

Implementação de métodos de controlo de qualidade em tintas por Espectroscopia de Infravermelho Próximo

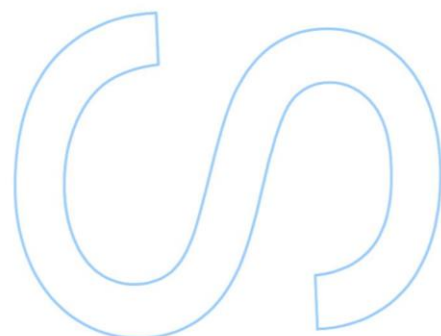
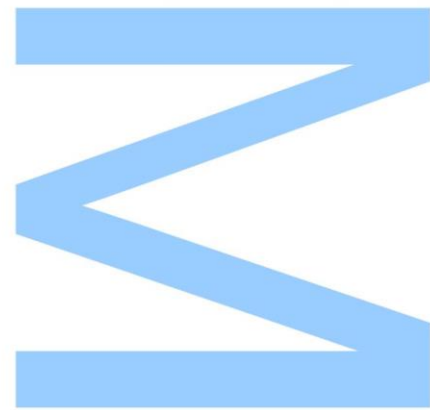
Patrícia Fonseca Tavares Silva

Mestrado em Química
Departamento, de Química e Bioquímica
2016

Orientador

Cosme Moura, Professor Auxiliar Faculdade, Ciências Universidade do Porto

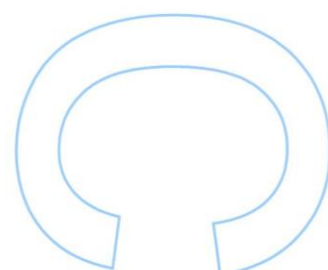
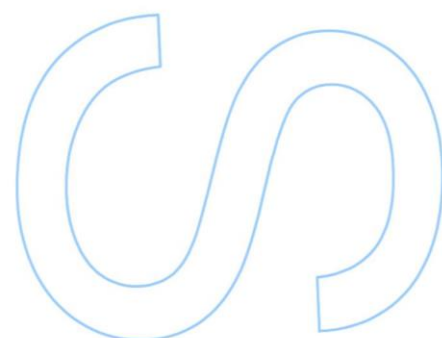
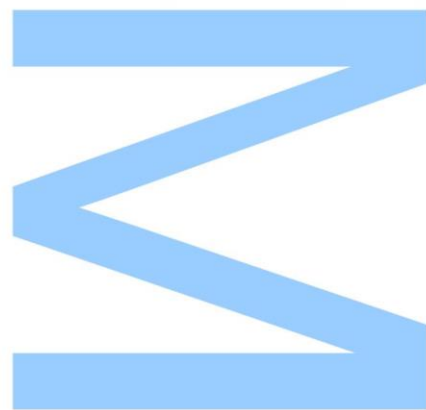
Etelvina Veludo, Diretora do Controlo de qualidade, CIN-Corporação Industrial do Norte, S.A





Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas. O Presidente do Júri,

Porto, ____ / ____ / ____



Nota Prévia

O presente relatório foi escrito ao abrigo do acordo de confidencialidade, pelo que neste relatório não serão mencionados nomes nem formulações dos produtos ensaiados, nem qualquer outro tipo de informação relevante que de algum modo possa ser usada por outros para benefício próprio.

Por esta razão, as matérias primas e os produtos acabados ensaiados ao longo da realização deste trabalho são referidos neste relatório de forma codificada.

Agradecimentos

Terminado todo o percurso académico que elegi para a minha atividade profissional, resta-me agradecer a todas as pessoas que de uma maneira ou outra foram fundamentais durante o meu caminho rumo ao sucesso:

Ao Eng. João Machado, por me ter concedido a oportunidade de realizar o estágio na CIN, por esta experiência tão enriquecedora que me permitiu crescer tanto a nível pessoal como profissional.

À minha orientadora empresarial, à Dra. Etelvina Veludo por ter aceite guiar-me durante os nove meses, por todos os ensinamentos transmitidos, por toda a disponibilidade, pelo apoio e carinho demonstrado ao longo do estágio.

A todo o Laboratório I&D, um obrigado especial à Catarina Santos por toda ajuda, companheirismo, carinho e boa disposição que foram fundamentais para o sucesso deste trabalho e por me auxiliar nos momentos de maior stress. Um obrigado à Elisabete Silva e à Conceição Dias, por toda a disponibilidade e por todos os ensinamentos transmitidos que me permitiram crescer tanto a nível pessoal como profissional.

Ao meu orientador da Faculdade, Prof. Cosme Moura pela disponibilidade, compreensão e apoio demonstrado não só durante estes nove meses, como também ao longo destes cinco anos como meu professor. Pelas conversas e reflexões construtivas que sempre me ajudaram a crescer e a visualizar o futuro de uma maneira diferente, por todo o conhecido transmitido durante o meu percurso académico e por toda a confiança depositada. A todos os professores da FCUP, que se cruzaram no meu caminho, por todos os ensinamentos e por toda ajuda dispensada ao longo destes cinco anos como estudante.

Um agradecimento especial ao Dr. Catita por toda a disponibilidade e apoio demonstrado no decorrer do estágio. Por todos os ensinamentos que foram essenciais para o sucesso deste trabalho e pelas longas conversas que me fizeram crescer tanto a nível pessoal como profissional. Pelo carinho e por acreditar sempre no meu trabalho. Foi um prazer enorme trabalhar consigo.

A todos os meus colegas de estágio, por todos os momentos que partilhamos, pelo espírito de interajuda, por terem sido um grande pilar em momentos de algum stress e por todas as brincadeiras vivenciadas.

Um agradecimento especial aos meus colegas de curso, principalmente ao meu ano e as minhas amigas Natália Magalhães, Sara Ribeiro, Teresa Vaz, Mafalda

Meireles, Inês Ferreira, Andreia Vaz, Mariana Sousa e Ana Almeida por terem sido um grande pilar ao longo destes cinco anos, por todos os momentos vividos e por todas as horas de estudos que foram essenciais para o meu sucesso. Ao Diogo Oliveira por todas as conversas que me ajudaram a crescer e a olhar para a vida com outros olhos, pelas aulas de laboratório e por ter sido um grande pilar ao longo do meu percurso. Sem vocês tudo seria diferente e estes cinco anos não teriam sido dos mais felizes da minha vida sem vocês a meu lado.

Aos meus insubstituíveis amigos, Daniela Afonso, Joana Silva, Carolina Silva, Rita Barreto, Cláudia Lobo, Álvaro Pereira, André Godinho, Wilson Pereira, Tiago Tavares e Beatriz Pereira, por serem os amigos que sempre desejei. Em muitos anos de amizade vocês deram-me sempre a mão nos momentos mais difíceis e por acreditarem sempre em mim. Por todas as palavras de apoio incondicional, por todo incentivo para a realização dos meus objetivos e por todos os momentos vividos que me fazem acreditar que a vida sem amigos não tem o mesmo significado.

Aos meus afilhados, Miguel Mendonça, Beatriz Pinheiro e Pedro Macedo por acreditarem em mim e por estarem sempre do meu lado. Vocês foram das melhores coisas que a faculdade me trouxe.

Aos meus pais, por todo o esforço e dedicação demonstrado ao longo de todos os anos para que os meus sonhos e objetivos se tornassem realidade. Pela educação e valores que me transmitiram ao longo dos anos que permitiram tornar-me na pessoa que hoje sou, por todo o carinho e por serem os melhores amigos que alguém podia ter. Por nunca me deixarem baixar a cabeça e por me ensinar que a vida é feita de lutas e ensinamentos constantes. Se não fossem vocês, eu não seria a pessoa mais feliz do mundo.

Ao Carlos Mateus, pela paciência que demonstrou e por todas as palavras de incentivo e confiança que me levaram sempre acreditar que o impossível é possível. Por nunca me deixar sozinha e desamparada nos momentos mais difíceis, por estar diariamente ao meu lado e por saber arrancar sempre um sorriso em momentos menos bons.

A todos,
Um Muito Obrigado do fundo do coração!

Resumo

Nas últimas duas décadas, os métodos de análise baseados na técnica de Espectroscopia de Infravermelho Próximo têm vindo progressivamente a ocupar um lugar de destaque no controlo da qualidade implementado em diversos setores de produção, tais como o farmacêutico e o alimentar.^[1] É uma técnica de execução rápida, sem produção de resíduos e que requer pouca ou nenhuma preparação da amostra em comparação com outras técnicas analíticas de referência o que lhe permite fornecer informação quase em tempo real. Com o auxílio da Quimiometria, a Espectroscopia Infravermelho Próximo tornou-se numa ferramenta essencial no controlo da qualidade de processos de produção, como a identificação de matérias primas.^[2] Com o intuito de dar continuidade ao Controlo de Qualidade por Espectroscopia de Infravermelho Próximo implementado na Corporação Industrial do Norte desde 1996, foi necessário adquirir um novo equipamento, uma vez que a instrumentação usada desde então foi descontinuado sem garantias de reparação em caso de avaria. Neste contexto, e tendo em consideração as necessidades da empresa, o presente trabalho consistiu na execução de um projeto na área da Química Analítica com o objetivo de implementar um método de controlo de qualidade em tintas por Espectroscopia NIR em matérias primas e em produtos acabados. Os espectros NIR foram adquiridos utilizando um espectrofotómetro de infravermelho próximo, marca ABB, modelo NIR ABB MB3600, num intervalo de 0 a 15000 cm^{-1} , com resolução de 16 cm^{-1} para 32 varrimentos e processados por um *software* quimiométrico, marca ABB e modelo Horizon MB3600. Os modelos regressão estatística multivariável foram construídos por aplicação dos mínimos quadrados parciais (PLS) para posterior identificação de matérias-primas e de produtos acabados por critérios de aprovação/rejeição e para quantificação do teor de água. Foram construídos modelos de calibração para 65 matérias-primas e 71 produtos acabados. O método de Karl-Fischer foi utilizado como método de referência para a determinação do teor de água. Depois de convenientemente testados, os modelos desenvolvidos foram com sucesso nos procedimentos técnicos de suporte ao controlo de qualidade da empresa. Os resultados obtidos mostraram que os modelos desenvolvidos são adequados para proceder à identificação de matérias-primas e de produtos acabados e determinação de teor de água e silicone de solventes orgânicos.

Palavras-chaves: Controlo de qualidade, Espectroscopia NIR, Espectroscopia Vibracional, Quimiometria, PLS, Karl-Fischer.

Abstract

In the last two decades, the analysis methods that are based on the Near-Infrared Spectroscopy technique have been gradually occupying a prominent place in the control of quality implemented in various production sectors, such as pharmaceutical and nutritional science. ^[1] It is a technique of fast execution, with no waste and requires little or no sample preparation compared to other referenced analytical techniques, therefore, allowing to provide information almost in real time. With the aid of Chemometrics, Near-Infrared Spectroscopy has become an essential tool to control the quality of production processes, such as the identification of raw materials. ^[2] In order to continue the Near-Infrared Spectroscopy Quality Control that was implemented in the Northern Industrial Corporation in 1996, obtaining new equipment was necessary since the instrumentation that was used during that time was been discontinued without repair guarantees in case of failure. In this context, and taking into account the company's needs, this work consisted of the execution of a project in the field of Analytical Chemistry in order to implement a method to control the quality of ink using NIR Spectroscopy in raw materials and finished products. The spectrum NIR were acquired using a near infrared spectrophotometer, brand ABB, model NIR ABB MB3600, in a range from 0 to 15000 cm^{-1} and with a resolution of 16 cm^{-1} for 32 scans, and they were processed by chemometric software, brand ABB and model Horizon MB3600. The multivariate regression models were built by applying partial least squares (PLS) to identify raw materials and finished product based on the criteria of approval / rejection and to quantify the water content. Calibration models were built for 65 raw materials and 71 finished products. The Karl-Fischer method was used as the reference method for determining the water content. After properly tested, the developed models were successfully included in technical procedures to support the quality control of the company. The results showed that the models developed are suitable for identifying raw materials and finished products as well as determining the water content and silicone organic solvents.

Key Words: Quality control, NIR Spectroscopy, Vibrational Spectroscopy, Karl-Fischer, Chemometrics, PLS.

Índice Geral

Nota Prévia	V
Agradecimentos	VI
Resumo	VIII
Abstract	IX
Índice Geral	X
Índice de Tabelas	XIII
Índice de Figuras	XIV
Lista de Abreviaturas	XVII
1. Introdução	2
1.1. Objetivos e programa de trabalho realizado	2
1.2. Entidade de acolhimento	3
1.3. O Laboratório Analítico	4
2. Noções Gerais sobre Tintas	6
2.1. Breve História da Indústria de Tintas	6
2.2. As Tintas e os seus constituintes principais	7
2.2.1. Pigmentos	9
2.2.2. Cargas	10
2.2.3. Veículo fixo/Resinas	10
2.2.4. Solventes e Diluentes	11
2.2.5. Aditivos	12
3. Técnicas instrumentais empregues no projeto	14
3.1. Espectroscopia de Infravermelho Próximo	14
3.1.1. Referências Históricas	14
3.1.2. A Espectroscopia de Infravermelho	16
3.1.3. Aspectos teóricos da Espectroscopia NIR	19
3.1.4. Instrumentação	25

3.1.5.	Modos de medição-----	28
3.1.5.1.	Medição por Transmitância-----	28
3.1.5.2.	Medição por refletância difusa-----	29
3.1.5.3.	Medição por transfletância -----	30
3.1.6.	Fatores que afetam o espectro NIR-----	31
3.1.7.	Vantagens e desvantagens da Espetroscopia NIR -----	32
3.1.7.1.	Vantagens:-----	32
3.1.7.2.	Desvantagens:-----	33
3.2.	Método de referência de determinação de água método de Karl Fischer-----	34
4.	Quimiometria -----	38
4.1.	A Quimiometria e a Análise Multivariada-----	38
4.2.	Regressão por Mínimos Quadrado Parciais – PLS-----	41
4.3.	Pré-Tratamento de dados-----	43
4.3.1.	Standard Normal Variate – SNV-----	43
4.3.2.	Normalização-----	44
4.3.3.	Correção da linha de base -----	45
4.4.	Número de componentes principais-----	45
4.5.	Construção e validação do modelo PLS -----	45
5.	Reagentes, Materiais e Equipamentos -----	49
5.1.	Reagentes -----	49
5.2.	Materiais e amostras -----	49
5.3.	Equipamentos -----	50
6.	Procedimento Experimental-----	53
6.1.	Métodos de Identificação das amostras -----	54
6.2.	Métodos de Quantificação das amostras -----	55
7.	Resultados e Discussão -----	58

7.1.	Desenvolvimento de um modelo PLS-----	58
7.2.	Modelos PLS desenvolvidos para cada matéria-prima/produto -----	60
7.2.1.	Solventes-----	60
7.2.2.	Diluentes -----	66
7.2.3.	Resinas -----	72
7.2.4.	Vernizes e Endurecedores-----	77
7.2.5.	Teor de água -----	83
7.2.6.	Teor de silicone-----	87
8.	Conclusões-----	90
9.	Referências Bibliográficas-----	92

