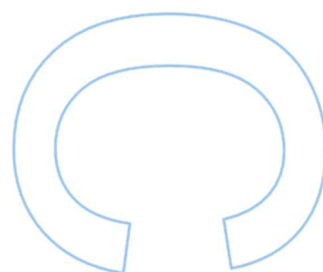
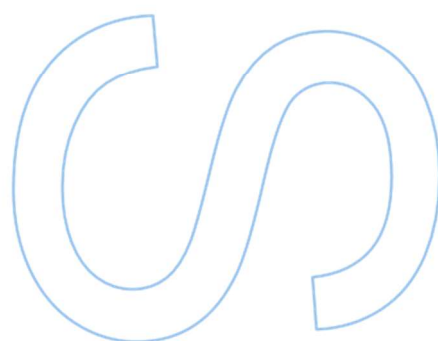
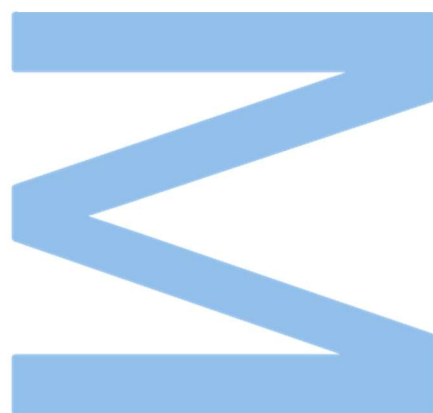


Caracterização de revestimentos e controlo de qualidade em tintas por métodos analíticos

Ana Isabel Fernandes Moreira

Mestrado em Métodos Avançados e Acreditação em Análise
Química

Departamento de Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
2023/2024



Caracterização de revestimentos e controlo de qualidade em tintas por métodos analíticos

Ana Isabel Fernandes Moreira

Relatório de Estágio realizado no âmbito do Mestrado em
Métodos Avançados e Acreditação em Análise Química
Departamento de Química e Bioquímica
2023/2024

Orientador Académico

Cosme Neves Resende de Moura, Professor Auxiliar, Faculdade
de Ciências da Universidade do Porto

Supervisor externo na Entidade de Acolhimento

Elisabete Silva, Supervisor Analytical Laboratory, CIN – Corporação
Industrial do Norte, S.A.

Nota prévia

O presente Relatório de Estágio foi escrito ao abrigo de um acordo de confidencialidade, pelo que, não são mencionados os nomes dos produtos, matérias-primas e formulações utilizados no decorrer deste trabalho. Por este motivo, as matérias-primas e os produtos acabados, quando mencionados, encontram-se devidamente codificados.

Agradecimentos

Com a finalização do presente trabalho, concluo mais um ciclo importante na minha vida académica e pessoal, gostaria de expressar a minha gratidão a todos que me apoiaram e incentivaram ao longo destes meses.

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Eng.º João Machado pela oportunidade de trabalhar numa empresa de renome, que me proporcionou um crescimento e desenvolvimento significativos a nível profissional.

Ao Eng.º Vasco Lopes expresso a minha sincera gratidão pelo voto de confiança na minha seleção para a realização deste trabalho de estágio.

À Eng.ª Elisabete Silva, minha orientadora empresarial na CIN, pelos valiosos ensinamentos que me transmitiu sobre o fascinante mundo das tintas e películas de revestimentos.

Ao Prof. Cosme Moura, enquanto meu orientador académico, deixo um agradecimento especial pela constante disponibilidade, apoio e pelas orientações que foram cruciais para a conclusão deste trabalho.

Durante os nove meses no Centro de Investigação e Desenvolvimento, tive a sorte de me integrar num grupo fantástico. Gostaria de destacar o apoio da Mafalda e da Catarina, que facilitaram a minha adaptação e integração na empresa, tornando a experiência ainda mais enriquecedora.

A nível mais pessoal, gostaria de expressar a minha profunda gratidão aos meus familiares e amigos, pelo carinho, suporte e paciência ao longo deste percurso. A vossa presença e palavras de incentivo e carinho foram essenciais para que pudesse superar as dificuldades e aproveitar ao máximo as aprendizagens desta experiência.

Por fim, agradeço a uma pessoa especial que esteve ao meu lado em cada passo deste percurso, oferecendo-me apoio incondicional.

A todos, o meu sincero obrigada!

Resumo

Na indústria das tintas, a análise química é indispensável para a inovação, resolução de problemas e no Controlo de Qualidade, exigindo procedimentos normativos e técnicas analíticas para garantir a qualidade e caracterização dos produtos acabados e das respetivas matérias-primas.

Um dos parâmetros importantes no Controlo de Qualidade na produção de tintas é a identificação e quantificação do teor de compostos orgânicos voláteis (COV) e de compostos orgânicos semivoláteis (COSV), compostos estes que são provenientes principalmente dos solventes empregues no seu fabrico. Com a crescente preocupação dos efeitos destes compostos na saúde pública e ambiental, e com a promulgação da Diretiva 2004/42/CE, esta indústria teve de rever as formulações e os processos de fabrico dos seus produtos de modo a reduzir o teor destes compostos. O cumprimento dos requisitos impostos por esta Diretiva levou ao aparecimento de procedimentos de quantificação de COV e de COSV em tintas e vernizes, dos quais se salienta a norma EN ISO 11890-2. Deste modo, a quantificação do teor de COV e COSV de vários produtos acabados CIN foi realizada através da aplicação da norma EN ISO 11890-2:2020, por Cromatografia Gasosa com detetor de massa e amostragem por *Headspace* (HS-GC/MS). Construiu-se as retas de calibração para os vários solventes que fazem parte da composição dos produtos, de forma a obter os fatores de resposta relativos específicos (CRSF) necessários para a sua quantificação.

Para além dos métodos analíticos convencionais, a indústria das tintas procura constantemente inovar nos seus processos de análise e caracterização de produtos. Neste contexto de busca pela excelência e competitividade, a CIN complementa as suas técnicas analíticas com um espectrómetro de fluorescência de raios-X de dispersão de energia (EDXRF). Assim surge a aplicação do *software* “Padrão Espectral” deste equipamento, como uma ferramenta promissora tanto para o Benchmarking como para o Controlo de Qualidade. Com esta opção do *software* que compara os espectros padrão com os espectros experimentais de um produto, pretende-se identificar produtos e as matérias-primas que fazem parte da formulação de um produto. Contudo, os resultados principais deste estudo demonstraram que o *software* apresenta limitações que não permitem o reconhecimento pretendido para ambos os casos mencionados.

Palavras-chave: COV, COSV, HS-GC/MS, CRSF, EDXRF, *Padrão Espectral*, Controlo de Qualidade, Resolução de Problemas

Abstract

In the paint industry, chemical analysis is indispensable for innovation, problem solving and quality control, requiring standardised procedures and analytical techniques to guarantee the quality and characterisation of finished products and their raw materials.

One of the important quality control parameters in paint production is the identification and quantification of the content of volatile organic compounds (VOCs) and semi-volatile organic compounds (SVOCs), which come from the solvents and some additives used in their manufacture. With the growing concern about the effects of these compounds on public and environmental health, and with the enactment of Directive 2004/42/CE, this industry has had to review the formulations and manufacturing processes of its products in order to reduce the content of these compounds. Compliance with the requirements imposed by this Directive has led to the emergence of procedures for quantifying VOCs and SVOCs in paints and varnishes, including the standard EN ISO 11890-2. The VOC and SVOC content of various finished CIN products was therefore quantified by applying standard EN ISO 11890-2:2020, using gas chromatography with mass detector and headspace sampling (HS-GC/MS). Calibration lines were constructed for the various solvents that make up the composition of the products in order to obtain the specific relative response factors (CRSF) required for quantification.

In addition to conventional analytical methods, the paint industry is constantly seeking innovation in its product analysis and characterisation processes. In this context of striving for excellence and competitiveness, CIN complements its analytical techniques with an energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometer. This is how the 'Spectrum Matching' software application for this equipment has emerged as a promising tool for both benchmarking and quality control. With this software option, which compares the standard spectra with the experimental spectra of a product, the aim is to identify products and the raw materials that are part of a product's formulation. However, the main results of this study show that the software has limitations that do not allow the desired recognition for both cases mentioned.

Keywords: VOC, SVOC, HS-GC/MS, CRSF, EDXRF, Spectrum Matching, Quality Control, Problem Solving

Índice

Lista de Tabelas	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de Abreviaturas	xiii
Entidade de Acolhimento	xiv
Objetivos e Enquadramento.....	xv
1. Produtos de Pintura	1
1.1. Componentes dos Produtos de Pintura	2
2. Estudo de COV e COSV pela técnica Amostrador Headspace acoplado à Cromatografia Gasosa com deteção por Espetrometria de Massa (HS-GC/MS)	7
2.1. Amostrador Headspace Estático	7
2.2. Cromatografia Gasosa com deteção por Espetrometria de Massa	10
2.3. Controlo de Qualidade dos Produtos de Pintura.....	12
2.4. Objetivo	16
2.5. Reagentes, Material e Instrumentação	17
2.6. Condições Operacionais da Instrumentação usada.....	18
2.7. Procedimento Experimental.....	20
2.8. Apresentação e Discussão de Resultados	21
3. Aplicação da técnica Espetroscopia de Fluorescência de Raios-X em tintas: Estudo do <i>software</i> Padrão Espectral	33
3.1. Instrumentação.....	38
3.2. Equipamentos e Materiais	40
3.3. Objetivo	41
3.4. Método de Ensaio	42
3.5. Resultados e Discussão	45
4. Exemplos de Controlo de Qualidade.....	65
4.1. Exemplo 1- Reclamação	65
4.2. Exemplo 2- Suporte ao centro I&D	68

5. Conclusão.....	70
Referências Bibliográficas	72
Anexos	75
Anexo 1.....	76
Anexo 2.....	78

Lista de Tabelas

Tabela 1- Alguns termos e definições extraídos da norma EN ISO 4618:2023.[3].....	2
Tabela 2- Funções primárias de alguns aditivos utilizados na produção de tintas.[5] ...	5
Tabela 3- Constituição genérica de um Espetrómetro de Massa hifenado a um Cromatógrafo Gasoso.[18].....	12
Tabela 4- Norma EN ISO 11890-2:2020. Identificação do padrão interno e dos marcadores dos limites superiores de identificação de COV e COSV.[20].....	14
Tabela 5- Características da coluna cromatográfica.....	18
Tabela 6- Condições Operacionais do <i>Headspace</i> utilizadas nos ensaios de tintas e vernizes.....	19
Tabela 7- Condições Operacionais do Cromatógrafo Gasoso utilizadas nos ensaios de tintas e vernizes.....	19
Tabela 8- Condições Operacionais do Espetrómetro de Massa utilizadas nos ensaios de tintas e vernizes.....	20
Tabela 9- Dados usados no traçado da reta de calibração do Solvente 12 com vista à determinação do seu CSRF.....	23
Tabela 10- Parâmetros da reta de calibração do Solvente 12. Declive (m), ordenada na origem (b), desvio padrão da reta ($s_{y/x}$) e coeficiente de determinação (R^2).	23
Tabela 11- Parâmetros da reta de calibração dos Solventes 3 e 16 e respetivos fatores de resposta (CSRF). Declive (m), ordenada na origem (b), desvio padrão da reta ($s_{y/x}$) e coeficiente de determinação (R^2).	24
Tabela 12- Frações mássicas dos analitos voláteis presentes no Produto J, calculadas a partir de um dos dois ensaios realizados.	25
Tabela 13- Teores de COV experimental e esperado do Produto J.....	26
Tabela 14- Teor de COV do Produto J calculado pelo método da reta de calibração para um dos dois ensaios.	27
Tabela 15- Parâmetros da reta de calibração dos Solventes 3, 12 e 16 e respetivos fatores de resposta (CSRF). Declive (m), ordenada na origem (b), desvio padrão da reta ($s_{y/x}$) e coeficiente de determinação (R^2).	29
Tabela 16- Frações mássicas dos analitos voláteis presentes no Produto J, calculadas a partir de um dos dois ensaios realizados.	29
Tabela 17- Teores de COV experimental e esperado do Produto J.....	30
Tabela 18- Teor de COV do Produto J calculado pelo método da reta de calibração para um dos dois ensaios realizados.	30
Tabela 19- Teor de COV e COSV de nove produtos CIN.	31

Tabela 20- Condições operacionais de funcionamento do EDXRF.....	42
Tabela 21- Resultados do reconhecimento de três pigmentos desconhecidos de titânio (TD_L ₂ , TG_L ₂ e TI_L ₂) por comparação com a biblioteca de pigmentos.....	46
Tabela 22- Resultados do reconhecimento de três pigmentos desconhecidos de titânio (TD_L ₂ , TG_L ₂ e TI_L ₂) após redução do número de elementos característicos.....	47
Tabela 23- Resultados do reconhecimento de três cargas desconhecidas e derivadas do carbonato de cálcio (CA_L ₂ , CD_L ₂ e CO_L ₂) por comparação com a biblioteca de cargas.....	50
Tabela 24- Resultados do reconhecimento do pigmento desconhecido TD após o aumento do número de lotes nas respetivas bibliotecas.	52
Tabela 25- Resultados do reconhecimento das cargas desconhecidas CA_L ₂ , CD_L ₂ e CO_L ₂ após o aumento do número de lotes nas respetivas bibliotecas.	53
Tabela 26- Efeito da compactação de um pigmento sólido sob a forma de pó nas intensidades de pico de radiação fluorescente de raios-X dos elementos Al, Si, Ti e Zr.	54
Tabela 27- Identificação dos pigmentos e cargas usados na preparação de 5 produtos acabados.	56
Tabela 28- Resultado do reconhecimento do pigmento de titânio no produto acabado A “desconhecido”.	56
Tabela 29- Resultado do reconhecimento do pigmento de titânio no produto acabado B “desconhecido”.	57
Tabela 30- Resultado do reconhecimento das cargas de carbonato de cálcio em produtos acabados “desconhecidos”.	57
Tabela 31- Resultados do reconhecimento do Produto A por comparação com a biblioteca de produtos acabados.....	60
Tabela 32- Resultados do reconhecimento do lote 1 do Produto B por comparação com os diferentes lotes do mesmo produto.	62
Tabela 33- Plano experimental com vista à resolução da reclamação.....	66
Tabela 34- Fatores de Resposta (CSRF) e coeficiente de determinação (r^2) obtidos pela aplicação da norma EN ISO 11890-2:2020 para os solventes fabrico de tintas e vernizes na CIN. Padrão Interno: Isobutanol.....	76
Tabela 35- Fatores de Resposta (CSRF) e coeficiente de determinação (r^2) obtidos pela aplicação da norma EN ISO 11890-2:2020 para os solventes utilizados no fabrico de tintas e vernizes na CIN. Padrão Interno: Isobutanol.	77
Tabela 36- Resultados do reconhecimento do pigmento de titânio nos produtos acabados A, B e C “desconhecidos” apresentados na Tabela 28 e 29	78

Tabela 37- Resultados do reconhecimento do pigmento de titânio nos produtos acabados D e E “desconhecidos” apresentados na Tabela 28 e 29	79
Tabela 38- Resultado do reconhecimento das cargas de carbonato de cálcio nos produtos acabados A, B, C e D “desconhecidos” apresentados na Tabela 30	80
Tabela 39- Resultado do reconhecimento da carga de carbonato de cálcio no produto acabado E “desconhecido” apresentados na Tabela 30	81

Lista de Figuras

Figura 1- Esquema representativo da composição genérica de uma tinta.....	3
Figura 2- Pigmentos inorgânicos de uso mais comum no fabrico de tintas.	3
Figura 3- Esquema ilustrativo do equilíbrio de partição de um soluto volátil entre a amostra e a fase de vapor (<i>Headspace</i>). Legenda: V_G - volume da fase de vapor, V_S - volume da amostra.[13]	8
Figura 4- Esquema sequencial das principais etapas do procedimento de amostragem de um <i>Headspace</i> Estático (a) Termostatização, (b) Pressurização, (c) Transferência, (d) Reposicionamento da agulha para ventilação do <i>vial</i> .[15]	10
Figura 5- Cromatógrafo gasoso, Clarus 680 da Perkin Elmer, acoplado a um amostrador de <i>Headspace</i> , TurboMatrix 40 da Perkin Elmer e a um detetor de Espectrometria de Massa da Perkin Elmer disponível no centro de I&D da CIN.....	18
Figura 6- Cromatograma do Produto J na ausência de padrão interno.	22
Figura 7- Representação gráfica da reta de calibração do Solvente 12. Padrão interno: DEA.	23
Figura 8- Cromatograma do Produto J na presença do padrão interno (DEA).	25
Figura 9- Cromatograma do Produto J na presença do padrão interno (Isobutanol). .	28
Figura 10- Representação gráfica da reta de calibração do Solvente 12. Padrão interno: Isobutanol.	28
Figura 11- Enquadramento da radiação de raios-X no espectro eletromagnéticas.....	33
Figura 12- (a) Representação esquemática da interação da radiação de raios-X com a amostra; (b) Processo de Fluorescência.....	34
Figura 13- Esquema ilustrativo das orbitais atómicas segundo o modelo de Bohr.	35
Figura 14- Transições eletrónicas permitidas entre os níveis de energia K, L e M de um átomo que dão origem às séries K e L.....	36
Figura 15- (a) Representação esquemática de um tubo de raios-X e (b) dos principais constituintes de um EDXRF: (1) Tubo raios-X; (2) Colimador; (3) Filtros; (4) Amostra; (5) Detetor; (6) Bomba de Vácuo e (7) Câmara.....	40
Figura 16- Espetrómetro EDXRF da Hitachi, modelo Analyser EA1400, utilizado no estágio.....	40
Figura 17- (a) Exemplo de uma carta de cobertura para a determinação do teor de titânio numa tinta, (b) Copo de amostra utilizado nos ensaios de XRF.....	41
Figura 18- Elementos elegíveis dispostos em formato de Tabela Periódica para a seleção das condições de ensaio de reconhecimento.	43

Figura 19- Página principal (a) e páginas secundárias (b) e (c) da função <i>Spectrum Matching Principle</i> do software do espectrómetro.....	45
Figura 20- Comparação do espectro XRF (15 kV) do Produto A com o do pigmento (linha azul) usado na sua formulação.	59
Figura 21- Comparação do espectro XRF (50 kV) do Produto A com a carga (linha azul) usada na sua formulação.....	59
Figura 22- Comparação dos espectros XRF dos Produtos A e E (linha azul) obtidos a 15 kV.	61
Figura 23- Comparação dos espectros XRF dos Produtos A e E (linha azul) obtidos a 50 kV.	62
Figura 24- Sobreposição dos Cromatogramas do produto alvo (verde) e da Amostra de Arquivo (vermelho).	67
Figura 25- Sobreposição dos espectros de XRF de ambas as amostras. A linha azul representa o espectro da Amostra de Arquivo.	67
Figura 26- Sobreposição dos espectros de XRF das amostras A ₂ e de arquivo. A linha azul representa o espectro da Amostra de Arquivo, a 15 kV.....	69

Lista de Abreviaturas

C ₂₂	N-DOCOSANO
CIN	CORPORAÇÃO INDUSTRIAL DO NORTE
COS	COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS
COSV	COMPOSTOS ORGÂNICOS SEMIVOLÁTEIS
CSRF	FATOR DE RESPOSTA RELATIVO ESPECÍFICO
D	GRAU DE DIFERENÇA
DEA	DIETILADIPATO
D _i ²	GRAU DE DIFERENÇA INDIVIDUAL
ECD	CAPTURA ELETRÓNICA
EDXRF	ESPECTRÓMETRO XRF DE ENERGIA DISPERSIVA
GC	CROMATOGRAFIA GASOSA
GC-FID	CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETETOR POR IONIZAÇÃO DE CHAMA
HS-GC/MS	AMOSTRADOR <i>HEADSPACE</i> ACOPLADO À CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETETOR DE MASSA
I&D	INVESTIGAÇÃO E DESENVOLVIMENTO
ISO	<i>INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION</i>
IUPAC	<i>INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY</i>
MS	ESPECTRÓMETRO DE MASSA
N.D.	NÃO DETETADO
NIST	<i>NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY</i>
REC.	RECONHECIMENTO
RN	FATOR DE NORMALIZAÇÃO
ROI	<i>REGION OF INTEREST</i>
T _R	TEMPO DE RETENÇÃO
UE	UNIÃO EUROPEIA
WDXRF	ESPECTRÓMETRO XRF DE DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA
XRD	ESPECTROSCOPIA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X
XRF	ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Entidade de Acolhimento

O trajeto da CIN desde a sua fundação é um testemunho de perseverança, inovação e excelência que se estende por mais de um século. Iniciou a sua atividade em 1917 com a criação da Companhia Industrial, SARL, dedicando-se à produção de óleos, sabões, velas, tintas e vernizes[1]. Em 1926 foi estabelecida uma nova entidade sob a designação CIN Corporação Industrial do Norte, Lda.[2]

Ao longo dos anos, a marca CIN consolidou-se como uma das principais referências em qualidade e inovação no setor dos produtos de pintura, alcançado uma posição de destaque tanto a nível do mercado nacional como internacional. Em 1992, tornou-se líder em Portugal e três anos depois líder na península ibérica. Para alcançar este feito, a empresa passou por diversas transformações e desenvolvimento, visando oferecer soluções inovadoras e sustentáveis aos seus clientes. Além disso, a CIN expandiu a sua presença para além das fronteiras nacionais, conquistando mercados em diversos países, incluindo Espanha, França, Itália, Polónia, África do Sul, entre outros. Um exemplo notável dessa expansão é a presença da empresa em Moçambique, onde celebrou recentemente 50 anos de atividade.

Com sede na Maia, em 2010 foi inaugurado o novo Centro de Investigação e Desenvolvimento (I&D). Este centro é composto por um conjunto de laboratórios que trabalham de forma complementar para desenvolver produtos de revestimento decorativos e industriais. Deste centro faz parte o laboratório de ensaios de envelhecimento acelerado e natural e o laboratório analítico.

Atualmente, a CIN atua em quatro áreas de negócio: Decorativos, Proteção Anticorrosiva, Indústria e *Yatching and Marine*. No ano de 2022, a CIN alcançou reconhecimento internacional ao ser classificada como 10º maior produtor de tintas e vernizes na Europa (*European Coatings Journal*) e o 36º maior produtor a nível mundial (*Coatings World Top Report*).[2]

Objetivos e Enquadramento

O presente trabalho de estágio foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular Projeto de Estágio do Mestrado de Métodos Avançados e Acreditação em Análise Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Os trabalhos contemplados ao longo deste relatório de estágio foram realizados no Laboratório de Analítico do Centro de Investigação e Desenvolvimento (I&D), situado na sua sede.

O plano de estágio centrou-se na implementação de métodos analíticos para o controlo de qualidade em produtos de pintura recorrendo a duas técnicas: amostrador *Headspace* acoplado à Cromatografia com deteção por Espetrometria de Massa (HS-GC/MS) e a Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (XRF).

Para a sua concretização, procedeu-se à implementação da norma EN ISO 11890-2:2020 "*Paints and Varnishes- Determination of volatile organic compounds (VOC) and/or semi volatile organic compounds (SVOC) content- Part 2: Gas-Chromatographic method*" aplicada aos produtos CIN com alteração do procedimento de injeção e quantificação previsto pela norma.

A necessidade de adaptar os produtos de pintura às exigências ambientais surgiu com a introdução da Diretiva 2004/42/CE da União Europeia, que estabelece limites legais para as emissões de COV. Esta diretiva impôs desafios significativos às empresas do setor das tintas, uma vez que tiveram de rever as formulações e os processos de fabrico dos seus produtos de modo atender aos novos requisitos, visando a redução dos impactos ambientais e proteção da saúde pública. A norma EN ISO 11890-2 tem vindo a sofrer constantes alterações para acompanhar os avanços e as preocupações deste setor. Esta recomenda a utilização da Cromatografia Gasosa com detetor por Ionização de Chama (GC-FID) para a quantificação destes compostos voláteis. No entanto, neste trabalho a quantificação de COV e COSV é feita com recurso à Cromatografia Gasosa com detetor de massa e amostragem por *Headspace* Estático (HS-GC/MS).

A aplicação da técnica XRF teve como principal objetivo estudar o *software* de "Padrão Espectral" (*Spectrum Matching*) como uma possível ferramenta para Benchmarking. Como o XRF é uma técnica espectroscópica que possibilita a análise qualitativa de tintas, espera-se que pela identificação dos elementos em ambas as voltagens (15 kV e 50 kV) de uma amostra se estabeleça uma compatibilidade de padrão espectral com os espectros disponíveis em biblioteca construída internamente, para que deste modo, facilite a comparação dos produtos CIN com os produtos da concorrência.

Durante o período de estágio foi ainda possível trabalhar em atividades fora do plano de estágio, mas que exigiam o uso das técnicas HS-GC/MS ou XRF. Estas situações revestiram-se de enorme importância formativa por evidenciarem o carácter de complementaridade entre as técnicas e que se mostrou fundamental na identificação de causas para as reclamações de clientes e desvios detetados no controlo de qualidade dos produtos. Por esta razão, serão abordados no presente relatório dois exemplos, estando o primeiro caso relacionado com uma reclamação e o segundo associado ao controlo de qualidade de um produto CIN.

