidade, o que facilita a deteção de compostos com concentrações muito baixas.

Como mencionado anteriormente, a pirólise produz padrões de fragmentação que são caraterísticos dos compostos iniciais. A identificação dos fragmentos formados poderá permitir fazer uma associação com o tipo de estrutura química inicial que lhe deu origem. Assim, esta técnica pode assumir um papel complementar na identificação de

resinas e, possivelmente, de aditivos, componentes cuja identificação por outras técnicas pode não ser inequívoca.

3.3.1 Construção de uma Biblioteca de Identificação de Polímeros

Na sequência do trabalho anteriormente realizado no laboratório, que incidiu na caracterização das resinas alquídicas, poliéster e acrílicas, o presente trabalho debruçou-se sobre a identificação dos compostos resultantes da pirólise de resinas epóxi, fenólicas e de isocianatos.

Para resinas fenólicas, especificamente do tipo fenol-formaldeído, a literatura encontrada apontava para o fenol e para alguns dos seus derivados mono-, bi-, e tri-substituídos com o grupo metilo como os principais fragmentos encontrados após a degradação destas resinas por pirólise (**Figura 30**).⁴¹⁻⁴³

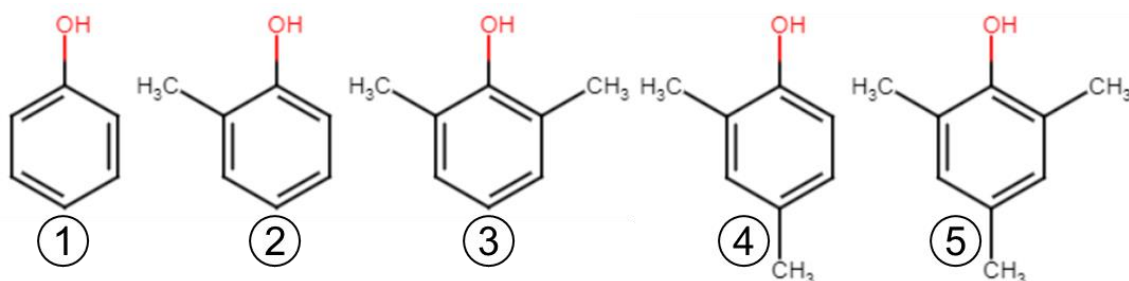


Figura 30 - Principais fragmentos resultantes da pirólise de uma resina do tipo fenol-formaldeído. Legenda: (1) Fenol, (2) 2-metilfenol, (3) 2,6-dimetilfenol, (4) 2,4-dimetilfenol, (5) 2,4,6-trimetilfenol.

Para resinas epóxi, por sua vez, a literatura encontrada apontava para a formação de fragmentos como o bisfenol A, o fenol e seus derivados, ainda que, desta vez, substituídos com outros grupos que não o metilo (**Figura 31**).^{44, 45}

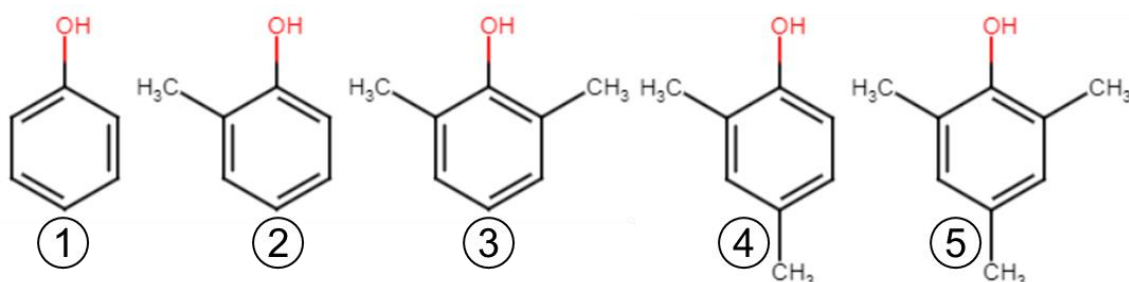


Figura 31 - Principais fragmentos resultantes da pirólise de uma resina epóxi. Legenda: (1) Bisfenol A, (2) Fenol, (3) 4-isopropilfenol, (4) p-isopropenilfenol.

Já para as resinas de isocianatos a bibliografia maioritariamente encontrada centrava-se no estudo da degradação destas resinas enquanto elemento constituinte dos poliuretanos e a qual apontava para a reversão monomérica como o principal

mecanismo responsável pela fragmentação da componente de isocianatos do polímero. Assim, da pirólise de resinas de isocianatos seria espectável detetar, pelo menos, fragmentos correspondentes aos monómeros das suas estruturas poliméricas (**Figura 32**).^{46, 47}

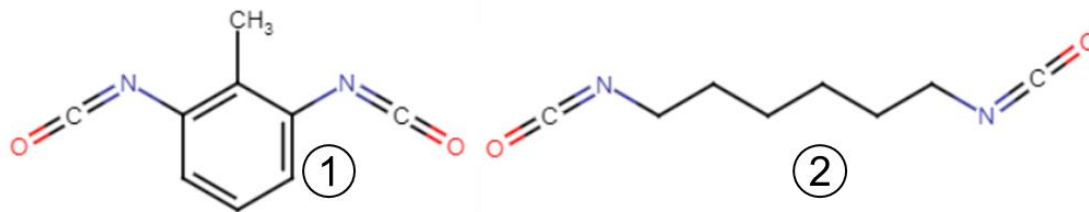


Figura 32 - Estrutura química dos monómeros de resinas de isocianatos aromáticos e alifáticos. Legenda: (1) Diisocianato de tolueno, (2) Diisocianato de hexametileno (HDI)).

3.3.2 Identificação de Aditivos

A pesquisa bibliográfica realizada fomentou ainda a curiosidade sobre a utilização da Py-GC/MS para a possível identificação de aditivos em tintas. Os aditivos surgem com uma concentração relativamente baixa no produto e incorporados na matriz polimérica do mesmo o que limita e dificulta a identificação e quantificação destes componentes. Como referido anteriormente, métodos de termo-análise são particularmente adequados para a caracterização de polímeros insolúveis. Por princípio, a capacidade de alguns equipamentos de pirólise permitirem sujeitar a amostra a um programa de temperaturas ao longo do tempo (TPPy, do inglês *Temperature Programed Pyrolysis*) poderá permitir tirar partido de um aquecimento lento para promover a desorção dos seus componentes voláteis e, juntamente com os modos de deteção adequados, analisar a presença de aditivos orgânicos. Contudo, a abordagem tradicional da pirólise baseada num aquecimento muito rápido (também conhecida como *flash pyrolysis*) também poderá fornecer informação sobre os aditivos numa matriz polimérica, sendo estes muitas vezes detetáveis quando esta é executada a uma temperatura inferior à temperatura de decomposição do polímero.⁴⁸

3.4 Equipamentos, Materiais e Métodos

O equipamento utilizado para a pirólise foi um Pyroprobe 6150 da CDS Analytical, um pirolisador de filamento resistivo, associado a um cromatógrafo gasoso da Perkin Elmer equipado com uma coluna BP5-MS da SGE Analytical Science, com as caraterísticas descritas abaixo (**Tabela 26**), e um detetor constituído por um espectrómetro de massa da Perkin Elmer de simples quadrupolo. O pirolisador e o cromatógrafo encontravam-se conectados através de uma linha de transferência de temperatura controlável (**Figura 33**).

Tabela 26 - Características da coluna cromatográfica utilizada.

Comprimento	30 m
Diâmetro interno	0,25 mm
Espessura da fase estacionária	0,25 µm
Composição da fase estacionária	5% Fenil; 95% Dimetilpolisiloxano

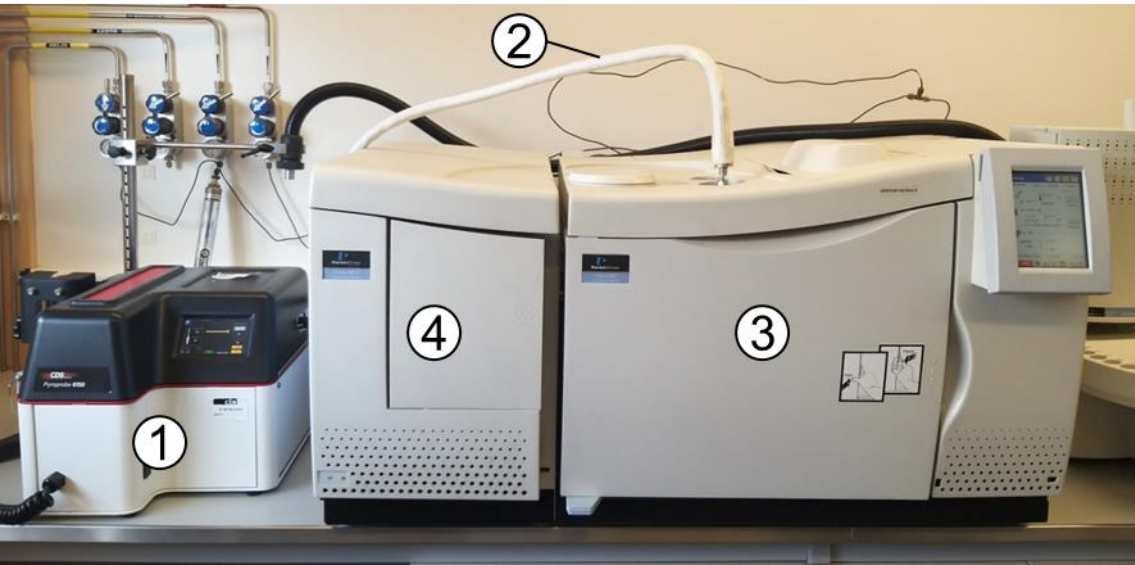


Figura 33 - Disposição dos instrumentos utilizados nos ensaios de PY-GC/MS. Legenda: (1) Pirolisador da CDS Analytical, (2) Linha de transferência, (3) Cromatógrafo gasoso e (4) Espectrómetro de massa da Perkin Elmer.

As amostras, independentemente do seu estado físico, eram colocadas em tubos de quartzo constritos da CDS Analytical. Antes da colocação das amostras, o tubo a ser utilizado era aquecido, com recurso ao pirolisador, até aos 1100 °C durante 30 segundos para eliminar potenciais resíduos presentes no material. Os tubos de quartzo foram sempre manuseados com recurso a uma pinça metálica.

As condições experimentais utilizadas para as análises correspondentes ao desenvolvimento da biblioteca de compostos para a identificação de resinas e para os ensaios das aplicações práticas descritas mais à frente encontram-se descritas na **Tabela 27**.

Tabela 27 - Condições experimentais utilizadas na análise de resinas e de produtos de pintura.

Temperatura e tempo de pirólise	750 °C por 15 segundos
Pressão	1,5 psi por 15 min.; 0,5 psi/min. até 2,5 psi; 2,5 psi por 3,13 min; 0,8 psi/min. até 10,0 psi; 10,0 psi por 10 min.
Split	75:1
Programa de temperatura da coluna	40 °C por 2 min.; 6 °C/min. até aos 295 °C

As condições acima descritas foram alteradas para os ensaios sobre o estudo dos aditivos, em que a única alteração foi ao nível da temperatura de pirólise, e num único ensaio em que se procurava detetar a presença de bisfenol A após a degradação de uma resina epóxi e cujas condições experimentais utilizadas estão descritas na **Tabela 28**.

Tabela 28 - Condições experimentais utilizadas na análise de uma resina epóxi.

Temperatura e tempo de pirólise	750 °C por 15 segundos
Pressão	7,0 psi por 2 min.; 0,6 psi/min. até 21,4 psi; 21,4 psi por 2 min.
Split	50:1
Programa de temperatura da coluna	40 °C por 2 min.; 10 °C/min. até aos 300 °C

As temperaturas da linha de transferência e do injetor foram mantidas a 300°C em todos os ensaios realizados.

3.5 Resultados e Discussão

Numa primeira instância foram analisadas duas resinas de isocianatos, uma resina fenólica e três resinas epóxi.

3.5.1 Resinas de Isocianatos

Uma das abordagens consistiu em avaliar se seria possível, através do método implementado, distinguir duas resinas de isocianatos (Resina HDI 1 e Resina HDI 2) que, quimicamente, eram constituídas pelo mesmo monómero (HDI) mas que, estruturalmente, apresentavam padrões de oligomerização distintos. Os pirogramas resultantes da análise destas resinas encontram-se nas **Figura 34** e **Figura 35**.

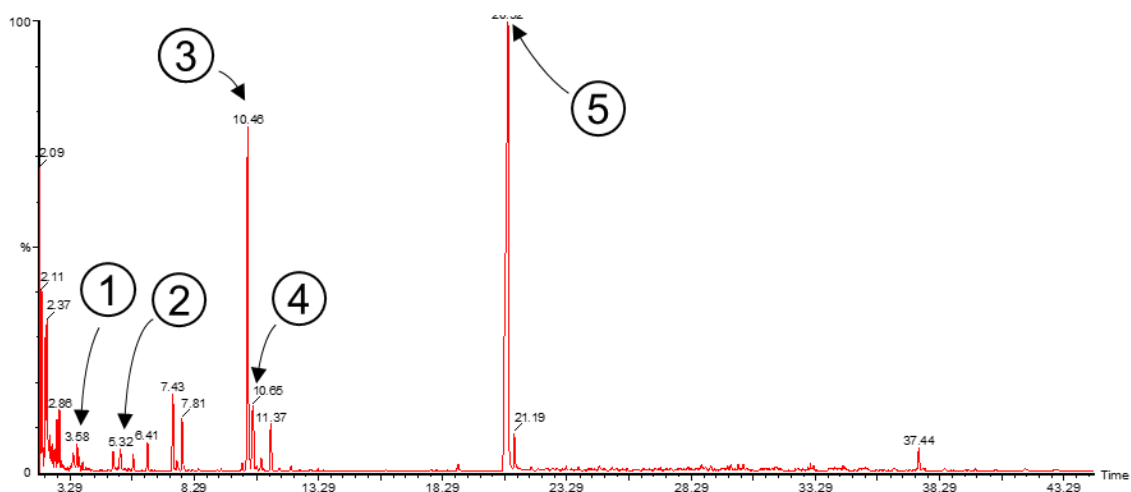


Figura 34 - Pirograma da Resina HDI 1.

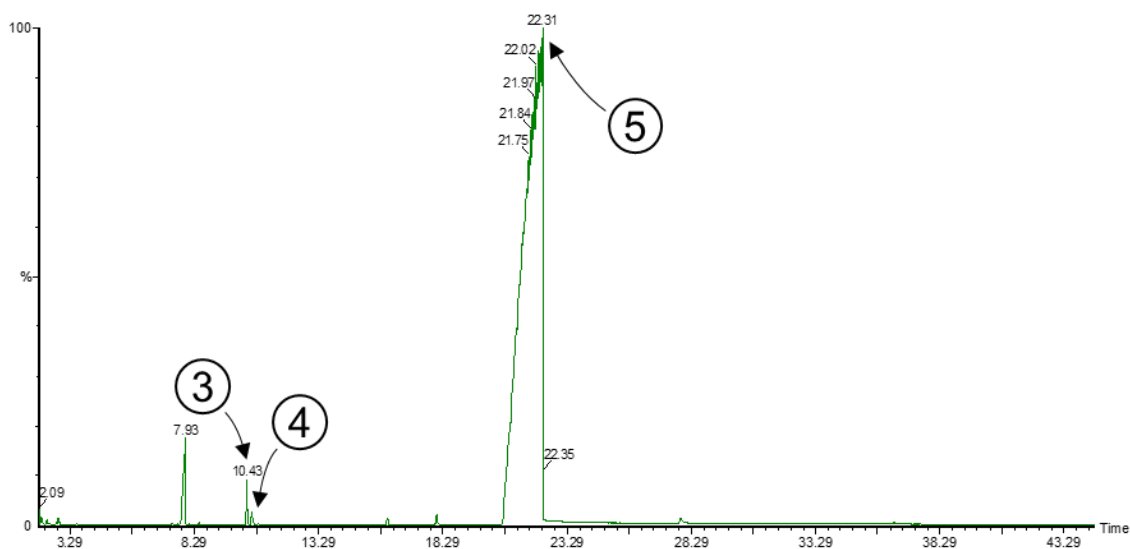


Figura 35 - Pirograma da Resina HDI 2.