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Reagente utilizados durante a execução do trabalho.	49
Tabela 2 - Materiais utilizados durante a execução do trabalho.	49
Tabela 3 - Identificação das bandas absorvidas na região IV para os solventes A.	61
Tabela 4 - Características gerais dos modelos de calibração referentes aos grupos de amostras de solventes A.	64
Tabela 5 - Resultados das validações desenvolvidas para os modelos de solventes A.	66
Tabela 6 - Identificação das bandas absorvidas na região IV para os diluentes A.	67
Tabela 7 - Características gerais dos modelos de calibração referentes aos grupos de amostras de diluentes A.	71
Tabela 8 - Resultados das validações desenvolvidas para os modelos de diluentes A.	72
Tabela 9 - Identificação das bandas absorvidas na região IV para as resinas.	73
Tabela 10 - Características gerais dos modelos de calibração referentes aos grupos de amostras das resinas B, C e D.	76
Tabela 11 - Resultados das validações desenvolvidas para os modelos das resinas.	77
Tabela 12 - Identificação das bandas absorvidas na região IV para os vernizes A.	78
Tabela 13 - Características gerais dos modelos de calibração referentes aos grupos de amostras do verniz A.	82
Tabela 14 - Resultados das validações desenvolvidas para os modelos dos vernizes e endurecedores.	83
Tabela 15 - Valores de referência e previstos pelo modelo desenvolvido para o Teor da água.	86

Índice de Figuras

Figura 1 - Ilustração de pinturas de animais e cenas de caça realizadas pelo humano nas paredes das cavernas. ^[5]	6
Figura 2 - Exemplo de uma Tinta aquosa para paredes interiores. ^[4]	7
Figura 3 - Exemplo de um Verniz transparente para madeiras de interior. ^[4]	8
Figura 4 - Esquema ilustrativo da composição geral de uma tinta. ^[6]	8
Figura 5 - Esquema ilustrativo da composição geral de um Verniz. ^[6]	8
Figura 6 - Esquema ilustrativo da constituição genérica de um pigmento. ^[6]	10
Figura 7 - Localização da região infravermelho próximo no espectro eletromagnético. ^[12]	16
Figura 8 - Espectros de absorvância na região NIR de uma determinada amostras	17
Figura 9 - Comprimentos de onda de algumas bandas no IV para compostos orgânicos e água. ^[Adaptado de 13]	18
Figura 10 - Espectro NIR onde é possível visualizar a presença de água numa amostra. A vermelho: Amostra original; A Azul: Amostra com água.	19
Figura 11 - Tipos de vibrações de estiramento existentes em ligações químicas. A) Vibrações de estiramento simétrica. B) Vibrações de estiramento assimétrica. ^[34]	20
Figura 12 - Tipos de vibrações de deformação existentes em ligações químicas. A) Baloço; B) Tesoura; C) Oscilar; D) Torção. ^[34]	20
Figura 13 - Curvas de energia potencial referente à molécula diatómica A-B, em função da distância internuclear. A tracejado: segundo o modelo do oscilador harmónico a uma dimensão; A cheio: segundo o oscilador de Morse. ^[8]	22
Figura 14 - Curvas de energia potencial de uma molécula diatómica em função da distância internuclear. A) Segundo o Modelo Harmónico; B) Segundo Modelo Anarmónico. ^[7]	23
Figura 15 - Equipamento básicos de um espectrofotómetro NIR. ^[Autor]	25
Figura 16 - Esquema ilustrativo do interferómetro de Michelson e dos espectros resultante da utilização da Transformada de Fourier. ^[21]	27
Figura 17 - Esquema representativo relativamente ao modo de medição em Transmitância. ^[7]	29
Figura 18 - Esquema representativo relativamente ao modo de medição em Refletância Difusa. ^[7]	30

Figura 19 - Esquema representativo relativamente ao modo de medição em Transfletância. ^[6]	31
Figura 20 - Titulador de Karl Fischer. ^[23]	34
Figura 21 - Ilustração dos principais métodos de análise multivariada de análise quantitativa e qualitativa em espectroscopia NIR. ^[18]	39
Figura 22 - Decomposição em variáveis latentes da matriz x. ^[Adaptado da referência 32]	42
Figura 23 - Decomposição em variáveis latentes da matriz y. ^[Adaptado da referência 32]	42
Figura 24 - Comparação entre os espectros originais e a aplicação do pré-processamento SNV. ^[34]	44
Figura 25 - À Esquerda: Espectrofotómetro de Infravermelho Próximo equipado com sonda. À Direita: Acessório termostaticado adquirido.	50
Figura 26 - Karl Fischer utilizado no método de referência para a quantificação do teor de água.....	51
Figura 27 - Detecção de amostras outliers em modelos lineares. À direita: Gráfico do resíduo espectral, à esquerda: gráfico de propriedades residuais.	59
Figura 28 - Espectros NIR empregues na biblioteca espectral para o desenvolvimento da calibração de solventes A1.	60
Figura 29 - Espectros NIR pré tratados e demonstração da região espectral selecionada para a calibração dos solventes A1.	61
Figura 30 - Retas de calibração obtidas para a calibração dos solventes A1.....	62
Figura 31 - Gráfico de scores obtidos para os solventes A1.....	63
Figura 32 - Gráfico 3D para os scores dos três fatores obtido para a calibração dos solventes A1.	64
Figura 33 - Espectros NIR empregues na biblioteca espectral para o desenvolvimento da calibração de diluentes A1.....	67
Figura 34 - Espectros NIR pré tratados e da região espectral selecionada para a calibração dos diluentes A1.	68
Figura 35 - Retas de calibração obtidas para a calibração dos diluentes A1.	69
Figura 36 - Gráfico de scores obtidos para os diluentes A1.	70
Figura 37 - Gráfico 3D obtido para a calibração dos diluentes A1.....	70
Figura 38 - Espectros NIR empregues na biblioteca espectral para o desenvolvimento da calibração de resinas A1.....	73
Figura 39 - Espectros NIR pré tratados e demonstração da região espectral selecionada para a calibração das resinas A1.....	74
Figura 40 - Retas de calibração obtidas para a calibração das resinas A1.	74

Figura 41 - Gráfico de scores obtidos para as resinas A1.	75
Figura 42 - Gráfico 3D obtido para a calibração das resinas A1.....	76
Figura 43 - Espectros NIR empregues na biblioteca espectral para o desenvolvimento da calibração do verniz A1.....	78
Figura 44 - Espectros NIR pré tratados e demonstração da região espectral seleccionada para a calibração dos vernizes A1.	79
Figura 45 - Reta de calibração obtida para a calibração dos vernizes A1.	80
Figura 46 - Gráfico de scores obtidos para os vernizes A1.	81
Figura 47 - Gráfico 3D obtido para a calibração dos Vernizes A1.	81
Figura 48 - Espectros NIR empregues na biblioteca espectral para o desenvolvimento da calibração do teor de água.....	84
Figura 49 - Espectros NIR pré tratados e indicação da região espectral seleccionada para a calibração do teor da água.....	85
Figura 50 - Reta de calibração obtida para a calibração do Teor de água.....	85
Figura 51 - Gráfico dos valores obtidos pelo modelo desenvolvido do Teor de água em função dos valores de referência.	87

Lista de Abreviaturas

AOTF - Acousto-optic tunable filters - Filtro óptico-acústicos sintonizáveis

CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A.

InGaAs - Detetor índio-gálio-arsénio

IV - Infravermelho

LED - Light Emitting Diode - díodo emissor de luz

NIR - Near-Infrared Spectroscopy - Espetroscopia de Infravermelho Próximo

FT-NIR - Fourier Transform Near-Infrared - Espetrofotómetro de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier

PCA - Principal Component Analysis - Análise dos Componentes Principais

PDA - Photodiode Array - Arranjo de fotodiodos

PLS - Partial Least Squares - Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais

R^2 - Regression Coefficient - Coeficiente de Correlação

RMSECV - Root Mean Square Error of Cross Validation - Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada

SIMCA - Suave Modelagem Independente da Analogia de Classe

SNV - Standard Normal Variate - Variação de Padrão Normal

 **Capítulo 1**

1. Introdução

1.1. Objetivos e programa de trabalho realizado

O presente trabalho insere-se no âmbito do estágio curricular do Mestrado em Química da Faculdade de Ciências do Porto e foi desenvolvido na empresa CIN – Corporação Industrial do Norte. O estágio consistiu na execução de um projeto na área da Química Analítica, tendo como principal objetivo a aplicação da técnica de Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) no controlo de qualidade de matérias-primas e produtos acabados no que se refere à sua identificação e quantificação do teor de água e silicone.

Na indústria de tintas os parâmetros de qualidade são rigorosos, particularmente quando se refere a tintas e vernizes que são utilizados para benefício humano, como é o caso da utilização de tintas para fins decorativos originando ambientes agradáveis e atrativos ou para proteção contra a corrosão. A CIN é uma empresa que surge no ramo das tintas, reconhecida a nível internacional pela qualidade dos seus produtos. Esta empresa apresenta um sistema de controlo de qualidade exigente visto que este é um requisito importante para que os produtos tenham a finalidade pretendida e do agrado do consumidor.

No presente trabalho foram desenvolvidos métodos que permitem a identificação de matérias primas e de produtos acabados por critério de aceitação/rejeição das diversas amostras, assim como a quantificação dos seus teores de água e de silicone.

Nas últimas duas décadas, a Espectroscopia NIR tem vindo a ser usada com êxito em processos de controlo de qualidade por apresentar como vantagens o facto de ser de execução rápida ao não exigir a preparação prévia das amostras e permitir obter informações relevantes em tempo real e durante um período curto de tempo sem gerar resíduos.

Apesar desta técnica disponibilizar muita informação qualitativa e quantitativa à cerca das amostras ensaiadas, a sua fraca seletividade não permite que se extraia aquela informação sem recurso a software quimiométrico. A quimiometria permite relacionar os dados obtidos de cada espectro com a informação cedida pelos métodos de referência de modo a que seja possível verificar se as amostras se encontram dentro dos parâmetros estabelecidos.

A primeira fase deste projeto foi dedicada à formação sobre o modo de funcionamento do equipamento e do software quimiométrico. Neste período foram

desenvolvidas as calibrações de solventes, com o intuito de perceber qual seria o método quimiométrico mais adequado para o desenvolvimento deste projeto. Inicialmente os modelos foram desenvolvidos pela Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês, Principal Component Analysis). Embora este método quimiométrico fosse adequado para o primeiro software quimiométrico, este não era compatível com o modo de funcionamento do último software, pelo que foi necessário desenvolver novamente todas as calibrações pelo método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês, Partial Least Squares).

Estabelecidos todos os parâmetros adequados ao desenvolvimento das calibrações, prosseguiu-se com a construção das calibrações referentes à identificação e quantificação das diversas amostras: diluentes, aditivos, resinas, vernizes, endurecedores e a percentagem de água e de silicone.

Após a conclusão das calibrações, efetuou-se a validação com a realização de ensaios com lotes de amostras que não estavam incluídos na calibração, passando-se de seguida à otimização das mesmas.

1.2. Entidade de acolhimento

O Grupo CIN tem como atividade principal a produção e comercialização de tintas, vernizes e produtos afins. A CIN dedica a sua atividade a distintos segmentos de mercado: Decorativos, Indústria, Anti corrosão e Acessórios, cada um com um peso distinto no mercado onde a CIN está presente.

A história da empresa inicia-se em 1917 quando se fundou a *Companhia Industrial do Norte Lda.*, na qual a sua atividade se centrava exclusivamente no fabrico de tintas, óleos, vernizes, sabões e na conseqüente comercialização. Em 1926 é constituída a *CIN (Corporação Industrial do Norte S.A.)*, nome que permanece até aos dias de hoje.

Desde a sua fundação, a CIN nunca parou de evoluir sendo que em 1950 aumentou a sua cota de mercado e alcançou a liderança nacional ao nível dos materiais aplicados no acabamento industrial. Em 1970 verificou-se um grande avanço ao nível das tintas decorativas devido ao seu forte crescimento nos mercados do setor da construção civil.

Em 1970 e 1973, o Grupo CIN apostou fortemente numa política de crescimento e internacionalização dos seus produtos, o que levou à criação e desenvolvimento de diversas empresas nas ex-colónias portuguesas, nomeadamente as Tintas CIN Angola e as Tintas CIN Moçambique, SARL. Porém, a política de expansão seguida pela

empresa não se limitou apenas a estes dois países, expandindo os seus produtos para a Espanha, França e ainda para as ilhas dos Açores e da Madeira. Com a aquisição de outras empresas do ramo das tintas e com a constituição de parcerias com outras empresas inseridas no mercado, a CIN adquiriu ainda a *Barnices Valentine* em Espanha e a *Celliose* em França.

Em 1980 e 1990, a nível nacional, foram acrescentadas ao grupo, a *Fábrica de Tintas Lacose Lda.* e a *Sotinco – Sociedade de Tintas de Construção, S.A.*

Um marco bastante importante e que veio revolucionar o mercado das tintas decorativas em Portugal foi o lançamento, em 1991, do sistema COLORMIX.

No século XXI, a empresa continuou a implementar o seu plano de crescimento, reforçando a sua participação em diversas empresas e com o estabelecimento de novas parcerias a nível internacional e nacional.

Segundo a prestigiada *Coatings World Magazine* a CIN alcançou o 53º lugar do ranking mundial de empresas produtoras de tintas em 2014.

Para além da empresa central CIN, a nível nacional o Grupo CIN é constituído, pela *Sotinco* e *NITIN*. A nível internacional é constituída pela *Barnices Valentine*, pela *Industria de La Pintura* e pela *CIN Canárias* em Espanha, pela *Artilin* e pela *Celliose* em França, pela *Tintas CIN de Angola*, SARL em Angola e, por fim, por *Tintas CIN Moçambique*, SARL em Moçambique. ^{[3][4]}

1.3. O Laboratório Analítico

O laboratório analítico do grupo CIN encontra-se situado no Centro de Investigação e Desenvolvimento na Maia e é neste local onde se efetua o controlo de qualidade de matérias-primas da unidade fabril CIN-MAIA e os ensaios analíticos para todo o grupo.

Atualmente, este laboratório possui dois cromatógrafos gasosos (GC-FID e HS-GC-MS), dois espectrofotómetros de Infravermelho (FT-IR e FT-NIR), e um cromatógrafo líquido de alta eficiência (uHPLC), entre outros equipamentos. Estes de modo isolado ou em parceria com outros, permitem determinar o conteúdo de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis em tintas (COV e COSV), obter informações preciosas em situações de reclamação, identificar os constituintes relevantes em formulações desconhecidas, e ainda determinar a quantidade de componentes que se encontram presentes nas formulações de tintas. ^[4]

 **Capítulo 2**

2. Noções Gerais sobre Tintas

2.1. Breve História da Indústria de Tintas

O fascínio humano por tintas existe desde os tempos pré-históricos. O primeiro testemunho de pintura foi sem dúvida, a pintura de animais e cenas de caça nas paredes das cavernas descobertas há mais de 20.000 anos, como testemunha a gravura documentada na Figura 1.

As tintas utilizadas pelo homem primitivo foram produzidas através de materiais que estes foram descobrindo durante o seu quotidiano, o que leva a pensar que estes desenhos eram executados a partir de gordura animal e agregados de terras coradas.



Figura 1 - Ilustração de pinturas de animais e cenas de caça realizadas pelo humano nas paredes das cavernas. ^[5]

Com o decorrer dos anos, a necessidade de descobrir novas cores para os primeiros artistas se exprimirem melhor, conduziu à procura de outros materiais que pudessem ser usados como corantes, conduzindo naturalmente à necessidade de os misturar entre si. A procura incessante de novos materiais corantes acabou por promover o uso de pigmentos em pasta em vez de fragmentos sólidos, originando o conceito de pigmento e verniz.

No século XVIII e XIX, muitas fábricas de vernizes, pigmentos e tintas, estabeleceram-se na Europa. Ainda que funcionassem com equipamentos bastante primitivos, constatou-se um avanço bastante significativo no que diz respeito à quantidade de produtos disponíveis no mercado.