1. Produtos de Pintura

As tintas e revestimentos desempenham um papel fundamental na história cultural humana desde os tempos pré-históricos. Inicialmente eram produzidos a partir de gordura animal e terras coradas ou pigmentos naturais, como o ocre, com o objetivo de decorar as paredes das cavernas. As tintas evoluíram através dos séculos com o desenvolvimento de novas formulações, novas técnicas de preparação e melhores materiais, mas foi preciso esperar até à Revolução Industrial para que as tintas passassem a ser produzidas em larga escala em fábricas.[1]

Atualmente, as tintas e revestimentos desempenham um papel indispensável no mundo moderno, revestindo todo o tipo de materiais e superfícies, não só com o intuito decorativo, mas também de os proteger, em particular, contra a intempérie e a corrosão.

O mercado das tintas e revestimentos é um setor fortemente regulamentado através da implementação de Normas e outros Documentos Normativos, que abrangem desde os impactos ambientais desta indústria até aos procedimentos a que o produto acabado terá de ser submetido de modo a assegurar a conformidade desses produtos com os requisitos de qualidade e de segurança. A norma EN ISO 4618:2023 “*Paints and Varnishes- Vocabulary*” é um exemplo das várias normas que existem dentro do setor. Debruça-se sobre a definição dos diversos termos atribuídos aos materiais de revestimento, tais como as tintas, vernizes e respetivas matérias-primas. Nesta norma, um produto de pintura é definido como “material de revestimento pigmentado que, quando aplicado sobre um substrato, forma uma película seca opaca com propriedades protetoras, decorativas ou técnicas específicas”[3]. Na **Tabela 1** encontram-se sumariadas outras definições obtidas a partir da norma, nomeadamente a de tintas e vernizes, bem como de outros produtos usados nas formulações com o intuito de melhorar as propriedades do produto acabado.

Tabela 1- Alguns termos e definições extraídos da norma EN ISO 4618:2023.[3]

Produto	Definição
Tinta	Produto de pintura pigmentado que, quando aplicada sobre um substrato, forma uma película opaca que possui propriedades protetoras, decorativas ou propriedades técnicas específicas.
Verniz	Produto de pintura transparente.
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	Componente de um produto multi-embalagem que, por mistura com o outro componente, forma por reação química uma película com as propriedades desejadas.

1.1. Componentes dos Produtos de Pintura

Produtos de pintura é um termo genérico atribuído aos materiais líquidos, em pasta ou em pó, que quando aplicados num substrato formam uma película protetora decorativa e/ou com propriedades técnicas particulares[3]. Exibem uma composição muito diversificada e de elevada complexidade, quer a nível qualitativo quer a nível quantitativo. A sua formulação pode ser resumida em três passos fundamentais: (1) seleção adequada das matérias-primas; (2) proporções relativas dos seus componentes, que está diretamente relacionada com a finalidade da sua aplicação e (3) o processo de fabrico. Outro fator determinante nas propriedades que o produto exhibe é a sequência de adição das matérias-primas que, regra geral, deve ser previamente desenvolvida e testada.[4], [5]

A sua composição pode ser dividida em dois grupos: o extrato seco e o veículo volátil. O primeiro engloba todos os componentes que permanecem na película do produto seco, enquanto o veículo volátil engloba todos os componentes que evaporam durante a secagem (como os solventes, diluentes e a parte volátil de algumas matérias-primas). A combinação destes dois grupos define a composição das tintas, que são constituídas, genericamente, por diversos componentes dos quais se destacam os pigmentos, as cargas, os aditivos, os solventes e as resinas (**Figura 1**).

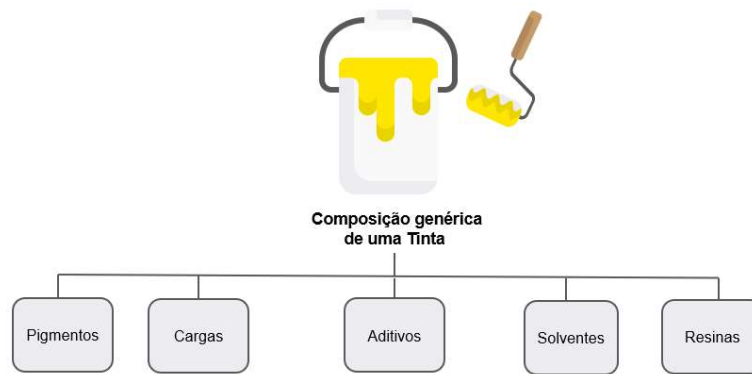


Figura 1- Esquema representativo da composição genérica de uma tinta.

1.1.1. Pigmentos

Os pigmentos orgânicos ou inorgânicos são partículas finas e praticamente insolúveis no veículo. Desempenham um papel fundamental no fabrico das tintas por lhes proporcionar propriedades óticas, decorativas e/ou protetoras desejadas. Dentro destas propriedades destacam-se a cor e poder de cobertura, bem como a proteção anticorrosiva, resistência à intempérie, brilho e impermeabilidade. [5], [6], [7]

A seleção dos pigmentos numa tinta deve passar pelos seguintes critérios[6]:

- (1) compatibilidade com o tipo de resina (o pigmento não pode ser afetado pelo solvente, diluente ou outro componente da tinta);
- (2) compatibilidade com a aplicação da tinta;
- (3) opacidade/ transparência;
- (4) capacidade de mistura dos pigmentos.

Na figura a baixo encontram-se representados alguns dos pigmentos inorgânicos e respetivas cores utilizados no fabrico de uma tinta.



Figura 2- Pigmentos inorgânicos de uso mais comum no fabrico de tintas.

1.1.2. Cargas

As cargas são materiais sólidos (granular ou em pó), insolúveis no veículo, que se apresentam sob a forma de partículas com vários tamanhos, com fraco poder de cobertura e não interferem geralmente na cor.[5]

As cargas são incorporadas nas tintas por diversos motivos, mas o que mais se distingue é o seu contributo para o aumento de volume da tinta, sem causar um aumento significativo dos custos, o que leva à redução da quantidade de resina necessária na formulação[1]. Há ainda a salientar a sua contribuição no controlo do brilho e no reforço das propriedades mecânicas, tais como a resistência à abrasão, dureza e comportamento anticorrosivo. Existem diferentes tipos de cargas utilizadas no fabrico de tintas, como as Baritas (sulfato de bário), Caulinos (silicatos de alumínio), Talcos (silicatos de magnésio), Carbonato de cálcio entre outros. A sua escolha depende das propriedades desejadas para a tinta e das condições específicas de utilização.[5]

É importante ressaltar ainda que as cargas também podem influenciar outras características das tintas, como a viscosidade, a resistência ao impacto e a aderência, por exemplo.

1.1.3. Aditivos

Os aditivos são substâncias adicionadas em pequenas quantidades (< 5%) nos produtos de pintura com o propósito de promover ou modificar uma ou mais das suas propriedades no momento do fabrico. O seu uso serve não só para aprimorar ou corrigir determinadas características da tinta, mas também para melhorar a estabilidade da tinta durante o seu armazenamento e facilitar a sua aplicação[1], [5]. É muito frequente uma formulação apresentar vários aditivos, onde cada um deles apresenta uma função bem definida. A **Tabela 2** apresenta os aditivos mais utilizados e descreve sucintamente as suas funções primárias.

Tabela 2- Funções primárias de alguns aditivos utilizados na produção de tintas.[5]

Nome	Função
Molhantes	Aumenta a molhabilidade de cargas e pigmentos, facilitando a sua dispersão.
Dispersantes	Facilita a dispersão de sólidos no meio de suspensão durante o fabrico e aumenta de seguida a estabilidade da mistura.
Anti espuma	Impede a formação de espuma ou reduz a tendência para a formação de espuma de um produto de pintura.
Agentes reológicos	Modifica a reologia das tintas, de modo a obter-se melhores características de aplicação.
Agentes tixotrópicos	Usado para se conseguir o efeito tixotropia na tinta.
Biocidas	Para prevenir o ataque pelos organismos responsáveis pela degradação microbiológica do substrato, do produto de pintura ou da película correspondente.

1.1.4. Solventes

Os solventes desempenham um papel fundamental na preparação e aplicação das tintas. A principal função dos solventes numa tinta é proporcionar a fluidez e a viscosidade adequadas para a sua aplicação[4], [5]. As suas características mais importantes são a sua capacidade de dissolver e diluir as resinas, pigmentos e aditivos, permitindo controlar a fluidez e a viscosidade dos produtos de pintura, garantindo, assim, a compatibilidade entre as condições pretendidas de armazenamento e as de aplicação. Além disso, a volatilidade dos solventes (baixo ponto de ebulição) controla a velocidade de evaporação, influenciando diretamente as propriedades finais do revestimento. Se o solvente evaporar demasiado rápido, o revestimento pode não adquirir um acabamento liso e contínuo.[3]

As tintas são de base solvente, cuja formulação utiliza solventes orgânicos tais como hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, cetonas ou álcoois. Contudo, estes solventes apresentam um grande inconveniente, pois contêm compostos orgânicos voláteis prejudiciais à saúde dos seres vivos e nocivos para a camada de ozono[8]. Com a crescente preocupação ambiental e com a emissão da Diretiva 2004/42/CE do Parlamento Europeu e do Conselho[9], com intuito de limitar o teor destes solventes, a tendência atual no fabrico de tintas passa pela produção de produtos com baixo teor de

solventes orgânicos e, pela substituição das tintas de base solvente por tintas de base aquosa, em que se utiliza a água como solvente. Apesar do avanço significativo observado nas duas últimas décadas, a substituição das tintas de base solvente por tintas de base aquosa apresenta algumas dificuldades que ainda não foram ultrapassadas, em particular as que estão diretamente relacionadas com a flexibilidade e versatilidade da aplicação.[10]

1.1.5. Resinas

A resina, também designada por ligante ou veículo fixo, é um componente fundamental na formulação de tintas e revestimentos, desempenhando um papel crucial na formação de uma película homogénea, contínua e coesa[10]. A sua principal função é aglutinar as partículas sólidas (pigmentos e cargas) e mantê-las juntas, formando uma estrutura coesa e uniforme, após secagem.

A resina é também responsável pela adesão da tinta ao substrato, sendo igualmente um componente determinante da durabilidade, flexibilidade e brilho do revestimento final, entre outros aspetos[10], [11]. Existem inúmeros tipos de resinas para várias aplicações, tais como as Alquídicas, Vinílicas, Polióis, Epóxidas, Poliuretanos e Acrílicas. [4], [5]

2. Estudo de COV e COSV pela técnica Amostrador *Headspace* acoplado à Cromatografia Gasosa com deteção por Espectrometria de Massa (HS-GC/MS)

2.1. Amostrador Headspace Estático

O termo “*Headspace*” em técnicas de extração química refere-se à fase de vapor no interior de um recipiente selado que contém uma amostra líquida ou sólida. Como a fase de vapor encontra-se acima da amostra foi-lhe atribuída a designação de *head*(cima)*space*(espaço).[12]

A amostragem por *Headspace* Estático consiste na extração parcial ou total dos componentes voláteis de uma amostra para a fase de vapor que se encontra em equilíbrio térmico com a amostra. O procedimento de extração é muito simples e consiste na colocação da amostra no interior de um frasco selado (*vial*) e aquecida a uma temperatura pré-definida até que o equilíbrio térmico (equilíbrio de partição) seja atingido, proporcionando uma mistura de composição constante de substâncias voláteis e semivoláteis na fase de vapor (*Headspace*), o que faz com que surja normalmente acoplada à Cromatografia Gasosa (do inglês, *Gas Chromatography*, GC)[13]. O procedimento simples, a facilidade de automação e os trabalhos de Kolb e Ettre [12], que estabeleceram a relação de dependência entre a concentração de cada substância volátil na fase de vapor e a concentração inicial dessa substância na amostra, impulsionaram o uso da amostragem de Headspace Estático associada à cromatografia gasosa para amostras de matriz complexa ou para situações onde a injeção direta da amostra não é possível de ser feita ou não é recomendável. Por este motivo, a amostragem por *Headspace* Estático é particularmente usada quando se pretende analisar substâncias voláteis ou semivoláteis em amostras sólidas, viscosas ou constituídas por suspensões.[14]

De salientar que a extração por *Headspace* pode ser também executada em modo de Amostragem Dinâmica, que consiste na extração exaustiva do analito utilizando um fluxo contínuo de gás de arraste que remove a totalidade das substâncias voláteis da amostra a uma dada temperatura. As substâncias voláteis transportadas pelo gás de arraste são retidas e concentradas num material adsorvente para uso posterior [13]. Esta amostragem não será abordada por não ter sido usada durante a realização do

trabalho de estágio. Após o período de equilíbrio térmico ter sido atingido entre as duas fases no interior do *vial* durante a amostragem estática, o septo da cápsula de fecho do *vial* é perfurado por uma agulha, permitindo não só a eventual pressurização do *vial* com um gás inerte, como também a remoção de uma pequena fração da fase de vapor para posterior ensaio.

A **Figura 3** ilustra o equilíbrio de partição, a uma dada temperatura, do soluto volátil entre a amostra e a fase de vapor no interior de um *vial* fechado.

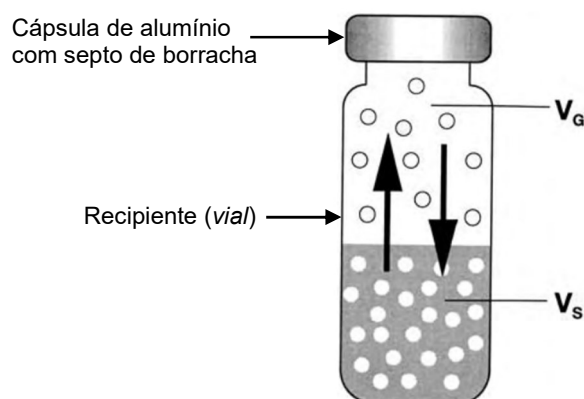


Figura 3- Esquema ilustrativo do equilíbrio de partição de um soluto volátil entre a amostra e a fase de vapor (*Headspace*). Legenda: V_G - volume da fase de vapor, V_S - volume da amostra.[13]

Para estabelecer a relação entre a concentração de equilíbrio do analito na fase de vapor e a correspondente concentração inicial na amostra, Kolb e Ettre começaram por definir a razão de fases (β) como sendo a razão do volume da fase de vapor (V_G) e o volume de amostra (V_S) após o equilíbrio de partição ter sido atingido[12], a uma dada temperatura, num *vial* de volume total V_V :

$$\beta = \frac{V_G}{V_S} \text{ e } V_V = V_G + V_S \quad \text{Equação 1}$$

$$\beta = \frac{V_V - V_S}{V_S} = \frac{V_G}{V_V - V_G} \quad \text{Equação 2}$$

$$V_S = \frac{V_V}{1 + \beta} \quad \text{Equação 3}$$

$$V_G = V_V \times \frac{\beta}{1 + \beta} \quad \text{Equação 4}$$

Como o *vial* encontra-se fechado, pressupõe-se que a transferência dos analitos voláteis para a fase de vapor não altera o volume da fase de vapor, podendo alterar a sua pressão[13]. Assim, assume-se que o volume inicial da amostra (V_0) não sofre variação com o equilíbrio térmico, sendo por isso igual ao volume de amostra no equilíbrio:

$$V_0 = V_S \quad \text{Equação 5}$$

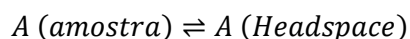
No equilíbrio, as concentrações de analito em ambas as fases são expressas por:

$$C_S = \frac{W_S}{V_S} \quad \text{Equação 6}$$

$$C_G = \frac{W_G}{V_G} \quad \text{Equação 7}$$

$$W_S + W_G = W_0 \quad \text{Equação 8}$$

onde C_S e C_G são as concentrações de equilíbrio, a uma dada temperatura, do analito na amostra e na fase de vapor, respetivamente. W_S e W_G representam as quantidades de equilíbrio do analito na amostra e na fase de vapor, respetivamente. W_0 é a quantidade inicial de analito na amostra. A constante de partição (K) é a constante de equilíbrio de partição do analito entre as duas fases como descrito na **Equação 9 e 10**.



$$K = \frac{C_S}{C_G} \quad \text{Equação 9}$$

$$K = \frac{\frac{W_S}{V_S}}{\frac{W_G}{V_G}} = \frac{W_S \times V_G}{W_G \times V_S} = \frac{W_S}{W_G} \times \beta \quad \text{Equação 10}$$

Atendendo ao balanço material do analito, a sua concentração inicial na amostra (C_0) relaciona-se com a constante de partição através da expressão :

$$C_0 = C_G \left[\frac{K \times V_S}{V_S} + \frac{V_G}{V_S} \right] = C_G (K + \beta) \quad \text{Equação 11}$$

Num sistema em que K e β são constantes, a concentração C_G é proporcional à concentração inicial da amostra:

$$C_G = (\text{const.}) \times C_0 \quad \text{Equação 12}$$

Deste modo, se uma fração da fase de vapor em equilíbrio for ensaiada por GC/MS, a área do pico do analito será proporcional à concentração inicial do analito na amostra.

$$A \propto C_G = \frac{C_0}{K + \beta} \quad \text{Equação 13}$$

2.1.1. Transferência do *Headspace* para o Cromatógrafo Gasoso

A introdução da fração de vapor proveniente do *Headspace* para o injetor do GC é assegurada por uma linha de transferência que une os dois instrumentos. No entanto, antes da transferência acontecer várias etapas ocorrem de forma ordenada.

Durante o tempo de termostatização, o módulo pneumático do *Headspace* assegura a passagem de gás de arraste pela linha de transferência, mantendo-o a uma pressão P_1 através do controlo da válvula V_1 . Parte deste gás flui da linha de transferência para o injetor do GC e outra parte purga a agulha (**Figura 4a**) que posteriormente irá perfurar o septo da cápsula do *vial*. Após este período, a pressão da linha pneumática do *Headspace* aumenta para P_2 e a agulha é inserida no *vial*, pressurizando-o até atingir a pressão P_2 , que simultaneamente também é fornecida ao injetor do GC. Para que este aumento súbito de pressão não provoque um aumento da pressão do injetor é necessário que o módulo pneumático do GC reduza a pressão com que alimenta o injetor para a pressão P_{GC} (**Figura 4b**). Concluída a pressurização, o módulo pneumático do *Headspace* interrompe o fluxo de gás de arraste (válvulas V_2 e V_1 fechadas). Como a pressão P_2 , que se encontra no interior do *vial* é superior à pressão P_{GC} , cria-se um gradiente de pressão na linha de transferência que promove a passagem de uma fração da fase de vapor para o injetor do GC. A quantidade transferida é controlada pelo tempo durante o qual as válvulas V_1 e V_2 estão simultaneamente fechadas (**Figura 4c**). Terminada esta fase, as válvulas V_1 e V_2 são reabertas e, com a agulha ainda no interior do *vial*, o gás de arraste mantém a pressão no interior do *vial* igual a P_2 para proceder à eventual ventilação do interior do *vial* (*withdrawal time*, **Figura 4d**). Por fim, a agulha retoma a sua posição inicial e a linha de transferência volta à pressão P_1 para iniciar um novo ensaio.[15]

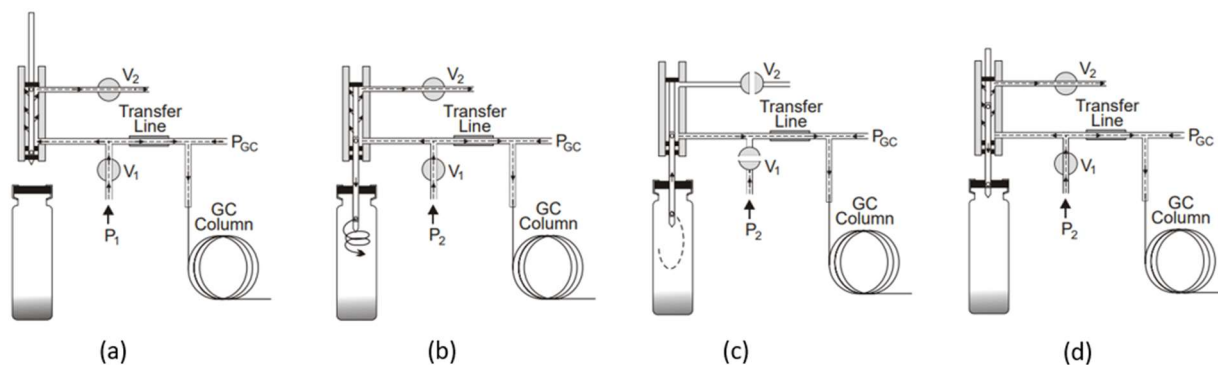


Figura 4- Esquema sequencial das principais etapas do procedimento de amostragem de um *Headspace* Estático (a) Termostatização, (b) Pressurização, (c) Transferência, (d) Reposicionamento da agulha para ventilação do *vial*.[15]

2.2. Cromatografia Gasosa com deteção por Espetrometria de Massa

A Cromatografia Gasosa é uma técnica de separação usada para separar a fração volátil e semivolátil de uma amostra líquida ou gasosa. Quando hifenada com um detetor permite igualmente identificar e quantificar os constituintes da fração separada. A

separação decorre no interior da coluna cromatográfica e baseia-se na interação diferenciada dos constituintes da amostra entre as fases móvel e estacionária.

A fase móvel é constituída por um gás quimicamente inerte nas condições de utilização, como o hélio, o hidrogénio e o nitrogénio, que assegura o transporte do analito ao longo da coluna. Já a fase estacionária poderá ser um sólido absorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou um líquido num suporte inerte (Cromatografia Gás-Líquido). A sua escolha é baseada nas características químicas dos analitos, em particular a temperatura de ebulição e a polaridade, de modo a garantir uma interação diferenciada com todos eles e sem a qual não será possível separar os analitos da mistura inicial.[16]

Um Cromatógrafo Gasoso com deteção é constituído por um injetor, um forno, que acolhe e condiciona termicamente a coluna cromatográfica, e um detetor. Como no presente trabalho utilizou-se a amostragem por *Headspace*, a injeção da fração de vapor da amostra é introduzida automaticamente no injetor do Cromatógrafo através da linha de transferência. Uma vez chegada ao injetor, a fração de vapor segue para a coluna cromatográfica, onde irá decorrer a separação dos seus componentes de acordo com o nível de interação que cada um deles terá com a fase estacionária. A coluna cromatográfica é mantida no interior de um forno onde a sua temperatura é devidamente controlada, permitindo que a separação possa ser realizada a uma temperatura constante ao longo do ensaio (eluição isocrática) ou a uma temperatura variável ajustada por um programa de temperatura que assegura o aumento progressivo da temperatura em modo contínuo ou por etapas ao longo do período de separação.[17]

No fim da separação, os analitos são encaminhados para o detetor que desenvolve um sinal elétrico proporcional à quantidade de analito que o atravessa num dado instante de tempo. O registo deste sinal quando representado em função do tempo de separação dá origem ao chamado cromatograma. Sempre que o detetor é sensível a um analito proveniente da separação cromatográfica, observa-se uma resposta em forma de pico, cuja área é proporcional à quantidade de analito que o atravessa. O tempo de retenção, que é o intervalo de tempo entre a injeção da amostra e o máximo do pico, é característico da identidade do analito nas condições de separação. A correspondência entre o tempo de retenção do analito em soluções padrão e o do pico do analito na fração de vapor de amostra confirma a identidade do analito na amostra.[14]

Atualmente os detetores mais utilizados na cromatografia gasosa são os de Ionização de Chama (do inglês, *Flame Ionization Detector*, FID), Captura Eletrónica (do inglês, *Electron Capture Detector*, ECD) e o Espetrómetro de Massa (do inglês, *Mass Spectrometer*, MS).[17]

No presente trabalho recorreu-se à Cromatografia Gasosa com Deteção por Espetrometria de Massa. Este detetor tem a particularidade de identificar os analitos a partir dos respetivos espectros de massa, uma vez que o detetor traça esses espectros aos analitos que o atravessam, o que permite a sua rápida identificação por comparação com bibliotecas ou bases de dados de espectros de massa, como por exemplo, a *National Institute of Standards and Technology* (NIST).[14]

Um espectrómetro de massa hifenado a um Cromatógrafo Gasoso é constituído basicamente por 4 componentes que se encontram sistematizados Tabela seguinte.

Tabela 3- Constituição genérica de um Espetrómetro de Massa hifenado a um Cromatógrafo Gasoso.[18]

Componentes	Função
Interface GC/MS	Local onde ocorre a transferência da amostra para a fonte de ionização.
Fonte de Ionização	Ocorre a Ionização e fragmentação da amostra, em espécies iónicas na forma gasosa.
Analizador de Massa	Separação das frações iónicas de acordo com as razões massa/carga (m/z).
Medição e amplificação de sinal	O sinal elétrico proporcional à quantidade de analito é medido e amplificado

2.3. Controlo de Qualidade dos Produtos de Pintura

A técnica HS-GC/MS assegura com regularidade o Controlo de Qualidade na produção de tintas, sobretudo dos Compostos Orgânicos Voláteis (COV) e os Compostos Orgânicos Semivoláteis (COSV), que são provenientes sobretudo dos solventes.