A identificação de alguns picos presentes nos pirogramas das resinas supracitadas encontra-se na **Tabela 29**.

Tabela 29 - Identificação dos picos de relevo obtidos nos pirogramas da Resina HDI 1 e Resina HDI 2.

N.º	Composto	CAS	T _R (min.)	Fragmentos (m/z)
1	Isocianato de propilo	110-78-1	03 – 04	29, 30, 56
2	Isocianato de butilo	111-36-4	05 – 06	41, 43, 56
3	Isocianato de ciclohexilo	3173-53-3	10 – 11	41, 67, 82, 97
4	Isocianato de hexilo	2525-62-4	10 – 11	41, 56, 99
5	HDI	822-06-0	20 – 22	41, 56

De acordo com os pirogramas obtidos, os compostos identificados como correspondentes aos números 3, 4 e 5 surgem nos pirogramas de ambas as resinas daí que estes compostos possam servir como marcadores para identificar a presença de resinas de isocianatos do tipo HDI. A deteção de HDI como o pico principal obtido vai, ainda, ao encontro do que é descrito na literatura para os mecanismos de fragmentação destas resinas. Para além disso, a Resina HDI 1 parece apresentar um padrão de fragmentação mais extenso que o da Resina HDI 2 na medida em que, da pirólise desta resina, são detetados isocianatos com uma cadeia alifática mais curta (números 1 e 2) que a cadeia de carbonos do monómero que lhes deu origem (número 5). Tais compostos não foram detetados no pirograma da Resina HDI 2. Assim, os compostos mencionados poderão servir como marcadores para distinguir as duas resinas em questão.

Antes da obtenção dos resultados acima descritos expectava-se que fosse possível detetar o fragmento inteiro das diferentes unidades triméricas que constituem cada uma das resinas, o que permitiria uma distinção inequívoca e direta das mesmas, contudo, nas condições experimentais utilizadas, tal não foi observado. Como será abordado mais à frente, a utilização de uma temperatura de pirólise mais baixa poderia ter permitido a deteção de tais estruturas, mas tal não foi exequível uma vez que a queima deste tipo de resinas resultava frequentemente no entupimento da linha de transferência.

3.5.2 Resina Fenólica

No decorrer do estágio foi analisada uma resina fenólica líquida, do tipo fenol-formaldeído. O pirograma resultante desta análise encontra-se representado na **Figura 36**.

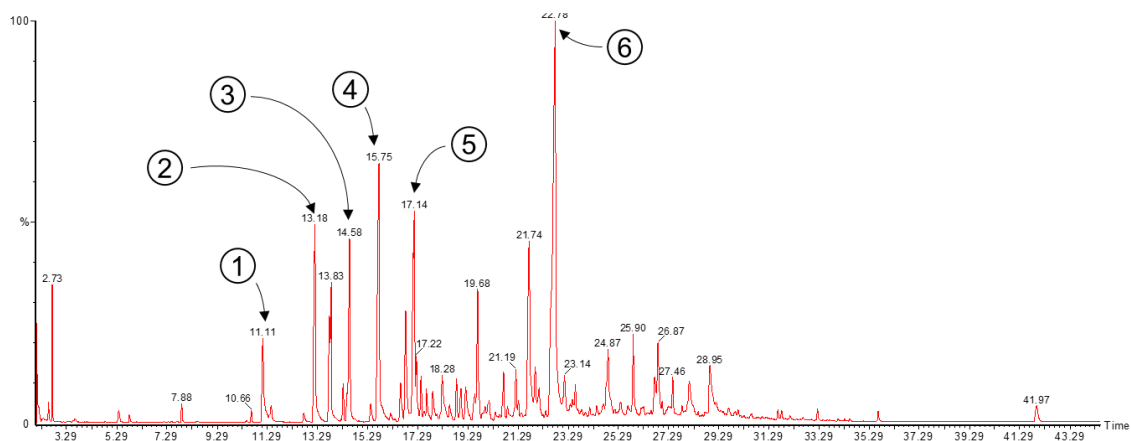


Figura 36 - Pirograma de uma resina fenólica.

A identificação dos principais picos presentes no pirograma da resina fenólica analisada encontra-se na **Tabela 30**.

Tabela 30 - Identificação dos picos de relevo obtidos nos pirogramas da resina fenólica analisada.

N.º	Composto	CAS	T _R (min.)	Fragmentos (m/z)
1	Fenol	108-95-2	11 – 12	39, 66, 94
2	2-metilfenol	95-48-7	13 – 14	39, 79, 108
3	2,6-dimetilfenol	576-26-1	14 – 15	91, 107, 122
4	2,4-dimetilfenol	105-67-9	15 – 16	77, 107, 122
5	2,4,6-trimetilfenol	527-60-6	17 – 18	121, 135, 136
6	2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranol	1563-38-8	22 – 23	39, 149, 164

Os picos detetados confirmam o que foi encontrado na literatura. A pirólise das resinas fenólicas resulta na formação de uma grande variedade de compostos fenólicos mono-, bi- e tri-substituídos com o grupo metilo, incluindo o próprio fenol (números 1 a 5). Para além destes fragmentos, foi ainda possível detetar um composto não descrito

na literatura encontrada, mas também ele com um fenol na sua estrutura (número 6). Este correspondeu ao pico de maior intensidade sendo expectável que este fragmento sirva igualmente de marcador para a presença desta resina.

3.5.3 Resinas Epóxi

No decorrer do estágio foi ainda possível analisar três resinas epóxi, duas delas baseadas na polimerização do bisfenol A com a epicloridrina e uma delas baseada na polimerização dos bisfenóis A e F com epicloridrina. O pirograma resultante da análise de uma dessas resinas encontra-se representado na **Figura 37**.

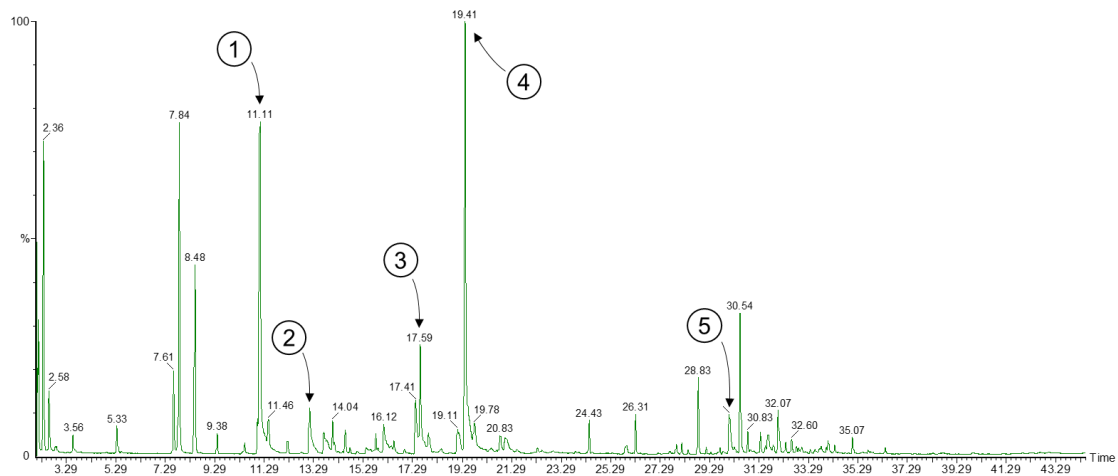


Figura 37 - Pirograma de uma resina epóxi (Resina Epóxi 1).

A identificação de alguns picos presentes no pirograma de uma das resinas epóxi analisadas encontra-se na **Tabela 31**.

Tabela 31 - Identificação dos picos de relevo obtidos nos pirogramas de uma das resinas epóxi analisada.

N.º	Composto	CAS	T _R (min.)	Fragmentos (m/z)
1	Fenol	108-95-2	11 – 12	39, 66, 94
2	2-metilfenol	95-48-7	13 – 14	39, 79, 108
3	4-isopropilfenol	99-89-8	17 – 18	103, 121, 136
4	<i>p</i> -isopropenilfenol	4286-23-1	19 – 20	91, 119, 134
5	4-(2-fenilisopropil)fenol	599-64-4	30 – 31	91, 197, 212

Os picos identificados na **Tabela 31** foram detetados nas três resinas analisadas daí que estes fragmentos possam servir como indicadores da presença de resinas epóxi. Os compostos identificados nos números 1, 3 e 4 confirmam os dados encontrados na literatura.

Curiosamente, não foi possível detetar a presença de bisfenol A nas várias resinas analisadas, apesar da formação deste composto estar descrita nas referências bibliográficas encontradas como um dos principais compostos obtidos da pirólise de resinas epóxi. No pirograma representado na **Figura 37** fez-se uma filtragem de modo a ver-se, apenas, os sinais onde era possível detetar fragmentos com uma razão m/z de 213, que seria o principal fragmento formado por ionização eletrónica do bisfenol A (**Figura 38**).⁴⁹

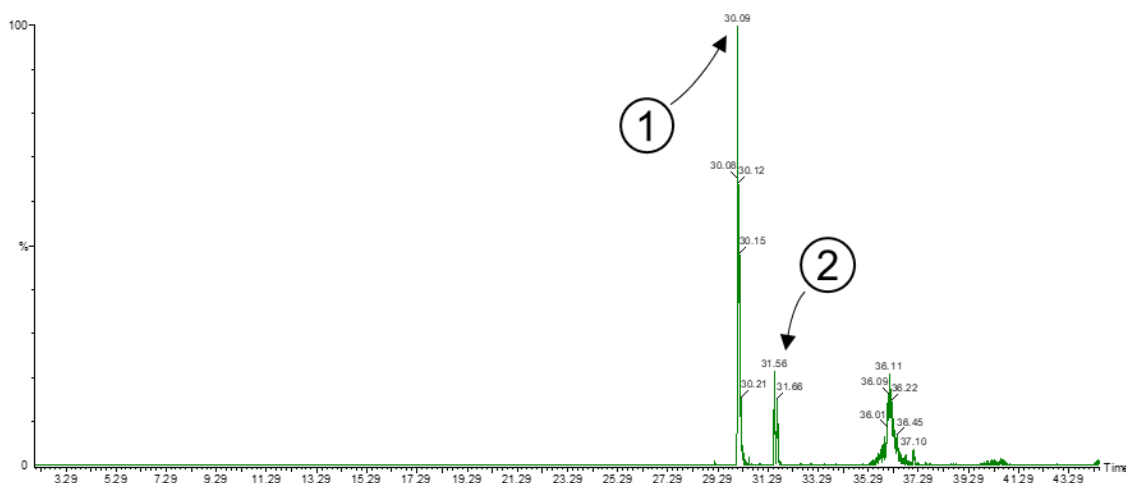


Figura 38 - Pirograma de uma resina epóxi (Resina Epóxi 1) com detecção apenas para iões com razão m/z igual a 213.

Nenhum dos picos presentes no pirograma da **Figura 38** foi identificado sendo do bisfenol A. Aparecem compostos de estrutura semelhante e cuja formação poderá estar relacionada com a estrutura molecular da resina (**Figura 39**).

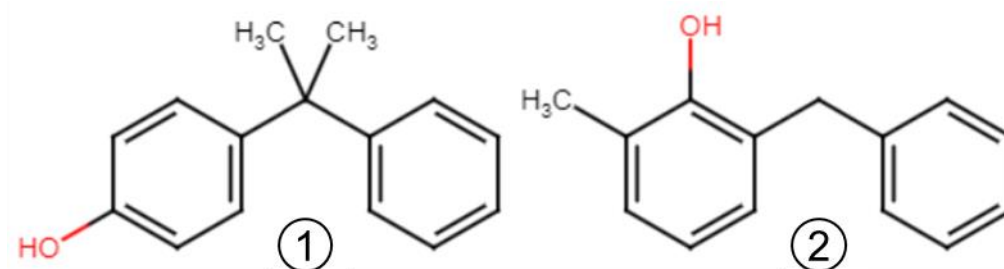


Figura 39 - Estrutura química dos compostos detetados no pirograma da **Figura 48**.

Numa tentativa de tentar confirmar se a não deteção deste composto estaria relacionada com as condições de análise utilizadas, foi feita uma nova queima de uma das resinas epóxi utilizadas, mas alteraram-se as condições cromatográficas (**Tabela 27**) para que as mesmas replicassem (pelo menos dentro do que era possível com os equipamentos disponíveis) um método descrito numa ficha técnica fornecida pelo fabricante do pirolisador (**Tabela 28**), que se centrava na pirólise de polímeros com base no bisfenol A, e no qual este composto era detetável (**Figura 40**).⁴⁴

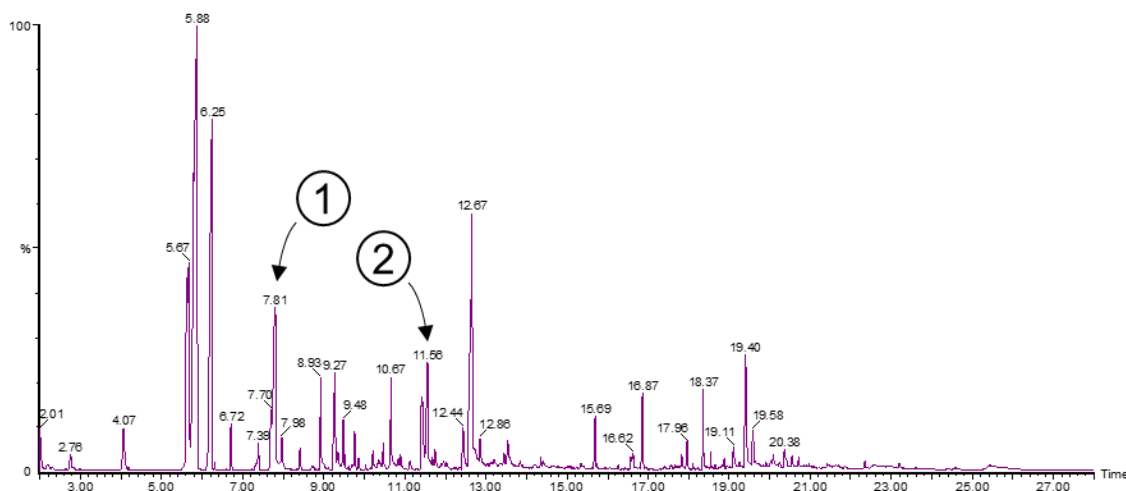


Figura 40 - Pirograma de uma resina epóxi obtido em condições experimentais diferentes das do método implementado.

A comparação entre os tempos de retenção dos picos identificados na ficha técnica e dos mesmos picos obtidos na análise experimental encontra-se na **Tabela 32**.

Tabela 32 – Comparação dos tempos de retenção dos compostos identificados na literatura seguida⁴⁴ e dos identificados na análise experimental realizada.

N.º	Composto	T _R Referência (min.)	T _R Obtido (min.)
1	Fenol	7,60	7,81
2	4-isopropilfenol	11,60	11,56
3	Bisfenol A	22,40	-

Na referência citada,⁴⁴ o pico apontado ao bisfenol A era o de maior intensidade no pirograma e apresentava um tempo de retenção de, sensivelmente, 22 minutos. Contudo, na análise efetuada este composto continuou a não ser detetado. O porquê de tal acontecer permanece uma incógnita, mas poderá estar relacionado com a

natureza química das resinas analisadas ou então poderá haver alguma condição experimental que esteja a promover uma reação secundária responsável pela degradação do bisfenol A.

3.5.4 Aplicações Práticas

Este trabalho de desenvolvimento de uma biblioteca de marcadores que permita a identificação do tipo de resina em análise tem como objetivo principal servir de ferramenta complementar quando a informação fornecida por outras técnicas analíticas não é inequívoca o suficiente para que se tire uma conclusão fundamentada. Uma aplicação prática da utilidade deste tipo de abordagem surgiu na análise de uma tinta em pó. Uma primeira análise por FT-IR não permitiu identificar o tipo de resina utilizada no produto tendo-se recorrido à análise por Py-GC/MS e da qual resultou o pirograma representado na **Figura 41**.