A revolução industrial foi um marco com bastante relevo, uma vez que exerceu pressão para o desenvolvimento da tecnologia das tintas e vernizes. Este período

acabou por introduzir um enorme desafio na área dos revestimentos, uma vez que as máquinas, em particular as de grande porte, e as estruturas de ferro tinham a necessidade de serem protegidas contra a corrosão. Tal facto motivou o aparecimento de múltiplos estudos, onde o principal objetivo era o desenvolvimento de tintas de qualidade e em quantidades suficientes de modo a responder à necessidade da procura.

Apesar dos principais desenvolvimentos ao nível da tecnologia e da economia que transformaram significativamente a indústria terem ocorrido no início do século XX, foi em meados do século XIX que surgiram as primeiras tintas no mercado. O seu aparecimento levou à utilização de novos conceitos de formulação e à utilização de novas matérias-primas como é o exemplo do talco, carbonato de cálcio, entre outros.

O século XX foi então o começo da transformação de uma indústria quase artesanal numa indústria altamente sofisticada a nível de termos técnicos e estruturais.^[6]

2.2. As Tintas e os seus constituintes principais

Um dos componentes que mais contribuem para a beleza, proteção e até mesmo longevidade dos equipamentos são as tintas. É frequente lidar-se com situações onde os revestimentos são empregues sem serem notados, passando despercebida a sua utilidade ou importância. Um bom exemplo disso são, sem dúvida, os equipamentos domésticos, os computadores e outros equipamentos eletrónicos, cuja longevidade e qualidade de funcionamento não seriam as mesmas sem as tintas a protegerem muitos dos seus elementos.



Figura 2 - Exemplo de uma Tinta aquosa para paredes interiores.^[4]

Segundo a norma NP41, uma tinta é definida como uma composição pigmentada líquida, pastosa ou sólida que, quando aplicada em camada fina sobre uma superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após a diluição, dispersão em produtos voláteis ou fusão, é convertível ao fim de certo tempo, numa película sólida, contínua, corada e opaca.

Os principais constituintes de uma tinta, que se encontram referidos na Figura 4, são o extrato seco e o veículo volátil. O extrato seco contém fundamentalmente os componentes sólidos ou líquidos não voláteis constituídos por pigmentos, cargas,

veículo fixo e aditivos diversos, enquanto o veículo volátil reúne os componentes líquidos de baixa temperatura de ebulição habitualmente designados por solventes, aditivos e diluentes.

Segundo a norma NP41, um verniz é definido como uma composição não pigmentada líquida, pastosa ou sólida que, quando aplicada em camada fina sobre uma superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após diluição, é convertível, ao fim de certo tempo, numa película sólida, contínua, transparente ou translúcida e mais ou menos dura.



Figura 3 - Exemplo de um Verniz transparente para madeiras de interior. ^[4]

Os principais constituintes de um verniz, são o extrato seco e o veículo volátil. O extrato seco contém fundamentalmente o veículo fixo e aditivos diversos, enquanto o veículo volátil reúne os componentes líquidos designados por solventes, aditivos e diluentes, como se encontram referidos na Figura 5. ^{[3][6]}

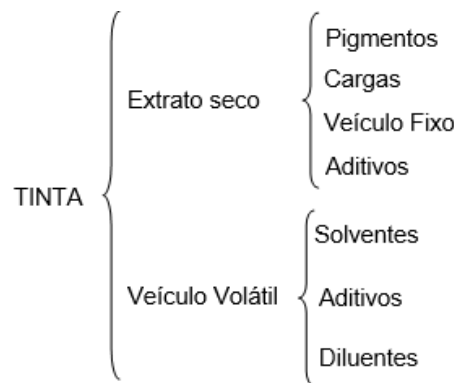


Figura 4 - Esquema ilustrativo da composição geral de uma tinta. ^[6]

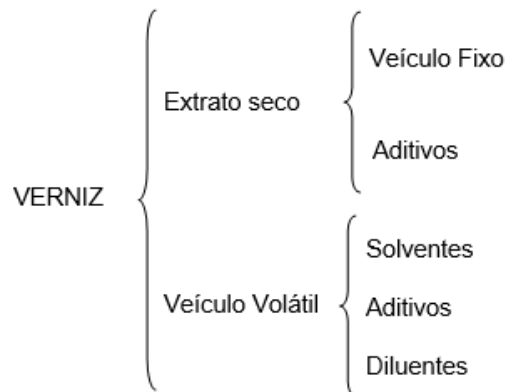


Figura 5 - Esquema ilustrativo da composição geral de um Verniz. ^[6]

De seguida será descrito com maior pormenor a função de cada um dos componentes da tinta, de modo a se compreender melhor como interagem entre si física e quimicamente de forma a que a tinta apresente as características pretendidas.

2.2.1. Pigmentos

Os pigmentos são utilizados numa tinta para modificar as propriedades óticas das mesmas ou de outros produtos onde estes são incorporados. A propriedade mais intuitiva que os caracteriza é a sua capacidade de atribuir cor aos revestimentos. Além das propriedades óticas, os pigmentos podem ser necessários para se obter opacidade, uma vez que as tintas também são utilizadas para proteger as superfícies sobre as quais são aplicadas.

As suas características devem-se essencialmente à combinação de dois efeitos: absorção e difração da luz visível. De forma geral, a cor do pigmento é determinada fundamentalmente pela absorção da luz na região do visível do espectro eletromagnético e é influenciada pela sua estrutura química, enquanto a sua opacidade resulta da difração e é influenciada pelo índice de refração.

Além de proporcionar as propriedades referidas anteriormente, os pigmentos têm ainda que satisfazer os seguintes requisitos:

- Ser capazes de suportar as influências dos meios em que são utilizados;
- Ser compatíveis com o meio ambiente e não serem nocivos para a saúde humana;
- Ter um custo adequado face aos materiais em que vão ser incorporados;
- Permitir obter as características desejadas dos materiais em que vão ser empregues (brilho, resistência ao calor).

Segundo, a norma portuguesa NP41, um pigmento é definido como sendo substâncias sólidas, praticamente insolúveis no veículo, usadas na preparação de tintas com o fim de lhes conferir cor e opacidade ou certas características especiais.

Os pigmentos são divididos em dois grupos distintos: inorgânicos e orgânicos como é salientado no esquema ilustrativo da Figura 6. ^[6]

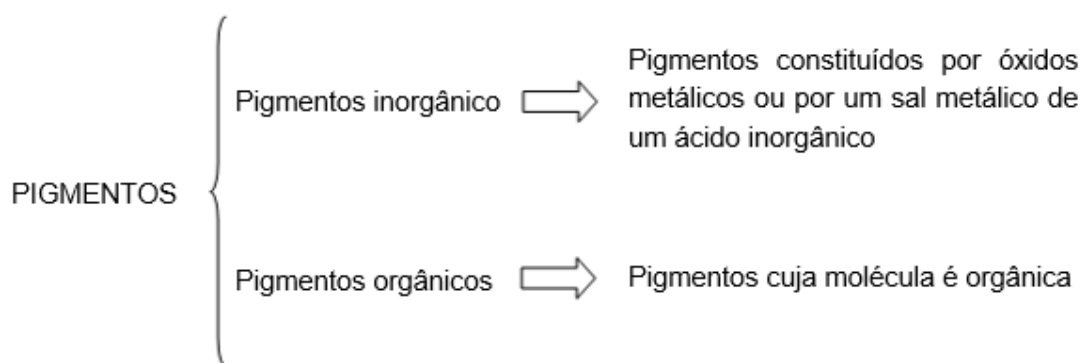


Figura 6 - Esquema ilustrativo da constituição genérica de um pigmento. [6]

2.2.2. Cargas

As cargas são vistas como matérias-primas que se encontram na formulação das tintas para baixar o seu preço, uma vez que o seu fraco poder de cobertura e a sua insolubilidade no veículo permite aumentar o teor de sólidos de uma forma bastante económica. Além deste fator, as cargas podem influenciar fortemente o comportamento dos produtos finais onde são incorporadas.

Recorrendo, mais uma vez, à norma portuguesa NP 41, as cargas são definidas como substância que sob a forma de partículas mais ou menos finas, de fraco poder de cobertura, insolúveis nos veículos, são empregues como constituintes de tintas com o fim de lhes modificar determinadas propriedades, como é o caso do preço, resistência química, brilho, sedimentação, resistência à abrasão, comportamento anticorrosivo e viscosidade. [3][6]

2.2.3. Veículo fixo/Resinas

A porção principal do veículo fixo é constituída pelos óleos e resinas que o compõe. Este componente é o principal responsável pelas características do revestimento da película, sendo que a resina é responsável pela formação do filme depois do produto final ser aplicado e seco.

As resinas que se encontram nas tintas, vernizes e em outros produtos, podem ser acrílicas, vinílicas, epóxi e endurecedoras de epóxi. [3]

Pela norma portuguesa NP 41 o conceito de veículo fixo é definido por um conjunto de componentes das tintas, vernizes ou produtos similares que permitem a formação da película sólida. Por sua vez, a resina é caracterizada por ser constituída por substâncias orgânicas sólidas, semissólidas ou líquidas, amorfas, termoplásticas ou termoendurecíveis, más condutoras da eletricidade, em geral insolúveis na água, mas solúveis em alguns solventes orgânicos. ^[6]

2.2.4. Solventes e Diluentes

Os diluentes são um elemento essencial que se encontram presentes na formulação das tintas por permitir que se alcance com facilidade as características mais apropriadas de uma tinta. No entanto há que ter em atenção à sua escolha, uma vez que um diluente desadequado pode alterar completamente o comportamento do produto final.

Os solventes, como já foi referido anteriormente, estão incorporados no fabrico de tintas e geralmente são eliminados por evaporação no processo de secagem. A viscosidade durante as várias fases de secagem depende da velocidade de evaporação do solvente, sendo necessário ter em atenção à velocidade com que ocorre a evaporação, pois pequenas alterações no decurso desta etapa podem alterar irremediavelmente as características do produto final.

De acordo com a norma portuguesa NP 41, os solventes definem-se como sendo líquidos voláteis nas condições normais de secagem, capazes de dissolver o veículo fixo das tintas e dos vernizes. Por sua vez, os diluentes são líquidos voláteis, parcial ou totalmente miscíveis com o veículo, que adicionados a uma tinta ou verniz, durante o processo de fabrico ou no momento da aplicação, lhe reduzem a viscosidade.

Os solventes e os diluentes que estão presentes nas tintas são constituídos habitualmente por hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, ésteres, cetonas, éteres e ésteres glicólicos. ^[6]

No que diz respeito às características, os solventes e os diluentes podem influenciar grandemente o produto final nos aspetos seguintes:

- Poder solvente – As funções essenciais dos solventes numa tinta é dissolver a resina e proporcionar uma solução clara e homogénea e permitir a viscosidade adequada;

- Volatilidade – A evaporação é essencial não só por fazer parte do processo de secagem, mas também para controlar a viscosidade da tinta durante as várias fases de secagem;
- Cheiro, toxicidade, preço – outras características das tintas como é o caso do cheiro, toxicidade e preço podem ser influenciadas pelos solventes. ^[6]

2.2.5. Aditivos

Os aditivos são componentes incorporados em pequenas quantidades nas tintas, vernizes e produtos similares que contribuem positivamente para facilitar o processo de fabrico do revestimento, melhorar a sua estabilidade na embalagem, facilitar a sua aplicação e resolver defeitos que possam existir na película do revestimento. Os aditivos são parte integral das formulações das tintas, o que faz com que a sua escolha seja um passo indispensável no desenvolvimento do produto final.

Tendo em consideração a norma portuguesa NP 41, os aditivos são definidos como substâncias incorporadas em pequena percentagem nas tintas, vernizes e produtos similares com o fim de lhes alterar acentuadamente determinadas características.

Os aditivos são usualmente agrupados consoante a função que exercem no revestimento e não pela sua composição química ou forma física que apresentam. Este facto é justificado uma vez que nos aditivos a única característica que realmente importa é a função que estes exercem. Os grupos de aditivos mais comuns são bactericidas, fungicidas e algicidas, secantes, agentes anti pele, agentes anti espuma molhantes e dispersante, agentes tixotrópicos e anti sedimento e estabilizadores do comportamento dos revestimentos expostos à luz solar. ^[6]

 **Capítulo 3**

3. Técnicas instrumentais empregues no projeto

Neste capítulo serão abordadas as técnicas instrumentais que foram empregues durante o projeto, nomeadamente a Espectroscopia NIR e o método de referência para a quantificação do teor de água, Karl Fischer. Contudo, dar-se-á mais ênfase à Espectroscopia NIR uma vez que foi esta a técnica instrumental fundamental para o desenvolvido do estudo, e apenas será feita uma breve referência ao Karl Fischer.

3.1. Espectroscopia de Infravermelho Próximo

3.1.1. Referências Históricas

A descoberta da radiação do Infravermelho (IR, do inglês, *infrared*) foi atribuída ao astrónomo e músico Frederick William Herschel, em 1800. Durante as suas tentativas referente à descoberta do planeta Urânio, Herschel obteve um resultado de extrema importância num estudo onde se pretendia compreender qual a contribuição das diferentes cores do espectro solar, no aumento da temperatura das substâncias expostas à incidência das correspondentes radiações. Sir Herschel começou por decompor a luz solar em todas as cores do espectro com o auxílio de um prisma de vidro transparente à radiação além da região visível. Procedeu à medição da temperatura associada à radiação de cada uma das cores do espectro solar, tendo observado um aumento significativo da temperatura no sentido da luz vermelha. O valor mais alto da temperatura foi encontrado na região que sucede à cor vermelha, levando a concluir que se tratava de um novo tipo de radiação não-visível que sofria efeitos como reflexão, refração, absorção e transmissão, tal como a radiação visível. Esta zona recém-descoberta foi então denominada genericamente de radiação infravermelho, sendo hoje designada de radiação infravermelho próximo (NIR). ^{[7] [8] [9]}

Durante um longo período de tempo, aproximadamente 100 anos, a espectroscopia NIR não foi objeto de profundo estudo pela comunidade científica, uma vez que não havia qualquer informação atrativa adicional ao nível desta região espectral.

Em 1900, Coblenz iniciou um estudo do qual conseguiu obter os primeiros espectros de adsorção de compostos puros na região NIR, tendo constatado o elevado interesse e relevância destes espectros na caracterização de compostos orgânicos, em particular na identificação dos seus grupos funcionais.