Os COV e COSV são definidos como substâncias que, à temperatura ambiente e à pressão normal de 101,3 kPa, possuem uma pressão de vapor elevada e moderada, respetivamente. Estes compostos acabam por volatilizar com alguma facilidade em contacto com o ar, entrando na atmosfera do meio envolvente. Muitos deste compostos estão identificados como prejudiciais ao meio ambiente, pois a sua presença na atmosfera conduz à formação de ozono troposférico. Também são prejudiciais para a saúde publica, uma vez que a exposição a estes compostos em ambientes fechados ou pouco ventilados provoca graves problemas de saúde a todos os frequentadores desses espaços[8]. Por todas estas razões, a indústria de tintas e vernizes necessita controlar o teor de COV e COSV nos seus produtos de modo a respeitar as Diretivas Europeias, em particular a 2004/42/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Abril, que

impõe limitações às emissões de compostos orgânicos voláteis resultantes da utilização de solventes orgânicos em determinadas tintas e vernizes e em produtos de retoque de veículos.[9]

Todavia, o cumprimento daquela diretiva levou ao aparecimento do conceito operacional de COV e COSV, cuja definição é dada pela Decisão da Comissão 2014/312/UE ao estabelecer os critérios ecológicos para a atribuição do rótulo ecológico da UE a tintas e vernizes para interiores e exteriores. Na prática, os compostos orgânicos voláteis passam a ser entendidos como compostos orgânicos cujo ponto de ebulição, à pressão normal de 101,3 kPa, é inferior ou igual a 250 °C e que, em separação cromatográfica por coluna capilar, são eluídos até ao n-tetradecano ($C_{14}H_{30}$), inclusive, no caso de amostras não polares, ou até ao Dietiladipato ($C_{10}H_{18}O_4$), inclusive, no caso de amostras polares [19]. Por sua vez, os compostos orgânicos semivoláteis são identificados como compostos orgânicos com ponto de ebulição, à pressão normal de 101,3 kPa, superior a 250 °C e cujo tempo de retenção, após eluição em coluna capilar, se situa, no caso de amostras não polares, entre o tempo de retenção do n-tetradecano e o tempo de retenção do n-docosano ($C_{22}H_{46}$) e, no caso de amostras polares, se situa entre o tempo de retenção do Dietiladipato e o tempo de retenção do metilpalmitato ($C_{17}H_{34}O_2$).[19]

O cumprimento dos requisitos impostos pela Diretiva Europeia 2004/42/CE, tendo por base as definições operacionais de COV e COSV, levou ao aparecimento de procedimentos de quantificação de COV e de COSV em tintas e vernizes, dos quais se salienta a norma EN ISO 11890-2.

2.3.1. Norma EN ISO 11890-2

A norma EN ISO 11890 desdobra-se em duas partes independentes. Cada uma delas aborda um método distinto de determinação do teor de compostos orgânicos voláteis (COV) em tintas, vernizes e produtos similares.

A parte 1 é conhecida pela norma EN ISO 11890-1:2024 “*Paints and varnishes - Determination of volatile organic compounds (VOC) and/or semi volatile organic compounds (SVOC) content - Part 1: Gravimetric method for VOC determination*”. O método de determinação é de execução simples e recomendado para amostras com teores de COV acima de 15% em massa. Enquanto a parte 2 identifica-se com a norma EN ISO 11890-2:2020 “*Paints and varnishes- Determination of volatile organic compounds (VOC) and/or semi volatile organic compounds (SVOC) content-Part 2: Gas-chromatographic method*”. O método de determinação baseia-se numa separação

cromatográfica em fase gasosa e consequente deteção, tendo sido escrito com o objetivo de satisfazer a definição operacional de COV e COSV em tintas e vernizes.

A norma ISO 11980-2 passou por várias revisões e atualizações, ao longo do tempo, para incorporar avanços tecnológicos e novos requisitos que foram sucessivamente impostos ao setor. A edição mais recente, a EN ISO 11890-2:2020, reflete essas evoluções ao expandir o seu domínio para incluir a determinação de compostos orgânicos semivoláteis (COSV) e a ampliação do intervalo de aplicação da norma para a gama de concentrações de 0,01% a 100% em massa.[20]

A sua execução experimental recorre a várias substâncias adicionais para desempenharem a função de padrão interno, de marcadores dos limites de identificação de COV e COSV e de solventes de diluição. Dado que a seleção do padrão interno incide sobre uma substância que não esteja presente na amostra e seja inerte, estável termicamente e facilmente separada dos constituintes da amostra, a norma recomenda a utilização do Dietiladipato (DEA) para desempenhar este papel. Já que este é usado em outras duas funções, nomeadamente como marcador de COV e como substituto padrão de espécies desconhecidas (**Tabela 4**). Apesar das vantagens desta recomendação, a norma não invalida a utilização de outras substâncias como padrão interno. Para além do DEA, a norma refere também o n-docosano (C₂₂) como marcador do limite superior de identificação de COSV. A norma prevê ainda o uso de Metanol, Tetrahidrofurano ou Acetonitrilo como solventes de diluição da amostra.

Tabela 4- Norma EN ISO 11890-2:2020. Identificação do padrão interno e dos marcadores dos limites superiores de identificação de COV e COSV.[20]

Funções	Compostos
Padrão Interno	Dietiladipato ou outra substância
Marcador de COV	Dietiladipato
Marcador de COSV	n-dococano (C ₂₂)
Solvente de diluição	Metanol, Tetrahidrofurano ou Acetonitrilo
Substituto Padrão	Dietiladipato

A quantificação do teor de COV e COSV nas tintas e produtos similares inicia-se com a obtenção do fator de resposta relativo específico (do inglês, *compound specific relative response factor*, CSRF) de cada substância identificada. A preparação das soluções padrão, começa com a pesagem, para um *vial*, numa balança analítica, de uma massa adequada do analito e uma quantidade semelhante de padrão interno. De seguida procede-se à diluição da mistura, recorrendo a um dos três solventes atrás referidos. A

escolha do solvente deve ser feita de modo a não causar sobreposição de picos do solvente e dos constituintes da amostra e permitir a separação completa dos COV e COSV presentes na amostra. Este procedimento deve ser repetido entre duas a sete vezes usando diferentes massas do analito dependendo do número de pontos que se pretende ter dentro da gama de trabalho de modo a abranger a concentração do analito na solução amostra ensaiada.

Uma vez preparadas as diferentes soluções padrão de cada analito na presença de padrão interno, procede-se ao ensaio cromatográfico, em duplicado, de cada uma delas. A partir das áreas de pico do analito e do padrão interno traça-se a respetiva reta de calibração descrita pela função: $(A_i/A_{is}) = f(m_i/m_{is})$, em que A_i e A_{is} são as áreas dos picos do analito i e do padrão interno, respetivamente. E m_i e m_{is} são as massas, em gramas, do analito i e do padrão interno na solução ensaiada, respetivamente.

O fator de resposta relativo específico (CSRF) identifica-se com o inverso do declive da reta de calibração (s_i) (**Equações 15 e 16**), que é obtido a partir da regressão linear dos pontos de calibração.

$$\Delta\left(\frac{A_i}{A_{is}}\right) = s_i \times \Delta\left(\frac{m_i}{m_{is}}\right) \quad \text{Equação 14}$$

$$CSRF_i = \frac{1}{s_i} \quad \text{Equação 15}$$

$$CSRF_i = \frac{\Delta\left(\frac{m_i}{m_{is}}\right)}{\Delta\left(\frac{A_i}{A_{is}}\right)} \quad \text{Equação 16}$$

A solução amostra é preparada de modo semelhante à solução padrão do analito. Para um *vial*, pesa-se uma determinada quantidade de amostra numa balança analítica e uma quantidade apropriada de padrão interno. A mistura final é diluída com o mesmo solvente usado na preparação da reta de calibração. Depois do vial selado, a solução amostra é convenientemente homogeneizada e ensaiada em duplicado. A partir do cromatograma registado determinam-se todas as áreas dos picos dos analitos detetados até ao tempo de retenção de cada um dos marcadores e procede-se ao cálculo das frações em massa dos analitos (f_i) identificados (**Equação 17**) e desconhecidos (**Equação 18**), expressa em percentagem. Para os analitos não identificados, a norma considera $CSRF_i = 1$.

$$f_i = \frac{CSRF_i \times A_i \times m_{is}}{m_s \times A_{is}} \times 100 \% \quad \text{Equação 17}$$

f_i corresponde à fração em massa do analito i expresso em %, $CSRF_i$ é fator de resposta relativo específico do analito i . A_i e A_{is} são áreas do analito i e do padrão interno e m_{is} e m_s são massas, em gramas, do padrão interno e de amostra na solução ensaiada, respetivamente.

$$f_i = \frac{A_i \times m_{DEA}}{m_s \times A_{DEA}} \times 100 \% \quad \text{Equação 18}$$

Onde f_i corresponde à fração em massa do analito não identificado i , expressa em percentagem. A_i e A_{DEA} são as áreas dos picos do analito não identificado i e do substituto padrão (DEA). m_{DEA} e m_s são as massas, em gramas, do substituto padrão (DEA) e da amostra na solução ensaiada, respetivamente.

Por fim, os teores de COV e de COSV na amostra são calculados a partir da fração em massa de todos os analitos detetados, quer estejam identificados ou não. De acordo com a norma pode ser expresso em percentagem em massa (Método 1). Neste os teores de COV e de COSV (COV_{M1} e $COSV_{M1}$, respetivamente) identificam-se com o somatório de todas as frações em massa dos analitos voláteis e dos analitos semivoláteis, respetivamente.

$$COV_{M1} = \sum_{i=1}^{i=n} f_{i,COV} \quad \text{Equação 19}$$

$$COSV_{M1} = \sum_{i=1}^{i=n} f_{i,COSV} \quad \text{Equação 20}$$

De salientar que os fatores de resposta para os vários analitos foram obtidos para ensaios realizados com o auxílio de um amostrador de Headspace. Por esta razão, os fatores de resposta obtidos durante o estágio são válidos apenas para ensaios em que a injeção de solução amostra é substituída por uma fração de Headspace em equilíbrio térmico com a solução amostra nas condições experimentais utilizadas.

2.4. Objetivo

O objetivo principal desta parte do trabalho centra-se na obtenção de novos fatores de resposta de várias substância voláteis por aplicação da norma EN ISO 11890-2 (2020), uma vez que os fatores de resposta em vigor no laboratório foram obtidos em 2015 e o Cromatógrafo Gasoso foi submetido recentemente a várias manutenções, tendo havido necessidade de trocar a coluna de separação.

2.5. Reagentes, Material e Instrumentação

2.5.1. Reagentes

As soluções padrão dos analitos que contribuem para os teores de COV e COSV foram preparadas a partir dos reagentes que a empresa utiliza na produção de tintas e vernizes. O solvente usado foi o metanol (pureza $\geq 99,8\%$) fornecido pela *Fisher Scientific*.

O Dietiladipato usado como marcador do limite de identificação de COV e como padrão interno, foi fornecido pela TCI com um grau de pureza de 99,9%.

Para além do Dietiladipato, usou-se como padrão interno o Isobutanol com uma pureza mínima de 99,5%.

Como fase móvel, utilizou-se o Hélio adquirido à empresa Ar Líquido, com um grau de pureza de 99,999%.

Nas condições de ensaio da amostragem por Headspace, o teor de n-docosano na fase de vapor é muito baixo em virtude da sua baixa pressão de vapor, o que dificulta a sua deteção. Por esta razão, decidiu-se não usar o n-docosano, nem qualquer outra substância, como marcador do limite de identificação de COSV.

2.5.2. Material

Para além do material habitualmente disponível em laboratório, durante a execução do trabalho experimental utilizou-se o material especificado abaixo:

- a) Micropipeta de 100 μL da marca Hirschmann;
- b) *Vials* de vidro de dimensões 75,5 x 23 mm e com capacidade de 20,0 mL;
- c) Septos de silicone/PTFE da marca La-Pha-Pack;
- d) Cápsula de alumínio para Headspace da marca La-Pha-Pack;
- e) Encapsulador da marca La-Pha-Pack;

2.5.3. Instrumentação

Na execução do presente trabalho de estágio utilizou-se um Cromatógrafo Gasoso da Perkin Elmer, modelo Clarus 680, controlado pelo *software* TurboMass e equipado com uma coluna BP5 da SGE *Analytical Science*, com as características descritas na **Tabela 5**. O equipamento encontra-se acoplado a um detetor de espectrometria de massa de simples quadruplo da marca Perkin Elmer, modelo Clarus 600 S, e a um amostrador de

Headspace da marca Perkin Elmer, modelo TurboMatrix 40 (**Figura 5**). Todas as pesagens foram efetuadas numa balança analítica com precisão ± 1 mg da marca METTLER TOLEDO.

Tabela 5- Características da coluna cromatográfica.

Comprimento (m)	30
Diâmetro Interno (mm)	0,25
Espessura da Fase Estacionária (µm)	0,25
Temperatura máxima (°C)	320/340
Composição da Fase Estacionária	5% Fenil; 95% Dimetilpolissiloxano



Figura 5- Cromatógrafo gasoso, Clarus 680 da Perkin Elmer, acoplado a um amostrador de Headpace, TurboMatrix 40 da Perkin Elmer e a um detetor de Espetrometria de Massa da Perkin Elmer disponível no centro de I&D da CIN.

2.6. Condições Operacionais da Instrumentação usada

As condições operacionais do *Headspace* e do Cromatógrafo Gasoso na determinação do teor de COV e COSV em tintas e vernizes encontram-se descritas nas **Tabelas 6 e 7**, respetivamente.

Importa salientar que para tintas com baixos teor de COV (<1%) e tintas em pó, deve-se aumentar o tempo de injeção para melhorar a deteção dos compostos que se encontram em menor concentração.

Tabela 6- Condições Operacionais do *Headspace* utilizadas nos ensaios de tintas e vernizes.

Temperatura do forno (°C)	170
Temperatura da agulha (°C)	175
Temperatura da linha de transferência(°C)	180
<i>Hight pressure</i>	Ligado
<i>Vial vent</i>	Ligado
Tempo de injeção (min)	0,02/0,06
<i>Withdrawal times</i> (min)	0,2
Tempo de pressurização (min)	1,00
Tempo de termoestatização (min)	15,0
Tempo do ciclo do GC (min)	38,0

Tabela 7- Condições Operacionais do Cromatógrafo Gasoso utilizadas nos ensaios de tintas e vernizes.

Programa de Pressão		
Taxa de variação da pressão	Patamares de pressão	Período nos patamares de pressão
	1,5 psi	15,00 min
0,5 psi/min	2,5 psi	3,13 min
0,8 psi/min	5,0 psi	2,00 min
0,8 psi/min	10,0 psi	2,00 min
Programa de Temperatura		
Taxa de variação da temperatura	Patamares de temperatura	Período nos patamares de temperaturas
	35 °C	6,0 min
7,0 °C/min	120 °C	2,0 min
5,0 °C/ min	150 °C	0,0 min
15,0 °C/min	200 °C	4,0 min
Outros parâmetros		
Divisor (<i>split</i>)	1:30	
T _{injetor} (°C)	190	

As condições operacionais do Espetrómetro de massa estão definidas na **Tabela 8**.

Tabela 8- Condições Operacionais do Espetrómetro de Massa utilizadas nos ensaios de tintas e vernizes.

Temperatura de entrada (°C)	200
<i>Electron energy</i> (eV)	70
<i>Trap emission</i> (°C)	100
<i>Repeller</i> (V)	2,4
<i>Lens 1</i> (V)	9,0
<i>Lens 2</i> (V)	105,0
<i>Source temperature</i> (°C)	200
<i>LM Res</i>	12,8
<i>HM Res</i>	10,2
<i>Ion energy</i> (V)	1,5
<i>Ion energy ramp</i>	2,4
<i>Multiplier</i> (V)	375

2.7. Procedimento Experimental

A determinação do teor de COV e COSV em tintas e vernizes foi executada pelo método analítico descrito pela norma EN ISO 11890-2:2020 com a alteração do procedimento de extração e de quantificação do analito, que foi substituído por um procedimento de amostragem por Headspace acoplado a GC/MS.

Quando o Dietiladipato foi usado unicamente como marcador do limite de identificação de COV, os ensaios cromatográficos das soluções amostra foram executados na ausência de DEA, usando-se como limite de identificação o tempo de retenção característico do Dietiladipato obtido noutros ensaios e realizados nas mesmas condições experimentais.

2.7.1. Preparação das soluções padrão

Começou-se por selecionar a gama de trabalho para as concentrações dos analitos nas soluções padrão de modo a incluir as concentrações esperadas destes na solução amostra. Deste modo procedeu-se à preparação de sete soluções padrão de cada um dos analitos com as seguintes concentrações: 0,5; 1, 2, 4, 6, 8, e 10 %(v/v).

Para um balão volumétrico de 25,00 mL, pesou-se com uma precisão de 0,1 mg, uma determinada quantidade de analito e uma determinada quantidade de padrão interno, inicialmente o Dietiladipato e, posteriormente, o Isobutanol. Na preparação destas

soluções manteve-se constante a concentração do padrão interno (2 % v/v) e fez-se o volume final do balão volumétrico com Metanol.

Estas soluções foram usadas na determinação dos fatores de resposta dos respetivos analitos, cujos ensaios foram efetuados individualmente em *vials* de 20,0 mL de capacidade, contendo um volume de 10 µL de cada solução padrão, pipetado rigorosamente com o auxílio de uma micropipeta de 100 µL. Os *vials* foram fechados com uma cápsula de alumínio com septo de silicone/PTFE e selados com um encapsulador (*“crimper”*). Os ensaios foram realizados em duplicado.

2.7.2. Preparação da solução amostra

A solução amostra a ensaiar foi preparada diretamente para um *vial* de 20,0 mL, para o qual se pesou rigorosamente uma quantidade de amostra, previamente homogeneizada, compreendida entre 2 e 15 mg numa balança analítica. Nos ensaios de determinação de COV e COSV, adicionou-se ainda ao *vial* uma quantidade conhecida de padrão interno. Nos restantes ensaios, nomeadamente na identificação prévia dos constituintes voláteis e semivoláteis presentes na amostra, o padrão interno não foi adicionado à solução amostra.

Concluída a preparação da solução amostra, o *vial* foi fechado com uma cápsula de alumínio munida de um septo de silicone/PTFE e selado com um encapsulador. Cada solução amostra foi preparada e ensaiada, no mínimo, em duplicado.

2.8. Apresentação e Discussão de Resultados

Nesta secção serão abordados os resultados obtidos na quantificação do teor de COV de uma tinta denominada Produto J. Trata-se de um produto acabado da CIN, pelo que é possível saber o valor esperado do seu teor em COV.

Na **Figura 6** encontra-se representado o cromatograma do Produto J na ausência de padrão interno, que é caracterizado por apresentar 6 picos dominantes. Atendendo que o tempo de retenção do marcador de COV é de 26,5 min nas condições de ensaio, conclui-se que o cromatograma não revela a presença de componentes orgânicos semivoláteis quantificáveis.

Numa primeira fase, a identificação dos componentes associados aos picos cromatográficos foi efetuada por comparação dos espectros de massa em cada pico com os espectros disponíveis na base de dados da NIST. Posteriormente, os componentes identificados foram confirmados experimentalmente por ensaio cromatográfico de soluções desses componentes, usando o tempo de retenção como

critério de aceitação. Os picos cromatográficos sem analito identificados, mas com área relevante e não desprezável para a determinação do teor de COV, são designados por picos de analitos desconhecidos e serão posteriormente usados no cálculo do teor de COV de acordo com a recomendação da norma EN ISO 11890-2:2020.

Para o Produto J foi possível identificar apenas 3 analitos dos seis picos cromatográficos selecionados, sendo designados neste relatório por Solvente 3, Solvente 12 e Solvente 16. Os analitos não identificados são designados por Desconhecidos 1, 2 e 3.

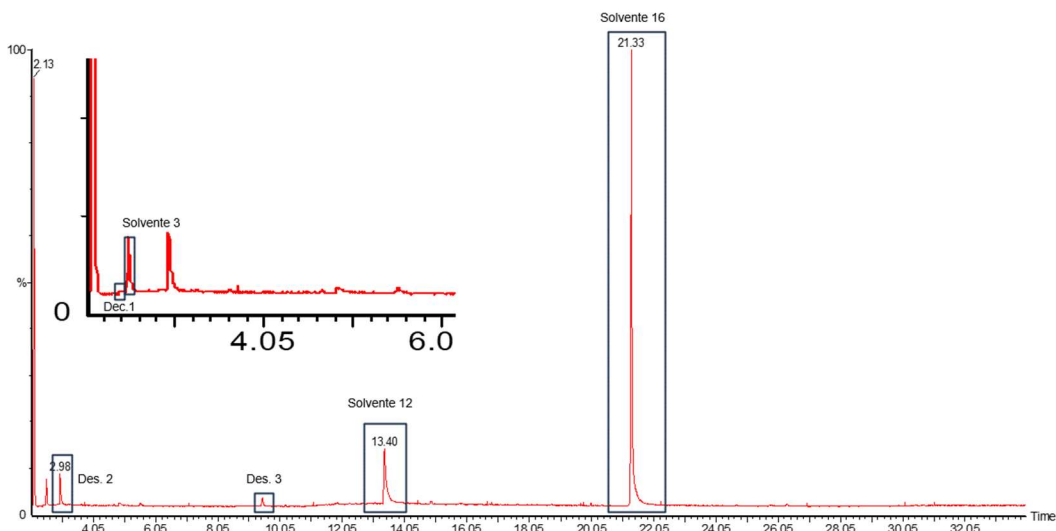


Figura 6- Cromatograma do Produto J na ausência de padrão interno.

Para se proceder à quantificação do teor de COV presente no Produto J é necessário conhecer previamente o fator de resposta relativo específico dos analitos previamente identificados. Para o efeito, foram ensaiadas em duplicado sete soluções padrão de cada analito com diferentes concentrações, identificadas de P1 a P7, nas quais se manteve constante a concentração do padrão interno, nomeadamente do Dietiladipato. Com os dados obtidos e respetivo tratamento, foi possível traçar as retas de calibração para os diferentes analitos ensaiados e obter o CSRF para cada um deles. Na **Tabela 9** encontram-se os dados referentes ao traçado da reta de calibração do Solvente 12, que resultam da média do duplicado de ensaios para cada solução.

Tabela 9- Dados usados no traçado da reta de calibração do Solvente 12 com vista à determinação do seu CSRF.

Soluções	$\frac{m_i}{m_{is}}$	$\frac{A_i}{A_{is}}$
P1	0,2703	0,2400
P2	0,5027	0,3748
P3	0,9863	0,8058
P4	1,930	1,592
P5	2,995	2,564
P6	3,975	3,510
P7	4,766	4,259

Após o traçado da reta de calibração $(A_i/A_{is}) = f(m_i/m_{is})$, que se encontra representada na **Figura 7**, e efetuado o ajuste linear por aplicação do critério dos mínimos quadrados, cujos parâmetros da regressão linear estão sumariados na **Tabela 10**, foi possível obter o CSRF para o Solvente 12.

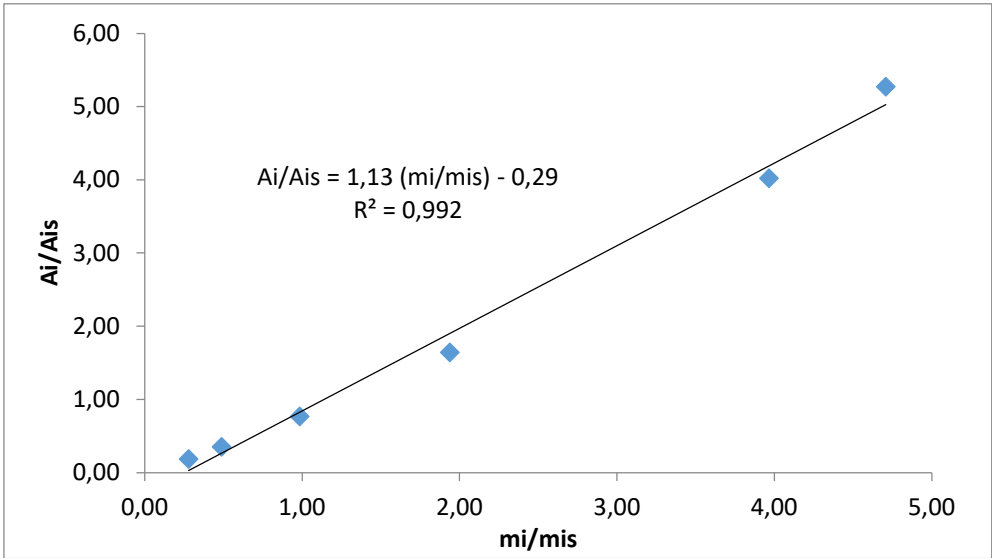


Figura 7- Representação gráfica da reta de calibração do Solvente 12. Padrão interno: DEA.