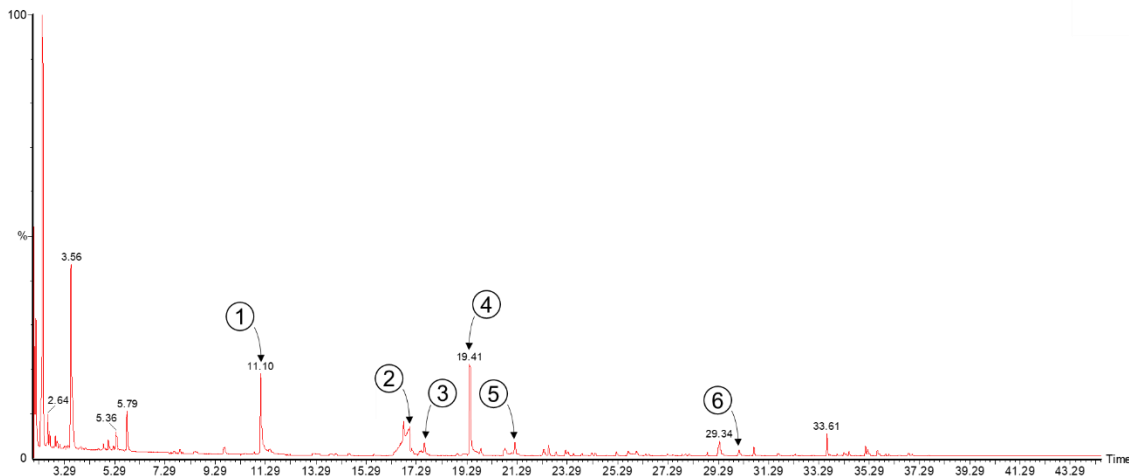


Figura 41 - Pirograma de uma tinta em pó.

A identificação de alguns picos presentes no pirograma obtido da análise de uma tinta em pó encontra-se na **Tabela 33**.

Tabela 33 - Identificação dos picos de relevo obtidos no pirograma da tinta em pó analisada.

N.º	Composto	CAS	T _R (min.)
1	Fenol	108-95-2	11 – 12
2	Ácido benzóico	65-85-0	17 – 18
3	4-isopropilfenol	99-89-8	17 – 18
4	<i>p</i> -isopropenilfenol	4286-23-1	19 – 20
5	Bifenil	92-52-4	21 – 22
6	4-(2-fenilisopropil)fenol	599-64-4	30 – 31

Como discutido anteriormente, a deteção dos compostos identificados pelos números 1, 3, 4 e 6 apontam para a presença de uma resina do tipo epóxi. Para além disso, foram ainda identificados compostos como o ácido benzóico e o bifenil (números 2 e 5) que, tendo por base o trabalho realizado antes do presente estágio, foram associados à presença de uma resina do tipo poliéster. Assim, foi possível concluir que, muito provavelmente, a tinta em pó em questão era de base epóxi-poliéster.

Contudo, a utilidade das análises por Py-GC/MS não se resume à abordagem de identificação dos fragmentos característicos de cada uma das resinas utilizadas nos produtos de pintura. Numa outra situação, foi requerido ao laboratório analítico que caracterizasse, quimicamente, um resíduo que se estava a acumular numa das máquinas utilizadas no fabrico de tintas em pó. Para tal, a primeira abordagem consistiu em traçar o espectro FT-IR do resíduo em questão (**Figura 42**).



Figura 42 - Espectro FT-IR do resíduo.

A identificação das bandas de absorção designadas pelo respetivo número de onda encontra-se na **Tabela 34**.⁵⁰⁻⁵²

Tabela 34 – Possível identificação de algumas bandas de absorção encontradas no espetro FT-IR do resíduo.

Número de onda (cm ⁻¹)		Grupo ou Ligação Química	Tipo de Vibração	Referências
Observado	Literatura			
1256	1265 – 1250	Si-CH ₃	<i>Bending</i>	[50,51]
1061, 1012	1100 – 1000	Si-O-Si	<i>Stretching</i>	[50,52]
793	780	Si-CH ₃	<i>Rocking</i>	[50,51]

O perfil do espetro obtido apontava para a possível presença de siloxanos na composição do resíduo, com bandas de absorção relativas às vibrações das ligações Si-CH₃ e Si-O-Si. Para além disso, surgia, também no espetro, um conjunto de bandas de número de onda 1207 e 1158 cm⁻¹ (circunscritas a azul na **Figura 42**) cuja identificação parecia indicar uma potencial deteção de vibrações de grupos -CF₂-, ligações possivelmente provenientes da presença de politetrafluoretileno (polímero comercialmente conhecido como *teflon*) na composição do resíduo (**Tabela 35**).^{53, 54}

Tabela 35 – Possível identificação das bandas de absorção circunscritas a azul no espetro FT-IR do resíduo.

Número de onda (cm ⁻¹)		Grupo ou Ligação Química	Tipo de Vibração	Referências
Observado	Literatura			
1207	1215 – 1201	F-C-F	<i>Stretching</i> _{assim.}	[53,54]
1158	1155 – 1150	F-C-F	<i>Stretching</i> _{sim.}	[53,54]

Para confirmar as conclusões acima inferidas acerca da amostra em questão, o resíduo foi sujeito a uma análise por Py-GC/MS. O pirograma deste estudo encontra-se ilustrado na **Figura 43**.

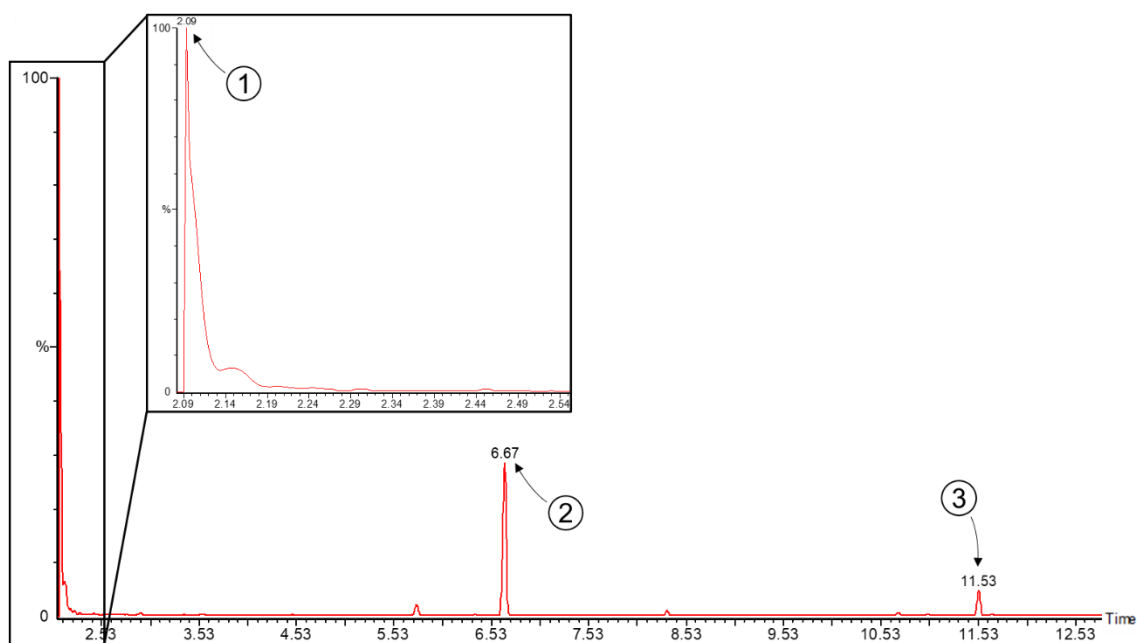


Figura 43 – Parte do pirograma do resíduo em análise.

A identificação de alguns picos presentes no pirograma obtido da análise do resíduo encontra-se na **Tabela 36**.

Tabela 36 - Identificação dos picos de relevo obtidos no pirograma do resíduo analisado.

N.º	Composto	N.º CAS	T _R (min.)	Fragmentos (m/z)
1	Tetrafluoretileno	116-14-3	02 – 03	31, 81, 100
2	Hexametilciclotrisiloxano	541-05-9	06 – 07	207, 208
3	Octametilciclotetrasiloxano	556-67-2	11 – 12	281, 282, 283

Os resultados obtidos da análise do resíduo por Py-GC/MS permitiram confirmar as conclusões previamente tiradas, tendo-se identificado a presença não só de siloxanos (números 2 e 3) mas também de tetrafluoretileno (número 1) o que vem cimentar a complementaridade entre as técnicas utilizadas para o tipo de trabalho que normalmente é realizado no laboratório analítico da CIN.

3.5.5 Identificação de Aditivos

Como mencionado anteriormente, a análise de aditivos em tintas com recurso à pirólise pode assentar em duas abordagens, TPPy e *Flash Pyrolysis*. Neste trabalho recorreu-se exclusivamente à abordagem por *Flash Pyrolysis* por ser a mais simples de

se executar. Numa primeira instância começou-se por sujeitar várias amostras de uma mesma tinta a diferentes temperaturas de pirólise, tendo-se avaliado o perfil dos pirogramas obtidos (**Figura 44**). O primeiro ensaio implicou a utilização de uma temperatura de pirólise de 750 °C, tendo-se simplesmente executado o método que estava implementado para a análise das resinas (**Tabela 27**). Para os subsequentes ensaios a temperatura de pirólise foi diminuída em 100 °C sequencialmente até se ter atingido o patamar dos 250 °C, ao sexto ensaio. Independentemente da temperatura utilizada, o tempo de pirólise foi de 15 segundos para todos os ensaios e as condições cromatográficas seguiram o que se encontra descrito na **Tabela 27**.

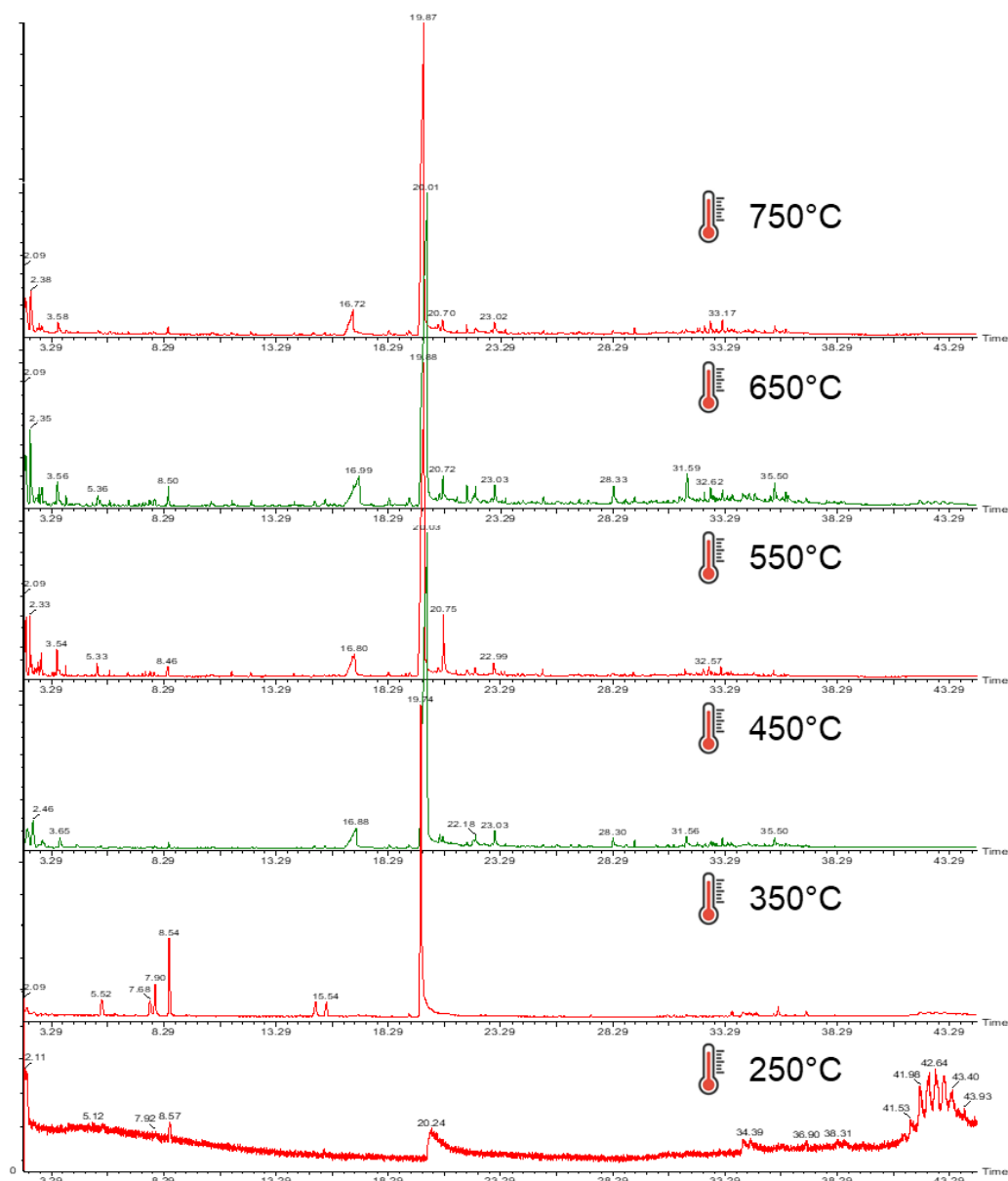


Figura 44 - Pirogramas de diferentes amostras de uma mesma tinta obtidos a diferentes temperaturas de pirólise.

Os pirogramas obtidos às temperaturas de pirólise de 650 °C, 550 °C e 450 °C não parecem ser muito distintos do pirograma obtido a 750 °C. A monitorização dos principais picos permitiu identificar os mesmos compostos nos diferentes pirogramas. O pirograma obtido a partir da queima a 250 °C não continha informação relevante. Já o pirograma obtido a partir da queima a 350 °C apresentava um perfil diferente dos restantes (**Figura 45**).

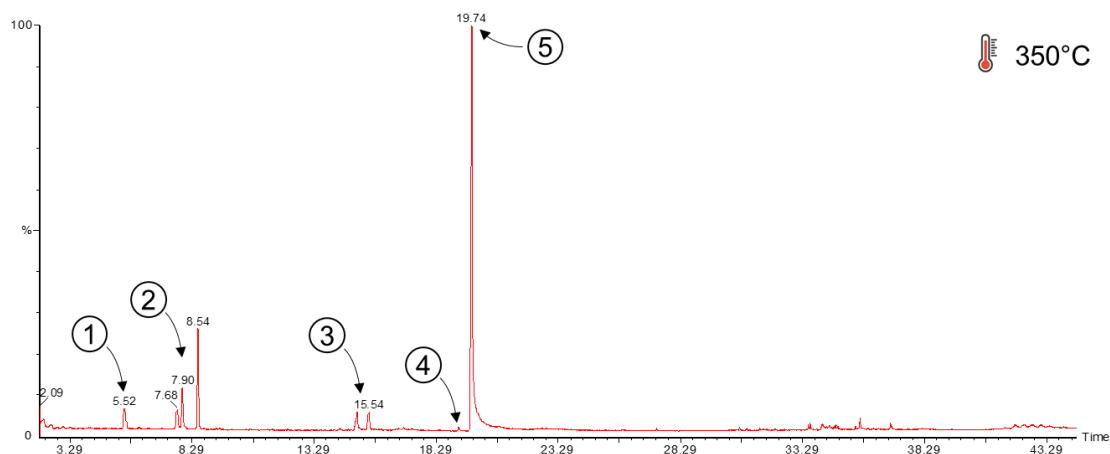


Figura 45 - Pirograma obtido da análise de uma amostra de tinta pirolisada a 350 °C.

A identificação de alguns picos presentes no pirograma obtido da análise da amostra de tinta a uma temperatura de pirólise de 350 °C encontra-se na **Tabela 37**.

Tabela 37 - Identificação dos picos de relevo obtidos no pirograma da amostra de tinta pirolisada a 350 °C.