Em 1960, os esforços para desenvolver métodos instrumentais para aplicação na agricultura pelo Departamento de Agricultura dos EUA, iria terminar com o reconhecimento da medição de refletância difusa através de um estudo desenvolvido por Karl Norris. Norris pesquisou novos métodos para a determinação da humidade em produtos agrícolas, onde os primeiros resultados foram publicados em 1965 e reeditados numa edição especial do *Journal of Near Infrared Spectroscopy* em 1996. Este estudo desenvolvido por Norris, teve um marco essencial na história desta técnica, uma vez que este abriu o caminho para a utilização da refletância difusa como uma medição não destrutiva na região NIR, o que tornou possível desenvolver análises sem qualquer tipo de pré-tratamento. Após o conhecimento das potencialidades demonstradas por Norris, a espectroscopia NIR desenvolveu-se rapidamente e impulsionou o aparecimento de novos e expeditos métodos de aquisição e tratamento de dados. ^[7]

Nas décadas de 80 e 90 do século passado, após todos os trabalhos desenvolvidos por Karl Norris, a técnica NIR foi fortemente impulsionada pelo avanço da instrumentação e desenvolvimento da quimiometria. A quimiometria é uma área da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos com a finalidade de salientar informações relevantes a partir dos dados experimentais que de outra forma permaneceriam ocluídas e mascaradas pela restante informação. ^[10]

Nos últimos dez anos, a espectroscopia NIR transformou-se numa técnica bastante popular pelo seu uso generalizado em sistemas de controlo de qualidade de processos de produção industrial. A melhoria da instrumentação, e particularmente o desenvolvimento do software quimiométrico sentido nos últimos anos, tem contribuído para a sua expansão, sendo hoje requisitada por variadíssimos laboratórios de controlo de qualidade de diferentes setores industriais, nomeadamente alimentar, têxtil, cosmético, ambiental, petrolífero, farmacêutico, florestal, medicinal, bem como no setor de tintas, vernizes e revestimentos. ^{[10][11]}

3.1.2. A Espectroscopia de Infravermelho

O termo espectroscopia designa o estudo da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria, com o intuito de evidenciar e esclarecer o comportamento de qualquer medida de uma grandeza como função do comprimento de onda ou da frequência da radiação incidente. A localização no espectro eletromagnético da radiação usada e a natureza da grandeza medida, são os dois aspetos diferenciados das diversas técnicas de espectroscopia empregues em análise química, como é o caso da espectroscopia de raio-X, a espectroscopia Raman, a espectroscopia de infravermelho, a espectroscopia NIR e a espectroscopia de impedância eletroquímica.

Por ser uma técnica não destrutiva, por apresentar uma elevada versatilidade analítica, por ser um método rápido de execução, pela ausência de tratamento prévio da amostra na maioria dos ensaios e a existência de métodos quimiométricos adequados ao tratamento dos resultados, fazem da espectroscopia NIR uma das técnicas mais requisitadas na última década pelos laboratórios de controlo de qualidade e fundamental dos mais diversos setores de produção.

A região do IV situa-se entre as regiões do visível e do micro-ondas no espectro eletromagnético e, tal como está salientado na Figura 7, é subdividida em três regiões distintas: infravermelho próximo (NIR), médio (MIR) e longínquo (FIR). A região NIR corresponde a uma faixa de radiação eletromagnética com energia compreendida entre $2,65 \times 10^{-19}$ e $7,96 \times 10^{-20}$ J que corresponde à zona de comprimento de onda entre 750 e 2500 nm. [7] [11]

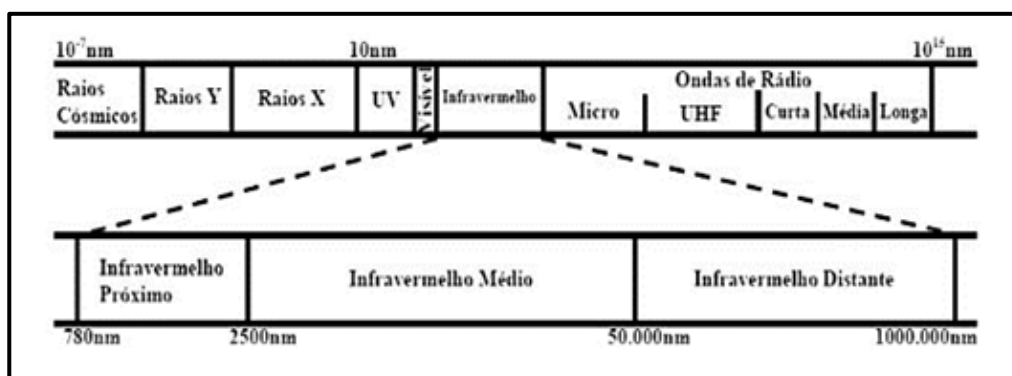


Figura 7 - Localização da região infravermelha próxima no espectro eletromagnético. [12]

A espectroscopia NIR dá origem a espectros complexos caracterizados por possuírem bandas largas e pouco intensas provenientes da sobreposição de bandas

de absorção que se identificam, principalmente, como bandas sobretons (*overtones*) e bandas de combinação de modos fundamentais de vibrações moleculares tais como C-H, O-H, N-H, S-H e C=O do mesmo grupo funcional.

As bandas sobretons apresentam valores de frequência que correspondem a múltiplos inteiros dos modos fundamentais de vibração. Para o valor de frequência de um dado modo fundamental de vibração, ν , os sobretons surgem no espectro de absorção com valores de frequência muito próximos de 2ν , 3ν e assim sucessivamente. Por sua vez, as frequências das bandas de combinação são predominantemente combinações lineares das frequências dos modos fundamentais vibracionais que lhes deram origem. Para o valor de frequência de modos fundamentais de vibração, ν_a e ν_b , podem resultar bandas de combinação com valores de $(\nu_a + \nu_b)$, $(\nu_a - \nu_b)$, $(\nu_a + 2\nu_b)$.

Como a frequência é inversamente proporcional ao comprimento de onda e diretamente proporcional à energia, as bandas NIR apresentam frequências, duas ou três vezes superiores às frequências das bandas dos modos fundamentais de vibração.^[13] Em contrapartida, são mais fracas que as bandas das vibrações fundamentais que lhes deram origem, embora as bandas que surgem a frequências menores são mais intensas e apresentam melhor resolução do que as bandas de maior frequência, como é ilustrado na Figura 8.

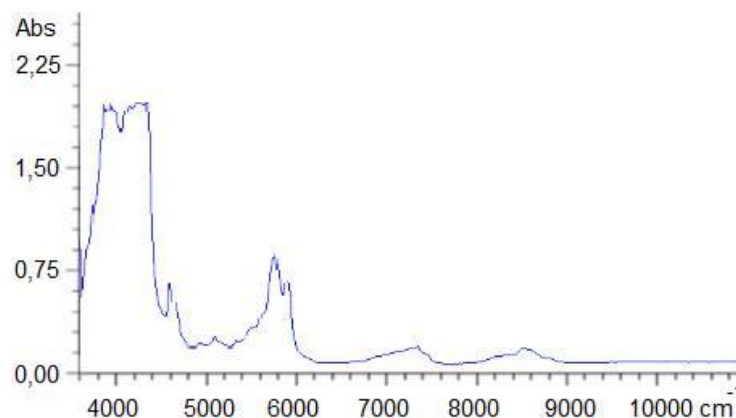


Figura 8 – Espectros de absorvância na região NIR de uma determinada amostras

Deste modo, os espectros NIR são, em geral, bastante complexos e de difícil interpretação, mas as suas bandas de absorção únicas disponibilizam preciosa informação que pode ser usada para fins de análise qualitativa ou quantitativa.

Para isso, basta recorrer a métodos estatísticos e computacionais, nomeadamente a quimiometria, para se proceder ao desenvolvimento de calibrações multivariadas a partir de vários comprimentos de onda, de modo a diferenciar as diferentes propriedades das amostras. [11][14][15]

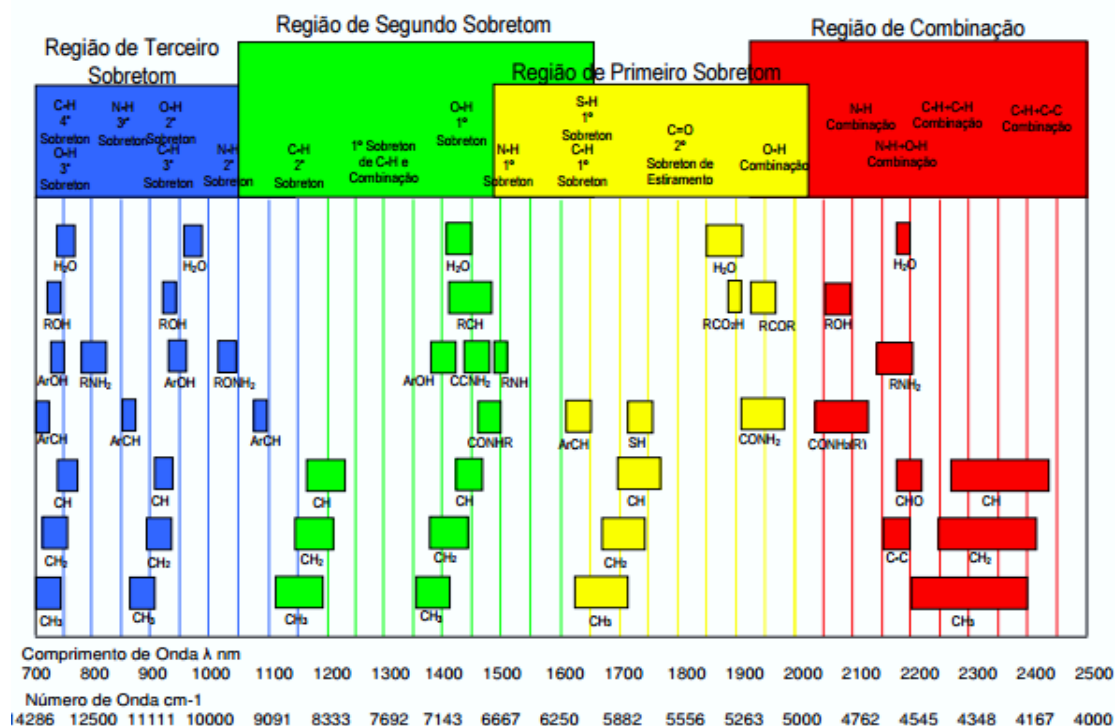


Figura 9 – Comprimentos de onda de algumas bandas no IV para compostos orgânicos e água. [Adaptado de 13]

Nos hidrocarbonetos alifáticos, o primeiro conjunto de bandas de combinação surgem entre os 2000-2400nm, as primeiras bandas sobretoms ocorrem entre 1600-1800 nm, enquanto as segundas observam-se entre 1000-1200 nm. Os grupos CH olifénicos dão origem a bandas de absorção na região de 1620 e 2100 nm para o grupo vinilo e 1180, 1680, 2150 e 2190 nm para as olefinas cis, enquanto os CH aromáticos surgem aos 1685 e 1142 nm. As bandas de absorção CH em composto oxigenados, como é o caso dos epóxis, são bandas úteis para a avaliação qualitativa e quantitativa das resinas epóxis e surgem a 1650nm, sendo que os epóxidos terminais apresentam uma banda específica a 2207 nm. [11]

A primeira e a segunda banda sobretom das vibrações de estiramento OH dos álcoois e fenóis surgem aos 1400 e 1000 nm, enquanto as vibrações de alongamento situam-se a 2000 nm. Uma das principais aplicações da espectroscopia NIR está relacionada com as bandas de sobretom e de combinação da vibração molecular O-H, que é a determinação do teor de água em diferentes tipos de amostras. O espectro NIR

da água apresenta uma banda de combinação a 1940 nm e a 1440 nm ocorre a primeira banda sobretom, como é indicado na Figura 10. [11]

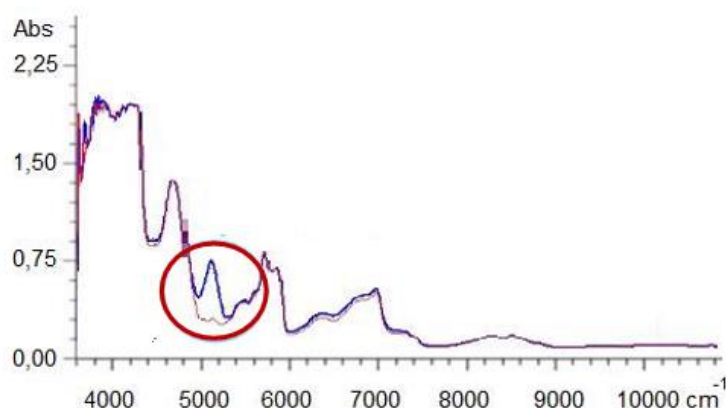


Figura 10 - Espectro NIR onde é possível visualizar a presença de água numa amostra. **A vermelho:** Amostra original; **A Azul:** Amostra com água.

As bandas sobretoms e as bandas de combinação da vibração molecular N-H são igualmente adequadas para uma análise quantitativa de substâncias com o grupo amina por se encontrarem bem resolvidas. Para as aminas aromáticas primárias, a banda de combinação ocorre a 1972 nm, a primeira banda sobretom assimétrica e simétrica das bandas de deformação por alongamento a 1446 e 1492 nm, enquanto a segunda banda sobretom simétrica surge a 1020 nm. [11]

3.1.3. Aspectos teóricos da Espectroscopia NIR

Quando a radiação IV incide sobre uma substância, parte ou a totalidade dessa radiação é absorvida pelas ligações químicas expostas à radiação, conduzindo-lhes alterações nas suas formas de vibração. Para que isso aconteça, é necessário que a radiação IV provoque a excitação dos modos vibracionais de maneira a que a sua energia corresponda à diferença de dois níveis energéticos.

As moléculas apresentam frequências características de vibração ou modos normais de vibração, que dependem da sua geometria e do seu número de átomos. Por exemplo, para uma molécula com n átomos existem $3n-5$ modos vibracionais se a molécula for linear e $3n-6$ se a molécula for não linear, que se podem agrupar em duas categorias, de acordo com o tipo de alteração que causam, como é o caso de vibração de estiramento (*stretching*) e vibração por deformação angular (*bending*).

As vibrações de estiramento ocorrem através de uma variação contínua na distância interatômica entre os dois átomos ao longo do eixo de ligação resultando no alongamento ou encurtamento da ligação. Este movimento pode ser designado como simétrico quando ao mesmo tempo os átomos vibrantes se afastam e se aproximam do átomo central ou assimétrico quando um átomo vibrante se afasta e o outro se aproxima do átomo central, como é indicado na Figura 11.

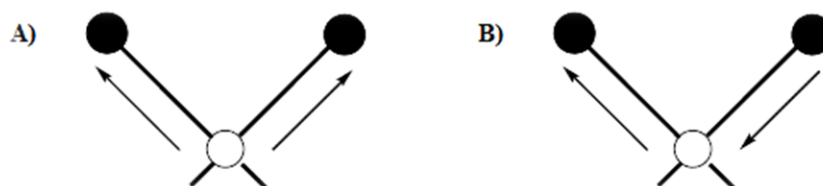


Figura 11 – Tipos de vibrações de estiramento existentes em ligações químicas. A) Vibrações de estiramento simétrica. B) Vibrações de estiramento assimétrica. ^[34]

As vibrações de deformação angular surgem dos movimentos que os átomos realizam provocando a variação do ângulo entre duas ligações. Podem ocorrer dentro ou fora do plano da molécula, e ainda, simétricas ou assimétricas, consoante o sentido do movimento que cada átomo realiza, como se observa na Figura 12. Os quatro tipos de vibrações fundamentais comuns são designados como tesoura (scissoring), baloiço (rocking), oscilar (wagging) e torção (twisting), ilustrados na Figura 12. ^[16]

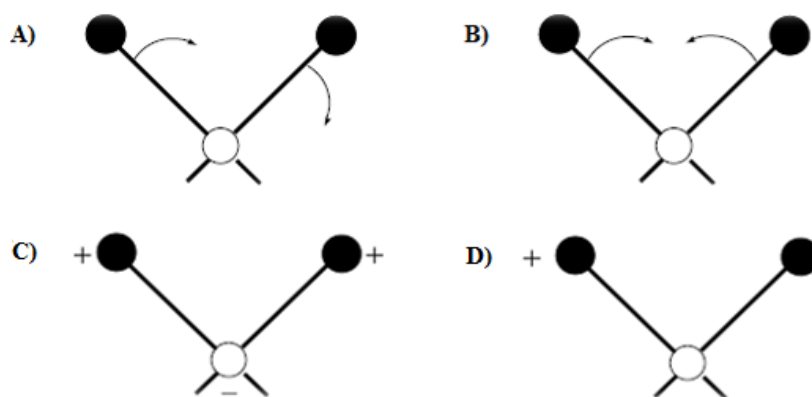


Figura 12 - Tipos de vibrações de deformação existentes em ligações químicas. A) Baloiço; B) Tesoura; C) Oscilar; D) Torção. ^[34]

Contudo, nem todos os modos vibracionais dão origem a bandas visíveis no espectro de IV, visto que nem todos os tipos de vibração podem ser excitados pela

radiação IV. Para que se observe absorção da radiação IV por parte da matéria, são necessárias condições baseadas em duas regras de seleção.