Tabela 10- Parâmetros da reta de calibração do Solvente 12. Declive (m), ordenada na origem (b), desvio padrão da reta ($s_{y/x}$) e coeficiente de determinação (R^2).

m	b	$s_{y/x}$	R^2
1,13	-0,29	0,1	0,992

O inverso do declive identifica-se com o CSRF do solvente 12, que é 0,9. O mesmo procedimento foi aplicado aos solventes identificados a fim de se obter os respetivos fatores de resposta. Os parâmetros das retas de calibração dos analitos identificados como Solvente 3 e Solvente 16 estão sistematizados na **Tabela 11**, bem como os respetivos fatores de resposta. Como não é possível conhecer os fatores de resposta dos analitos desconhecidos, foi-lhes atribuído um fator de resposta unitário, tal como é recomendado pela norma EN ISO 11890-2:2020.

Tabela 11- Parâmetros da reta de calibração dos Solventes 3 e 16 e respetivos fatores de resposta (CSRF). Declive (m), ordenada na origem (b), desvio padrão da reta ($s_{y/x}$) e coeficiente de determinação (R^2).

Solvente 3				
CSRF	m	b	$s_{y/x}$	R^2
1,63	0,61	0,073	0,05	0,994
Solvente 16				
CSRF	m	b	$s_{y/x}$	R^2
0,8	1,30	-0,61	0,2	0,984

Apesar das três retas de calibração não satisfazerem o critério interno de aceitação da linearidade, que obriga a que R^2 seja igual ou superior a 0,995, prosseguiu-se com a determinação do teor de COV no Produto J dado o carácter exploratório deste trabalho experimental. Na **Figura 8** encontra-se representado o cromatograma do Produto J na presença do padrão interno Dietiladipato.

As áreas dos picos e respetivos tempos de retenção (t_r) referentes aos seis analitos selecionados para a determinação do teor de COV estão registados na **Tabela 12** para um dos dois ensaios realizados. Para a quantificação do teor de COV atendeu-se apenas aos picos cromatográficos dominantes, desprezando-se todos os que apresentavam áreas inferiores a 300 mil unidades (unidades arbitrárias).

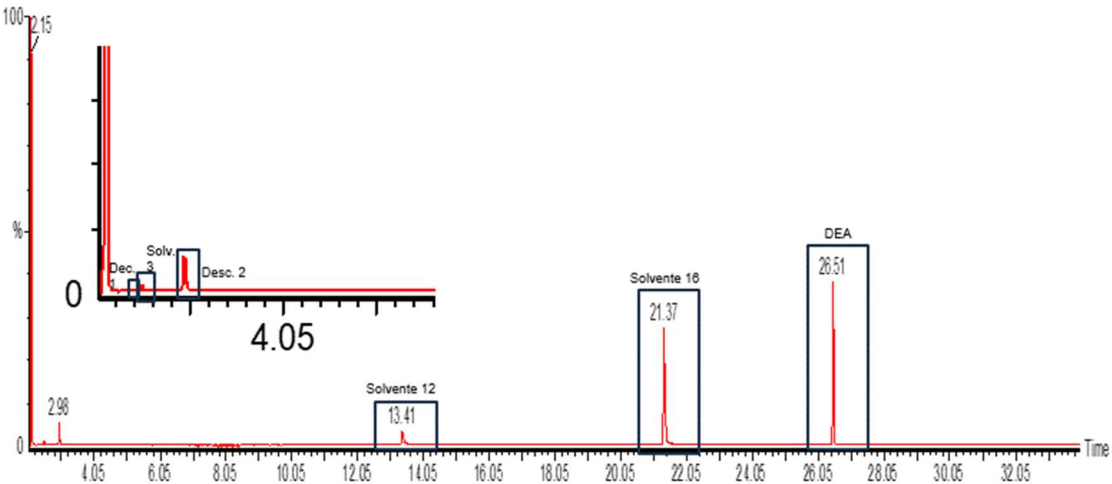


Figura 8- Cromatograma do Produto J na presença do padrão interno (DEA).

Tabela 12- Frações mássicas dos analitos voláteis presentes no Produto J, calculadas a partir de um dos dois ensaios realizados.

Analitos	t _r (min)	Área (u.a)	CSRF	f _i (%)
Solvente 3	2,5	1564885	1,63	0,03
Solvente 12	13,4	11326400	0,9	0,12
Solvente 16	21,3	73245064	0,8	0,66
PI- DEA	26,5	79842072	0,0	0,0
Desconhecido 1	2,1	17542888	1	0,21
Desconhecido 2	2,9	8900394		0,11
Desconhecido 3	9,5	569016		0,01

Como já se referiu, os seis analitos seleccionados pertencem ao grupo de compostos voláteis, pelo que o teor de COV no Produto J é quantificado pelo somatório das frações mássicas desses analitos, o que origina um teor de COV igual a 1,1 %. Considerando o valor médio do teor de COV obtido para o Produto J apresentado na **Tabela 13**, que resulta da média dos teores de COV dos dois ensaios realizados verifica-se uma grande discrepância entre o valor médio encontrado e o esperado. O teor de COV experimental é de apenas 37% do teor esperado, o que é demasiado baixo para ter sido causado pelo critério de seleção dos picos cromatográficos e pela atribuição do fator de resposta unitário aos analitos desconhecidos.

Tabela 13- Teores de COV experimental e esperado do Produto J.

Ensaio	Teor de COV (%)		
	Experimental		Esperado
1	1,1	1,3 ± 0,2	3,5
2	1,4		

De modo a encontrar uma possível justificação consistente para falta de concordância entre os teores de COV experimental e esperado, procedeu-se a uma reavaliação crítica do procedimento executado.

Tendo em conta que os fatores de resposta dos analitos identificados, que detêm a maior fração percentual de área de picos cromatográfico são obtidos a partir das respetivas retas de calibração, a aplicação de cada um deles em quantificações posteriores só poderá ser validada se a reta de calibração tiver uma ordenada na origem nula ou estatisticamente igual a zero. Ou seja, a quantificação química feita a partir do fator de resposta é tanto mais válida quanto mais próximo de zero estiver a ordenada na origem da respetiva reta de calibração.

Analisando as ordenadas na origem das retas de calibração dos Solventes 3, 12 e 16, observa-se que a condição para a correta aplicação do fator de resposta não é obedecida, em particular para o caso dos Solventes 12 e 16 em que as suas ordenadas na origem são negativas. Nestas condições, o uso dos fatores de resposta introduzirá um erro por defeito no cálculo do teor de COV.

Uma forma simples de se ultrapassar este problema é proceder à quantificação do teor de COV a partir da própria reta de calibração em detrimento do cálculo a partir do fator de resposta. Assim, reformulou-se o procedimento de quantificação do teor de COV, sendo as frações mássicas dos analitos identificados recalculadas a partir das **Equações 23 e 24**. Para os analitos desconhecidos, continuou-se a usar o procedimento baseado no fator de resposta. Os resultados obtidos encontram-se sistematizados na **Tabela 14** para um dos dois ensaios realizados.

$$m_i = \frac{(\frac{A_i}{A_{pi}} - b) \times m_{pi}}{m}$$

Equação 23

$$f_i = \frac{m_i}{m_{tinta}} \times 100$$

Equação 24

Tabela 14- Teor de COV do Produto J calculado pelo método da reta de calibração para um dos dois ensaios.

Analitos	t _r (min)	Área (u.a)	f _i (%)	Teor (%)
Solvente 3	2,5	1564885	0,0	1,8
Solvente 12	13,4	11326400	0,36	
Solvente 16	21,3	73245064	1,12	
PI- DEA	26,5	79842072	0,0	
Desconhecido 1	2,1	17542888	0,21	
Desconhecido 2	2,9	8900394	0,11	
Desconhecido 3	9,5	569016	0,01	
m _{tinta} (mg)				
14,8				
m _{pi} (mg)				
0,14				

De notar que foi atribuída uma fração mássica nula ao Solvente 3 pelo facto do método de cálculo usado originar uma fração mássica negativa, em consequência da ordenada na origem da reta de calibração deste solvente ser positiva.

Comparando os teores de COV do Produto J obtidos pelos dois procedimentos de cálculo, verifica-se que a quantificação a partir dos dados das retas de calibração conduz a um teor de COV superior em cerca de 58 % relativamente ao valor calculado pelos fatores de resposta. Apesar de superior, o aumento do teor de COV está ainda muito aquém do teor esperado.

Uma outra razão, que poderá estar a condicionar o sucesso dos procedimentos de cálculo do teor de COV e, que deverá ser reconsiderada é o uso do Dietiladipato. Este composto é praticamente insolúvel em água, enquanto o Produto J é uma tinta de base aquosa. Quando ambos são colocados no mesmo vial a fase líquida da tinta não irá permanecer homogénea, formando-se, muito provavelmente, uma microemulsão provocada pela dispersão do Dietiladipato em água. Se algo do género acontecer poderá colocar em causa o uso da amostragem por *Headspace*, uma vez que as suas condições de funcionamento para fins quantitativos não prevê a sua aplicação em sistemas com fases líquidas heterogéneas ou constituídas por microemulsões.

Atendendo ao que antecede, decidiu-se substituir o Dietiladipato pelo Isobutanol como padrão interno e repetir o procedimento experimental.

Na **Figura 9** encontra-se representado o cromatograma do Produto J na presença do padrão interno Isobutanol. O cromatograma é semelhante ao obtido na presença de Dietiladipato, devendo-se apenas salientar o aparecimento de um novo pico com uma área não desprezável. Não foi possível identificar a substância responsável pelo aparecimento do pico, mas admite-se que provenha de uma contaminação introduzida pelo Isobutanol, pelo que não foi elegível para o cálculo do teor de COV.

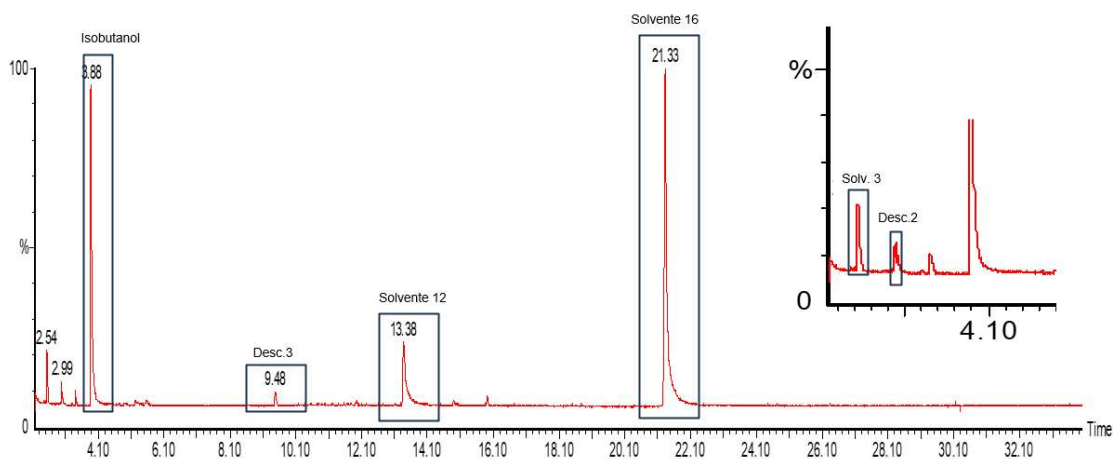


Figura 9- Cromatograma do Produto J na presença do padrão interno (Isobutanol).

Na **Figura 10** está representada a nova reta de calibração para o Solvente 12, traçada com recurso ao padrão interno de Isobutanol. Os novos valores para os fatores de resposta dos Solventes 3, 12 e 16, bem como os respetivos parâmetros do ajuste linear das calibrações efetuadas, encontram-se registados na **Tabela 15**.

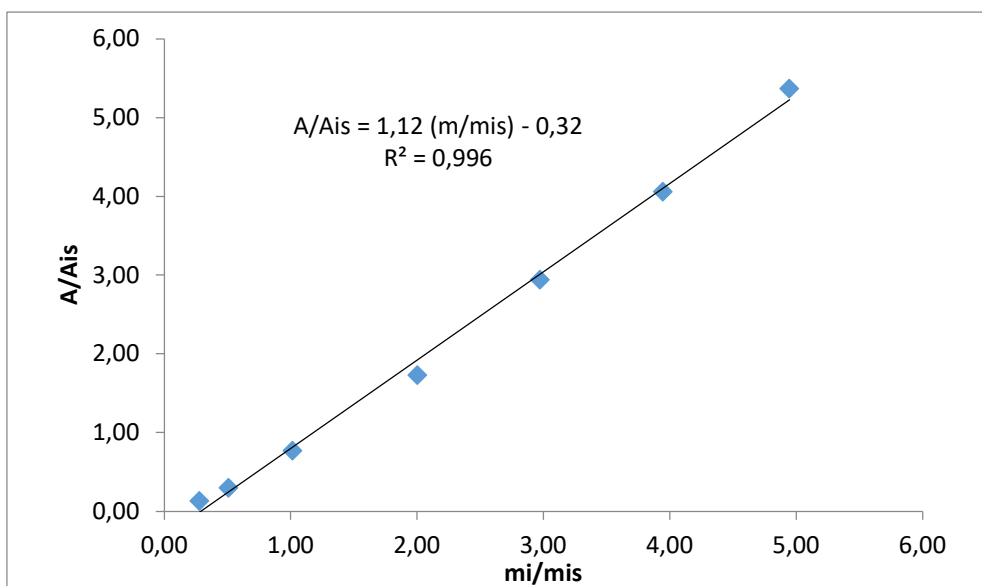


Figura 10- Representação gráfica da reta de calibração do Solvente 12. Padrão interno: Isobutanol.

Tabela 15- Parâmetros da reta de calibração dos Solventes 3, 12 e 16 e respetivos fatores de resposta (CSRF). Declive (m), ordenada na origem (b), desvio padrão da reta ($s_{y/x}$) e coeficiente de determinação (R^2).

Solvente 3				
CSRF	m	b	$s_{y/x}$	R^2
1,08	0,92	0,02	0,07	0,997
Solvente 12				
CSRF	m	b	$s_{y/x}$	R^2
0,89	1,12	-0,32	0,08	0,996
Solvente 16				
CSRF	m	b	$s_{y/x}$	R^2
1,03	0,97	-0,35	0,09	0,993

Uma vez conhecidos os novos fatores de retenção dos Solventes 3, 12 e 16, procedeu-se à determinação do teor de COV no Produto J. Na **Tabela 16** encontram-se registados os fatores de resposta, bem como as frações mássicas dos seis analitos calculadas para um dos dois ensaios realizados.

Tabela 16- Frações mássicas dos analitos voláteis presentes no Produto J, calculadas a partir de um dos dois ensaios realizados.

Analitos	t_r (min)	Área	CSRF	f_i (%)
Solvente 3	2,5	1055201	1,08	0,11
Solvente 12	13,4	4658908	0,89	0,41
Solvente 16	21,3	20370746	1,03	2,05
PI- Isobutanol	3,9	9717341	0,0	0,0
Desconhecido 1	2,4	34307	1	0,0
Desconhecido 2	2,9	481291		0,05
Desconhecido 3	9,3	452615		0,04

Com a substituição do padrão interno, o teor de COV do Produto J calculado a partir dos fatores de resposta aumenta de forma significativa, o que vem corroborar a conclusão anterior de que o Dietiladipato não é um bom padrão interno em ensaios de amostras aquosas com amostragem por *Headspace*. Para o ensaio apresentado na **Tabela 16** obteve-se o valor de 2,70 %, enquanto o valor médio dos dois ensaios é de 2,76 % (**Tabela 17**). Este novo teor de COV experimental já se aproxima do teor esperado. Representa 78 % do valor esperado, o que se traduz numa diferença entre ambos os teores de 22 %. Mesmo assim, a diferença entre os dois teores continua a ser elevada.

Atendendo às ordenadas na origem das retas de calibração dos três solventes, em particular dos Solventes 12 e 16 é de prever que o cálculo do teor de COV a partir dos fatores de resposta conduza a um valor por defeito. Esta limitação é minimizada quando o cálculo do teor de COV é feito a partir das retas de calibração, como se pode constatar através dos valores do teor de COV e das frações mássicas dos Solventes 12 e 16 registados na **Tabela 18** para um dos dois ensaios realizados.

Tabela 17- Teores de COV experimental e esperado do Produto J.

Ensaio	Teor de COV (%)		
	Experimental		Esperado
1	2,70	2,76 ± 0,06	3,5
2	2,79		

Tabela 18- Teor de COV do Produto J calculado pelo método da reta de calibração para um dos dois ensaios realizados.

Analitos	t _r (min)	Área	f _i (%)	Teor de COV (%)
Solvente 3	2,5	1055201	0,1	3,26
Solvente 12	13,4	4658908	0,68	
Solvente 16	21,3	20370746	2,40	
PI- Isobutanol	3,8	9717341	0,0	
Desconhecido 1	2,4	34307	0,0	
Desconhecido 2	2,9	481291	0,05	
Desconhecido 3	9,4	452615	0,04	
m _{tinta} (mg)				
14,5				
m _{pi} (mg)				
0,138				

O teor de COV é agora de 3,26 %, valor já muito próximo do esperado para o Produto J. Este resultado e todos os outros obtidos pelas diferentes tentativas de cálculo do teor de COV mostram claramente que o método de cálculo recomendado pela norma EN ISO 11890-2:2020 só é válido desde que se assegure que as funções lineares dos diferentes analitos passem pela origem do sistema de coordenadas. Caso contrário, o cálculo das frações mássicas através dos fatores de resposta dos analitos fica irremediavelmente comprometido, em particular quando a concentração do analito na

amostra é suficientemente baixa. Quanto mais próxima estiver a concentração do analito da origem do sistema de coordenadas, maior será o desvio sofrido pelas frações mássicas calculadas pelos fatores de resposta. Para evitar que estes desvios ocorram, propõe-se que o fator de resposta seja substituído pela equação da reta de calibração no cálculo das frações mássicas dos analitos voláteis sempre que não seja possível assegurar que as funções analíticas passem pela origem do sistema de coordenadas. A par desta alteração, sugere-se ainda a substituição do Dietiladipato pelo Isobutanol na função de padrão interno em ensaios com amostragem de *Headspace* de tintas de base aquosa.

Apesar das alterações sugeridas à determinação experimental do teor de COV e COSV em amostras de tinta, o trabalho experimental de estágio prosseguiu com a determinação do fator de resposta, usando o Isobutanol como padrão interno, para 38 de 43 analitos sugeridos pela laboratório, cujos valores estão registados no **Anexo 1**. Paralelamente, foram também determinados os teores de COV e de COSV, usando os novos fatores de resposta, para nove produtos CIN. Os resultados obtidos estão sistematizados na **Tabela 19**.

Tabela 19- Teor de COV e COSV de nove produtos CIN.

Produto	Teor de COV (%)		Teor de COSV (%)	
	Experimental	Esperado	Experimental	Esperado
K	1,1 ± 0,1	1,8	0,9 ± 0,1	1,3
L	n.d.	0,2* *contribuição das matérias-primas, de acordo com a documentação técnica	1,8 ± 0,1	2,2
M	7,4 ± 0,6	7,7	1,3 ± 0,1	1,8
N	6,9 ± 0,7	7,2	0,7 ± 0,1	1,5
N_L1	7,1 ± 0,8		1,3 ± 0,2	
P	1,8 ± 0,2	1,8	0,42 ± 0,01	0,6
Q	4,0 ± 0,2	4,3	n.d.	0,0
U	2,2 ± 0,1	2,6	n.d.	0,0
S	1,1 ± 0,1	1,7	n.d.	0,0

n.d.: não detetado

De uma maneira geral, teores experimentais de COV e de COSV dos vários produtos CIN são semelhantes aos teores esperados, mas todos eles são obtidos por defeito. No entanto, deve-se realçar o caso do Produto N, que foi necessário quantificar outro lote do mesmo produto, pois o teor de COSV era bastante inferior ao valor esperado.

Importa ainda referir, que para o cálculo dos fatores de resposta de determinados analitos, nomeadamente algumas naftas, procedeu-se à redução da gama de trabalho (exclusão da concentração 10 % v/v), por não ser possível dissolvê-las no volume de Metanol. Ainda se procedeu à troca de solvente para Tetrahydrofurano, mas verificou-se que o seu tempo de retenção coincidia com o do Isobutanol, levando à sobreposição dos dois picos cromatográficos, pelo que a solução encontrada para a baixa solubilidade das naftas em Metanol passou pela redução da gama de trabalho conseguida à custa da exclusão das concentrações mais elevadas das naftas em Metanol.

3. Aplicação da técnica Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X em tintas: Estudo do *software* Padrão Espectral

Os raios-X podem ser descritos pelo seu carácter dualista onda-partícula. Por um lado, podem ser vistos como ondas eletromagnéticas, com um designado comprimento de onda, por outro lado, podem ser vistos como feixe de fotões com uma determinada energia. Observando a **Figura 11**, verifica-se que os raios-X apresentam um comprimento de onda e energias num intervalo de [0,01;10] nm e [0,125;123] keV, respetivamente.[21]

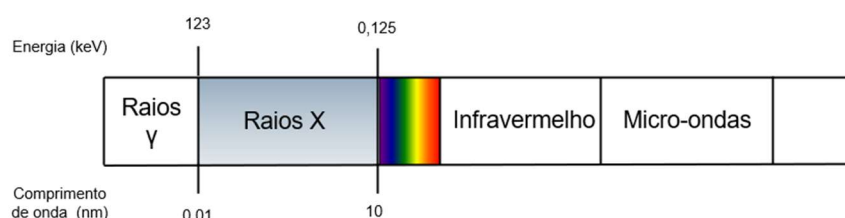


Figura 11- Enquadramento da radiação de raios-X no espectro eletromagnéticas.

Dentro da espectroscopia de raios-X existem várias técnicas de caracterização de matéria que podem ser aplicadas baseado na medição de emissão, absorção, fluorescência e difração da radiação de raios-X. No setor das tintas e produtos de revestimentos, as técnicas de raios-X, como a Espectroscopia de Difração de Raios-X e a Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X, podem ser aplicadas em separado ou combinadas para fornecer informação sobre a composição dos revestimentos e detetar possíveis impurezas.[22]

A principal diferença entre as técnicas de Fluorescência de Raios-X (do inglês *X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF*) e de Difração de Raios-X (do inglês, *X-Ray Diffraction Spectroscopy, XRD*) reside no seu método de funcionamento e no tipo de informação que fornecem sobre um material. O XRF é utilizado principalmente para determinar a composição elementar dos materiais, enquanto o XRD é utilizado fundamentalmente para caraterizar a estrutura cristalina dos materiais.

A Espectroscopia de Difração de Raios-X apresenta como vantagem a capacidade de estabelecer a identidade química de materiais cristalinos e respetivas fases cristalinas através da obtenção dos padrões de difração. É frequentemente usada na deteção e identificação de pigmentos pelos laboratórios de controlo de qualidade da indústria de

tintas e vernizes, podendo também ser uma ótima técnica auxiliar na rápida triagem de um novo material ou de um mesmo material de diferente proveniência. A principal desvantagem desta técnica reside na necessidade de uma extensa biblioteca de difratogramas de pigmentos padrão (numa solução cada componente terá um padrão de difração característico independente do meio onde se encontra) para estabelecer a identidade do pigmento ou mistura de pigmentos que poderão ocorrer na amostra ensaiada.[23]

Já a Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X é uma técnica analítica não destrutiva, de execução rápida e não necessita de tratamento prévio da amostra. O seu princípio de funcionamento baseia-se na excitação dos átomos dos elementos que compõem a amostra com radiação de raios-X de alta energia, seguida da emissão de fótons característicos de uma dada energia.[21]

Esta radiação emitida fornece informação sobre a composição elementar do material sobre o qual se fez incidir a radiação de raios-X, permitindo deste modo identificar e, por vezes, quantificar a composição elementar de pós, películas e líquidos. São conhecidas diversas aplicações da técnica de XRF na indústria de fabrico de tintas, das quais se destaca a determinação do teor de dióxido de titânio em tintas.

Quando um feixe de eletrões incide sobre uma amostra irá ocorrer um conjunto de processos físicos que resultam da interação da radiação raios-X com a matéria (**Figura 12a**). Num primeiro momento, uma parte da radiação incidente será transmitida sem interagir com a amostra, já outra parte será dispersa com ou sem perda de energia, originando, respetivamente, a Dispersão de Compton e de Rayleigh. Por fim, outra fração será absorvida podendo originar a produção de radiação fluorescente.[21]

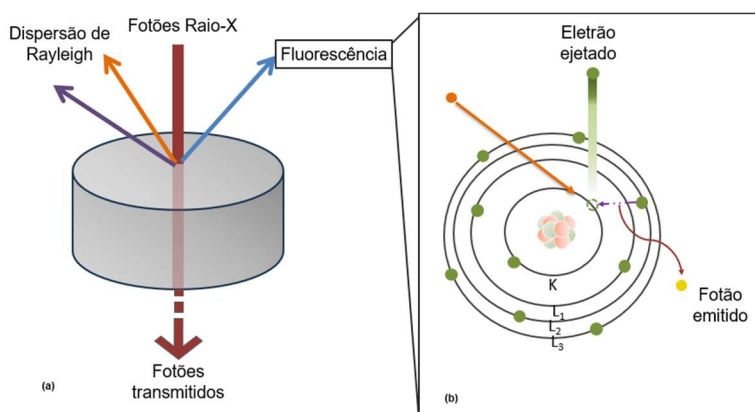


Figura 12- (a) Representação esquemática da interação da radiação de raios-X com a amostra; (b) Processo de Fluorescência.