N.º	Composto	CAS	T _R (min.)
1	Solvente 1	-	05 – 06
2	Solvente 2	-	07 – 09
3	Ácido 2-etilhexanóico	149-57-5	15 – 16
4	Fragmento de ANOX 20 Stabilizer	-	19 – 20
5	Anidrido ftálico	85-44-9	19 – 20

Desta análise foi possível identificar vários pontos de interesse. Por um lado, continuou a sobressair o pico de maior intensidade (número 5), o qual corresponde a um composto associado à fragmentação de resinas alquídicas, podendo afirmar-se que, à temperatura de pirólise de 350 °C, ainda é possível observar a degradação de uma matriz polimérica alquídica. Foi ainda possível identificar dois solventes que faziam parte da composição da tinta (números 1 e 2), uma descoberta que acaba por não ter grande

utilidade prática uma vez que o laboratório analítico da CIN já dispõe de outras metodologias mais adequadas para a identificação de solventes em tintas (com base na técnica *Headspace*-GC/MS).

Por outro lado, a identificação do composto designado por “Fragmento de ANOX 20 Stabilizer” só foi possível devido à aquisição, por parte da CIN, de uma biblioteca de identificação de aditivos. O ANOX 20 Stabilizer é um antioxidante fenólico utilizado para prevenir a degradação de polímeros, tendo-se conseguido, então, identificar um dos aditivos da tinta em questão. Curiosamente, tinha sido possível identificar um composto fenólico com um tempo de retenção semelhante no pirograma do ensaio realizado a uma temperatura de pirólise de 750 °C, mas esse fragmento não era associado a uma potencial estrutura de origem por nenhuma das bibliotecas disponíveis. A estrutura desse composto encontra-se na **Figura 46**.

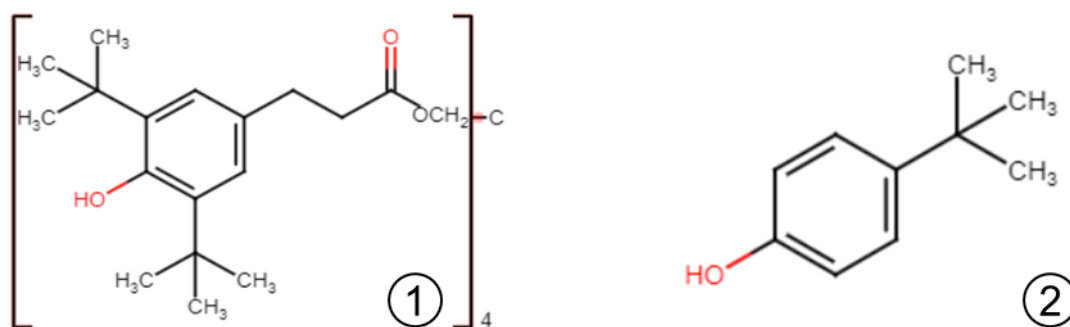


Figura 46 - Estrutura química de (1) ANOX 20 Stabilizer e (2) fragmento fenólico identificado no pirograma do ensaio a 750 °C.

A natureza química e a presença de um substituinte *tert*-butilo no fragmento encontrado no ensaio executado a 750 °C indicam alguma semelhança com a estrutura química do ANOX 20 Stabilizer. Possivelmente, a uma temperatura de pirólise mais elevada poderá ocorrer quer uma fragmentação mais extensa do aditivo quer reações secundárias responsáveis por formar um fragmento cuja identificação não permite chegar ao composto que lhe terá dado origem.

Foram ainda identificados dois picos correspondentes a ácido 2-etilhexanóico (número 3). Este composto também é identificado nos restantes pirogramas, embora os picos sejam bastantes menos expressivos. Uma rápida pesquisa indicou que, por um lado, este composto poderia ser usado na síntese de resinas alquídicas, podendo ter origem num ácido gordo de cadeia curta que não sofrera fragmentação por pirólise, mas sim desorção. Isto poderia ser indicativo de que a utilização de uma metodologia com uma temperatura de pirólise mais baixa poderia ser capaz de distinguir entre resinas

alquídicas de cadeia longa, média ou curta. Por outro lado, o ácido 2-etilhexanóico também poderá ter origem em sais metálicos, habitualmente de cobalto, utilizados como secantes em tintas de secagem oxidativa e, portanto, como tendo origem num outro aditivo.⁵⁵ Contudo, as amostras analisadas provinham de uma tinta que não fora produzida pelo Grupo CIN daí que não seja possível confirmar a presença deste composto enquanto aditivo uma vez que não existia acesso à formulação da mesma, sendo esta última parte meramente especulativa.

A capacidade de identificação de aditivos seria uma vantagem importante para o laboratório analítico, principalmente para a execução dos ensaios de *benchmarking*, nos quais se procura recolher o máximo de informação possível sobre uma dada amostra.

Capítulo 4

4. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

Os raios-X, dada a natureza onda-partícula da radiação eletromagnética, podem ser vistos como ondas, com um designado comprimento de onda, ou como feixes de fótons, com determinadas energias associadas. Dentro do espectro das radiações eletromagnéticas, os raios-X apresentam comprimentos de onda compreendidos entre 0,1 e 10 nm, o que corresponde a energias desde 0,125 a 125 keV, estando entre os raios-γ e a radiação UV (**Figura 47**).

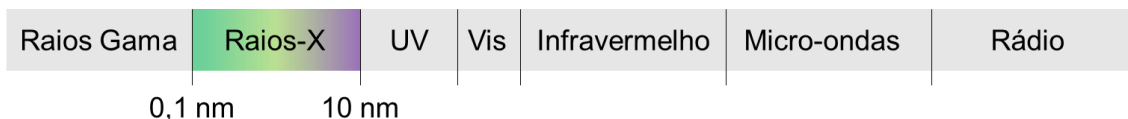


Figura 47 - Enquadramento da região dos raios-X no espectro das radiações eletromagnéticas.

A aplicação da radiação de raios-X para a caracterização de materiais é um campo muito frutífero, destacando-se, desta área, as técnicas analíticas baseadas na difração de raios-X e as técnicas baseadas na absorção de raios-X. Na difração de raios-X (princípio aplicado na cristalografia de raios-X) os padrões de difração obtidos podem ser usados para estudar a estrutura atômica e molecular de um material cristalino. Por outro lado, na absorção de raios-X destacam-se 3 fenómenos que podem ser úteis para extrair informação química de relevo, nomeadamente, o efeito fotoelétrico, o eletrão de *Auger* e a produção de radiação de raios-X característica.

A espectroscopia de fluorescência de raios-X é uma técnica analítico, de análise rápida e não destrutiva, cujo princípio de funcionamento se baseia na interação da radiação de raios-X com a matéria, para determinar, qualitativa e quantitativamente, a composição de sólidos, incluindo pós e películas de revestimento, e líquidos.

Genericamente, quando um feixe de raios-X incide sobre uma amostra, uma fração é transmitida sem interagir, outra fração é dispersada, com ou sem perda de energia (dispersão de *Compton* e dispersão de *Rayleigh*, respetivamente), e uma outra fração é absorvida, podendo esta última ser responsável por dar início a uma sucessão de fenómenos que culmina na emissão de radiação fluorescente (**Figura 48A**). A medição da energia desta radiação emitida constitui a base teórica da espectroscopia de fluorescência de raios-X.⁵⁶

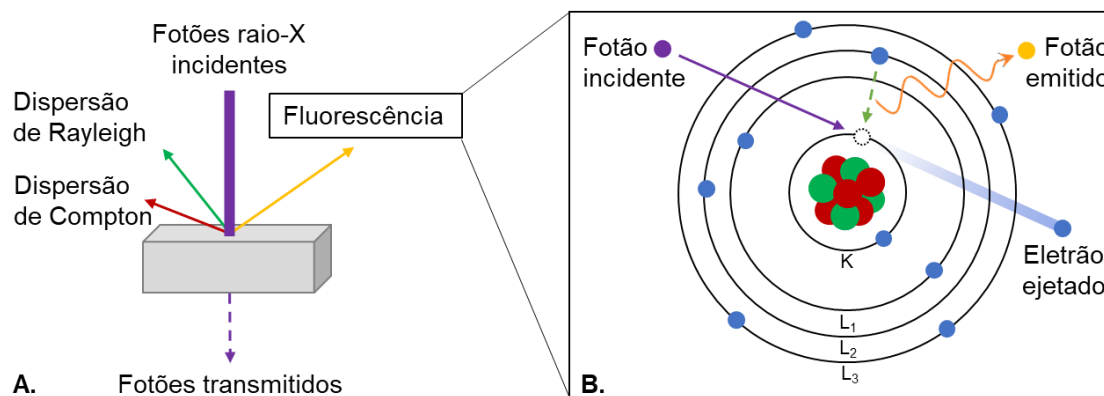


Figura 48 - A) Principais interações dos raios-X com a matéria. B) Processo pelo qual a radiação caraterística de cada elemento é produzida.

Num átomo estável, os eletrões ocupam níveis discretos de energia, dispostos em torno do núcleo, que estão agrupados em “camadas” identificadas (da mais interior para a mais exterior) pelas letras K, L, M, N, e assim sucessivamente. Quando se irradia um átomo com um feixe de raios-X, os fótons com energia suficiente poderão promover a ejeção de um eletrão da sua camada, o que deixa uma “vaga” e coloca o átomo num estado excitado de maior energia. Numa tentativa de restaurar a configuração original, um eletrão de uma camada superior pode ser transferido para ocupar a “vaga” deixada, sendo que, como os eletrões dos níveis mais afastados do núcleo têm maior energia que os eletrões das camadas mais internas, esse processo pode ser acompanhado pela emissão do excesso de energia sob a forma de radiação de raios-X (**Figura 48B**). Uma vez que cada átomo tem níveis de energia específicos (correlacionados com o seu número atómico), a energia dessa radiação emitida é característica da transição eletrónica que ocorreu, permitindo não só identificar o elemento em questão como ainda apontar quais os níveis de energia dos eletrões envolvidos nos processos de excitação e de relaxamento.^{56, 57}

Dada a natureza da radiação incidente no XRF, a designação dos níveis atómicos, assim como das transições eletrónicas, aparecem muito frequentemente, na literatura, sob a forma de notação de *Siegbahn*, a qual é, ainda, amplamente utilizada para técnicas de espectroscopia de raios-X. (**Figura 49**).

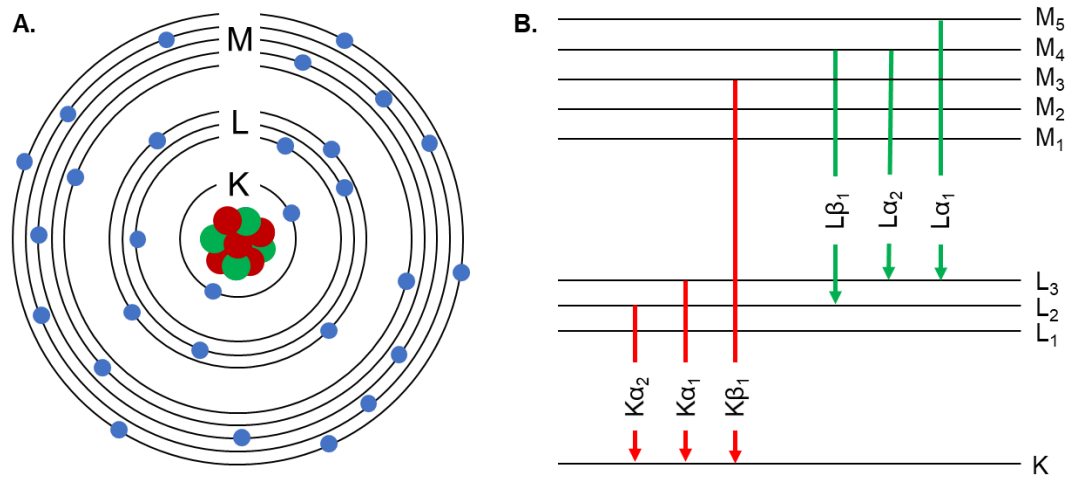


Figura 49 - A) Orbitais atómicas e B) transições eletrónicas de acordo com a notação de Siegnahn.

A relação entre a energia da radiação que é emitida pela transição de um eletrão de um nível superior para uma orbital, eletronicamente incompleta, mais interna e o número atómico do elemento onde tal transição ocorre foi proposta por *Henry Moseley* depois de este estudar os espectros de raios-X de diferentes elementos. A partir do modelo da estrutura atómica de Bohr, a energia de um eletrão na sua órbita n (E_n) seria dada por:

$$E_n = -hc \frac{R_\infty Z^2}{n^2} \quad (\text{Equação 13})$$

em que h é a constante de *Planck*, e c é a velocidade da luz, R_∞ é a constante de *Rydberg* para um núcleo infinitamente pesado (átomo que não o de hidrogénio), Z corresponde ao número atómico e n ao número quântico principal que designa o nível de energia da orbital. As diferentes bandas de emissão observáveis num espectro de raios-X corresponderiam a transições eletrónicas entre diferentes níveis energéticos, nomeadamente de um nível inicial de maior energia (n_i) para um nível final de menor energia (n_f), e a energia da radiação emitida (E_X) seria dada por:

$$E_X = -R_\infty hc Z^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (\text{Equação 14})$$

Os trabalhos de *Moseley* permitiram-lhe rearranjar a expressão anterior de forma a adaptá-la aos seus resultados experimentais, tendo obtido a relação:

$$E_X = -R_\infty hc (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (\text{Equação 15})$$

sendo $(Z - \sigma)$ a carga nuclear efetiva. A substituição de Z por $(Z - \sigma)$ proveio de uma conclusão empírica, mas foi atribuída ao facto de que um eletrão da orbital n não estaria

apenas sujeito à força atrativa das cargas positivas do núcleo mas seria também repellido pelos restantes eletrões presentes no átomo, nomeadamente pelos eletrões das orbitais 1 a $(n - 1)$, o que reduziria a carga nuclear realmente sentida por esse eletrão de uma camada superior – efeito de blindagem. Inicialmente, *Moseley* debruçara o seu trabalho sobre a banda mais intensa e de menor comprimento de onda (designada por K_α e correspondente à transferência de um eletrão da camada L ($n = 2$) para a camada K ($n = 1$)) o que lhe permitiu obter, experimentalmente:

$$E_{K_\alpha} = -R_\infty hc(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) = \frac{3R_\infty hc(Z-1)^2}{4} \quad (\text{Equação 16})$$

Esta relação permitiu a *Moseley* demonstrar como é que a energia da banda K_α se relacionava com o número atómico dos elementos, um contributo imprescindível para a atual organização da Tabela Periódica.^{58, 59} Ainda que as relações acima descritas possam ter sido substituídas (ou corrigidas) para dar lugar a premissas mais aceites atualmente, como a da distribuição probabilística do eletrão na nuvem eletrónica, a relação empírica proposta por *Moseley* tornou-se na base da capacidade de análise qualitativa da espectroscopia de XRF.

4.1 Instrumentação

Os espectrómetros de XRF podem ser divididos em dois grandes grupos: os de dispersão de energia (EDXRF) e os de dispersão de comprimentos de onda (WDXRF). Os elementos que podem ser analisados, assim como os seus limites de deteção, dependem essencialmente do tipo de espectrómetro usado. A diferença entre estes dois tipos de equipamentos centra-se, essencialmente, na forma como a radiação característica dos elementos que sai da amostra é detetada.

Nos espectrómetros do tipo WDXRF os raios-X emitidos pelos elementos presentes na amostra atingem um cristal, ou um outro dispositivo de difração, que difrata os raios-X com diferentes comprimentos de onda (e, conseqüentemente, diferentes energias) em diferentes direções. Colocando-se o detetor a um certo ângulo, em relação ao cristal, é possível medir a intensidade dos raios-X com um determinado comprimento de onda e, portanto, detetar a presença de determinados elementos na amostra. O detetor pode ser colocado num goniómetro, que lhe confere um movimento angular, possibilitando a deteção sequencial dos diferentes comprimentos de onda difratados pelo cristal, ou então, um equipamento WDXRF pode ser apetrechado com vários sistemas de deteção fixos em torno da amostra, compostos por um cristal e um detetor, em que cada sistema mede a radiação emitida por um elemento específico, permitindo uma análise simultânea.