A primeira é relativa à interação entre o campo elétrico oscilante da onda eletromagnética e a molécula. Sempre que um modo vibracional causa uma variação não nula do momento dipolar da molécula em relação à distância internuclear de equilíbrio, surge o aparecimento de um campo elétrico que poderá interagir com o campo elétrico associado à radiação. Quando este campo elétrico atinge a mesma frequência da radiação eletromagnética incidente (frequência de ressonância) ocorre uma variação da amplitude da vibração molecular e conseqüentemente a radiação será absorvida pela molécula. Deste modo, apenas os modos vibracionais que proporcionam variações não nulas do momento dipolar da molécula, é que são detetados em espectroscopia de IV. Por exemplo, tendo em consideração o CO₂ este apresenta quatro modos vibracionais, no entanto apenas dois modos assimétricos, um de estiramento e outro de deformação angular, é que são ativos em espectroscopia de IV, dado que os dois modos simétricos originam variações nulas do momento dipolar da molécula.

A segunda condição deve-se ao facto dos diferentes modos vibracionais ativos, poderem unicamente surgir em determinados níveis de energia vibracional, perfeitamente descritos pelo número quântico vibracional (n). Os diferentes níveis de energia de um modo vibracional, estão relacionados com o afastamento dos átomos à sua posição de equilíbrio na ligação, onde a energia potencial da ligação é mínima. De acordo com o modelo do oscilador harmónico a uma dimensão, qualquer variação detetada ao nível da distância interatómica, resulta num aumento da energia potencial da ligação.

Segundo este modelo, a energia potencial (V) do sistema formado pelos dois átomos em função da distância internuclear tem um comportamento parabólico definido pela Equação 1 e ilustrado na Figura 13.

$$V = \frac{1}{2}k(r - r_{eq})^2 \quad \text{[Equação 1]}$$

onde k corresponde à constante de força da mola (por analogia com a mola elástica), r à distância internuclear em deformação e r_{eq} à distância internuclear de equilíbrio. ^[8]

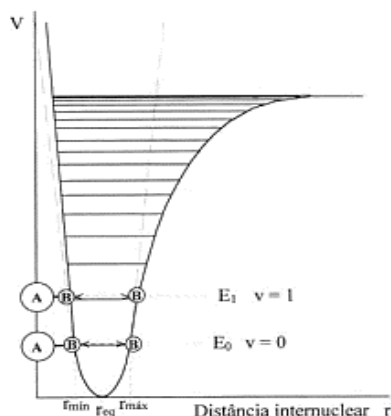


Figura 13 - Curvas de energia potencial referente à molécula diatômica A-B, em função da distância internuclear. A tracejado: segundo o modelo do oscilador harmónico a uma dimensão; A cheio: segundo o oscilador de Morse. [8]

A Figura 13 permite ainda constatar que se a energia vibracional da molécula aumentar para E_1 , a amplitude da vibração aumenta sem se verificar a alteração da frequência da vibração, ou seja, a mola alonga-se e comprime-se mais, mas não se verifica alteração no número de vezes que este processo se repete ao longo do tempo. [8]

A frequência de vibração, ν , depende da constante de força, k e da massa do oscilador, sendo estimada pela Equação 2 e 3:

$$\nu = \left(\frac{1}{2\pi}\right) \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{[Equação 2]}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{[Equação 3]}$$

onde μ é a massa reduzida do oscilador. [7] [8]

Esta abordagem simplista, apesar de ser a um nível introdutório, não se ajusta adequadamente aos sistemas moleculares, uma vez que estes sistemas não assumem perfis contínuos de energia, tal como é previsto pelo modelo do oscilador harmónico.

Assim, aplicando a mecânica quântica ao oscilador harmónico, tais sistemas moleculares só podem ser quantificados quando são definidos pela Equação 4:

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad \text{[Equação 4]}$$

onde h é a constante de Planck, n o número quântico vibracional e ν é o número quântico vibracional.

Quando $n = 0$ e $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ constata-se que os átomos não se encontram completamente parados em relação um ao outro. [7] [8]

Uma restrição adicional imposta, é que as transições só ocorrem entre níveis adjacentes, quando $\Delta v = \pm 1$. Para este modelo quântico, a diferença de energia entre dois estados adjacentes é sempre a mesma como se pode verificar na Figura 14. A energia de radiação eletromagnética absorvida pela molécula deve corresponder à diferença de energia entre dois níveis energéticos adjacentes. [7]

$$\Delta E = E_{v_2} - E_{v_1} = \Delta V h \nu \quad \text{[Equação 5]}$$

Embora sejam proibidas, é frequente observar-se transições entre estados vibracionais com $\Delta n = \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$ isto acontece pelo facto dos modos vibracionais de uma molécula se afastarem, em maior ou menor grau, do comportamento de um oscilador harmónico ideal. Estas transições são designadas por sobretons. São caracterizadas por possuírem valores de frequência que correspondem a múltiplos inteiros dos valores das frequências das vibrações fundamentais, que ocorrem na região do infravermelho médio.

O modelo prevê também que os modos vibracionais ativos são independentes entre si, o que faz com que as bandas de combinação também sejam proibidas. No entanto, tanto as bandas de combinação e sobretons estão presentes e são detetadas experimentalmente na região NIR. Como resultam da consequência de uma quebra relativamente às condições estipuladas pelas regras de seleção, os sobretons e as bandas de combinação são bastante mais fracas do que as correspondentes às bandas de transição fundamental. [7] [9]

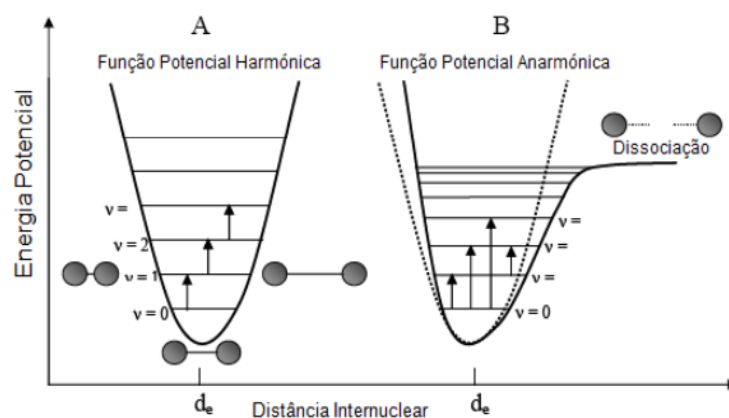


Figura 14 - Curvas de energia potencial de uma molécula diatómica em função da distância internuclear. A) Segundo o Modelo Harmónico; B) Segundo Modelo Anarmónico. [7]

De forma a colmatar as restrições impostas pelo modelo harmónico quântico às transições vibracionais permitidas, foi proposto um modelo anarmónico quântico que se revelou bastante mais realista, Figura 14-B. Este modelo continua a tratar a molécula diatómica como a aproximação de dois centros de massa unidos por uma “mola”, embora tenha em atenção alguns comportamentos não ideais do oscilador, como é o caso da força de repulsão que existe entre as nuvens eletrónicas quando os átomos se aproximam entre si ou do enfraquecimento da ligação química quando os átomos se distanciam significativamente entre si. ^{[7][8]}

A energia potencial da ligação química de uma molécula diatómica descrita pelo modelo de um oscilador anarmónico é quantificada pela função empírica de Morse:

$$V = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \quad \text{[Equação 6]}$$

onde a é uma constante, D_e é a energia de dissociação da molécula, r_e é a distância interatómica de equilíbrio e r é a distância interatómica num determinado instante. ^[8]

Aplicando a mecânica quântica à equação de Morse para a energia potencial, os níveis de energia vibracional são descritos pela Equação 7:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu x_e \quad \text{[Equação 7]}$$

onde x_e é uma constante característica da anarmonicidade da vibração. ^{[7][8]}

Tal como o modelo harmónico, o modelo anarmónico/quântico, que se ilustra na Figura 14-B, também apresenta algumas restrições aos possíveis níveis de energia dos modos vibracionais das moléculas. Contudo, este modelo explica a ocorrência de transições correspondentes a $\Delta v \geq 2$, (sobretons) e o aparecimento das bandas de combinação entre os modos vibracionais, que são os dois tipos de bandas de absorção mais comuns na região espectral NIR. Além disso este modelo também presume que à medida que o número quântico vibracional n aumenta, a separação entre dois níveis de energia adjacente diminui. Assim sendo, a energia vibracional total (E_v) é o resultado da interação entre níveis diferentes e pode ser obtido a partir da Equação 8:

$$E_v = \Sigma h\nu_r \left(\nu_r + \frac{1}{2} \right) + \Sigma \Sigma h x_{rs} \left(\nu_r + \frac{1}{2} \right) \left(\nu_s + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad \text{[Equação 8]}$$

onde ν_r e ν_s correspondem à frequência fundamental e x_{rs} é a constante de anarmonicidade de interação dos modos vibracionais r e s. [7]

3.1.4. Instrumentação

Os primeiros espectrofotômetros de IV eram constituídos por um prisma ou uma rede de difração de maneira a que a radiação emitida por uma fonte fosse dispersa. Dado que a região de IV apresenta uma amplitude bastante extensa o uso de um monocromador para a dispersão tornava a aquisição dos espectros bastante lenta. Esta desvantagem associada às características das amostras e a relação sinal/ruído levou a que os espectrofotômetros evoluíssem de forma acentuada desde o aparecimento dos primeiros espectrofotômetros até aos atuais. [8]

Na Figura 15 encontra-se ilustrado a constituição genérica de um espectrofotómetro dispersivo composto por uma fonte luminosa, um acessório onde são inseridas as amostras, um monocromador e um detetor de sinal que possibilite efetuar análises em transmitância e refletância. [17]



Figura 15 - Equipamento básicos de um espectrofotómetro NIR. [Autor]

Os espectrofotómetros utilizados para registar espectros NIR são essencialmente idênticos aos utilizados nas regiões vizinhas, infravermelho médio e longínquo do espectro eletromagnético. Porém o equipamento NIR pode incorporar uma variedade de dispositivos. Para se proceder à escolha do equipamento mais adequado é necessário ter em atenção as características da amostra e as condições analíticas particulares e necessidades de ensaio, tais como a rapidez, a complexidade da amostra e as condições ambientais.

No mercado existem inúmeros equipamentos NIR adequados para diferentes ambientes de utilização, como é o caso de ambientes fabris onde os equipamentos estão submetidos a variações de temperatura ou ambientes controlados pela presença de um ar condicionado e ambientes fabris sujeitos ou isentos de vibrações. ^[18]

A fonte luminosa empregue pode ser uma fonte tipo Globar, uma fonte de Nerst, uma lâmpada de tungstênio-halogênio ou díodo emissor de luz (LEDs, do inglês, *Light Emitting Diode*). As duas primeiras são as fontes mais empregues em espectrofotómetros de IV. A atuação da lâmpada de tungstênio-halogéneo depende da atmosfera química dentro do invólucro da lâmpada. Em geral é constituída por uma lâmpada de quartzo coberta com um gás inerte como por exemplo o xénon e halogéneo, que pudera ser o bromo e do iodo. Estas lâmpadas operam a uma temperatura de 2800K e apresentam um tempo de vida longo, no entanto é importante mencionar que quando se aumenta a temperatura acima dos 3000K a intensidade da radiação aumenta e reduz drasticamente o tempo de vida original. ^[20] A fonte luminosa tendo como base no LED, é um dispositivo barato e tem demonstrado ser uma técnica eficaz em análises quantitativas. Além disso, recentemente a sua utilização tem sido mais frequente, visto que pode ser empregue em instrumentos portáteis de menor amplitude da região espectrofotométrica, permitindo a realização dos ensaios espectroscópicos *in situ*. ^{[7][19]}

Quando o espectrofotómetro esta equipado com um monocromador, é habitual utilizar-se o monocromador de varredura policromato equipado com um arranjo de fotodiodos (PDA, do inglês, *Photodiode Array*) e o filtros óptico-acústicos sintonizáveis (AOTF, do inglês, *Acousto-optic tunable filters*). O espectrofotómetro de PDA a radiação policromática incide sobre a amostra e é dispersada num monocromador fixo em diversos comprimentos de onda que são monitorizados simultaneamente pela fenda de PDA. Esta configuração possibilita fazer a aquisição de espectros sem distorções num tempo de resposta bastante curto e permite ainda, medir os comprimentos de onda com elevada repetibilidade. Contudo, a utilização de PDA pode estar sujeita a problemas provenientes da estabilidade da fonte e/ou do detetor. ^{[20][22]}

Os instrumentos equipados com os AOTF permitem a obtenção de dados espectrais a uma velocidade elevada, à custa da modelação da intensidade e do comprimento de onda da radiação incidente.

No caso do detetor, o parâmetro fundamental da sua utilização é a potência equivalente ao ruído (NEP). Este parâmetro depende do número de detetores de sinal e das variáveis, tais como o comprimento de onda, a frequência de modulação, área

do detetor e a temperatura. A fim de eliminar algumas destas variáveis é usual utilizar a detetividade definida como:

$$D^* = \frac{(A\Delta f m)^{\frac{1}{2}}}{NEP} \quad \text{[Equação 9]}$$

Um equipamento NIR pode conter um detetor de sulfureto de chumbo (PbS) para comprimentos de onda baixos ou um detetor índio-gálio-arsénio (InGaAs) para comprimentos de onda altos. O detetor de PbS apresenta um elevado tempo de vida útil, o seu custo é barato e é altamente sensível. Contudo, apresenta algumas limitações na linearidade, saturação e na velocidade de resposta que podem ser colmatas com a utilização do detetor InGaAs, uma vez que estes são bastante eficazes, sensíveis e lineares. [22]

Os Espectrofotómetros mais utilizados atualmente são baseados na utilização de Transformada de Fourier (FT-NIR) e são utilizados para recuperar as intensidades de comprimentos de onda individuais na região NIR. Este é sem dúvida o instrumento que melhor combina em termos de precisão, relação sinal-ruído e velocidade de digitalização.

Como é ilustrado na Figura 16, a Espectroscopia de Transformada de Fourier tem por base um interferómetro designado de Michelson em que o funcionamento dispõe de um divisor de feixe (beam-splitter) que permite a divisão da radiação emitida pela fonte luminosa em dois feixes iguais, para dois espelhos (um fixo e um móvel). A luz da fonte está colimada por uma lente ou por um espelho côncavo que provoca uma divisão dos dois feixes através de um divisor, onde estes percorrem distâncias distintas. Este sistema de funcionamento permite abranger todos os comprimentos de onda em estudo de forma rápida e sem necessitar de uma grande quantidade de amostra.