Antes de proceder a uma explicação mais detalhada da formação de radiação fluorescente de raios-X, importa referir que os espectros de XRF observados experimentalmente são interpretados recorrendo ao modelo atómico de Bohr, apesar de este não ser o modelo atómico aceite atualmente [24]. Deste modo, num átomo estável os eletrões encontram-se em níveis energéticos discretos em torno do núcleo, organizados em orbitais bem definidas, identificadas, da mais interna para a mais externa, pelas letras K, L, M, O, P e Q (**Figura 13**). Quando se faz incidir radiação raios-X sobre um átomo com energia suficiente para remover um dos seus eletrões de uma das camadas internas, forma-se um “buraco” ou “vaga” nessa camada. Como o átomo não se encontra estável, tentará repor a configuração do estado fundamental. Para tal, um eletrão de uma camada superior será transferido para ocupar a “vaga” criada e, como este tem mais energia do que o eletrão da camada inferior, o excedente de energia é emitido sob a forma de radiação de raios-X (**Figura 12b**). Dado que cada átomo tem níveis de energia específicos, a energia da radiação emitida será característica da transição eletrónica ocorrida, permitindo identificar o elemento a que o átomo pertence e, portanto, identificar os níveis que contribuíram para o processo de emissão de radiação. [21]

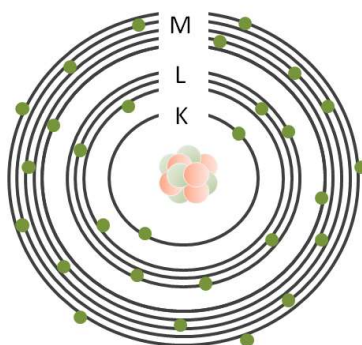


Figura 13- Esquema ilustrativo das orbitais atómicas segundo o modelo de Bohr.

Em paralelo a este processo, poderá ocorrer outro, não menos importante, que resulta da absorção da energia libertada na transição do eletrão da camada superior para a “lacuna” por um outro eletrão, resultando na sua remoção do átomo (eletrão de Auger). Este processo denomina-se por efeito de Auger e deve-se ter em conta na interpretação dos espectros de XRF, uma vez que devido a este efeito podem ser criados mais do que duas “vagas” em níveis energéticos superiores, produzindo picos satélites nos espectros de XRF. Portanto, na análise por XRF é importante ter em conta este processo, pois afeta a interpretação dos espectros e a precisão da técnica. [25]

As transições eletrónicas permitidas dentro do átomo, após a sua ionização, dão origem às riscas características que são observadas nos espectros de XRF. A interpretação dessas riscas pode ser feita sob a forma da notação de *Siegbahn* ou da IUPAC [21]. Segundo a notação de Siegbahn, as riscas classificam-se em séries K, L, M, O, P e Q, sendo identificadas pela combinação de três parâmetros: (1) letra maiúscula do nível onde ocorre a “lacuna”, ou seja K, L, M, O, P e Q; (2) como cada série possui várias riscas, usa-se uma letra grega para distinguir o grupo de riscas com diferentes intensidades dentro de cada série. A risca mais intensa é designada por α , seguindo-se, por ordem decrescente de intensidade, os grupos β , γ e δ ; (3) índice numérico para distinguir os subníveis envolvidos na transição eletrónica.

Por serem as mais intensas, as séries K e L são as mais utilizadas na identificação e eventual quantificação dos elementos constituintes das amostras submetidas a ensaios por XRF, sendo a série K mais utilizada para os elementos mais leves e a série L para os elementos mais pesados.

Na **Figura 14** encontra-se representado um esquema ilustrativo das transições eletrónicas permitidas entre os níveis de energia K, L e M de um átomo, identificadas pela notação de Siegbahn.

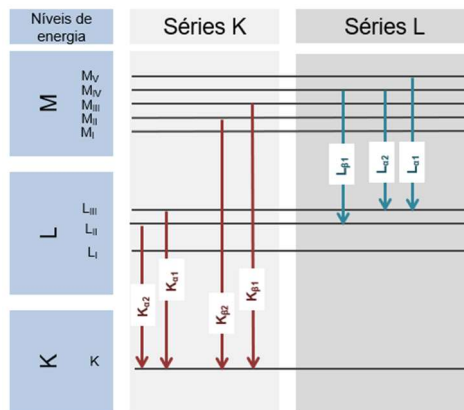


Figura 14- Transições eletrónicas permitidas entre os níveis de energia K, L e M de um átomo que dão origem às séries K e L.

Os trabalhos de Henry Moseley na área da espectroscopia de raios-X permitiram estabelecer a relação entre a energia da radiação raios-X emitida por um átomo, em consequência da transição eletrónica ocorrida do tipo K_{α} ou K_{β} , e o número atómico do elemento a que o átomo pertence[26]. Esta relação, também conhecida por lei de Moseley, foi desenvolvida a partir do modelo atómico de Bohr, cuja energia do eletrão numa camada com número quântico principal n é dada pela seguinte equação:

$$E_n = -hc \frac{R_\infty Z^2}{n^2} = \frac{R_\infty Z^2}{n^2} \quad \text{Equação 25}$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, R_∞ é a constante de Rydberg para um núcleo de massa infinita e Z é a carga nuclear do átomo.

Por sua vez, a energia da radiação emitida em consequência de uma transição eletrónica de um estado de maior energia, E_i , para um estado de menor energia, E_f , segundo o modelo de Bohr, é quantificada por:

$$E_x = -hcR_\infty Z^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad \text{Equação 26}$$

Dado que o modelo de Bohr não descreve de modo satisfatório o comportamento espetroscópico dos átomos polietrónicos, a expressão anterior é válida apenas para partículas hidrogenóides. Todavia, esta limitação foi ultrapassada por Moseley ao propor o rearranjo da **Equação 26**, substituindo a carga nuclear (Z) pela carga nuclear efetiva (Z_{eff}). Esta alteração derivou da constatação de que um eletrão de uma camada n não se encontra sujeito apenas a forças atrativas por parte do núcleo, mas também a forças repulsivas exercidas pelos eletrões constituintes do átomo.

$$E_x = -hcR_\infty (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad \text{Equação 27}$$

o termo $(Z - \sigma)$ representa a carga nuclear efetiva, sendo σ a contribuição do efeito de blindagem.

Os estudos de Moseley incidiram sobretudo na banda mais intensa e de menor comprimento de onda, K_α , que corresponde à transição de um eletrão da camada L ($n=2$) para a camada K ($n=1$). Para estas condições, a equação anterior toma a forma:

$$E_{K_\alpha} = -hcR_\infty (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) = \frac{3hc}{4} R_\infty (Z - \sigma)^2 \quad \text{Equação 28}$$

Esta relação permitiu, então, prever como a energia da banda K_α se relaciona com o número atómico dos elementos, contrariando alguns paradigmas científicos vigentes. Através dela foi possível deduzir que entre o hidrogénio e o urânio, deveria haver exatamente 92 elementos organizados de acordo com o seu número atómico, complementando a organização dos elementos proposta por Mendeleev, que se baseava na massa atómica dos elementos, e contribuindo de forma decisiva para a atual configuração da Tabela Periódica. [26]

3.1. Instrumentação

O espectrómetro de fluorescência de raios-X é constituído basicamente por uma fonte de radiação de raios-X, gerada por um tubo de raios-X, que irá incidir sobre a amostra e por um detetor que tem por objetivo detetar a fluorescência proveniente da amostra.

Atualmente existem dois tipos de espectrómetros de fluorescência de raios-X: o espectrómetros de Dispersão de Comprimento de Onda (do inglês, *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*, WDXRF) e o de Energia Dispersiva (do inglês, *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*, EDXRF), sendo que a sua principal diferença reside no sistema de deteção. A seleção do espectrómetro mais adequado dependerá do objetivo do ensaio.

No Espectrómetro de Dispersão de Comprimento de Onda, a radiação de fluorescência da amostra incide num cristal ou noutro dispositivo equivalente, difratando a radiação incidente nas diferentes energias que a compõem (comprimentos de onda) e em diferentes direções (diferentes ângulos) [21]. O modo de deteção pode ser executado de duas formas: colocando o detetor num ângulo fixo para medir a intensidade de radiação raios-X com um comprimento de onda específico. Também se pode montar o detetor num goniómetro, que altera o ângulo aplicando um movimento de rotação, permitindo a medição “quase” simultânea da intensidade das componentes difratadas da radiação fluorescente.

Por sua vez, o Espectrómetro de Dispersão de Energia apresenta um detetor capaz de medir diretamente a radiação de fluorescência característica da amostra. Possui dois modos de atuação, que se distinguem pelo percurso ótico da radiação até chegar ao detetor [21]. A configuração mais simples e a mais utilizada é caracterizada pela radiação do tubo de raios-X que incide diretamente na amostra e a consequente radiação de fluorescência ser medida por um detetor de energia dispersiva. O outro modo de deteção recorre a um alvo secundário entre o tubo de raios-X e a amostra. A radiação proveniente do tubo de raios-X incide no alvo secundário, que promove a sua difração, transformando a radiação incidente policromática numa radiação “quase” monocromática. Uma vez selecionado o comprimento de onda desejado, a radiação monocromática incide sobre a amostra, que por sua vez emite radiação de fluorescência característica e que será quantificada pelo detetor. Esta opção apresenta como vantagem a diminuição do ruído, mas tem a desvantagem de diminuir a intensidade da radiação incidente. [21]

3.1.1. Espetrómetro do tipo EDXRF

Na Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X de Dispersão de Energia, a radiação proveniente do tubo de raios-X incide numa amostra, diretamente ou através de filtros, e, ao emitir a sua radiação de fluorescência característica será medida pelo detetor (**Figura 15b**).

Um dos componentes fundamentais neste dispositivo é o tubo de raios-X, que serve como fonte de radiação de raios-X, a qual é produzida pela alteração do movimento das partículas carregadas (o eletrão) num alvo metálico [25]. Deste modo, os tubos de raios-X (**Figura 15a**) são constituídos por um filamento (cátodo) e um ânodo (geralmente o Ródio), sob condições de vácuo sujeitos a uma elevada diferença de potencial. Quando se aplica uma corrente elétrica, o filamento aquece, emitindo um fluxo de eletrões. Por sua vez, o campo elétrico entre o cátodo e o ânodo acelera os eletrões até ao ânodo. Ao atingirem o ânodo, o fluxo de eletrões será desacelerado, originando a emissão de radiação de raios-X (também designada por radiação *Bremsstrahlung*). A radiação produzida gera um espectro contínuo, do qual apenas uma pequena fração sai do tubo através de uma pequena janela revestida por berílio e que é justificada por apresentar um baixo número atómico e baixa densidade, o que resulta num menor coeficiente de absorção, minimizando as perdas de radiação emitida[27]. Importa ainda referir, que a colisão dos eletrões no ânodo pode provocar a emissão de radiação de fluorescência característica dos elementos do ânodo. Esta radiação será, por sua vez, detetada no espectro da amostra, mesmo não pertencendo à composição da amostra. [21]

Há ainda a considerar outros componentes acessórios, nomeadamente os filtros e os colimadores. Os filtros são fundamentalmente constituídos por dispositivos de difração e encontram-se colocados entre o tubo de raios-X e a amostra. Dependem do tipo de material da amostra e são utilizados para modificar as características do feixe primário de raios-X através da filtração da radiação indesejada. Os colimadores tornam a radiação paralela e permitem controlar a área de incidência da radiação, sendo útil quando se quer salientar segmentos específicos da amostra [21]. Por fim, a radiação chega ao detetor, produzindo um pulso elétrico quando atingido por um fóton, sendo a sua altura proporcional à intensidade do fóton incidente.

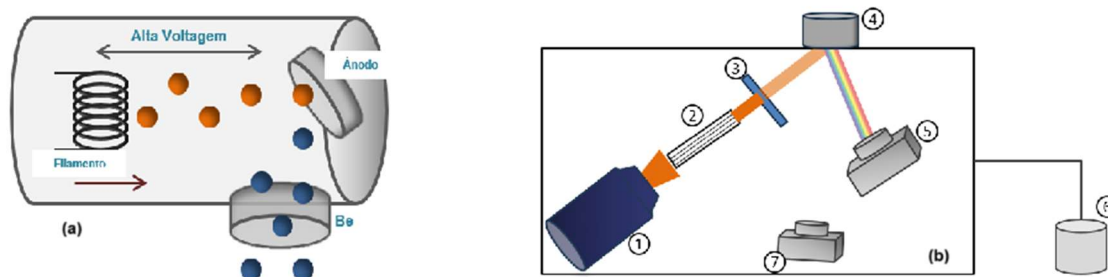


Figura 15- (a) Representação esquemática de um tubo de raios-X e (b) dos principais constituintes de um EDXRF: (1) Tubo raios-X; (2) Colimador; (3) Filtros; (4) Amostra; (5) Detetor; (6) Bomba de Vácuo e (7) Câmara.

3.2. Equipamentos e Materiais

Na realização do presente estágio utilizou-se um espectrómetro de fluorescência de raios-X do tipo EDXRF, Analyser EA1400 da Hitachi (**Figura 16**). Este instrumento permite analisar qualitativa e quantitativamente elementos de matrizes líquidas, sólidas e pós permitindo a análise em simultâneo dos elementos desde o Sódio até ao Urânio. É constituído por várias opções de filtros (5 no total) desde a aplicação de filtros de Cd, Cr, Pb e Cl ou sem aplicação de nenhum filtro (opção *Off*, para medições a 15 kV). Para além disso, apresenta um conjunto de colimadores com diferentes diâmetros e uma bomba de vácuo que se encontra ligada à câmara de amostragem. Este sistema é ligado para medições a 15 kV para permitir a deteção de elementos mais leves que estão presentes nas tintas (desde o Sódio até ao Cromo).

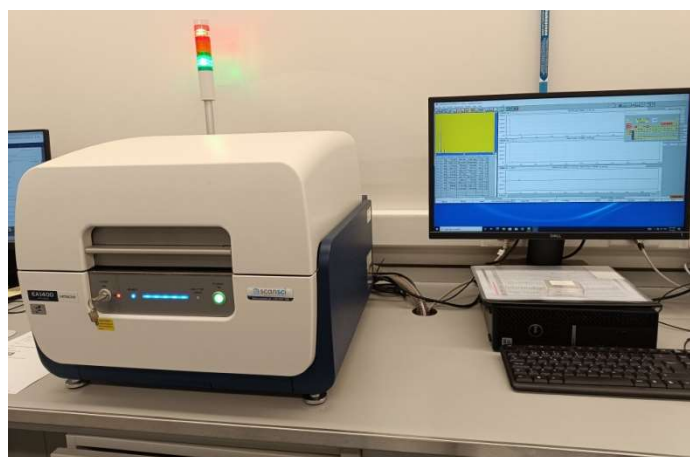


Figura 16- Espetrómetro EDXRF da Hitachi, modelo Analyser EA1400, utilizado no estágio.

Dependendo da natureza física da matriz e do objetivo da análise, pode-se utilizar diferentes acessórios para proceder ao ensaio. Os produtos líquidos, como é o caso das tintas ou de outros revestimentos líquidos, podem ser aplicados num substrato, como por exemplo em cartas de cobertura (**Figura 17a**), que são utilizadas quando se pretende determinar o teor de dióxido de titânio naqueles produtos. No caso de outros

produtos como pós (matérias-primas e tintas em pó) e tintas, podem ser analisados diretamente independente do seu estado físico em copos de amostra. Este é constituído por polietileno e apresenta uma forma cilíndrica com ambas as extremidades abertas. Para o fecho de ambas as extremidades usa-se um película com uma espessura de 3,6 μm ou 6 μm , dependendo da amostra. As películas são presas com um anel numa das faces voltada para o orifício da base do equipamento e na outra com uma tampa para garantir a selagem do cilindro (**Figura 17b**).



Figura 17- (a) Exemplo de uma carta de cobertura para a determinação do teor de titânio numa tinta, **(b)** Copo de amostra utilizado nos ensaios de XRF

Por fim, o *software* que integra o XRF dispõe de várias ferramentas que permitem executar vários ensaios com diferentes condições operacionais da técnica. Por exemplo, a quantificação de um ou mais elementos pode ser acompanhada, no momento do ensaio, pela identificação dos restantes elementos que compõem a amostra através do varrimento sequencial dos elementos ao longo da Tabela Periódica.

3.3. Objetivo

Os ensaios realizados por XRF ao longo do estágio tiveram como objetivo o uso de uma opção do *software* do EDXRF, nomeadamente o “*Spectrum Matching*” como ferramenta de auxílio em ensaios de *Benchmarking* e de Controlo de Qualidade para detetar a presença de contaminações em matérias-primas ou em produtos acabados.

Este trabalho foi desenvolvido em duas fases principais. Inicialmente, procedeu-se à construção de bibliotecas de matérias-primas. Esta abordagem visou simplificar a matriz das amostras sob ensaio. Numa segunda fase, aplicou-se estas bibliotecas a produtos acabados de composição conhecida. O objetivo foi estabelecer correspondências entre os espectros das matérias-primas com os dos produtos. Adicionalmente, construiu-se uma biblioteca de produtos acabados, a qual se pretende aplicar a ensaios de *Benchmarking*.

3.4. Método de Ensaio

As bibliotecas de espectros padrão dos diferentes materiais foram construídas de acordo com o procedimento descrito no Manual de instruções do equipamento [28], que descreve esta funcionalidade como sendo adequada para confirmar alterações na composição dos materiais, através da comparação do espectro do material com o seu “espectro padrão”.

A execução da função “match”, numa primeira fase, foi realizada utilizando matérias-primas inseridas na base de dados, mas de lotes diferentes, sendo por isso tratada como “amostra desconhecida”. Quando se efetuou a construção da biblioteca de produtos acabados, procedeu-se ao seu reconhecimento e confirmação recorrendo a produtos idênticos, mas de lotes diferentes.

A construção das bibliotecas começou com a aquisição dos espectros padrão de vários materiais selecionados ou com a adição de espectros adquiridos anteriormente para alguns desses materiais. Em relação à aquisição dos espectros, as condições operacionais do espectrómetro encontram-se sistematizadas na **Tabela 20**. Salienta-se ainda que os espectros dos diferentes materiais foram obtidos mantendo-se constante a quantidade de amostra para que se possa eliminar uma possível variável na aquisição dos espectros.

Tabela 20- Condições operacionais de funcionamento do EDXRF.

	Reconhecimento a 15 kV	Reconhecimento a 50 kV
Tempo de Medição	60 s	
Colimador	Círculo 5,0 mm	
Filtro Primário	Off	Cr
Vácuo	Sim	Não

O manual de instruções exemplifica o procedimento de confirmação de um material a partir de uma biblioteca de espectros recolhidos a uma voltagem a 50 kV, por a considerarem a mais adequada para a natureza do material escolhido. Todavia, o manual clarifica que o operador deverá escolher a voltagem adequada para a amostra que pretende ensaiar. Por esta razão, as duas bibliotecas de espectros foram construídas para ambas as voltagens de 15 kV e 50 kV, uma vez que muitos dos elementos característicos das matérias-primas e dos produtos acabados são detetados em ambas as voltagens.

O manual de instruções esclarece ainda que é fundamental introduzir uma outra condição para se proceder à confirmação de um material por comparação de espectros, que é a seleção dos elementos que serão utilizados como base para se proceder ao reconhecimento do material. Para as duas bibliotecas de matérias-primas, selecionaram-se os elementos característicos de cada uma delas em ambas as voltagens ensaiadas. Em relação à biblioteca dos produtos acabados, os elementos selecionados correspondem aos elementos identificados no produto submetido a ensaio de reconhecimento. Esta seleção é feita por escolha dos elementos dispostos em formato de Tabela Periódica (**Figura 18**) e que estará associada às condições de construção de cada biblioteca.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 18- Elementos elegíveis dispostos em formato de Tabela Periódica para a seleção das condições de ensaio de reconhecimento.

O reconhecimento do material desconhecido por comparação com os espectros padrão de uma das bibliotecas é executado pela função *Spectrum Matching Principle* do *software* do espectrómetro. Esta função compara o espectro da amostra com os espectros padrão disponíveis na biblioteca e discrimina o material utilizando o grau de diferença (D), calculado a partir das intensidades de radiação na região de interesse (do inglês, *Region of Interest*, ROI). Importa referir que a intensidade ROI considerada para este efeito é uma intensidade bruta, isto é, o grau de diferença é calculado através do número total de fótons detetados (*X-ray counts*) em vez do número de fótons detetados por unidade de tempo (*Count Rate*). Por isso é importante garantir que as condições de medição originem o mesmo número de contagens, uma vez que esta depende do tempo de medição, colimador e do filtro.

Considerando um número n de elementos selecionados, é possível enumerar as intensidades ROI do espectro da amostra (s_i , $i=1, 2, \dots, n$) e do espectro da biblioteca (l_i , $i=1, 2, \dots, n$) para cada elemento i selecionado. Começa-se por calcular o Fator de Normalização (R_n), que é dada pela seguinte equação:

$$Rn = \frac{S}{L}, \text{ sendo } S = \sum_{i=h}^N h \text{ e } L = \sum_{i=h}^N h \quad \text{Equação 29}$$

Onde S e L correspondem ao somatório das intensidades dos elementos selecionados (h) do espectro da amostra (s_i) e da biblioteca (l_i), respetivamente. Por sua vez, o grau de diferença individual (d_i^2) de cada elemento é calculado pela **Equação 30**, que indica a razão entre a diferença normalizada da intensidade e a flutuação estatística para um intervalo de 3 sigma dos raios-X contados.

$$d_i^2 = \frac{(s_i - Rn \times l_i)^2}{\alpha^2 (s_i + (Rn)^2 \times l_i)}, \alpha = 3,0 \quad \text{Equação 30}$$

Neste contexto, a flutuação estatística é descrita como um processo aleatório, quer no tempo quer no espaço, dos fótons emitidos por uma fonte de radiação raios-X. A distribuição aleatória que se verifica no espaço é responsável pela produção de flutuações no número de fótons emitidos num intervalo de tempo. Este erro na intensidade de raios-X é quantificado por uma flutuação estatística de 1 sigma, que é estimado pela intensidade de raios-X que chega ao detetor.[28]

Por fim, o Grau de Diferença (D) para os elementos selecionados é dado pela equação:

$$D = \sum_{i=1}^N d_i^2 \quad \text{Equação 31}$$

A função de reconhecimento calcula os graus de diferença (D) entre o espectro do material desconhecido e todos os espectros padrão que compõem a biblioteca, mostrando os resultados da discriminação por ordem crescente do valor de D. O resultado que se encontra na primeira posição identifica o espectro padrão mais próximo do espectro da amostra. Por isso, quanto menor for o valor de D maior será o grau de semelhança entre a amostra e o material de referência usado na construção da biblioteca. O resultado desta discriminação aparece consoante o seguinte critério: Diferença igual ou inferior a 20: Idêntico; Diferença entre 20 e 200: Semelhante; Diferença superior a 200: Diferente;

Esta informação é disponibilizada automaticamente pelo *software* após a execução sequencial de várias funções, cujo acesso encontra-se ilustrado na **Figura 19a**. A seleção do botão (1) *Run* permite executar a comparação do espectro do material desconhecido com os espectros dos materiais de referência existentes na biblioteca; o botão (2) *Copy*, permite exportar as informações relevantes do ensaio para uma folha Excel; o botão (3) *Std* revela o nome do espectro, o valor de D e de outros resultados relevantes do processo de reconhecimento. O botão (4) *Elem* disponibiliza o grau de diferença atribuído a cada elemento selecionado por ordem decrescente (**Figura 19b**). O botão (5) *Cond*, dá acesso a mais dois botões (**Figura 19c**). Um deles (*Init.Cond*) permite selecionar os elementos para o posterior reconhecimento e sistematiza as

condições iniciais da comparação dos espectros, enquanto o outro (*Border*) resume os critérios usados no julgamento do reconhecimento efetuado.