Nos espectrómetros do tipo EDXRF a radiação emitida pela amostra é medida direta e simultaneamente pelo detetor. Contudo, os espectrómetros deste tipo podem ser, igualmente, configurados de duas maneiras, mas desta vez as diferenças centram-se no caminho ótico percorrido pela radiação primária emitida pela fonte de raios-X. Uma possibilidade é a radiação emitida irradiar diretamente a amostra, podendo esta passar por filtros ou colimadores, mas sem nunca ver a sua direção alterada (excitação direta). Por outro lado, a radiação emitida pela fonte pode irradiar primeiro um alvo secundário que é excitado e fluoresce, sendo essa radiação emitida pelo alvo a que irá excitar a amostra (excitação indireta). A vantagem da utilização desta última configuração prende-se com o facto da radiação emitida pelo alvo ser (quase) monocromática o que reduz o ruído de fundo dos espetros obtidos e aumenta a sensibilidade da medição.⁵⁶

4.1.1 EDXRF de Excitação Direta

Como mencionado anteriormente, os espectrómetros EDXRF de excitação direta são os que apresentam a configuração instrumental mais simples. A amostra é irradiada com radiação produzida por um tubo de raios-X e a radiação por ela emitida (radiação secundária) é detetada por um detetor.

O tubo de raios-X funciona como a fonte de radiação do espectrómetro. De uma forma geral, este tipo de radiação pode ser produzido através da mudança do momento de uma partícula carregada. Isto pode ser conseguido de diversas formas, mas a mais comum envolve a colisão de eletrões contra um alvo metálico, geralmente de molibdénio, ródio ou gadolínio. Assim, o tubo de raios-X é, geralmente, constituído por um filamento e por um ânodo, colocados sob vácuo, sobre os quais é aplicada uma elevada diferença de potencial. Quando se faz passar corrente elétrica pelo filamento este emite eletrões que são acelerados, por ação do campo elétrico, em direção ao ânodo. O “choque” dos eletrões com o ânodo provoca a sua desaceleração e, consequentemente, a emissão dos raios-X (também conhecido por efeito *Bremsstrahlung*). Esta radiação apresenta um espetro de energias de valores contínuos e sai do tubo de raios-X através de uma pequena janela revestida por berílio, cuja baixa capacidade absorção de raios-X minimiza as perdas da radiação produzida (**Figura 50A**).⁶⁰ O espetro de raios-X contínuo gerado é caracterizado por um comprimento de onda cujo limite mínimo (λ_{min}) correspondente à energia máxima dos eletrões que colidem com o ânodo:

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV_0} \quad (\text{Equação 17})$$

sendo e a carga do eletrão e V_0 a diferença de potencial aplicada no tubo. Esta relação é designada por lei de *Duane-Law* e mostra que manipular o potencial do tubo permite que se criem as condições de excitação mais eficazes para cada elemento.¹⁹ É importante notar que uma fração dos eletrões que atingem o ânodo irá promover a ejeção de eletrões dos átomos que o constituem, o que pode causar a emissão de radiação característica desses elementos tal e qual como acontece com as amostras que são analisadas. Isto resultará no aparecimento de sinais nos valores de energia correspondentes aos elementos que fazem parte da composição do ânodo e que podem não fazer parte da composição da amostra.⁵⁶

Estes equipamentos podem ainda incluir componentes como filtros da radiação primária e colimadores. O filtro é colocado entre o tubo de raios-X e a amostra para modificar o espectro de raios-X ao qual a amostra é exposta. As características do filtro são definidas pela sua curva de absorção de raios-X, a qual é influenciada pelo material que o constitui e pela sua espessura. Este componente permite reduzir fenómenos dispersivos de fundo e, conseqüentemente, diminuir a carga espectral que atinge o detetor. Já o colimador torna os raios paralelos e permite circunscrever a área de análise, útil quando se quer focar em secções específicas na superfície da amostra.

Por fim, a radiação que sai da amostra chega ao detetor que produz um pulso elétrico quando é atingido por um fotão, sendo a altura desse pulso proporcional à energia do fotão incidente. Nos espectrómetros do tipo EDXRF não existe uma discriminação física da radiação secundária que é emitida pela amostra e que chega ao detetor, o que significa que todos os fotões de todas as energias associadas a esta emissão interagem com o detetor simultaneamente (**Figura 50B**).

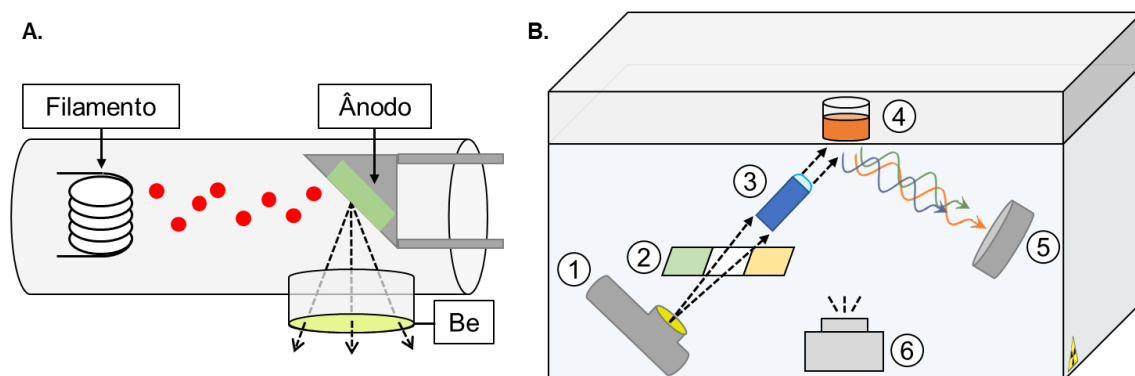


Figura 50 - A) Estrutura de tubo de raios-X. B) Esquematização de um espectrómetro EDXRF de excitação direta. Legenda: (1) Tubo de raios-X, (2) Filtros primários, (3) Colimador, (4) Amostra, (5) Detetor e (6) Câmara.

4.2 Equipamentos, Materiais e Métodos

O equipamento utilizado durante o estágio foi um espectrofotómetro de fluorescência de raios-X do tipo EDXRF Analyser da Hitachi. Este instrumento vinha equipado com um tubo de raios-X com um ânodo de Rh, quatro filtros primários de Cd, Cr, Pb e Cl (havendo ainda a opção de não utilizar filtro nas medições a 15 kV), colimadores de diferentes diâmetros de seção de análise (1, 3 e 5 mm) e ainda uma bomba de vácuo conectada à câmara de colocação das amostras (**Figura 51**). Esta configuração permite a deteção simultânea de múltiplos elementos desde o Na ao U.

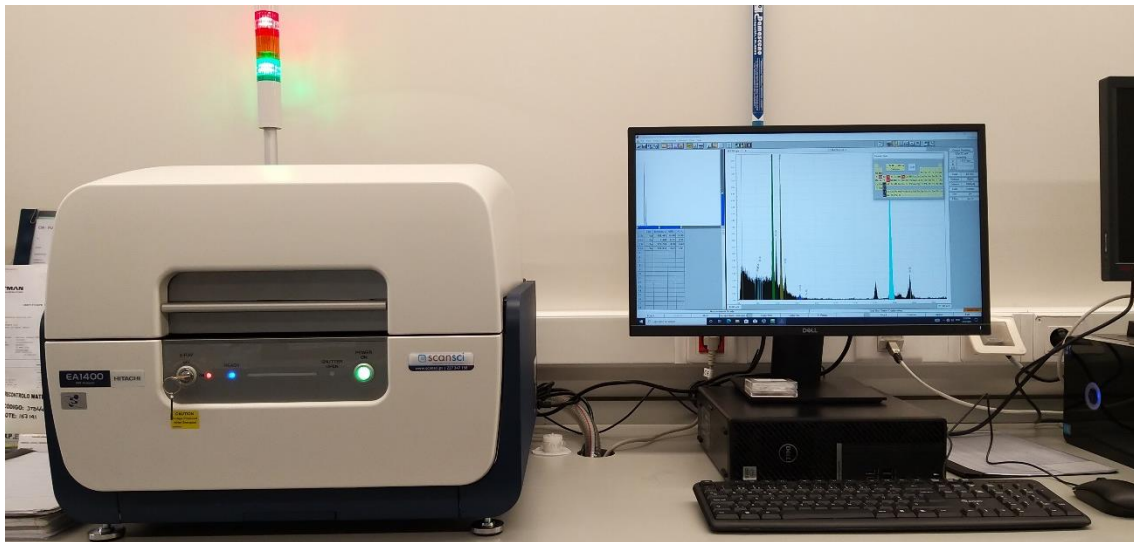


Figura 51 – Espetrómetro EDXRF da Hitachi utilizado nas análises qualitativas realizadas.

As amostras podiam ser analisadas na forma de pós, no estado líquido e até sob a forma de película de revestimento aplicada num substrato, por exemplo numa carta de cobertura (**Figura 52A**) ou numa chapa de ferro, ainda que esta última pudesse apresentar uma limitação relacionada com a reduzida espessura da película o que possibilitaria passagem de raios-X para lá da amostra e a possível deteção de elementos pertencentes à composição do substrato. Para a análise de pós e tintas líquidas eram utilizados uns reservatórios cilíndricos de polietileno (diâmetro externo 30,7 mm, altura 22,9 mm) abertos em ambas as extremidades da Chemplex®. Em ambas as extremidades eram colocadas películas Mylar® (espessura 3,6 µm) e na extremidade superior era, ainda, colocada uma tampa de plástico para selar o reservatório (**Figura 52B**).

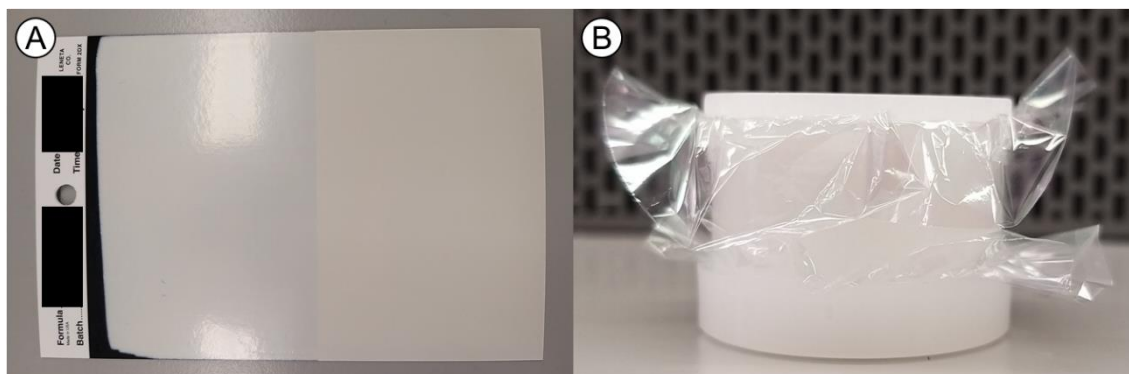


Figura 52 - A) Tinta branca aplicada sobre uma carta de cobertura. B) Reservatório da Chemplex® utilizado para a análise de pós e amostras líquidas.

Para os ensaios realizados, as condições operacionais de funcionamento do espectrofotómetro de fluorescência de raios-X encontram-se apresentadas na **Tabela 38**.

Tabela 38 - Condições operacionais de funcionamento do EDXRF.

Voltagem	Duas medições, separadas, a 15 e 50 kV
Vácuo	Para medições a 15 kV
Colimador	5 mm
Filtro	Sem filtro para medições a 15 kV, filtro de Cr para medições a 50 kV

Para o tratamento dos espectros obtidos o software disponibilizado com o equipamento dispunha de uma ferramenta que permitia fazer um varrimento sequencial pelos elementos da tabela periódica ao mesmo tempo que identificava os valores de energia específicos para cada um desses elementos, o que permitia uma fácil associação das bandas detetadas. Esses valores de energia tal e qual como são considerados pelo fornecedor do software encontram-se descritos em **Anexo**.

4.3 Resultados e Discussão

Por ser um equipamento recente no laboratório, as primeiras abordagens dos ensaios por XRF centraram-se na análise qualitativa de amostras, para permitir uma ambientação ao equipamento, às suas funcionalidades e ao tratamento dos dados fornecidos. Nesta perspetiva foram analisadas amostras de composição química conhecida, nomeadamente 3 pigmentos brancos e 2 cargas.

4.3.1 Pigmentos Brancos

Foram analisadas 3 amostras de diferentes pigmentos brancos, comumente conhecidos como titânios devido ao facto de o dióxido de titânio (TiO_2) ser o seu componente principal. Estes titânios provinham de 3 fornecedores diferentes (**Figura 53**).

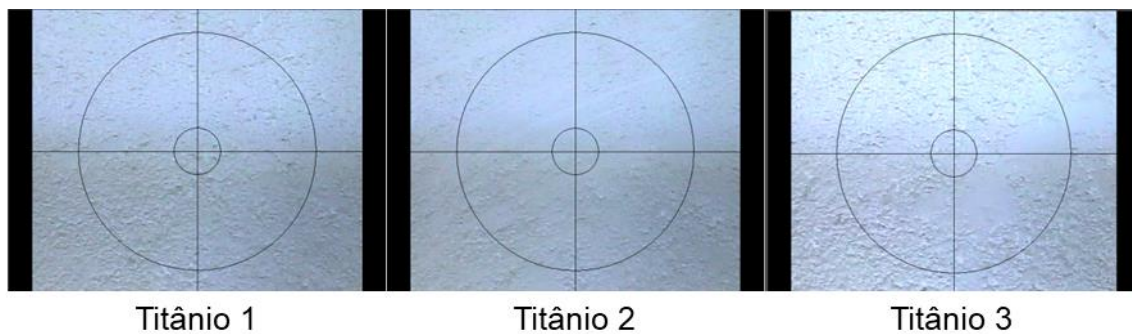


Figura 53 - Fotografias das amostras dos 3 titânios analisados. A circunferência mais externa delimita a área de medição (diâmetro 5 mm).

Para a utilização em produtos de pintura, este tipo de pigmento é comumente vendido sob a forma de partículas revestidas com uma variedade de óxidos que formam uma barreira entre o TiO_2 e as substâncias orgânicas da dispersão de modo a prevenir um contacto catalítico. Estes revestimentos (conhecidos como tratamentos de superfície) também facilitam a dispersão e melhoram a dispersividade, estabilidade, opacidade e durabilidade do pigmento.⁶¹

Da análise do Titânio 1 com uma voltagem de 15 e 50 kV resultaram os espetros ilustrados na **Figura 54**.