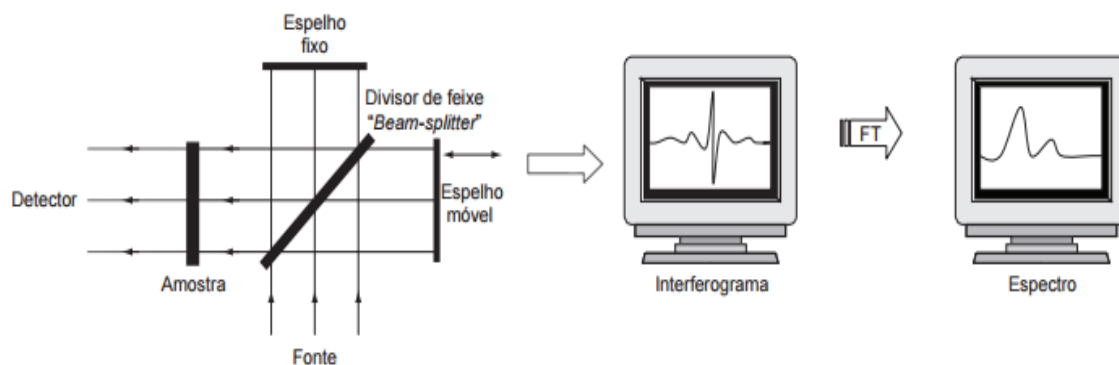


Figura 16 - Esquema ilustrativo do interferómetro de Michelson e dos espectros resultante da utilização da Transformada de Fourier. [21]

À medida que o espelho de posição móvel percorre uma determinada distância, é formado um interferograma com a recombinação dos dois feixes. Deste modo o interferograma é constituído pela soma de todas as ondas de diferentes amplitudes e frequências que chegam ao detetor. Este possui toda a informação da amostra com uma interpretação complexa. De maneira a ultrapassar esta limitação é aplicado ao interferograma, uma operação matemática da transformada de Fourier obtido pela Equação 10:

$$i(d) = \int I(v)(1 - \cos 2\pi vd). dv \quad \text{[Equação 10]}$$

onde v é o comprimento de onda. ^{[11][21]}

3.1.5. Modos de medição

Para que a aplicação da espectroscopia NIR seja bem-sucedida, é necessário ter em atenção uma série de fatores com extrema relevância. A maior parte das vantagens da utilização desta técnica resultam da possibilidade de poder utilizar amostras intatas, analisadas diretamente no equipamento sem qualquer pré-tratamento prévio. De forma a promover a interação da matéria com a radiação, é necessário gerar modos de medição diferentes a fim de se poder extrair a informação espectral de maior interesse.

O modo de medição aplicado aos ensaios de espectroscopia NIR depende das características da amostra e das suas propriedades físicas, nomeadamente óticas. ^{[7][15]} Os materiais transparentes são normalmente medidos em transmitância, enquanto os túrbidos e sólidos são habitualmente medidos em reflectância difusa ou em transreflectância.

3.1.5.1. Medição por Transmitância

A transmitância (T) baseia-se na medição da absorção da radiação por parte da radiação incidente e conseqüentemente diminuição da intensidade da radiação incidente depois de atravessar a amostra transparente, tal como se ilustra na Figura 17. A intensidade da radiação transmitida é expressa em termos relativos, pela razão

entre as intensidades da radiação transmitida e incidente para eliminar as eventuais flutuações da intensidade da radiação incidente.

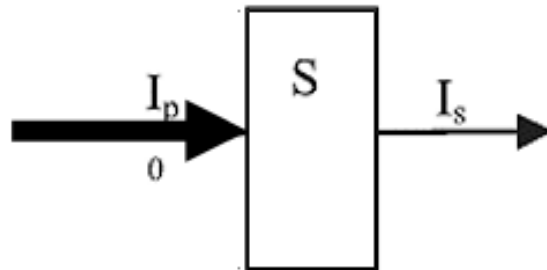


Figura 17 - Esquema representativo relativamente ao modo de medição em Transmitância. [7]

$$T = \frac{I_s}{I_p} \quad \text{[Equação 11]}$$

onde I_s corresponde a intensidade transmitida e I_p corresponde à intensidade da luz incidente na amostra. [11]

Uma vez que a diferença entre as intensidades das radiações incidente e transmitida é uma boa medida da intensidade da radiação absorvida pelas amostras, a transmitância é muitas vezes substituída pela absorvância, que é definida pelo logaritmo do inverso da transmitância, $A = \log \frac{1}{T}$.

3.1.5.2. Medição por refletância difusa

A refletância difusa (R) exprime o quociente entre a intensidade da radiação refletida pela amostra (I_{ra}) e a refletida, ambas em modo difuso, por uma superfície refletora de referência (I_{rr}). Quando a radiação incide numa matriz descontínua, a fração da radiação incidente que não é absorvida, deverá ser totalmente refletida pela amostra, o que significa que a radiação não poderá ser transmitida, tal como está ilustrado na Figura 18.

$$R = \frac{I_{ra}}{I_{rr}} \quad \text{[Equação 12]}$$

Relativamente à medição por refletância, os espectros são geralmente traçados a partir da grandeza $\log \frac{1}{R}$, que é aproximadamente equivalente à absorvância.

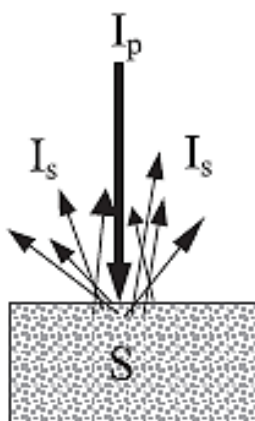


Figura 18 - Esquema representativo relativamente ao modo de medição em Refletância Difusa. [7]

Para que os espectros obtidos com base na medição da refletância difusa sejam reproduzíveis, é necessário que as características óticas da superfície refletora de referência se mantenham constantes.

3.1.5.3. Medição por transfletância

A transfletância (TR) é uma medida de transmitância combinada com a refletância. O princípio em que se baseia a medição da transfletância está ilustrado na Figura 19. O feixe da radiação (I_0) incide na face transparente do suporte que atravessa a amostra. A radiação transmitida é então direcionada para um conjunto de espelhos que inverte o sentido da propagação da radiação fazendo-a retornar, atravessando novamente a amostra, para ser captada pelo detetor. A intensidade de radiação transmitida no fim da combinação entre a transmitância e a refletância permite calcular a transfletância através da expressão:

$$TR = \frac{I_s}{I_0} \quad \text{[Equação 13]}$$

O valor correspondente à absorvância é dado por:

$$A_{TR} = \log \frac{1}{TR} \quad \text{[Equação 14]}$$

Assim sendo, o trajeto óptico resultante, é o dobro da trajetória percorrida pela radiação na medição simples da transmitância.

Este modo de medição é frequente quando as sondas são empregues, sendo que a sonda tem de estar em contato direto com a superfície da amostra. [7]

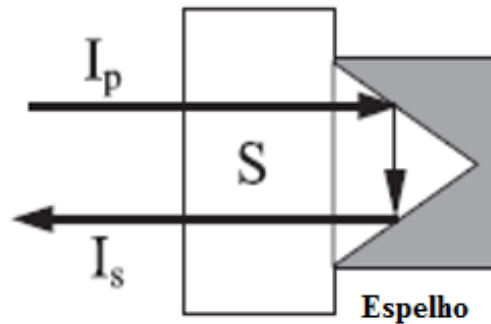


Figura 19 - Esquema representativo relativamente ao modo de medição em Transfletância. [6]

3.1.6. Fatores que afetam o espectro NIR

Existem vários fatores externos à espectroscopia NIR que influenciam a aquisição dos espectros das amostras ensaiadas, dos quais se destacam os seguintes:

- a) **Temperatura da amostra** – no que diz respeito a amostras líquidas, soluções líquidas e amostras sólidas que possam conter água, o aumento da temperatura pode provocar mudanças significativas no espectro NIR, uma vez que as ligações químicas podem quebrar, alterando as características da amostra. Uma diferença de alguns graus, pode produzir alterações substanciais no espectro e também nas amostras sólidas que contenham água;
- b) **Excesso de Humidade e Solventes** – A humidade e os solventes residuais presentes nas amostras, são responsáveis pela existência de bandas de absorção significativas na região NIR. São, de facto, as bandas mais facilmente notórias dos espectros NIR;
- c) **Idade da amostra** – nas amostras envelhecidas podem surgir alterações químicas, físicas ou óticas em consequência das reações químicas que podem ocorrer quando estas são armazenadas durante algum tempo. Assim, é necessário ter o cuidado de não usar amostras, materiais de referência e soluções padrão armazenados por longos períodos de tempo, visto que podem

introduzir interferências nos espectros NIR, levando a uma incorreta análise espectral;

- d) **Espessura da amostra** – É um fator importante a controlar nas amostras sólidas, independentemente do modo de medição selecionado (transmitância ou refletância). A profundidade com que a radiação incidente penetra na amostra, é um fator que condiciona a medição da refletância difusa. Porém, não é um dos fatores prioritários aquando da aquisição dos espectros; ^[13]
- e) **Grau de cristalinidade** – As alterações da estrutura cristalina de amostras com a mesma composição química influenciam o espectro obtido. ^[13]

3.1.7. Vantagens e desvantagens da Espectroscopia NIR

Nós últimos anos a espectroscopia NIR tem sido cada vez mais usada em procedimentos de análise de rotina em vários setores industriais. As principais razões para a crescente procura da espectroscopia NIR devem-se fundamentalmente ao facto de ser uma técnica não destrutiva, rápida, que não requer tratamento prévio da amostra e tem uma aplicação quase universal, pois qualquer material que contenha as ligações C-H, N-H, S-H ou O-H pode ser analisado. No entanto, esta técnica também apresenta algumas restrições impedindo uma aplicação mais generalizada. As principais vantagens e desvantagens da espectroscopia NIR são inumeradas a seguir.

3.1.7.1. Vantagens:

- a) É uma técnica não invasiva e não destrutiva; ^[18]
- b) Não requer preparação da amostra. As amostras sólidas podem ser medidas diretamente com o auxílio de um pré-tratamento, ou nenhum pré-tratamento se for utilizado um dispositivo apropriado para este tipo de amostras; ^[18]
- c) É um método rápido no que toca à obtenção de espectros e na análise das amostras. O desenvolvimento do equipamento NIR associada à Quimiometria, permitiu a extração em tempo real da informação analíticas das amostras; ^[18]
- d) Não necessita de usar reagentes ou materiais, permitindo assim que os custos analíticos sejam reduzidos assim como o tempo de amortização; ^[18]

- e) Um único espectro permite a quantificação simultânea de vários componentes químicos; ^[18]
- f) A técnica permite a determinação de alguns parâmetros físicos, devido à influência deste no espectro NIR permitindo a determinação imediata de propriedades como é o caso da densidade, viscosidade e tamanho de partícula; ^[18]
- g) A fibra ótica fornece sensores robustos, permitindo a análise at-line, on-line e in-line das amostras para controlo de processos; ^[16]
- h) É uma técnica que permite detetar alterações das formulações ou contaminações do produto; ^[18]
- i) Método versátil e fiável no que toca a análises qualitativas e quantitativas. ^[18]

3.1.7.2. Desvantagens:

- a) As medições NIR são poucos seletivas e de difícil interpretação, pelo que é necessário o auxílio de técnicas quimiométricas para extrair a informação relevante para o desenvolvimento das calibrações; ^[18]
- b) Ausência de modelos precisos que estabeleçam com rigor a interação entre a matéria e a radiação NIR, pelo que a calibração pode ser muitas vezes empírica; ^[18]
- c) A construção das calibrações robustas e precisas são difíceis de serem desenvolvidas uma vez que para a sua construção é necessário um elevado número de amostras para que se possa abranger todas as variações das propriedades físicas e/ou químicas das diferentes amostras; ^[18]
- d) A necessidade de incorporar toda a variabilidade química e física das amostras nas calibrações implica o desenvolvimento de modelos de calibração complexos, sendo que é necessário analisar mais do que um modelo; ^[18]
- e) Como a espectroscopia NIR é um método relativo, para o desenvolvimento dos modelos é necessário ter um conhecimento prévio do valor da propriedade de análise, que deve ser previamente determinado por um método de referência; ^[18]
- f) É uma técnica pouco sensível, sendo que normalmente só pode ser empregue para componentes principais da amostra. ^[18]

3.2. Método de referência de determinação de água método de Karl Fischer

O teor em água numa tinta apresenta uma grande relevância no que toca à atribuição das características físicas, químicas e mecânicas que uma tinta deve possuir de forma a cumprir com todos os requisitos de conformidade declarados pelo produtor. Por esta razão, é de todo interesse que os laboratórios de controlo de qualidade das empresas produtoras de tintas procedam, de forma sistemática, à determinação do teor de água presente nas tintas. De acordo com a literatura, é possível encontrar disponíveis diversos métodos que permitem determinar o teor de água em amostras líquidas e sólidas. ^[24] De todos eles, o método de Karl Fischer é o que mais se destaca e tem vindo a ganhar popularidade e aplicabilidade no setor das tintas e vernizes, bem como noutros setores, como é o caso do farmacêutico, alimentar, têxtil, petrolífero e papel.

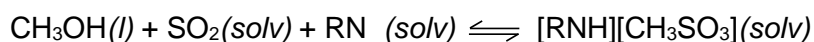
O método Karl Fischer é constituído por uma titulação volumétrica, cujo titulador está representado na Figura 20, ou coulométrica baseada na reação do chamado reagente Karl Fischer com uma solução metanólica de uma amostra que contenha água.



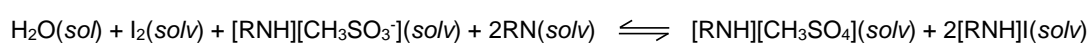
Figura 20 - Titulador de Karl Fischer. ^[23]

Desde o seu desenvolvimento, em 1935, o método de Karl Fischer sofreu variadíssimas alterações, não só em termos dos constituintes usados no reagente de Karl Fischer, bem como nas técnicas de deteção do ponto final da titulação.

O método de Karl Fischer é realizado por uma titulação de dois passos. No primeiro ocorre a formação de metilsulfito a partir da reação entre o dióxido de enxofre e o metanol na presença de uma base, como por exemplo a imidazol. ^[25]



No segundo, o iodo adicionado ao vaso titulador, ou eventualmente gerado por coulometria através da oxidação eletroquímica do anião iodeto, oxida o metilsulfito a metilsulfato na presença da água



De acordo com a equação química anterior, para solventes protónicos de baixa massa molecular, como por exemplo metanol, a razão estequiométrica entre o iodo e a água ($\text{I}_2:\text{H}_2\text{O}$) é 1:1.