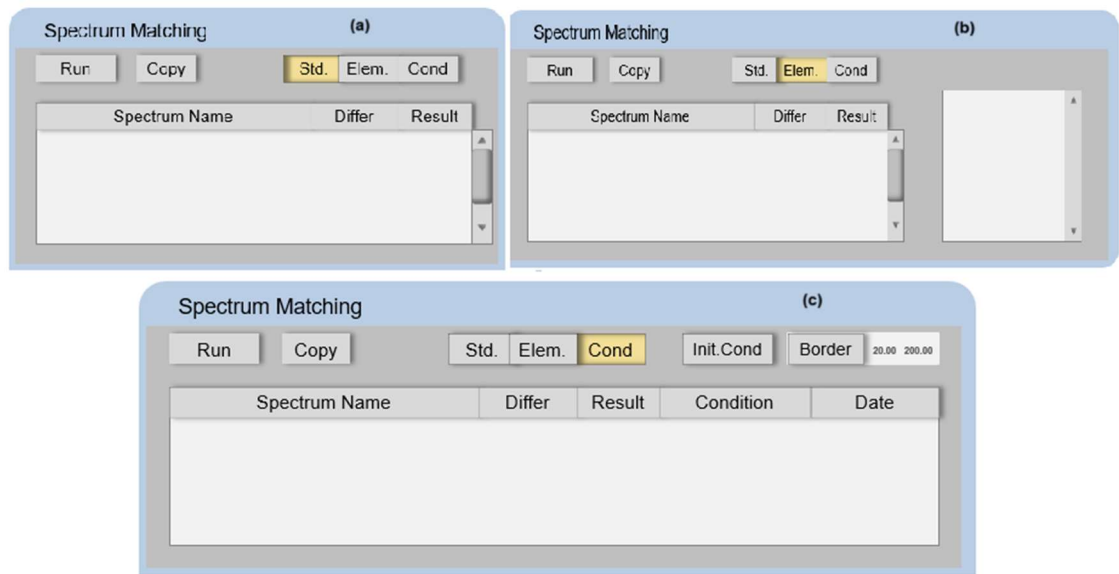


Figura 19- Página principal (a) e páginas secundárias (b) e (c) da função *Spectrum Matching Principle* do software do espectrómetro.

3.5. Resultados e Discussão

3.5.1. Construção de biblioteca para reconhecimento de pigmentos

Procedeu-se à aquisição e ensaio por XRF de 10 pigmentos de Titânio, cujos espectros de XRF foram utilizados na construção da biblioteca de pigmentos. O dióxido de titânio (TiO₂), comercializado como pigmento branco de titânio pela indústria de tintas, encontra-se no mercado industrial atual sob a forma de duas estruturas cristalinas diferentes: Anatase e Rutilo. O pigmento Anatase é pouco usado devido à sua elevada atividade fotoquímica [29], que catalisa a fotodegradação da película de tinta e leva ao aparecimento da farinação em aplicações no exterior. Para além de mais estável, o pigmento rutilo tem maior índice de refração, o que lhe confere um maior poder de cobertura e uma maior resistência à intempérie quando usado na formulação de uma tinta, tornando-se o pigmento branco mais utilizado na indústria de tintas [30]. Os pigmentos usados na construção da biblioteca de espectros XRF são maioritariamente pigmentos rutilo.

Numa primeira fase estabeleceu-se como condição de reconhecimento e confirmação do pigmento desconhecido a totalidade dos elementos identificados, quer a 15 kV quer a 50 kV. Para testar o reconhecimento de pigmentos desconhecidos por comparação com os pigmentos da biblioteca recorreu-se a três pigmentos cujos espectros XRF foram obtidos anteriormente por um outro técnico. Os pigmentos são de lotes diferentes dos

usados na construção da biblioteca e foram designados por TD_L₂, TG_L₂ e TI_L₂, onde o índice numérico diferencia o lote.

Como se pode constatar através da **Tabela 21**, que sistematiza o nível do reconhecimento para cada pigmento desconhecido e os respetivos valores do grau de diferença (D), a biblioteca (lotes designados por L₁) e o procedimento comparativo efetuado pelo *software*. Este reconhece com sucesso apenas um dos pigmentos, verificando-se diferenças assinaláveis em ambas as voltagens na discriminação e reconhecimento dos restantes dois pigmentos.

Tabela 21- Resultados do reconhecimento de três pigmentos desconhecidos de titânio (TD_L₂, TG_L₂ e TI_L₂) por comparação com a biblioteca de pigmentos.

TG_L ₂					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.*	D	Resultado	Rec.	D
Semelhante	TG_L ₁	24,62	Idêntico	TG_L ₁	4,68
TD_L ₂					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D	Resultado	Rec.	D
Semelhante	TD_L ₁	25,13	Idêntico	TJ_L ₁	0,44
	TI_L ₁	56,07		TD_L ₁	0,58
	TB_L ₁	90,8		...	
TI_L ₂					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D	Resultado	Rec.	D
Idêntico	TI_L ₁	5,61	Idêntico	TI_L ₁	3,81

*Rec.:Reconhecimento

O pigmento reconhecido com sucesso é o TI_L₂, que recebeu a atribuição do nível máximo de reconhecimento, que é de “Idêntico”, para ambas as voltagens, tal como seria de esperar se o lote ensaiado não divergir significativamente do lote usado na construção da biblioteca e se os critérios de reconhecimento forem os mais adequados. Com o intuito de alargar o sucesso do reconhecimento a todos os pigmentos desconhecidos procedeu-se à reavaliação dos elementos atribuídos aos pigmentos ensaiados.

Com o auxílio da documentação técnica de cada pigmento, constatou-se que alguns elementos vestigiais identificados no espectro XRF não fazem parte da sua composição. Por comparação dos espectros das películas usadas na montagem do copo de amostra com os pigmentos, conclui-se que os elementos vestigiais pertencem à película. Por este motivo, esses elementos foram retirados dos critérios de reconhecimento.

As novas condições de reconhecimento passaram a incluir apenas os elementos característicos dos pigmentos, que são o alumínio, silício e titânio para a voltagem de 15 kV e o zircónio e nióbio para a voltagem de 50 kV. Os resultados do reconhecimento dos pigmentos desconhecidos por aplicação das novas condições de reconhecimento encontram-se apresentados na **Tabela 22**, onde se inclui também as diferenças individuais (d_i^2) para cada elemento característico.

Tabela 22- Resultados do reconhecimento de três pigmentos desconhecidos de titânio (TD_L₂, TG_L₂ e TI_L₂) após redução do número de elementos característicos.

TG_L ₂					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Semelhante	TG_L ₁	23,12 Al (21,48), Si (1,55), Ti (0,09)	Idêntico	TG_L ₁	4,68 Nb (4,32), Zr (0,37)
TD_L ₂					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Idêntico	TI_L ₁	1,84 Al (1,00), Si (0,84), Ti (0,00)	Idêntico	TJ_L ₁	0,44 Zr (0,24),Nb(0,21)
	TB_L ₁	8,19 Al (4,45), Si (3,69), Ti (0,05)		TD_L ₁	0,58 Zr(0,31),Nb(0,27)
	TD_L ₁	14,61 Al (11,58), Si (2,92), Ti (0,10)	...		
TI_L ₂					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Idêntico	TI_L ₁	0,05 Si (0,04), Al (0,01), Ti (0,00)	Idêntico	TI_L ₁	3,81 Nb (2,18), Zr (1,63)
	TB_L ₁	8,97 Al (0,86), Si (0,51), Ti (0,01)	Semelhante	TB_L ₁	38,6 Nb (23,08), Zr (15,53)
	TD_L ₁	12,14 Al (6,78), Si (5,29), Ti (0,08)	Diferente	TD_L1	219,98 Nb (112,68), Zr (106,6)

Examinando por partes os resultados obtidos, é possível concluir que a redução do número de elementos característicos não teve o efeito desejado.

Em relação ao pigmento TG_L₂, verifica-se que em ambas as voltagens os resultados obtidos são idênticos, com uma ligeira redução no grau de diferença a 15 kV. Apesar do novo reconhecimento colocar o pigmento TG_L₁ também em primeiro lugar (maior grau de semelhança) não foi possível alterar o nível “Semelhante” para o “Idêntico” ($D < 20$).

O pigmento TD_L₂ é o que apresenta pior resultado por alteração das condições de reconhecimento. Antes da alteração das condições de reconhecimento, o pigmento TD_L₂ identificava-se em primeiro lugar com o pigmento TD_L₁ para um nível de reconhecimento “Semelhante” a 15 kV. Para a mesma voltagem e após a redução dos elementos característicos, o nível de reconhecimento sobe para “Idêntico”, mas o pigmento TD_L₁ aparece apenas na terceira posição, quando deveria suceder na posição de maior grau de semelhança, isto é na primeira posição. Contudo o resultado obtido não é completamente despropositado, na medida que TI, TB e TD são pigmentos de rutilo obtidos pelo processo de cloreto, o que faz com que as suas composições elementares sejam muito semelhantes (confirmadas pelos respetivos boletins técnicos) ao ponto de não ser possível discriminá-los corretamente pelo procedimento usado. Para a voltagem de 50 kV, o novo reconhecimento é idêntico ao anterior.

Por fim, para o pigmento TI_L₂ não se observa alterações relevantes por alteração das condições de reconhecimento. Continua a identificar-se em primeiro lugar com o pigmento TI_L₁ em ambas as voltagens com o nível de reconhecimento de “Idêntico”. Para a voltagem de 15 kV, o pigmento TI_L₂ confunde-se também com os pigmentos TB e TD. Identifica-se em segundo e terceiro lugar com os pigmentos TB_L₁ e TD_L₁, respetivamente, com um nível máximo de reconhecimento. Contudo a 50 kV, o reconhecimento do pigmento TI_L₂ é conseguido com um excelente índice discriminatório. O pigmento TI_L₁ é identificado com um nível de reconhecimento de “Idêntico”. Imediatamente abaixo surgem os pigmentos TB_L₁ e TD_L₁ com níveis de reconhecimento de “Semelhante” e de “Diferente”, respetivamente. A diferença acentuada nos níveis de reconhecimento atribuídos aos pigmentos TI_L₁, TB_L₁ e TD_L₁ deve-se à presença ou ausência dos elementos zircónio e nióbio nos pigmentos. No caso do pigmento TI_L₁, observa-se a presença simultânea dos dois elementos, enquanto no pigmento TB_L₁ ocorre apenas o zircónio. Já para o pigmento TD_L₁ nenhum dos elementos é detetado.

3.5.2. Construção de biblioteca para reconhecimento de cargas

A biblioteca de cargas foi construída de modo semelhante ao da biblioteca de pigmentos. Começou por se reunir 12 cargas distintas e procedeu-se ao traçado dos respetivos espectros de XRF, cuja interpretação permitiu estabelecer a composição elementar de cada uma das cargas ensaiadas. As cargas de carbonato de cálcio são as mais usadas no processo de fabrico de tintas. Existe no mercado uma grande variedade deste tipo de cargas que se distinguem fundamentalmente pela sua granulometria e respetiva distribuição espacial das partículas [31]. Com base na informação retirada da documentação técnica de cada carga e das respetivas composições elementares, constatou-se que todas apresentam uma composição elementar muito semelhante, o que irá certamente dificultar o reconhecimento de cargas desconhecidas.

Os elementos selecionados no reconhecimento a 15 kV foram o silício e o cálcio. Para a voltagem de 50 kV, selecionaram-se o zircónio e o estrôncio. Para testar o reconhecimento de cargas desconhecidas por comparação com as cargas da biblioteca (lotes designados por L_1), usaram-se três cargas de lotes diferentes aos usados na biblioteca, designadas por CA_ L_2 , CD_ L_2 e CO_ L_2 . Tal como tinha acontecido com o reconhecimento de pigmentos, os espectros XRF das cargas desconhecidas foram obtidos anteriormente por um outro técnico de laboratório (aquisição anterior à data de realização deste trabalho).

Os resultados do reconhecimento das cargas desconhecidas encontram-se resumidos na **Tabela 23**, dando-se destaque ao nível do reconhecimento para cada carga desconhecida e aos respetivos valores do grau de diferenças e das diferenças individuais de cada elemento característico.

Tabela 23- Resultados do reconhecimento de três cargas desconhecidas e derivadas do carbonato de cálcio (CA_L₂, CD_L₂ e CO_L₂) por comparação com a biblioteca de cargas.

CA_L ₂					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Idêntico	CD_L ₁	1,94 Si (1,93), Ca (0,01)	Idêntico	CA_L ₁	0,07 Zr (0,04), Sr (0,03)
	...			...	
Semelhante	CA_L ₁	68,60 Si (68,35), Ca (0,25)		CL_L ₁	2,17 Zr (1,20), Sr (0,97)
CD_L ₂					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Idêntico	CA_L ₁	2,28 Si (2,27), Ca (0,01)	Idêntico	CD_L ₁	0,08 Zr (0,04), Sr (0,04)
	...			...	
Semelhante	CD_L ₁	27,96 Si (27,85), Ca (0,10)	Semelhante	CC_L ₁	21,99 Zr (11,85), Sr (10,14)
CO_L ₂					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Idêntico	CE_L ₁	0,10 Si (0,10), Ca (0,00)	Idêntico	CP_L ₁	0,33 Zr (0,19), Sr (0,14)
	CN_L ₁	1,19 Si (1,19), Ca (0,00)		...	
	CO_L ₁	1,58 Si (1,57), Ca (0,01)		CO_L ₁	2,39 Zr (1,34), Sr (1,05)

De um modo geral, as deficiências reveladas pelo procedimento de reconhecimento por comparação com a biblioteca na identificação dos pigmentos continuam a fazer-se sentir na identificação das cargas. Para a mesma carga desconhecida, a identificação com o nível máximo de reconhecimento continua a não ser coerente para ambas as voltagens ensaiadas.

As cargas desconhecidas CA_L₂ e CD_L₂, a 50 kV, apresentam como resultado um nível de reconhecimento de “Idêntico” às respetivas cargas de referência. Contudo, a 15 kV, as mesmas cargas desconhecidas são identificadas com as respetivas cargas de

referência apenas para um nível de reconhecimento de “Semelhante”. De salientar que para a carga CO_L₂, ambas as voltagens identificam corretamente a carga com a correspondente carga de referência, atribuindo-lhes um nível de reconhecimento de “Idêntico”, apesar de não serem escalonados, em ambos os casos, na primeira posição.

Numa tentativa de tentar perceber melhor os resultados obtidos em ambos os reconhecimentos de pigmentos e de cargas, procedeu-se à sobreposição dos espectros XRF de cada matéria-prima desconhecida com os espectros dos correspondentes materiais considerados como referência, tendo-se constatado algumas diferenças ténues nas intensidades dos picos dos elementos selecionados para proceder ao reconhecimento por comparação dos espectros das bibliotecas. Como resultado da comparação visual dos espectros, há a salientar três aspetos que poderão estar a condicionar a correta identificação das amostras desconhecidas.

Em primeiro lugar e como já foi citado anteriormente, os espectros XRF das amostras desconhecidas foram obtidos por técnicos diferentes em períodos diferentes. Muito dificilmente os diferentes operadores técnicos teriam usado quantidades de amostra iguais às que foram usadas no traçado dos espectros das amostras de referência. Quanto maior for a quantidade de material colocado no copo de amostra, maior será a intensidade dos picos dos elementos característicos, uma vez que a quantidade de material excitado é também superior, contribuindo para um aumento da emissão de radiação característica dos elementos que constitui a amostra. [32]

Em segundo lugar, não se pode esquecer que a técnica XRF, apesar das suas inúmeras vantagens, apresenta algumas limitações, das quais se destaca a sua dependência da matriz da amostra. Um outro aspeto, não menos importante, é o facto do ensaio por XRF envolver apenas a camada superficial da amostra [31], [32], pelo que é necessário assegurar a homogeneidade da amostra para que os resultados obtidos sejam representativos da totalidade da amostra. Para amostras sólidas sob a forma de pós, como acontece com os pigmentos e as cargas, a quebra de homogeneidade da amostra está relacionado com o tamanho das partículas (granulometria) e com a irregularidade da sua superfície, que conjuntamente contribuem para a existência de espaços vazios irregulares entre as partículas (presença de ar). Quando se faz incidir a radiação raios-X sobre a amostra, a intensidade dos picos de cada elemento tenderá a diminuir com o aumento do volume de vazios devido à redução do volume de material que é exposto à radiação. [31]

Em terceiro lugar, os diferentes lotes poderão ser uma fonte de variabilidade não desprezável da composição elementar das matérias-primas ainda que cedidas pelo

mesmo fornecedor. Essas diferenças podem-se resumir em pequenas diferenças na composição elementar ou mesmo no tamanho das partículas sólidas.

Atendendo a este último aspeto e dado que as bibliotecas anteriores são pouco robustas por apresentarem apenas um lote de cada matéria-prima decidiu-se acrescentar mais espectros de diferentes lotes às bibliotecas. Para a biblioteca dos pigmentos, adicionou-se mais três lotes do pigmento TD, designados por TD_L₃, TD_L₄ e TD_L₅. Enquanto para a biblioteca das cargas adicionou-se quatro lotes da carga CA (CA_L₃, CA_L₄ e CA_L₅) e um lote para cada uma das cargas CD (CD_L₃) e CO (CO_L₃). Importa salientar que os espectros XRF das novas amostras foram traçados nas mesmas condições experimentais em que foram registados espectros anteriores, nomeadamente as quantidades de amostra em cada copo que foram mantidas constantes. Uma vez concluídas as novas bibliotecas, procedeu-se novamente ao reconhecimento do pigmento desconhecido TD_L₂ e das cargas desconhecidas CA_L₂, CD_L₂ e CO_L₂, cujos resultados estão sumariados na **Tabela 24 e 25**.

Tabela 24- Resultados do reconhecimento do pigmento desconhecido TD após o aumento do número de lotes nas respetivas bibliotecas.

TD_L ₂					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Idêntico	TD_L ₅	0,78 Si (0,54), Al (0,19), Ti (0,00)	Idêntico	TD_L ₅	0,3 Zr (0,16), Nb (0,10)
	TI_L ₁	1,84 Al (1,00), Si (0,84), Ti (0,00)		TD_L ₄	0,42 Zr (0,22), Nb (0,20)
	TD_L ₄	3,33 Si (3,31), Ti (0,02), Al (0,00)		TJ_L ₁	0,44 Zr (0,24), Nb (0,21)
	TB_L ₁	8,19 Al (4,45), Si (3,69), Ti (0,05)		TD_L ₃	0,55 Zr (0,55), Nb (0,26)
	TD_L ₁	14,61 Al (11,58), Si (2,92), Ti (0,10)		TD_L ₁	0,58 Zr (0,31), Nb (0,27)
Semelhante	TD_L ₃	109,14 Si (82,90), Al (25,92), Ti (0,82)	...		

Tabela 25- Resultados do reconhecimento das cargas desconhecidas CA_L₂, CD_L₂ e CO_L₂ após o aumento do número de lotes nas respetivas bibliotecas.

CA_L ₂					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Idêntico	CA_L ₃	0,10 Si (0,10), Ca (0,00)	Idêntico	CA_L ₁	0,07 Zr (0,04), Sr (0,03)
	CA_L ₄	0,76 Si (0,76), Ca (0,00)		CA_L ₃	0,09 Zr (0,05), Sr (0,04)
	...			...	
	CA_L ₅	3,74 Si (3,73), Ca (0,01)		CA_L ₄	0,45 Zr (0,25), Sr (0,20)
Semelhante	CA_L ₁	68,60 Si (68,35), Ca (0,25)		...	
...				CA_L ₅	5,06 Zr (2,78), Sr (2,28)
CD_L ₂					
Reconhecimento a 15 kV ^a			Reconhecimento a 50 kV ^b		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Idêntico	CD_L ₃	0,15 Si (0,15), Ca (0,00)	Idêntico	CD_L ₃	0,05 Zr (0,03), Sr (0,02)
CO_L ₂					
Reconhecimento a 15 kV ^a			Reconhecimento a 50 kV ^b		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Semelhante	CO_L ₃	13,08 Si (13,06), Ca (0,02)	Idêntico	CP	0,33 Zr (0,19), Sr (0,14)
				CI	1,62 Zr (0,91), Sr (0,71)
				CO_L ₃	1,72 Zr (0,97), Sr (0,75)
				...	
				CO_L ₁	2,39 Zr (1,34), Sr (1,05)

^{a,b} ∴Tabela incompleta, a sequência da mesma é equivalente à apresentada na **Tabela 23**.

Os resultados obtidos permitem salientar que a adição de espectros de mais lotes de uma mesma matéria-prima à biblioteca melhora significativamente, não só o nível do reconhecimento das amostras desconhecidas, como também é ultrapassada a falta de coerência observada nos reconhecimentos realizados para as duas voltagens. Para

estas novas condições, foi possível reconhecer a verdadeira identidade das amostras desconhecidas.

Em relação ao reconhecimento do pigmento desconhecido TD_L₂, que não tinha sido identificado adequadamente pelos reconhecimentos anteriores, é agora identificado com o nível máximo de reconhecimento em ambas as voltagens. Apesar das cargas desconhecidas apresentarem uma composição elementar semelhante entre si, a adição de mais lotes à biblioteca foi suficiente para se conseguir identificar as cargas desconhecidas com o nível máximo de reconhecimento em ambas as voltagens. A única exceção ocorreu para a carga desconhecida CO, que foi identificada com os níveis de reconhecimento de “semelhante” e de “idêntico” (terceira posição) para as voltagens de 15 kV e 50 kV, respetivamente.

Para além da adição de mais lotes às bibliotecas, o nível de reconhecimento no processo de identificação das matérias-primas desconhecidas pode também ser melhorado se o efeito da granulometria dos pós for minimizado. Para isso, bastaria que o traçado do espectro XRF dos pós fosse feito sob a forma de pastilha (reduzindo os espaços vazios entre as partículas a dimensões desprezáveis), obtida por compressão dos pós com o auxílio de uma prensa de pressão controlada. [32], [33]

Apesar de identificado, o efeito da granulometria não foi minimizado por não ter sido possível reunir em tempo útil todos os meios necessários para a construção das novas bibliotecas de espectros XRF traçados a partir dos pós comprimidos.

Todavia, foram executados alguns ensaios preliminares com um pigmento de titânio para se conhecer o impacto da compressão de pós quer na intensidade dos picos dos espectros XRF quer na resolução espectral. Os resultados obtidos encontram-se na **Tabela 26**.

Tabela 26- Efeito da compactação de um pigmento sólido sob a forma de pó nas intensidades de pico de radiação fluorescente de raios-X dos elementos Al, Si, Ti e Zr.

	Elementos	Pó não compacto (cps)	Pó compacto (cps)
15 kV	Al (K α)	200	211
	Si (K α)	566	600
	Ti (K α)	112041	113044
50 kV	Zr (L α)	274	285

Como seria de esperar, a compactação prévia da amostra leva a um aumento da intensidade de radiação fluorescente para todos os elementos monitorizados. Para os elementos menos abundantes (Al, Si e Zr), o aumento é de cerca de 5 %, enquanto para o Ti é de cerca de 1% superior à intensidade de radiação fluorescente da amostra não compactada. A sobreposição dos espectros de XRF de ambas as amostras permitiu constatar uma melhor resolução para o espectro da amostra compactada, pois apresentava picos ligeiramente mais estreitos do que os correspondentes picos do espectro da amostra não compactada. Quanto ao ruído de fundo, não se observou nenhuma diferença assinalável entre os dois espectros.

Apesar de não se ter corrigido o efeito da granulometria dos pós no traçado dos espectros de XRF que viriam a ser usados na construção das bibliotecas de pigmentos e de cargas, decidiu-se aceitar estas mesmas bibliotecas e prosseguir para o reconhecimento de matérias-primas (pigmentos e cargas) em produtos acabados.

3.5.3. *Benchmarking* e Controlo de Qualidade

A identificação dos pigmentos e das cargas em produtos acabados por reconhecimento dos espectros XRF de amostras desconhecidas por comparação com os espectros de amostras de referência constitui um desafio mais complexo do que o anterior. Com este trabalho pretende-se identificar os pigmentos de titânio e as cargas de carbonato de cálcio em produtos acabados de fabrico interno ou da concorrência, bem como despistar a ocorrência de possíveis contaminações de produtos internos.

Para a construção da biblioteca de espectros XRF de produtos acabados, recorreu-se a um conjunto de cinco produtos aquosos de fabrico interno, distintos entre si, mas de composição conhecida. Um dos cinco produtos foi excluído da biblioteca e tratado como amostra desconhecida nos ensaios de teste à capacidade de reconhecimento por comparação com as amostras de referência da biblioteca.

Numa segunda fase foram adicionados à biblioteca mais dois lotes de um dos produtos, nomeadamente o Produto B, com o intuito de melhorar o nível de reconhecimento da identificação pretendida.

3.5.3.1. Reconhecimento de pigmentos e cargas em produtos acabados

Através da utilização das bibliotecas de pigmentos e de cargas construídas anteriormente, procura-se identificar os pigmentos e as cargas usados na preparação do produto acabado.

Para testar o reconhecimento pretendido, utilizaram-se cinco produtos acabados de fabrico interno contendo pigmentos de titânio e cargas de carbonato de cálcio, que vão assumir o papel de produtos desconhecidos. Na **Tabela 27** encontram-se identificados os pigmentos e as cargas usados na preparação de cada produto acabado.

Tabela 27- Identificação dos pigmentos e cargas usados na preparação de 5 produtos acabados.

Produtos acabados	Pigmentos e Cargas
Produto A	TI e CA
Produto B	TI e CD
Produto C	TI e CD
Produto D	TI, TB e CA
Produto E	TI e CD

Como já se referiu, os 5 produtos acabados foram usados como se tratasse de produtos com composição desconhecida, sendo submetidos a ensaios de reconhecimento por comparação dos seus espectros de XRF com os espectros de XRF dos pigmentos e das cargas que compõem as respetivas bibliotecas.