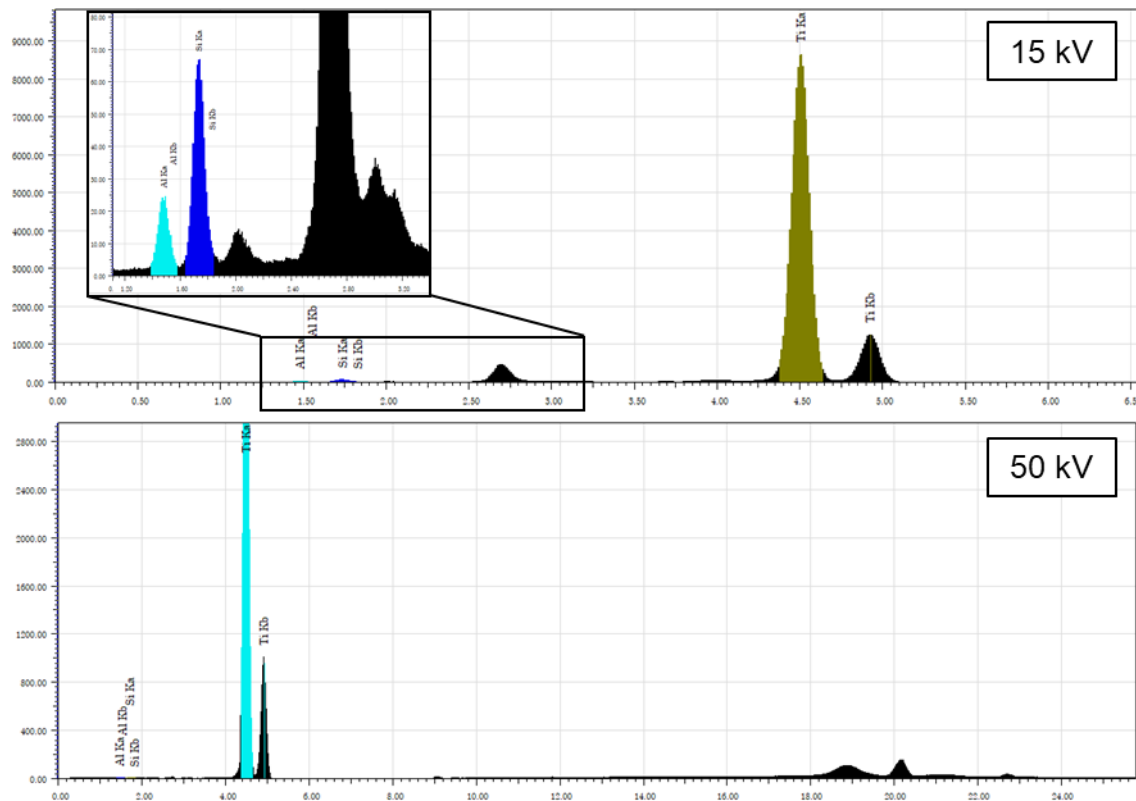


Figura 54 - Espectros obtidos da análise do Titânio 1.

No espectro obtido a 15 kV, as duas bandas mais intensas, sensivelmente a 4,5 e 4,9 keV, foram associadas, respetivamente, às transições K_{α} e K_{β} do Ti, componente maioritário da amostra. Com menor expressão surgem também duas bandas, a cerca de 1,5 e 1,7 keV que foram atribuídas à presença dos elementos Al e Si. Nestes casos, a resolução do equipamento não permitiu uma tão nítida separação das bandas correspondentes às transições K_{α} e K_{β} destes elementos, como acontecia com o caso do Ti, devido à reduzida diferença de energia entre estas transições.

No espectro obtido a 50 kV não se verifica o aparecimento de bandas de relevo o que é condizente com os dados do boletim técnico desta matéria-prima, que apenas citava a presença dos elementos Al, Si e Ti. De notar, contudo, que são visíveis bandas sensivelmente aos 19 e 20 keV e que correspondem, respetivamente, à ocorrência de fenómenos dispersivos (provavelmente dispersão de Compton) e à transição K_{α} do Rh, o ânodo do tubo de raios-X do equipamento.

Da análise do Titânio 2 com uma voltagem de 15 e 50 kV resultaram os espectros ilustrados na **Figura 55**.

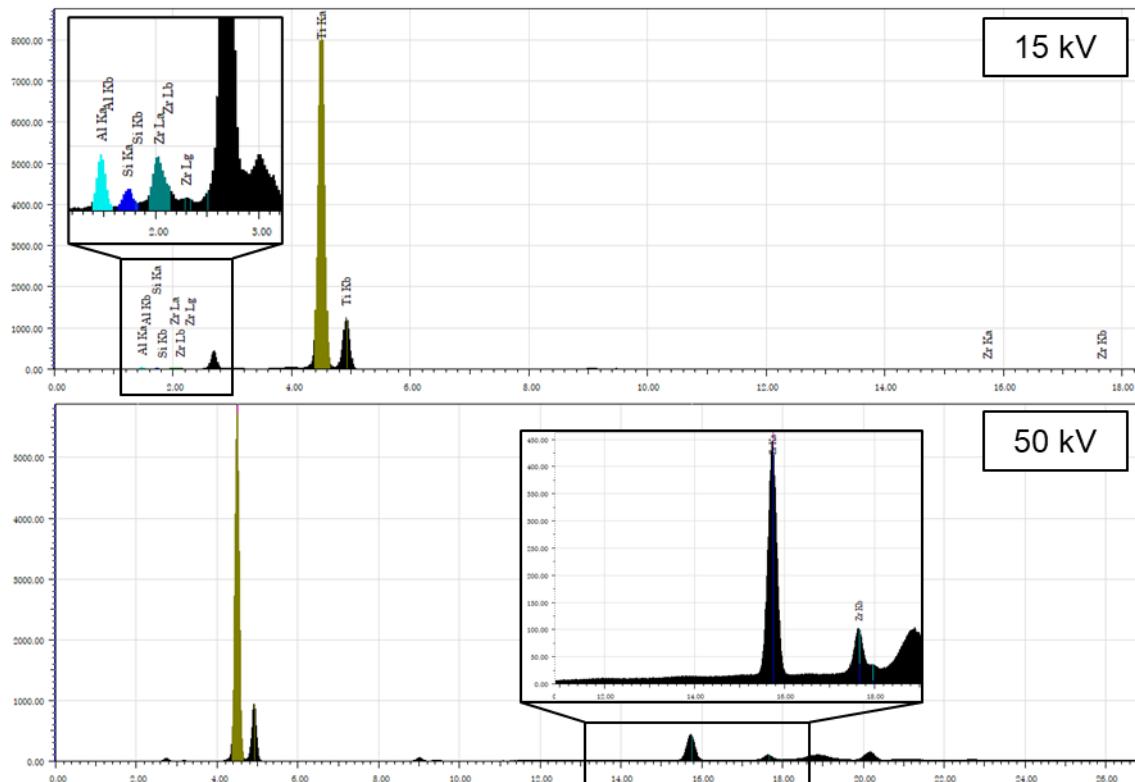


Figura 55 - Espectros obtidos da análise do Titânio 2.

Como acontece no caso do Titânio 1, no espectro obtido a 15 kV do Titânio 2 verifica-se o aparecimento de duas bandas muito intensas, sensivelmente a 4,5 e 4,9 keV, também associadas, respetivamente, às transições K_{α} e K_{β} do Ti. Com menor expressão surgem também duas bandas, a cerca de 1,5 e 1,7 keV que foram atribuídas à presença dos elementos Al e Si. Para além disso, é ainda visível uma banda a, sensivelmente, 2,0 keV. A realização de uma análise a 50 kV permitiu identificar, para além das bandas do Ti, mais duas bandas, a cerca de 15,8 e 17,6 keV, que foram atribuídas, respetivamente, às transições K_{α} e K_{β} do Zr. A presença deste elemento deveria, ainda, resultar no aparecimento de bandas correspondentes às transições L_{α} , L_{β} e L_{γ} na gama dos 2,0 a 2,3 keV. Tais bandas são parcialmente visíveis no espectro obtido a 15 kV, mais notoriamente a banda correspondente à transição L_{α} a 2,0 keV, ainda que a resolução seja um fator limitante na separação das restantes bandas.

Estas informações são também confirmadas pelo boletim técnico desta matéria-prima que cita os elementos Al, Si, Ti e Zr como parte da composição deste pigmento. A presença do Zr, em comparação com a ausência do mesmo no Titânio 1, estará relacionada com os diferentes tratamentos de superfície a que estas matérias-primas foram sujeitas.

Da análise do Titânio 3 com uma voltagem de 15 e 50 kV resultaram os espectros ilustrados na **Figura 56**.

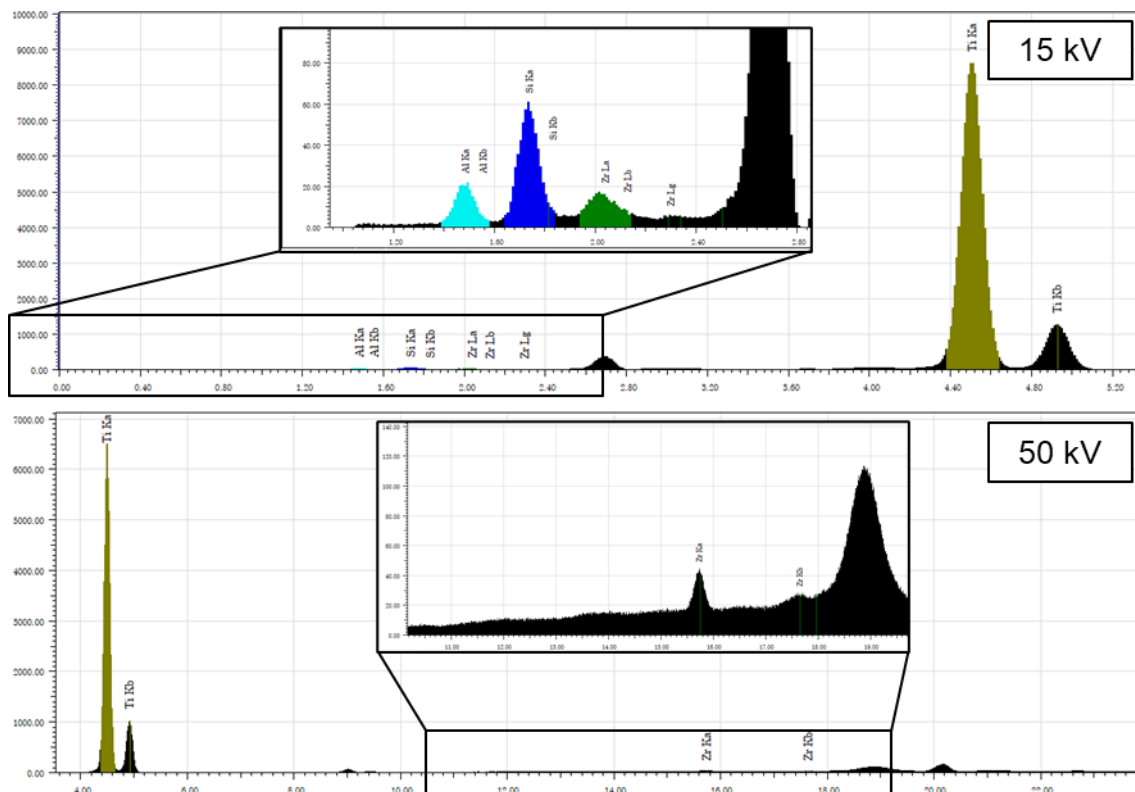


Figura 56 - Espectros obtidos da análise do Titânio 3.

Mais uma vez, tal como aconteceu com os exemplos anteriores, o espectro obtido a 15 kV do Titânio 3 evidencia o aparecimento de duas bandas muito intensas, sensivelmente a 4,5 e 4,9 keV, atribuídas, respetivamente, às transições K α e K β do Ti. Com menor expressão surgem também duas bandas, a cerca de 1,5 e 1,7 keV que foram atribuídas à presença dos elementos Al e Si. Novamente o aparecimento de uma banda a cerca de 2,0 keV levantou a possibilidade da presença de Zr, podendo esta banda ser relativa à transição L α . A análise da amostra com uma voltagem de 50 kV reforçou essa possibilidade com o aparecimento de bandas a cerca de 15,8 e 17,6 keV, ainda que menos intensas do que no caso do Titânio 2, e que foram atribuídas às transições K α e K β do Zr.

Neste caso, a presença dos elementos Al, Si e Ti é confirmada pelo boletim técnico desta matéria-prima. Contudo, o mesmo não faz qualquer referência à presença de Zr nesta amostra, mencionando apenas que o Titânio 3 seria sujeito a um tratamento de superfície orgânico, ficando pouco claro se a presença deste elemento será resultante deste tratamento ou de uma possível contaminação.

4.3.2 Cargas

Na mesma senda do trabalho anterior foram analisadas 2 cargas, Carga 1 e Carga 2. A Carga 1 corresponde a uma mistura de aluminossilicatos de sódio e de potássio, produzida a partir de sienito nefelínico, e a Carga 2 corresponde a um talco/clorite.

Da análise da Carga 1 com uma voltagem de 15 e 50 kV resultaram os espectros ilustrados na **Figura 57**.

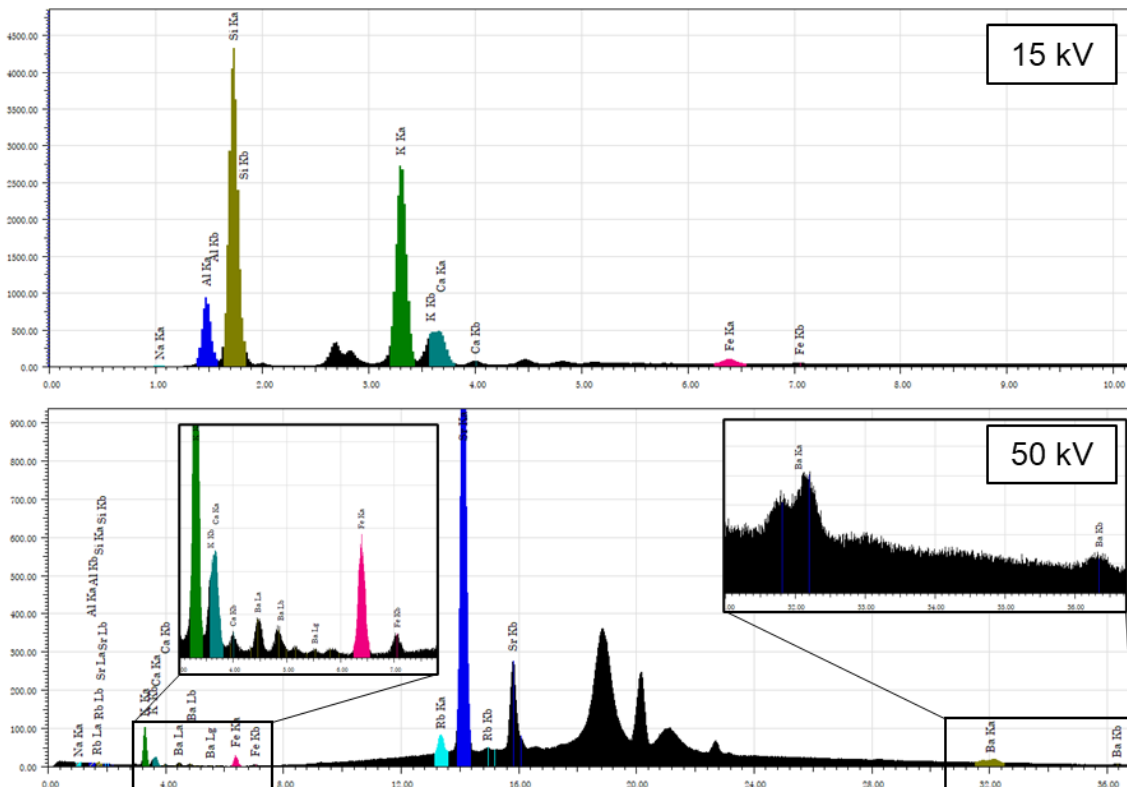


Figura 57 - Espectros obtidos da análise da Carga 1.

Do espectro obtido a 15 kV são identificadas uma panóplia de bandas que foram atribuídas a vários elementos, nomeadamente Na, Al, Si, K, Ca e Fe. Já no espectro obtido a 50 kV foram identificadas bandas atribuídas a elementos como Rb, Sr e Ba. A atribuição das diferentes bandas associadas aos diferentes elementos considerados encontra-se descrita na **Tabela 39**.

Tabela 39 - Elementos identificados nos espectros da Carga 1 e associação das respetivas bandas e transições eletrónicas.

Elemento	Bandas (Transição)			
Na	1,0 keV (K_{α})			
Al	1,5 keV (K_{α})			
Si	1,7 keV (K_{α})			
K	3,3 keV (K_{α})	3,6 keV (K_{β})		
Ca	3,7 keV (K_{α})	4,0 keV (K_{β})		
Fe	6,4 keV (K_{α})	7,0 keV (K_{β})		
Rb	13,3 keV (K_{α})	15,0 keV (K_{β})		
Sr	14,1 keV (K_{α})	15,8 keV (K_{β})		
Ba	4,5 keV (L_{α})	4,8 keV (L_{β})	32,2 keV (K_{α})	36,4 keV (K_{β})

Da análise da Carga 2 com uma voltagem de 15 e 50 kV resultaram os espectros ilustrados na **Figura 58**.