A execução da titulação volumétrica poderá ser efetuada por dois procedimentos distintos. Um deles é caracterizado por se adicionar, com o auxílio de uma bureta, a amostra a uma solução metanólica do reagente Karl Fischer (I_2 , SO_2 e a base). No segundo procedimento o titulante é uma solução metanólica de I_2 e a amostra é colocada numa solução metanólica de SO_2 e de uma base. Ambos os procedimentos recorrem à deteção biamperométrica do ponto final através de uma diminuição brusca na diferença de potencial desenvolvida por um par de elétrodos de platina polarizados por uma intensidade de corrente constante. ^[26]

Normalmente é utilizado uma bureta automática de pistão de elevada precisão, permitindo a adição de pequenos volumes. O método Karl Fischer aplica-se igualmente a amostras sólidas ou pastosas, uma vez que estas podem ser introduzidas diretamente no vaso de titulação e trabalhar com uma variedade de solventes orgânicos apropriados. Além disso, esta titulação permite ainda determinar quantidades baixas de água em solventes ^{[25] [26]}

O método baseado na titulação coulométrica é de simples execução, não tem o inconveniente de se usar uma solução padrão de I_2 e o ponto final da titulação é ainda detetado por bioamperometria. Para esta titulação, o reagente Karl Fischer é composto por uma mistura de dióxido de enxofre, anião iodeto e uma base orgânica eletricamente neutra (geralmente é a imidazol) em metanol anidro. A menos da formação coulométrica de I_2 , que se forma por oxidação do anião I^- , as titulações coulométrica e volumétrica processam-se de modo semelhante, pelo que as reações

acima descritas para a titulação volumétrica continuam a ser válidas para a titulação coulométrica.^[27]

 **Capítulo 4**

4. Quimiometria

4.1. A Quimiometria e a Análise Multivariada

Segundo Massar, a quimiometria é uma área da química que aplica métodos matemáticos e estatísticos para extrair com eficácia informação química relevante de dados químicos multivariados de modo a que se possa estabelecer as diferentes correlações existentes entre as múltiplas variáveis do sistema químico ensaiado. ^[28]^[29]

A quimiometria surgiu em 1971 quando o cientista sueco Synte Wold usou pela primeira vez o termo “Kemometri”, que em sueco significa quimiometria. O uso generalizado desta técnica surgiu já no século XXI graças ao aparecimento de empresas especializadas no desenvolvimento de *software* específico ao tratamento de dados multivariáveis fornecidos pelas mais diversas técnicas instrumentais, o que fez com que a análise multivariável passasse a ser parte integrante do software de controlo e de tratamento de dados de múltiplas técnicas instrumentais, facilitando a sua implementação, bem como o consequente tratamento dos resultados, ao mesmo tempo que leva a uma grande economia de tempo. ^[28]

Como foi referido no capítulo anterior, a espectroscopia NIR é uma técnica que permite fornecer informação sobre a estrutura e composição da amostra através da análise do respetivo espectro. No entanto, a informação analítica contida nos espectros é muito pouco seletiva em consequência da sobreposição das diferentes bandas que surgem na região NIR. Além disso, as diferenças entre amostras podem causar diferenças espectrais não perceptíveis a uma análise visual sem recurso a meios informáticos de tratamento avançado de dados. A falta de seletividade e a grande semelhança dos espectros das amostras ensaiadas, poderá levar ao aparecimento de desvios grosseiros no que toca à correta interpretação dos dados, a menos que os espectros sejam recolhidos com a máxima precisão possível, o que só é possível com a repetição do traçado dos espectros para todas as amostras ensaiadas. Para que este requisito seja possível e tolerável do ponto de vista analítico, é fundamental que os instrumentos NIR operem rapidamente para que seja possível repetir o traçado dos espectros de um elevado número de amostras num curto espaço de tempo. Por estas razões, o volume de dados acumulado para posterior tratamento é seguramente muito elevado, havendo a necessidade de se recorrer a meios informáticos de suporte

quimiométrico para extrair a informação relevante, de forma a facilitar a análise e a compreensão da informação extraída dos dados analíticos.

A informação analítica presente nos espectros NIR pode ser extraída através da aplicação de mais do que um método de análise multivariada. O modo de proceder depende do método aplicado, mas todos eles têm de comum a construção de modelos capazes de prever as características e as propriedades das amostras desconhecidas. Os métodos de análise multivariada são classificados consoante a sua finalidade e os algoritmos computacionais que os procedimentos de cada um deles envolvem.

No que diz respeito ao desenvolvimento das calibrações, a escolha do método depende da finalidade da análise, das características das amostras e a complexidade da rede em causa, como é o caso da não linearidade.

Tal como é ilustrado na Figura 21, a análise multivariada pode ser dividida em análise qualitativa ou análise quantitativa. A análise qualitativa é utilizada em modelos onde as amostras apresentam características semelhantes, com o objetivo de estabelecer métodos que permitam classificar amostras desconhecidas. Por outro lado, a análise quantitativa é empregue quando se pretende desenvolver métodos que determinam as propriedades existentes em amostras desconhecidas. [18] [31]

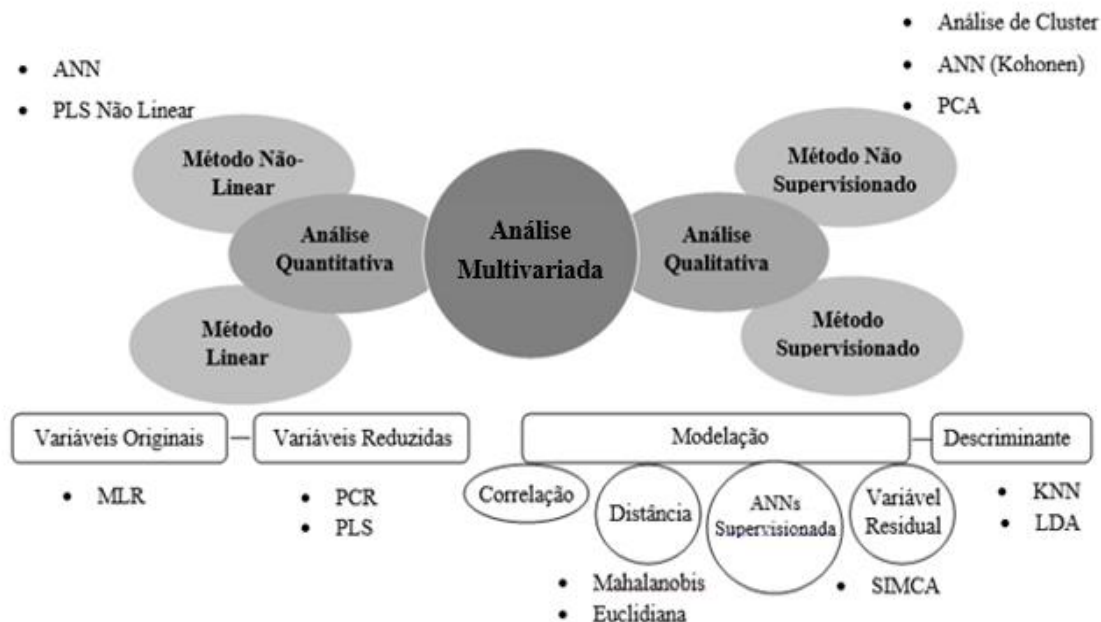


Figura 21 - Ilustração dos principais métodos de análise multivariada de análise quantitativa e qualitativa em espectroscopia NIR. [18]

Os métodos de análise multivariada qualitativos têm como base dois métodos de reconhecimento de padrões, classificados em “Supervisionado” ou “Sem supervisão”, dependendo se a classe a que a amostra pertence é conhecida ou não, respetivamente. Nos métodos “Supervisionados” são estabelecidos critérios matemáticos que permitem relacionar entre amostras semelhantes ou uma amostra e uma classe. Geralmente, esta semelhança é expressa através do coeficiente de correlação entre amostras ou pela medição da distância de Mahalanobis ou Euclidiana. A Suave Modelagem Independente da Analogia de Classe (SIMCA, do inglês *Soft Independent Modeling of Class Analogy*) é o método mais conhecido e mais utilizado em medições onde se pretende estabelecer limites entre as diferentes classes, ou o espaço ocupado pelas classes, com a intenção de determinar se uma dada amostra pertence ou não ao conjunto, com base nas medições das distâncias ou pela variância residual. Nos métodos “Sem supervisão”, a Análise por Componentes Principais (PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*), é um dos métodos mais empregues para este tipo de determinações, uma vez que permite o reconhecimento de padrões que podem ter diversas finalidades, nomeadamente na análise exploratória de dados e na classificação/identificação das amostras. Dado que os espectros possuem informações físicas e químicas das amostras, a análise exploratória é empregue para detetar padrões associados a um conjunto de dados e, a partir deste, estabelecer relações entre amostras e variáveis, permitindo assim detetar amostras anómalas ou contaminadas (*outliers*) ou agrupá-las conforme as características que determinadas amostras apresentam.

Nos métodos de análise multivariada quantitativa, a Regressão Linear Múltipla (MLR, do inglês, *Multiple Linear Regression*) é o método mais simples, no entanto os mais frequentes são as Regressões em Componente Principais (PCR, do inglês, *Principal Component Regression*) e os Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês, *Partial Least Squares*). Ambos os métodos podem ser utilizados em regiões espectrais específicas ou em toda a região, e permitem que mais informação seja incluída na calibração do modelo desenvolvido. O PCR usa os Componente Principais fornecidos pelo PCA para efetuar a regressão da propriedade da amostra, enquanto que o PLS encontra maior variabilidade considerando tanto a informação espectral como a propriedade. Ambas as técnicas são ferramentas poderosas de estatística multivariada que tem sido amplamente aplicada devido à facilidade da sua execução, à disponibilidade do *software* e pelas capacidades que estas apresentam em superar problemas comuns como é o caso da sobreposição e interação de bandas.

Em casos onde os dados espectrais e a propriedade não são linearmente relacionados com a natureza física e química da amostra, são utilizados métodos de calibração não linear, particularmente as redes Neurais Artificiais (ANN, do inglês, *Artificial Neural Network*) que são algoritmos computacionais que permitem a interação de variáveis experimentais de forma a obter a resposta específica. [7] [18] [31] [39]

De seguida será abordado com mais detalhe o método quantitativo PLS, pois foi o método utilizado no presente trabalho.

4.2. Regressão por Mínimos Quadrado Parciais – PLS

O PLS é uma técnica de regressão multivariada extensivamente utilizado em análises quantitativas. Baseia-se no estabelecimento de uma relação linear entre duas matrizes, os dados espectrais (matriz X) com uma ou mais propriedades químicas ou físicas (matriz Y). Esta técnica modela ambas as matrizes com o intuito de constatar quais as variáveis da matriz X que melhor descrevem a matriz Y, o que permite projetar e construir modelos de calibração robustos para análise quantitativa. [29] [32]

O modelo de calibração é relativamente moderno, desenvolvido e popularizado na ciência analítica por Wold. Este método inclui a variável dependente nas operações de compressão de dados e de decomposição, ou seja, tanto os dados das matrizes X e Y são utilizados na análise de dados. Isto faz com que os efeitos das variáveis da matriz X sejam diminuídos quando estes apresentam grandes variações. O uso simultâneo de ambas as matrizes faz com o que método seja mais complexo sendo necessário a utilização de fatores ortogonais. [33]

A regressão PLS consiste em dois passos fundamentais. Começa por transformar a matriz X de ordem $n \times P$ (n = número de amostras e P = número de variáveis em nm) numa outra de componentes ou de variáveis latentes não correlacionadas, $T = (T_1, \dots, T_P)$ de ordem $n \times P$, chamado componentes PLS, fazendo uso do vector Y (concentrações) de ordem $n \times 1$. Para proceder ao cálculo da estimativa do modelo usando o vector de resposta Y, é necessário que se verifique uma redução dimensional que pode ser aplicada diretamente sobre os componentes à medida que são ortogonais. O número de componentes principais para a análise de regressão deve ser muito menor do que o número de variáveis independentes. As Equações 15 e 16 correspondem às operações lineares algébricas das matrizes X e Y: [32]

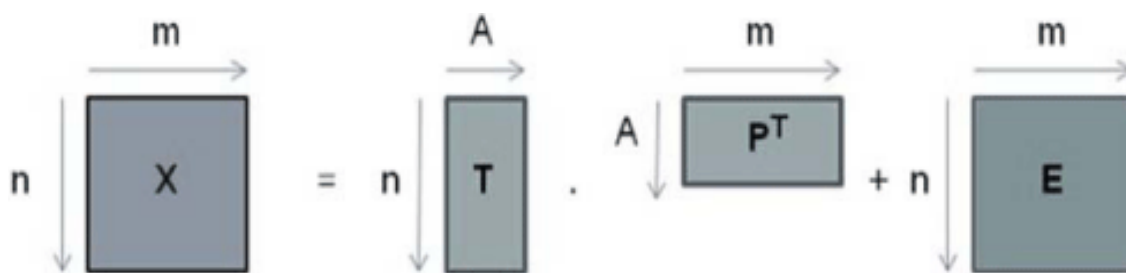


Figura 22 - Decomposição em variáveis latentes da matriz x. [Adaptado da referência 32]

$$X = TP^T + E = \sum_{i=1}^A t_i p_i^t + E \quad \text{[Equação 15]}$$

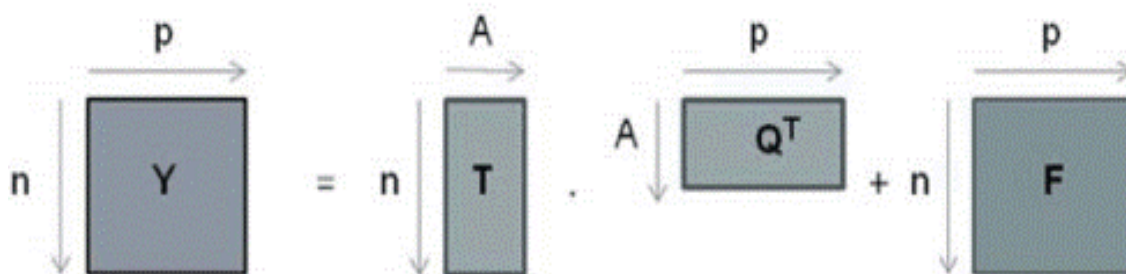


Figura 23 - Decomposição em variáveis latentes da matriz y. [Adaptado da referência 32]

$$Y = TQ^T + F = \sum_{i=1}^A t_i q_i^t + F \quad \text{[Equação 16]}$$

As propriedades de interesse (\hat{y}) para um determinado conjunto de amostras são obtidas através da multiplicação da matriz X pelo vetor de regressão apropriado (b), como é demonstrado na Equação 17:

$$\hat{y} = TQ^T = XW(P^TW)^{-1}Q^T = Xb \quad \text{[Equação 17]}$$

onde W corresponde à matriz das variáveis de peso, determinada ao longo dos cálculos do algoritmo PLS. [34]

4.3. Pré-Tratamento de dados

O objetivo desta etapa é anular interferências que não estão relacionadas com os parâmetros de interesse com o intuito de minimizar erros e aumentar a linearidade entre as variáveis em estudo.

Os pré-tratamentos dos dados são empregues com o propósito de melhorar a informação contida nos espectros por remoção ou eventualmente minimização dos fatores que influenciam negativamente a análise. ^[29]

Atualmente, encontram-se disponíveis vários métodos de pré-tratamento que podem ser aplicados ao conjunto dos resultados experimentais. Seguidamente apenas serão referidos os pré-tratamentos utilizados no decorrer deste trabalho. Os pré-tratamentos foram utilizados com o propósito de eliminar as variações sistemáticas, corrigir a linha de base, diminuir a diferença sinal/ruído, melhorar a definição dos picos que se encontram sobrepostos na mesma região, remover toda a informação irrelevante para a análise e realçar os parâmetros de interesse de modo a aumentar a seletividade da calibração. ^[35]

4.3.1. Standard Normal Variate – SNV

Este método é calculado em duas partes e é aplicado individualmente a todos os espectros. O SNV é aplicado primeiro para corrigir os efeitos das interferências multiplicativas relacionadas com a dispersão da radiação e do tamanho da partícula. O segundo algoritmo é aplicado para remover as variações adicionais na linha de base.

Deste modo, encontra-se ilustrado na Figura 24 um exemplo, para o mesmo conjunto de espectros originais, de maneira a exemplificar o resultado final da aplicação do SNV.