Nas **Tabelas 28, 29 e 30** apresentam-se alguns dos resultados obtidos para o reconhecimento de pigmentos e de cargas, respetivamente. A totalidade dos resultados está disponível no **Anexo 2**.

Tabela 28- Resultado do reconhecimento do pigmento de titânio no produto acabado A “desconhecido”.

Produto A					
Pigmentos de Titânio					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Diferente	TI	8870,26 Si (7778,52), Al (583,54), Ti (508,19)	Idêntico	TD	0,00 Zr (0,00), Nb (0,00)
			Semelhante	TF	190,36 Nb (100,09), Zr (90,27)
			Diferente	TI	250,27 Nb (133,71), Zr (116,56)

Tabela 29- Resultado do reconhecimento do pigmento de titânio no produto acabado B “desconhecido”.

Produto B					
Pigmentos de Titânio					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Diferente	TI	26330,51 Si (22495,81), Al (1967,02), Ti (1867,68)	Semelhante	TF	36,76 Nb (19,94), Zr (16,82)
				TD	52,99 Zr (27,43), Nb (25,36)
				TI	66,49 Nb (36,64), Zr (29,84)

Tabela 30- Resultado do reconhecimento das cargas de carbonato de cálcio em produtos acabados “desconhecidos”.

Produto A					
Cargas de carbonato de Cálcio					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Diferente	CA	6646,72 Si (6506,66), Ca (140,06)	Idêntico	CF	1,86 Sr (0,97), Zr (0,89)
			Semelhante	CA	151,29 Sr (77,49), Zr (73,81)
Produto B					
Cargas de carbonato de cálcio					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Diferente	CD	27346,05 Si (24216,98), Ca (3129,07)	Idêntico	CP	10,40 Zr (5,41), Sr (4,49)
			Semelhante	CD_L ₂	11,98 Sr (61,38), Zr (50,59)
				CD_L ₁	114,13 Sr (62,64), Zr (51,49)

Analisando os resultados obtidos para os Produtos A e B, ou mesmo para a sua totalidade, constata-se que o reconhecimento efetuado, para os elementos característicos de cada matéria-prima, não consegue fazer uma correta identificação dos pigmentos e das cargas que fazem parte da formulação do produto.

O nível máximo de reconhecimento que se consegue obter para ambas as matérias-primas nos produtos ensaiados é de apenas “semelhante” e acontece sistematicamente

para a voltagem de 50 kV. Por sua vez, os dados recolhidos a 15 kV não permitiram identificar os pigmentos e as cargas dos produtos ensaiados. Para todos eles, o nível de reconhecimento alcançado foi de “Diferente”, bastante distante do nível pretendido, que é o “Idêntico”. Perante o insucesso do reconhecimento em distinguir corretamente os pigmentos e as cargas nos produtos ensaiados, decidiu-se interromper este estudo e procurar enunciar os fatores que expliquem o seu fracasso.

As tintas apresentam uma composição complexa, podendo apresentar até 20 constituintes diferentes [5], onde se incluem as cargas, os pigmentos e outros aditivos. Alguns deles apresentam uma composição elementar semelhante, o que faz com que a intensidade de fluorescência de um dado elemento num produto acabado seja o resultado da contribuição de diferentes matérias-primas. Por exemplo, a composição do Produto A, além de conter pigmentos de titânio, com uma composição elementar constituída por Al, Si, Ti e Zr, e cargas de carbonato de cálcio, contendo os elementos Si, Ca e Sr, contém também um talco, cuja composição elementar é constituída por Mg, Al, Si, Ca, Ti e Fe. Atendendo à composição elementar destas matérias-primas é possível constatar que cada uma delas contribui para a intensidade de fluorescência de vários elementos. Neste caso, o elemento silício provém de três matérias-primas diferentes, enquanto o alumínio e o cálcio advém de duas delas, o que faz com que, para alguns elementos, as intensidades de fluorescência registada nos ensaios de produtos acabados sejam totalmente diferentes das respetivas intensidades observados nos ensaios das matérias-primas.

Esta diferença de intensidades de radiação fluorescente pode ser observada quando se sobrepõem os espectros de XRF do produto acabado e das matérias-primas (**Figura 20 e 21**). Perante estes factos, não é possível proceder à identificação das matérias-primas em produtos acabados por aplicação do procedimento usado no reconhecimento dos espectros XRF, em consequência do espectro do produto acabado sofrer uma influência multivariada das matérias-primas que o compõem.

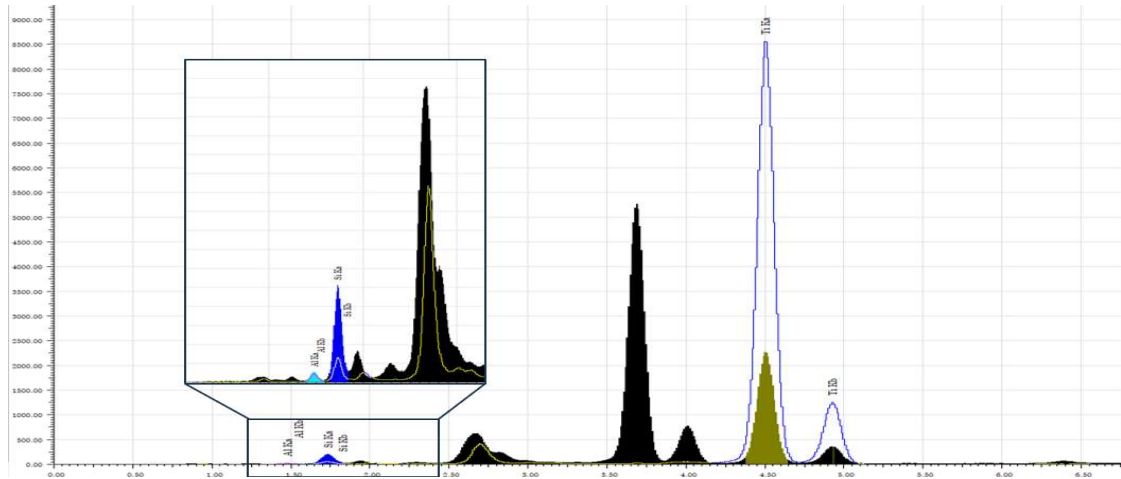


Figura 20- Comparação do espectro XRF (15 kV) do Produto A com o do pigmento (linha azul) usado na sua formulação.

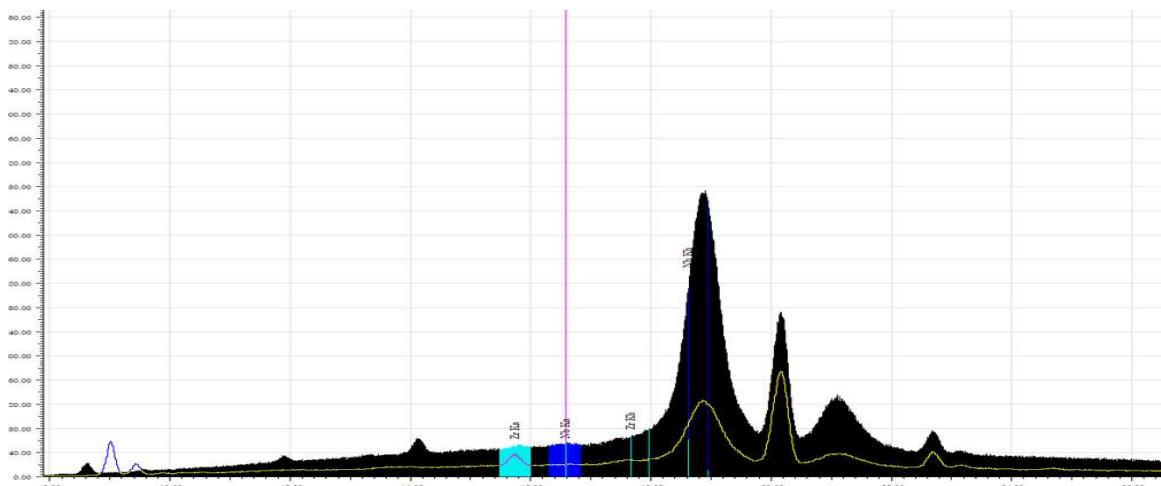


Figura 21- Comparação do espectro XRF (50 kV) do Produto A com a carga (linha azul) usada na sua formulação.

3.5.3.2. Construção de biblioteca de espectros XRF de produtos acabados para reconhecimento de produtos similares

O insucesso da identificação dos pigmentos e das cargas em produtos acabados por reconhecimento a partir dos espectros XRF das matérias-primas deixa já antever possíveis dificuldades na implementação com sucesso do reconhecimento de produtos acabados por comparação do espectro XRF de um produto desconhecido com uma biblioteca de espectros de produtos acabados. Mesmo assim, o reconhecimento de produtos acabados desconhecidos foi estudado com o intuito de se obter informações úteis para trabalho futuro.

Numa primeira fase, procedeu-se à construção da biblioteca de espectros XRF de produtos acabados, tendo-se adotado o mesmo conjunto de cinco produtos aquosos de fabrico interno usados no estudo anterior de reconhecimento de matérias-primas em produtos acabados. Para testar o reconhecimento, excluiu-se da biblioteca o Produto A

para ser tratado como produto desconhecido e seleccionaram-se os elementos Mg, Al, Si, S, Ca, Ti para a voltagem de 15 kV e Fe, Zn e Sr para a voltagem de 50 kV. Os resultados do reconhecimento encontram-se sistematizados na **Tabela 31**.

Tabela 31- Resultados do reconhecimento do Produto A por comparação com a biblioteca de produtos acabados.

Produto A					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Diferente	Produto D	12988,30 Ti (8829,26), Ca (3661,37), Si (256,40), Mg (141,27), S (57,51), Al (42,48)	Semelhante	Produto E	76,64 Fe (52,36), Sr (18,72), Zn (2,55)
	Produto C	50617,99 Ti (38766,30), Ca (11536,02), Si (155,49), Mg (102,22), Al (54,28), S (3,68)	Diferente	Produto B	373,03 Zn (203,19), Sr (90,64), Fe (79,20)
	Produto B	89983,79 Ca (44266,93), Ti (36418,53), Si (8284,68), Al (991,14), Mg (22,15), S (0,34)		Produto C	720,27 Zn (368,81), Fe (200,54), Sr (150,92)
	Produto E	255033,15 Ca (148202,981), Ti (106669,97), S (90,82), Si (55,19), Al (12,77), Mg (1,42)		Produto D	999,43 Fe (486,50), Zn (316,81), Sr (196,12)

Embora os cinco produtos acabados utilizados neste estudo de reconhecimento sejam todos tintas decorativas de base aquosa, diferem no seu campo de aplicação. Consequentemente, seria de esperar que o Produto A fosse classificado com um nível de reconhecimento de “Diferente” para todos os produtos da biblioteca em ambas as voltagens, o que não se verificou a 50 kV entre o Produto A e o Produto E, tendo-se obtido um nível de reconhecimento de “Semelhante”. Mesmo quando o objetivo da identificação é o nível mais baixo do reconhecimento (“Diferente”), que é muito menos exigente do que o critério de identificação através do nível de reconhecimento mais alto (“Idêntico”), o procedimento usado evidencia alguma debilidade no reconhecimento efetuado.

Para perceber se ambos os produtos apresentam alguma similaridade na composição que justifique o nível de reconhecimento de “Semelhante”, procedeu-se à comparação entre as respetivas formulações, tendo-se constatado que no fabrico de ambos foram utilizadas as mesmas matérias-primas de cargas e pigmentos, mas em percentagens diferentes, nomeadamente de CA (análise qualitativa: Ca, Si e Sr), TC01 (talco, análise qualitativa: Mg, Al, Si, Ti e Fe) e TB (análise qualitativa: Ti, Al, Si). O Produto A apresenta mais CA do que o Produto E, menos TB e ambos apresentam uma percentagem semelhante de TC01. Mais uma vez a diferença entre os teores dos elementos nas amostra desconhecida e de referência está a condicionar o sucesso do procedimento de reconhecimento. A grande diferença entre os dois produtos está nos teores dos elementos Ti e Ca, o que faz com que ambos os produtos recebam a classificação de diferentes quando o reconhecimento é efetuado à voltagem de 15 kV. O mesmo já não acontece com o reconhecimento a 50 kV, que são classificados de “Semelhantes”, pois a diferença entre os teores dos elementos residuais Zn e Sr é bastante menor e insuficiente para que os dois produtos recebam a classificação de “Diferentes”.

Estes factos são claramente observados através da sobreposição dos espectros XRF dos dois Produtos A e E (**Figura 22 e 23**), em que se verifica que a principal diferença de ambos os espectros encontra-se nas intensidades de fluorescência dos elementos Cálcio e Titânio, que provêm do pigmento e da carga, respetivamente.

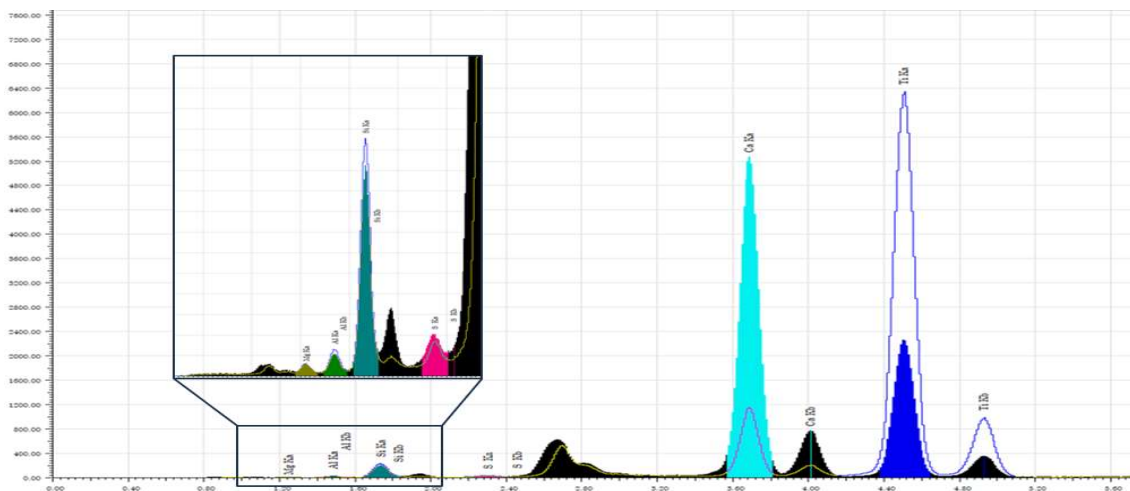


Figura 22- Comparação dos espectros XRF dos Produtos A e E (linha azul) obtidos a 15 kV.

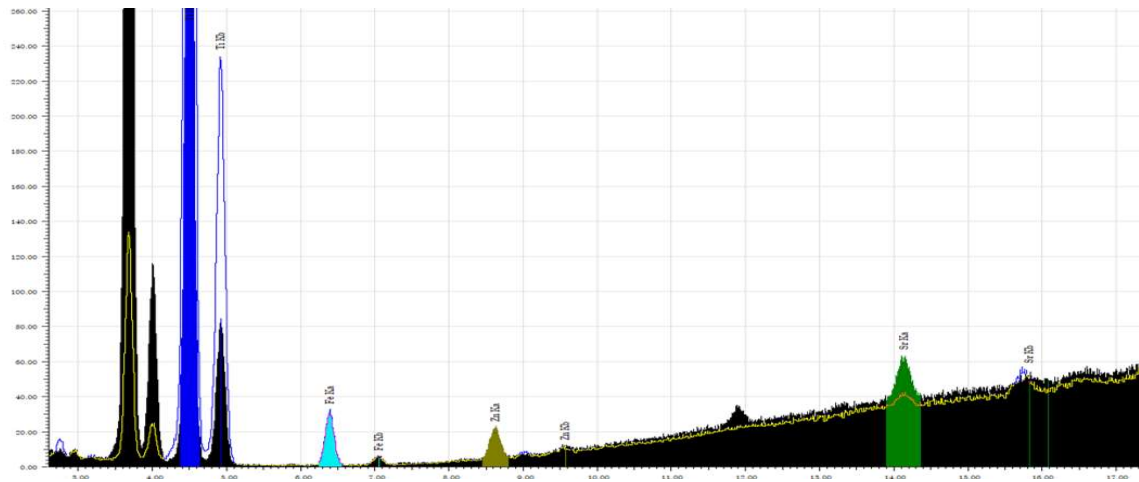


Figura 23- Comparação dos espectros XRF dos Produtos A e E (linha azul) obtidos a 50 kV.

Apesar do insucesso do ensaio anterior, prosseguiu-se com o estudo de reconhecimento de produtos acabados com a adição de mais dois lotes do Produto B à biblioteca anterior para testar o reconhecimento quando o critério de identificação é satisfeito pelo nível máximo de reconhecimento (“Idêntico”). A execução do reconhecimento motivou a exclusão do lote 1 do Produto B (Produto B_L₁), que passou a ser tratado como produto desconhecido. Como elementos característicos usaram-se os elementos identificados no Produto B, que são os elementos Ti, Ca, Mg, Al, K e S para 15 kV e Fe, Zn, Sr e Br para 50 kV. Na **Tabela 32** encontram-se representados os resultados do reconhecimento do Produto B_L₁ por comparação com os diferentes lotes do mesmo produto.

Tabela 32- Resultados do reconhecimento do lote 1 do Produto B por comparação com os diferentes lotes do mesmo produto.

Produto B_L ₁					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D
Diferente	Produto B_L ₂	447,63 Si (320,86), Al (55,84), Ca (36,91), Mg (20,37), Ti (6,79), K (6,56), S (0,40)	Semelhante	Produto B_L ₂	25,98 Br (19,95), Sr (5,45), Zn (0,44), Fe (0,14)
	Produto B_L ₃	345542,34 Ti (232843,08), Ca (107259,71), Si (3114,49), K (1905,18), S (207,05), Al (177,36), Mg (35,47)	Diferente	Produto B_L ₃	537,83 Fe (411,82), Br (112,41), Zn (10,52), Br (5,08)

Visto que os produtos de referência e o produto “desconhecido” têm a mesma composição qualitativa e quantitativa, esperava-se que a adição de mais lotes do Produto B à biblioteca levasse à identificação inequívoca do produto “desconhecido” para ambas as voltagens, o que não ocorreu. O maior nível de reconhecimento registado foi de “Semelhante” e aconteceu apenas para o lote 2 na voltagem de 50 kV. Todas as restantes identificações foram classificadas com o nível de reconhecimento de “Diferente”.

Perante o insucesso dos dois ensaios de reconhecimento envolvendo produtos acabados, decidiu-se interromper o reconhecimento de produtos desconhecidos por comparação do seu espectro XRF com os correspondentes espectros de uma biblioteca de produtos acabados tomados como referência. As razões do insucesso poderão ser várias. Uma delas poderá estar relacionada com os algoritmos matemáticos que suportam o *software* disponibilizado pelo espectrómetro de XRF, que de acordo com as instruções de funcionamento é indicado para reconhecimento de ligas metálicas. As outras razões estarão relacionadas com a natureza das tintas e com o modo de funcionamento da técnica espectroscópica de XRF.

Como já foi mencionado anteriormente, amostras como as tintas são bastantes complexas, sendo constituídas por uma suspensão de diversas matérias-primas que contribuem de forma distinta (dependendo da quantidade adicionada) para as intensidades de fluorescência dos elementos detetados. Além disso, o estudo realizado com a biblioteca das matérias-primas salientou a possibilidade de um fator de variabilidade dentro dos seus lotes, o que contribui para que as intensidades dos picos de fluorescência dos elementos detetados sejam diferentes. Este fator, conjugado com as diferentes contribuições de cada matéria-prima para os elementos detetados, pode levar o procedimento de identificação a apresentar resultados pouco consistentes e com níveis baixos de reconhecimento.

Relativamente à técnica espectroscópica de XRF, não obstante permite a execução de uma análise multielementar de uma amostra em tempo real e sem a destruir, não se pode ignorar as suas principais limitações que eventualmente poderão ser responsáveis pelo aparecimento de resultados anómalos. Numa amostra composta por muitos elementos (como no caso das tintas), cada elemento irá interagir com a radiação fluorescente dos outros elementos. Este efeito da matriz elementar é conhecido por efeito interelementar e que poderá ocorrer por via de um mecanismo de excitação ou de absorção, provocando alterações na intensidade fluorescente dos elementos sem que haja alteração das suas concentrações na amostra [33], [34]. Para explicar brevemente

este efeito, considere-se uma amostra constituída por Ti, Cr e Fe para a qual se pretende quantificar o elemento Cr. Quando se faz incidir uma radiação de raios-X suficientemente energética sob a amostra, todos os elementos serão ionizados, emitindo radiação fluorescente característica de cada elemento. Todavia, a intensidade de Cr poderá sofrer um aumento fictício quando a radiação fluorescente de um elemento mais pesado é suficientemente energética para promover a excitação de um eletrão, criando um “buraco” na série K do Cr. Como o Fe apresenta um número atómico superior ao Cr, o que significa que parte da sua radiação característica poderá ser utilizada para excitar o Cromo, resultando num aumento da intensidade fluorescente deste último sem que nada o fizesse prever. Este efeito interelementar manifesta-se através de um mecanismo de Excitação.[34]

Contrariamente ao ferro, a radiação fluorescente do titânio não é suficientemente energética para promover a excitação de um eletrão do cromo, mas o contrário já é possível de acontecer. Parte da radiação fluorescente do cromo poder ser utilizada para excitar um eletrão do Ti, o que resulta numa diminuição da intensidade de Cr em relação ao esperado. Este efeito interelementar baseia-se num mecanismo de Absorção.[34]

Deve-se ainda ter em atenção que a técnica espectroscópica de XRF apresenta uma baixa resolução espectral quando aplicada a matrizes muito complexas. A baixa resolução encontra-se intimamente ligada ao detetor utilizado, que é normalmente do tipo Si(Li) [35]. Este detetor tem dificuldades em separar radiações de raios-X com energias próximas [36]. A sua resolução está compreendida entre 130 e 151 eV [28]. Quando se considera as radiações referentes às energias K_{α} do Titânio (4,509 keV) e L_{α} do Bário (4,464 keV), que são elementos frequentemente utilizados nas tintas, o detetor poderá não conseguir fazer a correta separação dos dois picos por apresentarem energias muito próximas e com uma diferença entre ambas inferior ao intervalo de resolução do detetor, levando a medições erradas das intensidades de radiação fluorescente de cada um dos elementos.

4.Exemplos de Controlo de Qualidade

Para além da execução do plano de estágio, foram realizados outros trabalhos de curta duração, em colaboração com a equipa do Laboratório Analítico, e que tinham por objetivo a obtenção de meios de prova que conduzissem à resolução de problemas reais provenientes de reclamações ou de produção não conforme. Em todas estas colaborações ficou evidenciada a importância da multidisciplinaridade da equipa laboratorial e da complementaridade da informação recolhida por diversas técnicas instrumentais disponíveis no Laboratório Analítico para a deteção e resolução de problemas com que uma empresa do setor de tintas e vernizes se depara frequentemente.

Neste capítulo respigam-se dois desses trabalhos, nos quais se prestou suporte na condução de ensaios químicos realizados com as técnicas instrumentais descritas ao longo deste relatório de estágio. Apesar de haver uma preocupação em se usar neste relatório apenas o trabalho experimental realizado no âmbito do estágio, deve-se destacar que os resultados provenientes da espectroscopia de infravermelho e de outras técnicas citadas neste capítulo foram obtidos por outros colaboradores do Laboratório Analítico.

4.1. Exemplo 1- Reclamação

O primeiro exemplo que aqui se aborda refere-se a uma reclamação de um cliente, que se queixa que a tinta adquirida apresentava baixa viscosidade e descamação. A viscosidade é um parâmetro crítico para o sucesso da aplicação de uma tinta, sendo influenciada pela composição química da formulação da tinta, bem como das condições de temperatura e humidade.[1], [4]

De um modo geral, quando se pretende identificar a não conformidade de um produto acabado, compara-se com a Amostra de Arquivo (amostra do mesmo lote arquivada aquando do fabrico). Também pode-se proceder a esta comparação utilizando um lote diferente do mesmo produto a ser investigado. Assim, pela análise comparativa entre a Amostra de Arquivo e o produto alvo é possível identificar se existe alguma diferença na composição química qualitativa e quantitativa de ambos, como a presença/ausência de alguma matéria-prima e eventuais contaminações ou se existe diferença nas concentrações das matérias-primas.

Os solventes e as cargas são os materiais que exercem influência direta sobre a viscosidade da tinta e, por consequência, afetam igualmente o poder de cobertura (capacidade de uma tinta em cobrir completamente a superfície que está a ser

intervencionada) [4], [5]. Outros fatores que influenciam o poder de cobertura são a concentração e qualidade dos pigmentos utilizados no fabrico da tinta [1]. Tendo por base estes pressupostos, foi elaborado um plano de trabalho sequenciado, que se encontra descrito na **Tabela 33**, com vista ao esclarecimento da reclamação.