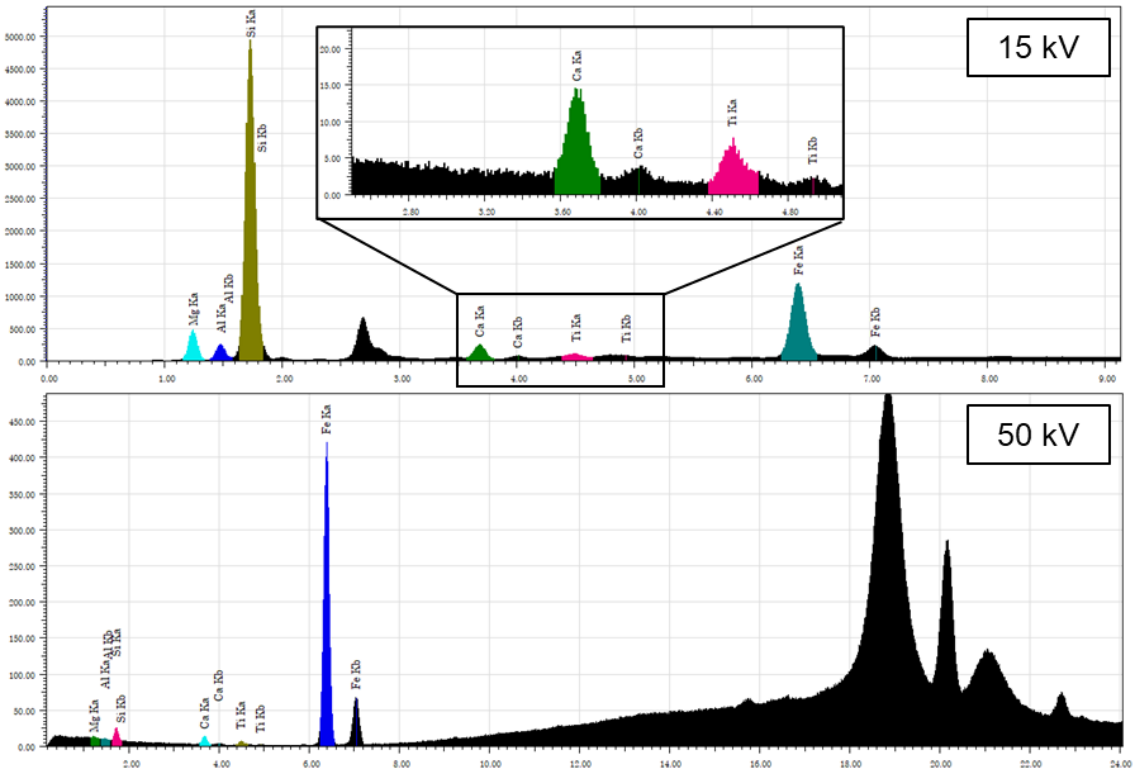


Figura 58 - Espectros obtidos da análise da Carga 2.

No espectro obtido a 15 kV são identificadas várias bandas que foram atribuídas à presença de Mg, Al, Si, Ca, Ti e Fe na amostra analisada. As bandas atribuídas aos

elementos Si, Ca, Ti e Fe são também visíveis no espectro obtido a uma voltagem de 50 kV. A atribuição das diferentes bandas associadas aos diferentes elementos considerados encontra-se descrita na **Tabela 40**.

Tabela 40 - Elementos identificados nos espectros da Carga 2 e associação das respetivas bandas e transições eletrónicas.

Elemento	Bandas (Transição)	
Mg	1,2 keV (K_{α})	
Al	1,5 keV (K_{α})	
Si	1,7 keV (K_{α})	
Ca	3,7 keV (K_{α})	4,0 keV (K_{β})
Ti	4,5 keV (K_{α})	4,9 keV (K_{β})
Fe	6,4 keV (K_{α})	7,0 keV (K_{β})

4.3.3 Tinta

A tinta, enquanto uma dispersão de vários componentes, apresenta um espectro tipicamente com mais elementos que os anteriormente analisados, relativos a pigmentos e cargas. Da análise de uma película de tinta com voltagens de aceleração de 15 e 50 kV resultaram os espectros da **Figura 59**.

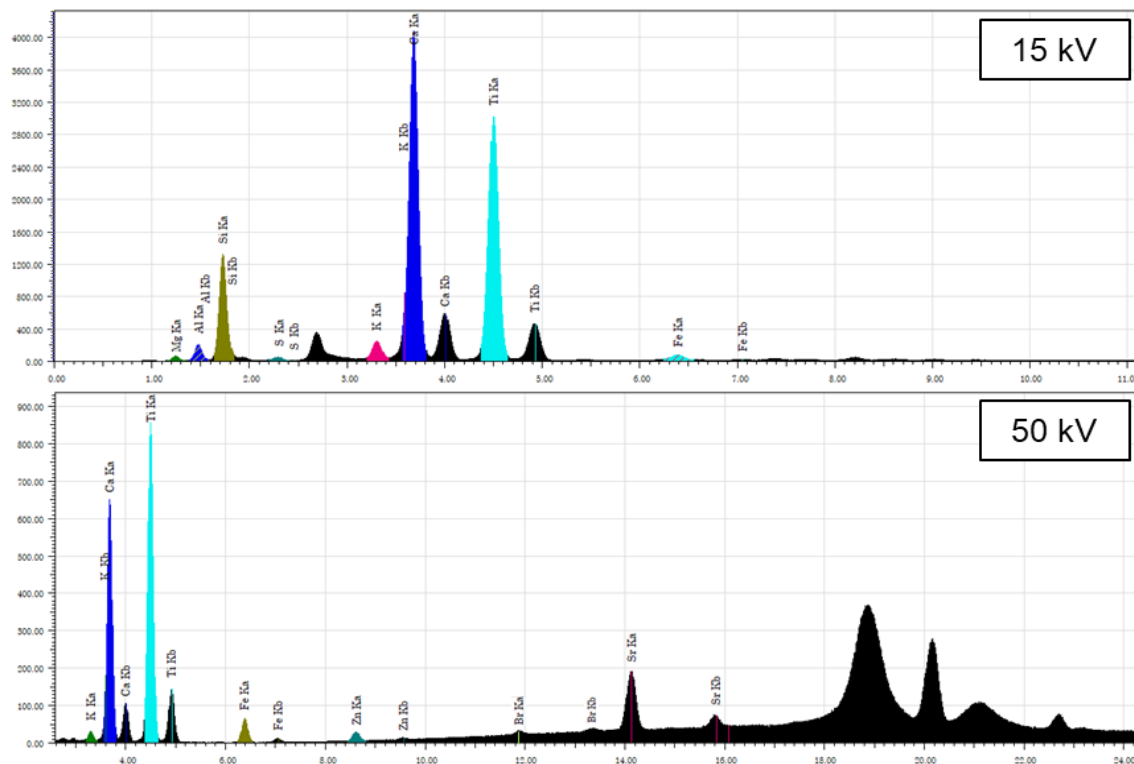


Figura 59 - Espectros obtidas da análise de uma tinta branca aplicada numa carta de cobertura.

A correspondência entre as bandas detetadas e o respetivo elemento que lhe foi atribuído encontra-se na **Tabela 41**.

Tabela 41 - Elementos identificados nos espectros da Tinta analisada e associação das respetivas bandas e transições eletrónicas.

Elemento	Bandas (Transição)	
Mg	1,2 keV (K_{α})	
Al	1,5 keV (K_{α})	
Si	1,7 keV (K_{α})	
S	2,3 keV (K_{α})	2,4 keV (K_{β})
K	3,3 keV (K_{α})	
Ca	3,7 keV (K_{α})	4,0 keV (K_{β})
Ti	4,5 keV (K_{α})	4,9 keV (K_{β})
Fe	6,4 keV (K_{α})	7,0 keV (K_{β})
Zn	8,6 keV (K_{α})	9,6 keV (K_{β})
Br	11,9 keV (K_{α})	13,4 keV (K_{β})
Sr	14,1 keV (K_{α})	15,8 keV (K_{β})

A mesma amostra foi enviada para um laboratório externo o qual realizou a análise qualitativa da mesma num espectrómetro do tipo WDXRF com um ânodo de Pb. A **Figura 60** mostra parte do espectro obtido dessa análise.

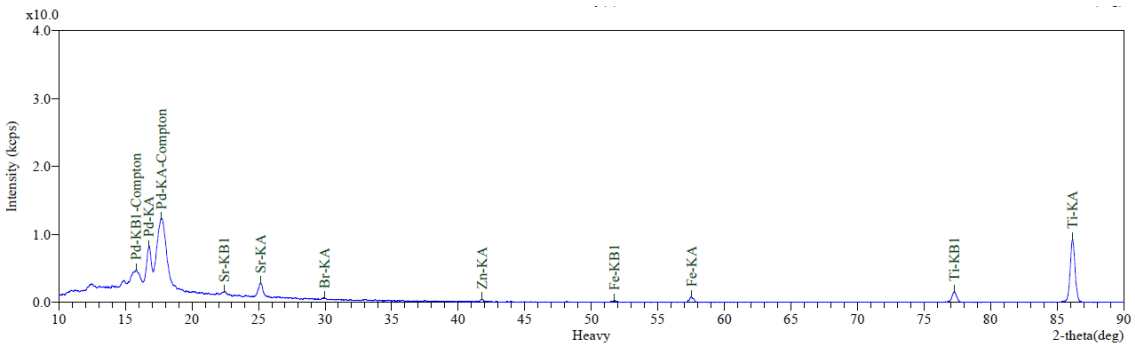


Figura 60 - Parte do espectro obtido pela análise da Tinta por WDXRF.

Dada a forma como a radiação característica dos elementos que sai da amostra é detetada, explicada anteriormente, as bandas deste espectro surgem em função de 2-theta, ângulo que se relaciona com a posição do detetor durante a medição. O varrimento de várias posições permite a deteção dos diferentes elementos presentes na amostra. Os elementos identificados pela análise por WDXRF foram: Mg, Al, Si, P, S,

Cl, K, Ca, Ti, Fe, Zn, Sr. A comparação entre estes e os elementos detetados pelo EDXRF mostra que a análise conduzida no laboratório analítico não permitiu detetar a presença de Na, P e Cl. De acordo com o boletim de análise recebido, os elementos P e Cl corresponderiam a menos de 0,014% (m/m) da amostra, quantidades muito baixas e que poderão estar abaixo do limite de deteção do método utilizado. O WDXRF é um equipamento mais sensível que o EDXRF, sendo capaz de detetar elementos em concentrações mais baixas.

Capítulo 5

5. Conclusão

O trabalho realizado contemplou uma abordagem multidisciplinar nas áreas da caracterização química e do controlo de qualidade de produtos de pintura com recurso a várias técnicas analíticas como o NIR, Py-GC/MS e XRF.

A aplicação do NIR contemplou o desenvolvimento de 10 modelos quimiométricos para avaliar a conformidade de vários produtos, nomeadamente diluentes, endurecedores e vernizes. Foram implementados 3 modelos, correspondentes a 2 endurecedores e 1 diluente, enquanto os restantes 7 modelos desenvolvidos ficaram, ainda, em processo de validação, sendo-lhe dada continuidade à medida que novos fabricos dos produtos a que se destinam vão chegando ao laboratório. Foi também possível otimizar um modelo de quantificação de isocianatos, que tinha sido desenvolvido em trabalhos anteriores, mas cuja previsão ainda não se encontrava de acordo com as especificações desejadas, uma vez que se pretendia que o modelo fosse capaz de prever o teor de isocianatos com um erro absoluto inferior a 1% na gama de endurecedores produzidos pela empresa, algo que não era obtido com o modelo implementado. O ajuste de alguns parâmetros de construção do modelo de previsão implementado resultou na obtenção de um novo modelo que permitiu melhorar a capacidade de previsão anteriormente verificada, ao prever o teor de isocianatos com um erro absoluto inferior a 1% em 10 dos 11 produtos considerados, num total de 25 em 26 amostras analisadas, algo que não se verificou com o modelo implementado. Por fim, foi ainda possível desenvolver um modelo de quantificação do teor de sólidos de um endurecedor e otimizar um modelo de quantificação do teor de sólidos de um verniz. A otimização passou por fazer a aquisição de espetros mais recentes do produto e eliminar os espetros mais antigos da calibração que pareciam não ser representativos do comportamento dos fabricos atuais do produto. Ambos os modelos foram validados com sucesso e poderão ser usados como alternativa ao método de quantificação convencional. Estas abordagens no NIR permitiram desenvolver modelos quimiométricos que poderão servir como ferramentas de grande utilidade no controlo de qualidade de produtos de pintura por permitirem que rapidamente se avalie se as amostras se encontram dentro dos limites de especificação definidos, quer seja pela análise de avaliação de conformidade (aceitação/rejeição) quer pela quantificação de parâmetros de mérito dos produtos.

Na Py-GC/MS foram analisadas 6 resinas de diferentes naturezas químicas, nomeadamente 2 resinas de isocianatos, 1 resina fenólica e 3 resinas epóxi. Da análise das resinas de isocianatos foi possível perceber que a degradação térmica acontecia,

pelo menos em parte, por reversão monomérica, tendo-se identificado principalmente a formação do fragmento correspondente ao monómero dos polímeros analisados, entre outros compostos também eles da classe dos isocianatos. Da análise da resina fenólica, tal como era descrito na literatura encontrada, foi possível verificar que esta apresentou um perfil de degradação mais extenso que se traduziu na deteção do fenol e derivados fenólicos mono-, bi- e tri-substituídos com o grupo metilo. Da análise das resinas epóxi também foram identificados o fenol e fragmentos fenólicos, ainda que estes últimos substituídos com grupos isopropilo e isopropenilo. Curiosamente, o bisfenol A, fragmento comumente descrito na literatura encontrada, nunca foi detetado. Paralelamente, foram realizados alguns ensaios que permitiram avaliar o perfil de degradação de uma tinta em função da temperatura de pirólise, tendo-se mesmo identificado um aditivo da mesma. A capacidade de elucidação estrutural do GC/MS torna estas técnicas numa ferramenta muito útil no campo da caracterização química. A pirólise, por sua vez, permite estender a aplicabilidade destas últimas a amostras que, de outro modo, não poderiam ser analisadas diretamente por GC/MS.

Por fim, no XRF foi apenas explorada a capacidade de análise qualitativa que esta técnica oferece. Das análises realizadas foi possível estabelecer que medições com uma voltagem de aceleração de 15 kV favorecem a deteção de elementos mais leves, nomeadamente entre o Na e o Ti, enquanto a aplicação de uma voltagem de aceleração de 50 kV favorece a deteção dos elementos mais pesados. Esta é uma premissa importante especialmente para uma eventual utilização do XRF para análises quantitativas, nas quais é essencial estabelecer condições que aumentem a sensibilidade do instrumento ao elemento que se pretende quantificar. Estes exercícios, realizados através da análise de pigmentos brancos, cargas e uma tinta (esta última igualmente analisada por WDXRF), permitiram explorar a nova capacidade que este equipamento traz na análise da componente inorgânica das tintas, introduzindo uma nova dimensionalidade ao tipo de caracterização química que o laboratório analítico da CIN consegue fazer.