Tabela 33- Plano experimental com vista à resolução da reclamação.

Ensaio	Descrição
Teor de Sólidos	Determinação do conteúdo não volátil (resinas, pigmentos inorgânicos e cargas), em tintas, vernizes e resinas, de acordo com a NP EN ISO 3251.[37]
HS-GC/MS	Identificação dos compostos voláteis (solventes) .
FTIR	Identificação dos grupos funcionais dos componentes do produto alvo por comparação do espectro da amostra em análise e do espectro da amostra de arquivo.
XRF	Identificação da composição elementar de ambas as amostras

Relativamente ao Teor de Sólidos, cujo método de ensaio consiste em pesar uma determinada quantidade de amostra antes e após ter permanecido numa estufa a 105 °C durante uma hora e, voltar a pesar o prato com o resíduo seco. Após a execução deste ensaio, constatou-se que o produto alvo apresentava um teor de sólidos inferior à Amostra de Arquivo, indicando por isso uma diferença no conteúdo não volátil.

Os cromatogramas registados para ambas as amostras nos ensaios de HS-GC/MS são sobreponíveis como se pode observar pela **Figura 24**, concluindo-se que ambas as amostras contêm os mesmos compostos voláteis e na mesma proporção, pelo que a baixa viscosidade do produto alvo não está relacionada com uma possível diferença na composição qualitativa e quantitativa dos solventes empregues no seu fabrico.

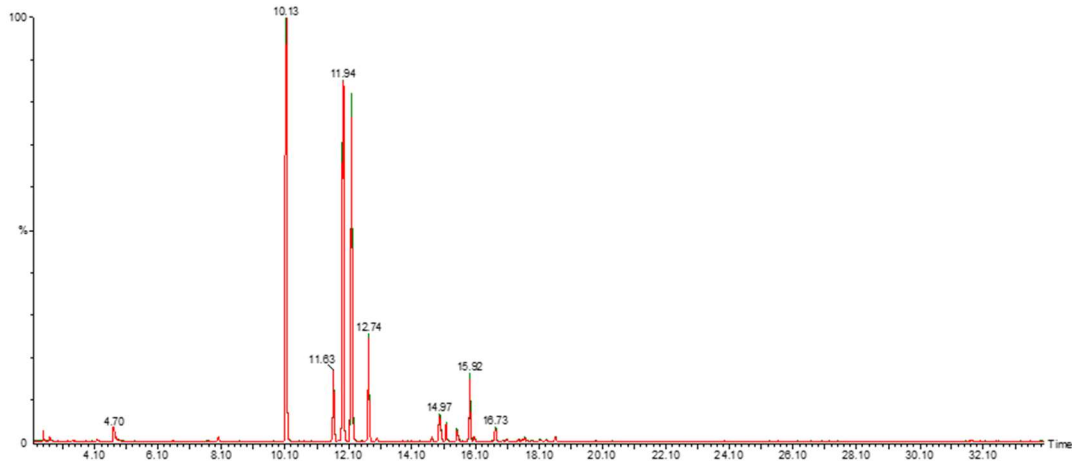


Figura 24- Sobreposição dos Cromatogramas do produto alvo (verde) e da Amostra de Arquivo (vermelho).

Por sua vez, os espectros de espectroscopia de infravermelho de ambas as amostras obtidos após a evaporação do solvente, mostram que o produto alvo apresenta uma menor percentagem de Titânio. Este resultado é corroborado pela análise elementar feita por XRF. Na **Figura 25** estão representados os espectros XRF de ambas as amostras, sendo claramente visível que o produto alvo tem menor quantidade de Silício e Titânio do que a amostra de arquivo.

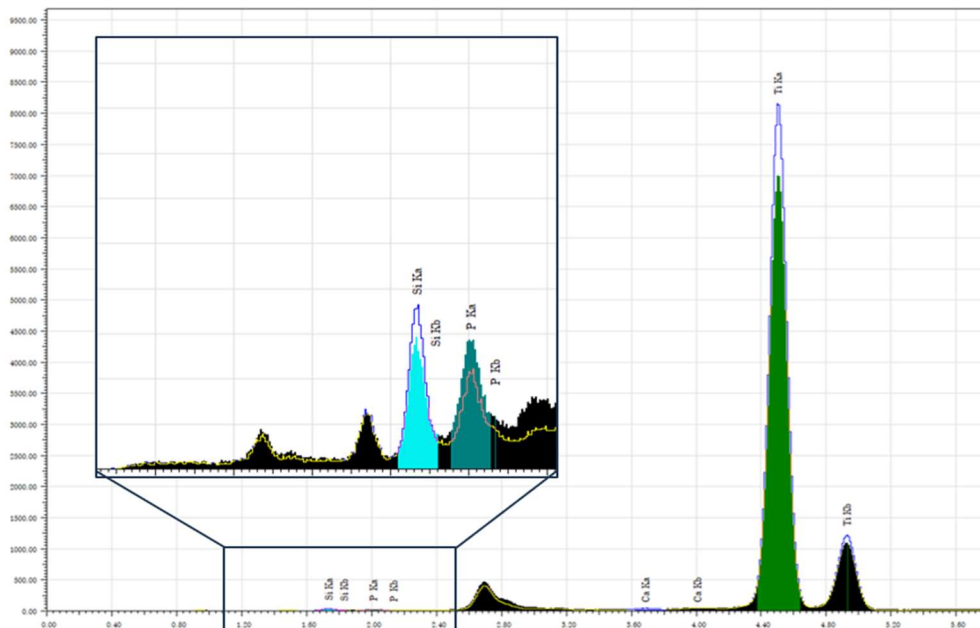


Figura 25- Sobreposição dos espectros de XRF de ambas as amostras. A linha azul representa o espectro da Amostra de Arquivo.

A proveniência do silício e do titânio está associada aos pigmentos e como se obteve um teor de sólidos inferior no produto alvo, poder-se-á concluir, que a não conformidade

associada à baixa viscosidade e descamação da tinta está relacionada com uma menor quantidade de pigmentos inorgânicos.

4.2. Exemplo 2- Suporte ao centro I&D

O segundo exemplo aborda a contribuição do Laboratório para o esclarecimento da causa que levou ao aparecimento de uma não conformidade num produto acabado que apresentava um brilho inferior ao especificado.

O plano de trabalho foi mais simples que o anterior, envolvendo apenas ensaios de Espectroscopia de Infravermelho e de Fluorescência de Raios-X.

Em relação à análise elementar por XRF, constatou-se que, pela sobreposição dos espectros da amostra não conforme (A_1) e da Amostra de Arquivo, que ambas as amostras são semelhantes, não havendo diferenças assinaláveis nas intensidades dos picos dos elementos detetados.

Como se pretendia evidenciar eventuais diferenças existentes nos pigmentos, ambas as amostras foram submetidas a um tratamento térmico, tendo permanecido numa mufla à temperatura de 450 °C durante uma hora, para evaporar a componente volátil da tinta e decompor totalmente as resinas poliméricas. Os espectros de espectroscopia de infravermelho de ambos os resíduos secos não revelaram diferenças entre ambas as amostras, sobretudo na banda característica do silício associada aos pigmentos.

Não havendo uma razão sólida que justifique a perda de brilho do produto acabado, a unidade fabril repetiu a primeira etapa do processo de fabrico da tinta, nomeadamente, o processo de dispersão/moagem, onde se constatou que o produto alterou de cor, ficando mais acinzentado (amostra A_2). Esta amostra foi submetida a ensaio por XRF, tendo o seu espectro revelado diferenças nos elementos Silício (intensidade do pico superior ao da Amostra de Arquivo), a ausência de Cálcio e a presença de Zircónio (não detetado na Amostra de Arquivo), como se pode observar na **Figura 26**.

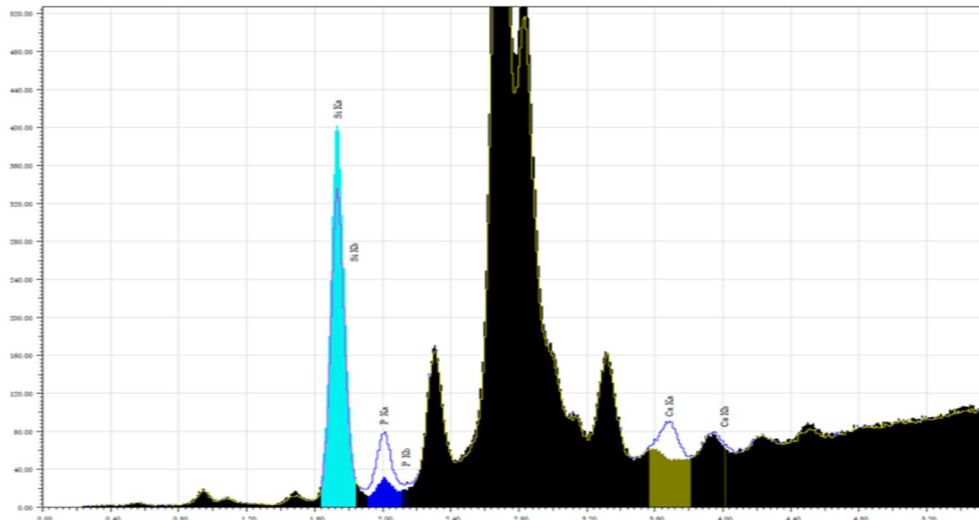


Figura 26- Sobreposição dos espectros de XRF das amostras A₂ e de arquivo. A linha azul representa o espectro da Amostra de Arquivo, a 15 kV.

A informação recolhida pelos espectros de XRF foi confirmada pelo espectro de espectroscopia de infravermelho da amostra A₂, uma vez que se verificou uma diferença na intensidade na banda atribuída ao óxido de silício (maior quantidade na amostra A₂).

Concluídos os ensaios analíticos, o respetivo relatório técnico é apresentado ao departamento I&D que solicitou o pedido de análise.

Os dois exemplos apresentados ilustram uma parte do quotidiano do Laboratório Analítico da CIN, mostrando como os diversos problemas casuísticos são solucionados, evidenciando a complementaridade e a integração de várias técnicas analíticas na sua resolução. O desempenho do Laboratório Analítico é essencial para garantir a qualidade dos produtos da marca CIN, mas a sua colaboração com o centro de I&D é fundamental para manter a excelência e oferecer soluções práticas e melhorias contínuas.

5. Conclusão

O objetivo principal do trabalho desenvolvido no laboratório analítico da CIN foi a implementação de métodos analíticos para o controlo de qualidade em produtos de pintura, utilizando duas técnicas analíticas: Cromatografia gasosa com detetor de massa e amostragem por *Headspace* (HS-GC/MS) e a Espectroscopia de Fluorescência de raios-X (XRF).

A aplicação do HS-GC/MS contemplou a implementação da norma EN ISO 11890-2:2020, com a alteração do sistema de injeção e de quantificação. Inicialmente, procedeu-se à construção das curvas de calibração para os solventes propostos e respetiva quantificação em produtos, utilizando o Dietiladipato (DEA) como padrão interno. Observou-se uma discrepância significativa entre o teor de COV experimental e o esperado para o Produto J.

Esta diferença foi atribuída ao facto das retas de calibração, utilizadas para obter os fatores de resposta (CSRF) dos solventes identificados, especialmente dos Solventes 12 e 16 não atenderem ao critério de validação da quantificação pelos fatores de resposta. Para mitigar esta questão, procedeu-se à reformulação do procedimento executado, calculando o teor de COV a partir da própria reta de calibração de cada solvente, mantendo o procedimento baseado nos CSRF para os compostos desconhecidos. Não obstante, o resultado obtido (1,8%) permaneceu inferior ao esperado (3,5%). Suspeitou-se que a imiscibilidade do Dietiladipato em água pudesse estar a condicionar o resultado, dado que o Produto J é uma tinta de base aquosa, não proporcionando uma fase homogénea adequada para amostragem por *Headspace*. Por isso, substituiu-se o DEA por Isobutanol. Com esta substituição o teor de COV do Produto J calculado a partir dos fatores de resposta aumenta de forma significativa, o que vem corroborar a conclusão anterior de que o Dietiladipato não é um bom padrão interno em ensaios de amostras aquosas com amostragem por *Headspace*.

Para trabalhos futuros, dever-se-á construir restantes retas de calibração para os solventes em falta. E para futuras quantificações propõe-se que o fator de resposta seja substituído pela equação da reta de calibração no cálculo das frações mássicas dos analitos voláteis sempre que não seja possível assegurar que as funções analíticas passem pela origem do sistema de coordenadas.

No XRF foram estudados duas matérias-primas (pigmentos de titânio e cargas de carbonato de cálcio) e um conjunto de cinco produtos de fabrico interno, com o intuito de aplicar o *software* “Padrão Espectral” como ferramenta para ensaios de

Benchmarking e Controlo de Qualidade. Dos ensaios feitos com as matérias-primas foi possível identificar alguns aspetos que podem influenciar o reconhecimento das matérias-primas, nomeadamente, a quantidade de amostra, a granulometria e uma possível fonte de variabilidade entre lotes da mesma matéria-prima. Já para os ensaios de *Benchmarking* e Controlo de Qualidade concluiu-se que o *software* não é o mais indicado para satisfazer com o objetivo proposto por diversos motivos. Dos quais se destaca a contribuição de diferentes matérias-primas para a intensidade de fluorescência de um dado elemento, os algoritmos matemáticos que suportam esta ferramenta não ser adequada para tintas e limitações da técnica espectroscópica de XRF. Apesar do insucesso deste trabalho, demonstrou-se promissor devido à premissa de identificação do produto desconhecido por comparação espectral com uma biblioteca de espectros padrão de uma tinta.

Referências Bibliográficas

- [1] Carlos Santos, “Tintas e Pinturas ajuda a pintar!” Accessed: Sep. 04, 2024. [Online]. Available: <https://tintasepintura.pt/>
- [2] CIN, “Mais de 100 anos de experiência - História,” Tintas CIN. Accessed: Aug. 28, 2024. [Online]. Available: <https://cin.com/corporate/pt/historia>
- [3] *International Organization for Standardization [ISO] (2023) ISO/IEC 4618:2023 Paints and varnishes - Vocabulary*, ISO.
- [4] CIN, “Manual de Fabrico de Tintas,” 2020.
- [5] CIN, “Manual Curso Geral de Tintas,” 2016.
- [6] Zaki Ahmad, “Chapter 7- Coatings,” in *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, Elsevier, 2006.
- [7] Dwinght G. Weldon, *Failure Analysis of Paints and Coatings*. Wiley, 2009.
- [8] Christian Sonne, Changlei Xia, Payam Dadvand, Admir Créso Targino, and Su Shiung Lam, “Indoor volatile and semi-volatile organic toxic compounds: Need for global action,” *Journal of Building Engineering*, 2022.
- [9] “União Europeia (UE) (2004) Diretiva 2004/42/CE do PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 21 de Abril de 2004, Jornal Oficial da União Europeia.”
- [10] Salvador Garrigues, “Organic Solvent-Based,” *Encyclopedia of Analytical Science*. Elsevier, 2017.
- [11] Laurence W.McKeen, “Chaper 6.3: The Components of Paint,” in *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook*, Elsevier, 2015.
- [12] Susan E. Ebeler, “Chapter 30: Gas Chromatographic Analysis of Wines: Current Applications and Future Trends,” in *Gas Chromatography*, Elsevier, 2012.
- [13] Bruno Kolb and Leslie S. Ettre, *Static Headspace-Gas Chromatography Teory and Practice*. Wiley-Interscience, 2006.
- [14] Hans-Joachim Hubschmann, *Handbook of GC-MS: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH, 2015.
- [15] PerkinElmer, “TurboMatrix Headspace Sampler and HS 40/110 Trap User’s Guide,” 2008, *PerkinElmer*.

- [16] Mochammad Yuwono and Gunawan Indrayanto, "Gas Chromatography System Instrumentation," *Encyclopedia of Chromatography*. 2004.
- [17] Gurleen Kaur and Sahil Sharma, "Gas Chromatography- A Brief Review," *JOURNAL OF INFORMATION AND COMPUTING SCIENCE*, 2018.
- [18] Chhabil Dass, *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry*. Wiley-Interscience, 2007.
- [19] União Europeia (UE) (2014) Decisão de Comissão 2014/312/UE de 28 de maio de 2014, Jornal Oficial da União Europeia.
- [20] *International Organization for Standardization [ISO] (2020) ISO 11890-2:2020 Paints and varnishes- Determination of volatile organic compounds (VOC) and/or semi volatile organic compounds (SVOC) content Part 2: Gas-chromatographic method*, ISO.
- [21] Peter Brouwer, "Theory Of XRF Getting acquainted with the principles," 2003, *PANalytical BV*.
- [22] William C. Golton, *Analysis of Paints and Related Materials: Current Techniques for Solving Coatings Problems*. STP 1119, 1992.
- [23] N. C. Debnath and S. A. Vaidya, "Application of X-ray diffraction technique for characterisation of pigments and control of paints quality," *Progress in Organic Coatings*. 2006.
- [24] D. Reilly, N. Ensslin, H. Smith, and S. Kreiner, "Passive nondestructive assay of nuclear materials," 1991.
- [25] Raquel Salamó Clapera, "Energy Dispersive X-Ray Fluorescence: Measuring Elements in Solid and Liquid Matrices," *Universitat de Girona*, 2006.
- [26] Asma Khalid, Aleena Tasneem Khan, Junaid Alam, and Muhammad Sabieh Anwar, "X-ray Fluorescence (XRF) spectrometry for materials analysis and 'discovering' the atomic number," 2015.
- [27] T.H. Rogers, "High-Intensity Radiation from Beryllium-Window X-Ray Tubes," *Radiology*, 1947.
- [28] Hitachi High-Tech Analytical Science, "Operation Manual XRF Analyzer EA1400," 2020, *Hitachi High-Tech Analytical Science*.

- [29] B.A. van Driel, P.J.Kooyman, K.J.van den Berg, A.Schmidt-Ott, and J.Dik, "A quick assessment of the photocatalytic activity of TiO₂ pigments — From lab to conservation studio!," *Microchemical Journal*, 2016.
- [30] B. Pinkerton Lewandowski, Del. Wilmington, Michael J. Fahsel, and N. J. Pennsville, "US 5115457 Method of Determining Titanium Dioxide Content in Paint," 1992
- [31] Harshil Kansara, "Understanding calcium carbonate and dolomite as extenders," Coatings SA. Accessed: Aug. 28, 2024. [Online]. Available: https://issuu.com/newmediab2b/docs/coatings_june_20/s/10712018
- [32] Rainer Schramm, "How does XRF work in the application?," FLUXANA Webinar. Accessed: Aug. 28, 2024. [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=mZDsedsQfNg>
- [33] Rainer Schramm, "Correction Models in XRF," FLUXANA Webinar. Accessed: Aug. 28, 2024. [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=RrxZ_p1kCMc
- [34] Peter Wobrauschek and Chsritina Streli, "Energy Dispersive, X-Ray Fluorescence Analysis," *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley, 2010.
- [35] Philip J.Potts and Peter C.Webb, "X-ray fluorescence spectrometry," *Journal of Geochemical Exploration*. 1991.
- [36] Guilherme André Valverde da Silva, "Utilização de Fluorescência de Raios-X (XRF) para a caracterização expedita de solos contaminados por metais pesados: Aplicação a obra de construção civil para a identificação em tempo real de resíduos perigosos," Relatório de Estágio, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências.
- [37] *International Organization for Standardization [ISO] (2022) NP EN ISO 3251:2019 Tintas, Vernizes e plásticos Determinação do teor de matéria não volátil*, ISO.

Anexos

Anexo 1

Tabela 34- Fatores de Resposta (CSRF) e coeficiente de determinação (r^2) obtidos pela aplicação da norma EN ISO 11890-2:2020 para os solventes fabrico de tintas e vernizes na CIN. Padrão Interno: Isobutanol.

Solvente	CSRF	R ²
1	2,11	0,997
2	1,02	1
3	1,08	0,996
5-PI	---	---
6	1,24	0,999
7	0,72	0,999
8	0,70	0,994
11	0,99	1
12	0,89	0,996
13	3,28	0,996
14	1,80	0,993
15	0,66	0,998
16	1,03	0,992
17	0,94	0,997
18	0,99	0,998
19	0,73	0,999
20	0,80	0,996
21	1,32	0,996
22	0,67	0,999
23	0,83	0,997
24	0,80	1
26	0,62	0,999
27	0,59	0,999
28	0,62	1
29	4,17	0,999
30	0,73	0,998
31	0,62	1
32	0,80	1
33	0,72	1
35	1,07	0,997
36	1,22	0,999
37	0,59	1
38	0,69	1

Tabela 35- Fatores de Resposta (CSRF) e coeficiente de determinação (r^2) obtidos pela aplicação da norma EN ISO 11890-2:2020 para os solventes utilizados no fabrico de tintas e vernizes na CIN. Padrão Interno: Isobutanol.

Solvente	CSRF	R ²
39	1,02	0,996
40	0,71	0,997
43	1,0	0,991

Anexo 2

Tabela 36- Resultados do reconhecimento do pigmento de titânio nos produtos acabados A, B e C “desconhecidos” apresentados na **Tabela 28 e 29**.

Produto A					
Pigmentos de Titânio					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Diferente	TI	8870,26 Si (7778,52), Al (583,54), Ti (508,19)	Idêntico	TD	0,00 Zr (0,00), Nb (0,00)
		Semelhante	TF	190,36 Nb (100,09), Zr (90,27)	
		Diferente	TI	250,27 Nb (133,71), Zr (116,56)	
Produto B					
Pigmentos de Titânio					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Diferente	TI	26330,51 Si (22495,81), Al (1967,02), Ti (1867,68)	Semelhante	TF	36,76 Nb (19,94), Zr (16,82)
		TD		52,99 Zr (27,43), Nb (25,36)	
		TI		66,49 Nb (36,64), Zr (29,84)	
Produto C					
Titânios					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Diferente	TI	9432,04 Si (7620,37), Al (1218,33), Ti (593,34)	Idêntico	TD	10,01 Zr (5,23), Nb (4,78)
		Semelhante	...		
			TI	153,03 Nb (82,75), Zr (70,28)	

Tabela 37- Resultados do reconhecimento do pigmento de titânio nos produtos acabados D e E “desconhecidos” apresentados na **Tabela 28 e 29**.

Produto D					
Titânios					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d ²	Resultado	Rec.	D e d ²
Diferente	TB	7707,37 Si (6717,51), Al (532,40), Ti (457,45)	Idêntico	TD	4,05 Zr (2,12), Nb (1,92)
	TI	7790,04 Si (6753,05), Al (537,94), Ti (499,04)	Semelhante	TI	183,21 Nb (98,52), Zr (84,69)
			Diferente	TB	564,76 Nb (319,35), Zr (245,40)
Produto E					
Titânios					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d ²	Resultado	Rec.	D e d ²
Diferente	TI	7790,04 Si (6753,05), Ti (537,94), Al (499,04)	Idêntico	TD	6,95 Zr (3,64), Nb (3,31)
			Semelhante	...	...
				TI	166,22 Nb (89,58), Zr (76,54)

Tabela 38- Resultado do reconhecimento das cargas de carbonato de cálcio nos produtos acabados A, B, C e D “desconhecidos” apresentados na **Tabela 30**.

Produto A					
Cargas de carbonato de Cálcio					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Diferente	CA	6646,72 Si (6506,66), Ca (140,06)	Idêntico	CF	1,86 Sr (0,97), Zr (0,89)
			Semelhante	CA	151,29 Sr (77,49), Zr (73,81)
Produto B					
Cargas de carbonato de cálcio					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Diferente	CD	27346,05 Si (24216,98), Ca (3129,07)	Idêntico	CP	10,40 Zr (5,41), Sr (4,49)
			Semelhante	CD_L ₂	11,98 Sr (61,38), Zr (50,59)
				CD_L ₁	114,13 Sr (62,64), Zr (51,49)
Produto C					
Carbonatos					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Diferente	CD	4610,07 Si(4551,34), Ca (58,73)	Semelhante	CD L ₂	62,24 Zr (31,62), Sr (30,63)
				CD L ₁	64,39 Zr (32,68), Sr (31,72)
Produto D					
Carbonatos					
Reconhecimento a 15 kV			Reconhecimento a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Diferente	CA	45020,53 Si(4457,47), Ca (63,06)	Idêntico	CF	6,05 Sr (3,14), Zr (2,90)
			Semelhante	CA	123,14 Zr (63,43), Sr (59,72)

Tabela 39- Resultado do reconhecimento da carga de carbonato de cálcio no produto acabado E “desconhecido” apresentados na **Tabela 30**.

Produto E					
Carbonatos					
Reconhecimento a 15 kV			Match a 50 kV		
Resultado	Rec.	D e d _i ²	Resultado	Rec.	D e d _i ²
Diferente	CA	4415,84 Si(4354,05), Ca (61,79)	Idêntico	CF	4,45 Sr (2,58), Zr (1,87)
			Diferente	CA	584,58 Sr (306,84), Zr (277,74)