Capítulo 6



6. Referências Bibliográficas e Anexo

6.1 Bibliografia

- [1] NP EN ISO 4618:2012 (2012), *Tintas e vernizes - Termos e definições*.
- [2] Turner, G. P. (1988) *Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology*, 3rd Edition.
- [3] Talbert, R. (2007) *Paint Technology Handbook*, 1st Edition, Boca Raton.
- [4] Satas, D., and Tracton, A. A. (2000) *Coatings Technology Handbook*, 2nd Edition, Taylor & Francis.
- [5] Ciurczak, E. W. (2006) Chapter 6 Near-infrared spectroscopy, In *Comprehensive Analytical Chemistry* (eds Ahuja, S. and Jespersen, N.), pp 157-176, Elsevier.
- [6] Williams, P. (2019) Karl H. Norris, the Father of Near-Infrared Spectroscopy, NIR news 30, 096033601987588.
- [7] Osborne, B.G. (2006) Near-Infrared Spectroscopy in Food Analysis. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (eds R.A. Meyers and R.J. McGorin).
- [8] El - Azazy, M. (2018) Introductory Chapter: Infrared Spectroscopy - A Synopsis of the Fundamentals and Applications.
- [9] A guide to near-infrared spectroscopic analysis of industrial manufacturing processes (2013) *Metrohm Monograph*, Metrohm.
- [10] Pasquini, C. (2003) Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14, 198-219.
- [11] Agelet, L. E., and Hurburgh, C. R. (2010) A Tutorial on Near Infrared Spectroscopy and Its Calibration, *Crit Rev Anal Chem* 40, 246-260.
- [12] Zalavadia, A. (2018) A Broadly Tunable Surface Plasmon-Coupled Wavelength Filter for Visible and Near Infrared Hyperspectral Imaging.
- [13] Ciurczak, E. W., and Burns D. A. (Eds) (2007) *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 3rd Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [14] Reich, G. (2005) Near-infrared spectroscopy and imaging: Basic principles and pharmaceutical applications, *Adv Drug Deliver Rev* 57, 1109-1143.
- [15] Massart, D. L., Vandeginste, B. G., Buydens, L. M. C., Lewi, P. J., Smeyers-Verbeke, J., and Jong, S. D. (1997) *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, Elsevier Science Inc.
- [16] Blanco, M., and Villarroya, I. (2002) NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool, *Trac-Trend Anal Chem* 21, 240-250.
- [17] Tobias, R. D. (1996) An Introduction to Partial Least Squares Regression, *Conference Proceedings*.
- [18] Abdi, H. (2010) Partial least squares regression and projection on latent structure regression (PLS Regression), *WIREs Computational Statistics* 2, 97-106.
- [19] Dunn, K. (2010) *Process Improvement Using Data*, 2nd Edition.
- [20] Valderrama, P., Braga, J. W., and Poppi, R. J. (2007) Variable selection, outlier detection, and figures of merit estimation in a partial least-squares regression

multivariate calibration model. A case study for the determination of quality parameters in the alcohol industry by near-infrared spectroscopy, *J Agric Food Chem* 55, 8331-8338.

[21] Wold, S., Sjöström, M., and Eriksson, L. (2001) PLS-regression: a Basic tool of chemometrics, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 58, 109-130.

[22] Brereton, R.G. (2003) Chapter Calibration, In *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, pp271-338, John Wiley & Sons.

[23] Huang, J., Romero-Torres, S., and Moshgbar, M. (2010) Practical considerations in data pre-treatment for NIR and Raman spectroscopy, *American Pharmaceutical Review* 13, 116-127.

[24] Rinnan, Å., Berg, F. v. d., and Engelsen, S. B. (2009) Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28, 1201-1222.

[25] Tarpey, T. (2000) A Note on the Prediction Sum of Squares Statistic for Restricted Least Squares, *The American Statistician* 54, 116-118.

[26] Gemperline, P. (Ed.) (2006). *Practical Guide To Chemometrics*, 2nd Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group.

[27] Jiang, Q., Chen, Y., Guo, L., Fei, T., and Qi, K. (2016) Estimating Soil Organic Carbon of Cropland Soil at Different Levels of Soil Moisture Using VIS-NIR Spectroscopy, *Remote Sensing* 8.

[28] NP EN ISSO 3251:2009 (2009) *Tintas, Vernizes e Plásticos: Determinação do teor de matéria não-volátil*.

[29] Uden, P. C. (1993) Nomenclature and terminology for analytical pyrolysis (IUPAC Recommendations 1993), *Pure and Applied Chemistry* 65, 2405-2409.

[30] Kusch, P. (Ed.) (2019) *Analytical Pyrolysis*, Intechopen

[31] Wampler, T. P. (2006) *Applied Pyrolysis Handbook*, 2nd Edition, Taylor & Francis Group.

[32] Beyler, C., and Hirschler, M. (2002) Thermal decomposition of polymers, *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* 2, Section 1, Chapter 7, 111-131, Springer.

[33] Salam, L. A., Matthews, R. D., and Robertson, H. (2000) Pyrolysis of poly-methyl methacrylate (PMMA) binder in thermoelectric green tapes made by the tape casting method, *Journal of the European Ceramic Society* 20, 335-345.

[34] Sobeih, K. L., Baron, M., and Gonzalez-Rodriguez, J. (2008) Recent trends and developments in pyrolysis–gas chromatography, *Journal of Chromatography* 1186, 51-66.

[35] Oguri, N., Kirn, P. Design and Applications of a Curie Point Pyrolyzer.

[36] Moldoveanu, S. C. (Ed.) (2005) Chapter 3 Review of analytical pyrolysis instrumentation, In *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, pp 109-143, Elsevier.

[37] Manual de Instruções do Pyroprobe 6150, CDSAnalytical (disponibilizado aquando da aquisição do pirolisador)

[38] McNair, H. M., Miller, J. M., and Snow, N. H. (2009) Basic Concepts and Terms, In *Basic Gas Chromatography*, pp 29-52, 1st Edition, John Wiley & Sons, Inc.

- [39] Dass, C. (2007) Basics of Mass Spectrometry, In *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry*, pp 1-14, 1st Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- [40] Wampler, T. P. (1999) Introduction to pyrolysis–capillary gas chromatography, *Journal of Chromatography A* 842, 207-220.
- [41] Jiang, H., Wang, J., Wu, S., Yuan, Z., Hu, Z., Wu, R., and Liu, Q. (2012) The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin, *Polymer Degradation and Stability* 97, 1527-1533.
- [42] Johnston, P. K., Doyle, E., and Orzel, R. A. (1988) Phenolics: A Literature Review of Thermal Decomposition Products and Toxicity, *Journal of the American College of Toxicology* 7, 201-220.
- [43] Jackson, W., and Conley, R. (1964) High temperature oxidative degradation of phenol–formaldehyde polycondensates, *Journal of Applied Polymer Science* 8, 2163-2193.
- [44] Pyrolysis of the Bisphenol A Polymers Epoxy and Polycarbonate, *Applications Information Using Advanced Sample Handling Technology*, CDS Analytical Website.
- [45] Nakagawa, H., Tsuge, S., and Koyama, T. (1987) Studies on thermal degradation of epoxy resins by high-resolution pyrolysis-gas chromatography, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 12, 97-113.
- [46] Ohtani, H., Kimura, T., Okamoto, K., Tsuge, S., Nagataki, Y., and Miyata, K. (1987) Characterization of polyurethanes by high-resolution pyrolysis-capillary gas chromatography, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 12, 115-133.
- [47] Hiltz, J. A. (2015) Analytical pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (py-GC/MS) of poly(ether urethane)s, poly(ether urea)s and poly(ether urethane-urea)s, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113, 248-258.
- [48] Bart, J. (2001) Polymer/additive analysis by flash pyrolysis techniques, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58–59, 3–28.
- [49] Chang, C.-M., Chou, C.-C., and Lee, M.-R. (2005) Determining leaching of bisphenol A from plastic containers by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Analytica chimica acta*, 41-47.
- [50] Launer, P., and Arkles, B. (2013) Infrared Analysis of Organosilicon Compounds in *Silicon Compounds: Silanes & Silicones*, pp 175-178, 3rd Edition, Gelest Inc.
- [51] Soraru, G. D., Babonneau, F., Gervais, C., and Dallabona, N. (2000) Hybrid RSiO_{1.5}/B₂O₃ Gels from Modified Silicon Alkoxides and Boric Acid, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 18, 11-19.
- [52] Widjonarko, D., Jumina, J., Kartini, I., and Nuryono, N. (2014) Phosphonate modified silica for adsorption of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II), *Indonesian Journal of Chemistry* 14, 143-151.
- [53] Piwowarczyk, J., Jedrzejewski, R., Moszyński, D., Kwiatkowski, K., Niemczyk, A., and Baranowska, J. (2019) XPS and FTIR Studies of Polytetrafluoroethylene Thin Films Obtained by Physical Methods, *Polymers* 11, 1629.
- [54] Wang, H., Wen, Y., Peng, H., Zheng, C., Li, Y., Wang, S., Sun, S., Xie, X., and Zhou, X. (2018) Grafting Polytetrafluoroethylene Micropowder via in Situ Electron Beam Irradiation-Induced Polymerization, *Polymers* 10, 503.

- [55] Informação disponível em <https://products.basf.com/global/en/ci/2-ethylhexanoic-acid.html>, último acesso a 20/07/2022.
- [56] Brouwer, P. (2006) *Theory of XRF: getting acquainted with the principles*, 1st Edition, PANalytical B.V.
- [57] Reilly, D., Ensslin, N., Smith, H. and Kreiner, S. (1991) *Passive Nondestructive Assay of Nuclear Materials*, 1st Edition, United States Nuclear Regulatory Commission.
- [58] Khalid, A., Khan, A. T., and Anwar, M. S. (2011) X-Ray Fluorescence (XRF) spectrometry for materials analysis and “discovering” the atomic number, *LUMS School of Science and Engineering*.
- [59] Yao, M., Wang, D., and Zhao, M. (2015) Element Analysis Based on Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence, *Advances in Materials Science and Engineering 2015*, 1-7.
- [60] Clapera, R. S. (2006) Energy dispersive X-Ray fluorescence: measuring elements in solid and liquid matrices, Final Degree Project.
- [61] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans (2010) *Volume 93 - Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc*, World Health Organization International Agency for Research on Cancer.

6.2 Anexo

Tabela 42 - Tabela das energias das transições eletrónicas dos elementos compreendidos entre o H e U disponibilizada pela Hitachi e que serve de base para a identificação dos elementos pelo software do XRF.

Z	Átomo	K _α	K _β	L _α	L _β	L _γ	M _α	M _β
1	H	-	-	-	-	-	-	-
2	He	-	-	-	-	-	-	-
3	Li	0,054	-	-	-	-	-	-
4	Be	0,109	-	-	-	-	-	-
5	B	0,183	-	-	-	-	-	-
6	C	0,277	-	-	-	-	-	-
7	N	0,392	-	-	-	-	-	-
8	O	0,525	-	-	-	-	-	-
9	F	0,677	-	-	-	-	-	-
10	Ne	0,849	-	-	-	-	-	-
11	Na	1,041	-	-	-	-	-	-
12	Mg	1,254	-	-	-	-	-	-
13	Al	1,487	1,557	-	-	-	-	-
14	Si	1,740	1,836	-	-	-	-	-
15	P	2,014	2,139	-	-	-	-	-
16	S	2,308	2,464	-	-	-	-	-
17	Cl	2,622	2,816	-	-	-	-	-
18	Ar	2,957	3,191	-	-	-	-	-
19	K	3,313	3,590	-	-	-	-	-
20	Ca	3,691	4,013	-	-	-	-	-
21	Sc	4,089	4,461	0,395	-	-	-	-
22	Ti	4,509	4,932	0,452	-	-	-	-
23	V	4,950	5,427	0,511	-	0,585	-	-
24	Cr	5,412	5,947	0,573	-	0,654	-	-
25	Mn	5,895	6,490	0,637	-	0,721	-	-
26	Fe	6,400	7,058	0,705	-	0,792	-	-
27	Co	6,925	7,649	0,776	-	0,870	-	-
28	Ni	7,472	8,265	0,852	0,869	0,941	-	-
29	Cu	8,042	8,904	0,930	0,950	1,023	-	-
30	Zn	8,631	9,572	1,012	1,035	1,107	-	-
31	Ga	9,243	10,263	1,098	1,125	1,197	-	-

32	Ge	9,875	10,981	1,188	1,219	1,294	-	-
33	As	10,532	11,724	1,282	1,317	1,388	-	-
34	Se	11,208	12,494	1,379	1,419	1,490	-	-
35	Br	11,908	13,289	1,480	1,526	1,596	-	-
36	Kr	12,632	14,109	1,586	1,637	1,707	-	-
37	Rb	13,375	14,958	1,694	1,752	1,827	-	-
38	Sr	14,142	15,832	1,807	1,872	1,947	-	-
39	Y	14,932	16,734	1,923	1,996	2,072	-	-
40	Zr	15,746	17,663	2,042	2,132	2,303	-	-
41	Nb	16,583	18,617	2,166	2,269	2,462	-	-
42	Mo	17,443	19,602	2,293	2,410	2,624	-	-
43	Tc	18,327	20,612	2,424	2,537	-	-	-
44	Ru	19,235	21,650	2,558	2,704	2,965	-	-
45	Rh	20,167	22,716	2,699	2,860	3,144	-	-
46	Pd	21,123	23,809	2,838	3,021	3,329	-	-
47	Ag	22,103	24,932	2,983	3,185	3,520	-	-
48	Cd	23,108	26,084	3,133	3,355	3,717	-	-
49	In	24,138	27,263	3,286	3,529	3,921	-	-
50	Sn	25,192	28,472	3,443	3,711	4,131	-	-
51	Sb	26,272	29,710	3,604	3,897	4,348	-	-
52	Te	27,378	30,978	3,768	4,087	4,571	-	-
53	I	28,509	32,276	3,937	4,281	4,801	-	-
54	Xe	29,666	33,600	4,110	-	-	-	-
55	Cs	30,851	34,966	4,285	4,689	5,280	-	-
56	Ba	32,061	36,353	4,464	4,901	5,531	-	-
57	La	33,296	37,773	4,649	5,188	5,789	0,833	0,854
58	Ce	34,565	39,229	4,838	5,339	6,052	0,883	0,902
59	Pr	35,860	41,095	5,032	5,568	6,322	0,929	0,950
60	Nd	37,179	42,236	5,228	5,803	6,602	0,978	0,997
61	Pm	38,531	43,790	5,430	6,045	6,892	-	-
62	Sm	39,906	45,369	5,633	6,289	7,178	1,081	1,100
63	Eu	41,312	46,992	5,843	6,541	7,480	1,131	1,153
64	Gd	42,753	48,653	6,054	6,799	7,786	1,185	1,209
65	Tb	44,215	50,329	6,269	7,064	8,102	1,240	1,266
66	Dy	45,717	52,065	6,491	7,334	8,419	1,293	1,325
67	Ho	47,244	53,822	6,716	7,612	8,747	1,348	1,383

68	Er	48,802	55,615	6,945	7,897	9,089	1,406	1,443
69	Tm	50,390	57,445	7,175	8,183	9,426	1,462	1,503
70	Yb	52,014	59,292	7,411	8,480	9,870	1,521	1,568
71	Lu	53,671	61,202	7,651	8,785	10,143	1,581	1,631
72	Hf	55,361	63,145	7,894	9,095	10,516	1,645	1,698
73	Ta	57,074	65,128	8,140	9,415	10,895	1,710	1,766
74	W	58,830	67,140	8,392	9,742	11,286	1,774	1,835
75	Re	60,620	69,200	8,646	10,076	11,685	1,843	1,906
76	Os	62,446	71,298	8,905	10,416	12,095	1,910	1,978
77	Ir	64,308	73,438	9,167	10,761	12,513	1,978	2,054
78	Pt	66,199	75,621	9,434	11,119	12,942	2,049	2,127
79	Au	68,130	77,843	9,704	11,481	13,382	2,121	2,205
80	Hg	70,107	80,103	9,980	11,853	13,830	2,195	2,283
81	Tl	72,111	82,422	10,259	12,235	14,292	2,268	2,362
82	Pb	74,160	84,775	10,542	12,626	14,764	2,343	2,443
83	Bi	76,253	87,168	10,828	13,026	15,248	2,420	2,526
84	Po	78,378	89,614	11,119	13,436	15,744	-	-
85	At	80,553	92,104	11,415	13,890	16,251	-	-
86	Rn	82,757	94,657	11,714	14,330	16,770	-	-
87	Fr	85,014	97,246	12,017	14,717	17,303	-	-
88	Ra	87,316	99,892	12,325	15,168	17,849	-	-
89	Ac	89,658	102,595	12,637	15,728	18,408	-	-
90	Th	92,051	105,345	12,953	16,092	18,983	2,992	3,146
91	Pa	94,498	108,152	13,274	16,573	19,598	3,077	3,240
92	U	96,991	111,001	13,597	17,059	20,167	3,165	3,337