Este método consiste no cálculo do valor médio e do desvio padrão para cada ponto do espectro, sendo o valor médio subtraído à absorvância de cada ponto experimental e o resultado é dividido pelo correspondente desvio padrão, como é descrito na Equação 18:

$$x_i^* = \frac{(x_i - x_m)}{s} \quad \text{[Equação 18]}$$

onde x_i representa o espectro da amostra original, x_m é a média das leituras espectrais para a amostra i e S é o desvio padrão. [36]

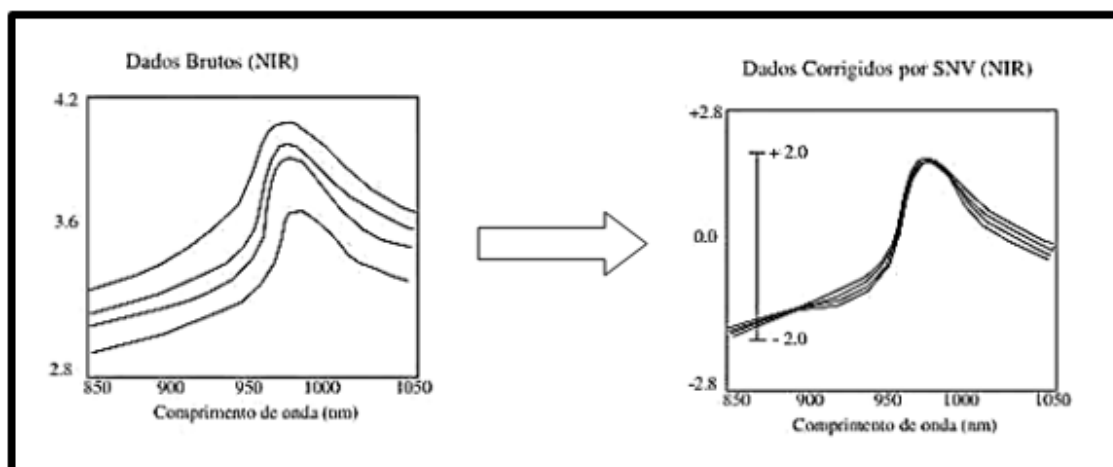


Figura 24 - Comparação entre os espectros originais e a aplicação do pré-processamento SNV. [34]

4.3.2. Normalização

A Normalização é um tipo de pré-tratamento que é aplicado com o intuito de reduzir a influência de variações indesejadas presentes no conjunto de dados, para garantir que cada observação seja representada de forma adequada e consistente, favorecendo o desenvolvimento de uma calibração mais seletiva. Com este pré-tratamento pretende-se reduzir a influência das variações indesejadas na concentração da amostra, devido às variações do percurso óptico e efeitos causados pelo detetor.

O cálculo matemático consiste na divisão de cada uma das variáveis de uma determinada amostra i pela soma dos valores absolutos de todas as variáveis, conforme se constata pela Equação 19. [37]

$$x_i = \frac{x_i}{\sum_{j=1}^n |x_{ij}|}$$

[Equação 19]

4.3.3. Correção da linha de base

Em análises baseadas por Espectroscopia NIR, normalmente os espectros apresentam desvios da linha de base ou ruído aleatório. Quando isso acontece, os espectros devem ser corrigidos através do método *offset* que consiste na subtração de todos os pontos experimentais do valor de absorvância de um dos pontos extremos do espectro ou da absorvância média de uma faixa de pontos previamente selecionada.

4.4. Número de componentes principais

O número de componentes (variáveis) definido num modelo de calibração multivariável é um parâmetro de extrema importância no resultado final. Um modelo que contenha um número de componentes inferior ao ideal resultará em subajuste, pois não irá considerar na totalidade a informação presente no conjunto de dados. Por sua vez, quanto maior for o número de componentes, maior será o ruído e os erros de modelação, resultando num sobreajuste. Deste modo, o número ótimo de componentes deverá ser aquele para o qual se observa um erro mínimo de previsão.

4.5. Construção e validação do modelo PLS

Para a construção dos modelos PLS, é necessário proceder a uma calibração multivariada. A calibração pode ser definida como uma série de operações que estabelecem, sob condições específicas, uma relação entre medidas instrumentais e valores para uma propriedade de interesse correspondente.

Os espectros, um para cada amostra, são organizados numa matriz X de variáveis independentes, onde cada linha representa uma amostra e contém as respetivas repostas medidas e cada coluna X corresponde a um comprimento de onda característico. O outro conjunto de dados é composto pelas variáveis dependentes e organizado na matriz Y ou pelo vetor y .

A construção do modelo de calibração inicia-se pela seleção cuidadosa de um conjunto de amostras que sejam representativas de toda a região a ser modelada. Estas serão os padrões usados na calibração de um modelo que irão relacionar as repostas instrumentais com a concentração de forma a calcular o beta, como é indicado na Equação 20:

$$y = X\beta \quad \text{[Equação 20]}$$

onde β é o vetor de regressão.

Quando o modelo PLS estiver validado e otimizado, está pronto para quantificar as amostras desconhecidas a controlo. O resultado é obtido pelo vetor de regressão beta, que será usado para prever a concentração, c_{prev} das novas amostras

$$c_{prev} = x_{prev}^t \beta \quad \text{[Equação 21]}$$

onde x_{prev} abrange o espetro da amostra desconhecida. [38]

Com o intuito de se avaliar a robustez do modelo PLS desenvolvido é necessário proceder-se à sua validação, tendo em atenção a validação interna e externa. Para o desenvolvimento das calibrações, são utilizados um elevado número de espetros de amostras de forma a desenvolver um modelo matemático que apresente um melhor ajuste dos dados espectrais aos valores de referência do parâmetro pretendido. [10]

Esta etapa de validação das calibrações desenvolvidas é fundamental, visto que os resultados provenientes desta análise permitem avaliar se os modelos construídos são adequados, ou não, para a determinação dos parâmetros pretendidos em análises futuras.

A validação interna tem como base a avaliação do erro de previsão das amostras que é designada como a validação cruzada. Neste tipo de validação é possível determinar o erro que está associado ao conjunto de amostras inseridas na calibração através do Erro Padrão de Calibração (SEC, em inglês, Standard Error of Calibration) e do Coeficiente de Correlação (R), que são expressas pela Equação 22 e 23, respetivamente. [10][39]

$$SEC = \sqrt{\frac{1}{I_c - 1 - h} \sum_{i=1}^{I_p} (\hat{y}_i - y_i)^2} \quad \text{[Equação 22]}$$

$$R = 1 - \frac{\sum_{g=1}^n (y_g - \hat{y}_g)^2}{\sum_{g=1}^n (y_g - \bar{y})^2} \quad \text{[Equação 23]}$$

onde \hat{y}_i corresponde a valor estimado calculado pelo modelo para uma determinada amostra i , y_i é o valor medido pelo método, I_c é o número de amostras inseridas na calibração, h é o número de variáveis independentes, y_g, \hat{y}_g é o valor

estimado e medido no conjunto de dados calibração e \bar{y} é o valor médio medido no conjunto de amostra. [39]

De forma a comparar os valores previstos com os valores de referência do parâmetro pretendido obtidos pela calibração, determina-se o cálculo da Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada (RMSECV, em inglês Root Mean Square Error of Cross-validation), que é demonstrada pela Equação 24:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{I_c} \sum_{k=1}^{I_p} (\hat{y}_i - y_i)^2} \quad \text{[Equação 24]}$$

O valor obtido deste cálculo é fundamental para se proceder à escolha da melhor calibração, uma vez que quanto menor for o valor de RMSECV, mais adequada é a calibração para análise de amostras futuras.

A validação externa avalia o poder de previsão que o modelo construído apresenta quando são aplicadas amostras externas ao conjunto de amostras que constituem a calibração. Neste tipo de validação é então calculado o Erro Padrão de Previsão (SEP, em inglês, Standard Error of Prediction) com base na Equação 25: [10][39]

$$SEP = \sqrt{\frac{1}{I_p - 1} \sum_{k=1}^{I_p} (\hat{y}_k - y_k)^2} \quad \text{[Equação 25]}$$

onde \hat{y}_k corresponde a valor estimado calculado pelo modelo para uma determinada amostra k , y_k é o valor medido pelo método e I_p é o número de amostras inseridas na calibração. [39]

O valor de SEP obtido, indica o valor do desvio médio das previsões em relação aos valores do método de referência. Assim sendo, quanto menor for esse desvio, mais próximos serão os valores previstos pelo NIR e pelo método de referência.

 **Capítulo 5**

5. Reagentes, Materiais e Equipamentos

5.1. Reagentes

Os reagentes usados durante todo o trabalho experimental foram utilizados para se proceder à quantificação das amostras e à validação do método de referência. Os reagentes, encontram-se descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagente utilizados durante a execução do trabalho.

Material	Marca
Metanol HPLC grade	Fisher Chemical
Solução de Aqualine	Fisher Chemical
Padrão de água 1%	Merck Millipore

5.2. Materiais e amostras

Para a execução do trabalho experimental, foi necessário usar materiais de suporte para se proceder à validação do método de referência Karl-Fisher e à preparação de amostras como foi o caso dos produtos acabados, para o desenvolvimento e validação das calibrações. Os materiais utilizados são indicados na Tabela 2.

Tabela 2 - Materiais utilizados durante a execução do trabalho.

Material	Marca
Pipetas de Pasteur de 3mL	LabBox
Vials com capacidade de 1mL de dimensões 8x40 mm	Clear Shell Vial
Frascos de vidro de volume variável (100 a 250 mL)	
Seringas com capacidade de 5mL	

Além dos materiais citados, neste trabalho também foram utilizados quarenta solventes provenientes da família dos álcoois, cetonas, ésteres, glicóis e hidrocarbonetos; quarenta e três diluentes da família, dezoito resinas, sete aditivos,

dezassete endurecedores e onze vernizes provenientes da produção ou dos armazéns de arquivo com tempo de armazenamento variável, mas dentro do respectivo prazo de validade.

5.3. Equipamentos

Na execução do trabalho experimental foi utilizado um Espectrofotômetro de Infravermelho Próximo, marca ABB, modelo NIR ABB MB3600, equipado com uma sonda de transfletância um acessório para vials termostatzado, como é observado na Figura 25.

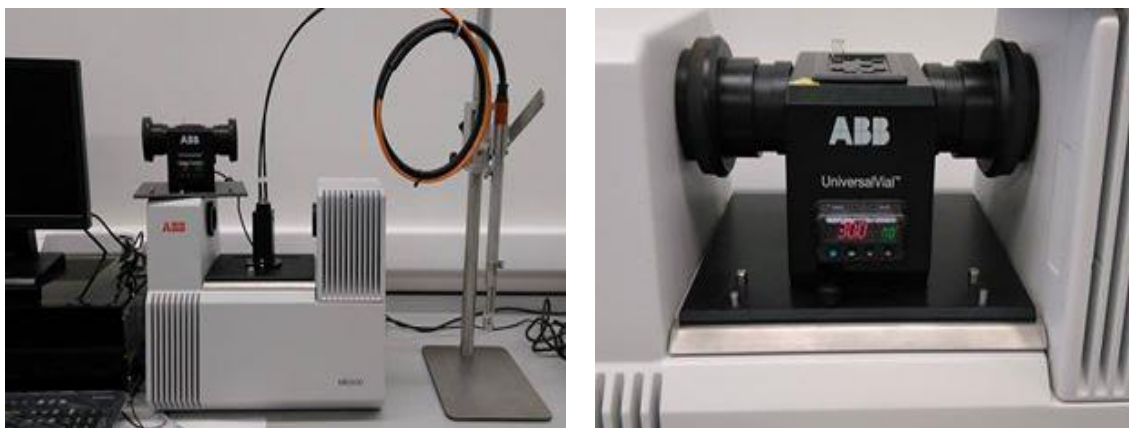


Figura 25 – À Esquerda: Espectrofotômetro de Infravermelho Próximo equipado com sonda. À Direita: Acessório termostatzado adquirido.

Os espectros NIR foram adquiridos à temperatura ambiente com a sonda e à temperatura de 30°C (vials) num intervalo de 4000 a 14286 cm^{-1} , com resolução de 16 cm^{-1} e 32 varrimentos. Com o intuito de preservar a sonda, os espectros das amostras mais viscosas e corrosivas foram adquiridos com o auxílio do acessório termostatzado UniversalVialTM., marca ABB. As amostras foram introduzidas nos vials com o auxílio das pipetas de Pasteur.

Todas os espectros foram processados utilizando um *software* quimiométrico, marca ABB e modelo Horizon MB3600. As calibrações foram realizadas com o auxílio deste *software* sendo que o modelo utilizado foi o PLS.

Para a determinação da quantificação das amostras, foi usado como método de referência o Karl-Fisher, sendo o titulador utilizado da marca Crison, modelo TitroMatic KF, representado na Figura 26.



Figura 26 - Karl Fischer utilizado no método de referência para a quantificação do teor de água.

 **Capítulo 6**

6. Procedimento Experimental

O desenvolvimento de métodos para o controlo de qualidade em tintas por Espetroscopia NIR foi efetuado no Laboratório Analítico do Centro de Investigação e Desenvolvimento da CIN. Para se proceder à execução do trabalho experimental foram utilizados os equipamentos e os materiais disponíveis no laboratório.

O controlo de qualidade por Espetroscopia NIR já está implementado na CIN desde 1996. Porém o instrumento utilizado até à data foi descontinuado, resultando na necessidade de adquirir um novo equipamento e proceder ao desenvolvimento de novas calibrações de forma a dar continuidade ao controlo de qualidade por Espetroscopia NIR. De forma a alargar o controlo de qualidade para outros produtos, nomeadamente, resinas, aditivos e produtos acabados, foi ainda adquirido um novo acessório de suporte ao traçado dos espetros NIR de amostras viscosas. O aparelho recentemente adquirido pela empresa apresenta algumas diferenças relativamente ao anterior, em particular ao nível do *software* quimiométrico, modos de medição dos espetros e espessura ótica da sonda.

O *software* quimiométrico utilizado encontra-se subdividido em três partes. A primeira parte do *software* destina-se à aquisição dos espetros, ao desenvolvimento das calibrações e à validação das mesmas através da identificação por aceitação/rejeição. A segunda parte do *software* permite o desenvolvimento dos métodos de controlo de qualidade e definição dos limites de aceitação e rejeição das calibrações. A terceira e última parte está dedicado à apresentação dos resultados finais.

Devido às diferenças entre os dois equipamentos e os respetivos *softwares* foi necessário voltar a desenvolver novas calibrações e proceder à validação e otimização das mesmas.

O procedimento experimental consistiu na construção de modelos de regressão estatística multivariável para identificação de solventes, diluentes, resinas, aditivos, endurecedores e vernizes, por critérios de aprovação/rejeição e para quantificação do teor de água e de silicone.

Para se proceder à identificação dos solventes foram construídos seis modelos, de acordo com a composição química genérica de cada “família”. Além disso, dentro destes seis modelos houve a necessidade de se proceder à subdivisão de todos eles

no sentido de melhorar os modelos NIR usados na identificação dos solventes selecionados. Resultando ao todo em quarenta calibrações.

Tendo em conta o mesmo critério de separação dos solventes, para os diluentes e foram desenvolvidos sete modelos, que foram subdivididos em quarenta e quatro calibrações e para as resinas seis modelos, que foram fragmentados em dezoito calibrações. Relativamente aos aditivos, foram construídos dois modelos, tendo em consideração o modo de medição das amostras (sonda ou vial), que resultou em sete calibrações. Por fim, para os endurecedores foram desenvolvidos cinco modelos tendo em conta o tipo de resinas presentes nas formulações, sendo que ao todo foram construídas dezoito calibrações. Tendo em conta o mesmo critério de separação dos endurecedores, para os vernizes foram criados quatro modelos, compostos por doze calibrações.

Para a quantificação do teor de água em solventes orgânicos, foram desenvolvidas duas calibrações uma vez que se constatou que três dos solventes apresentavam uma banda próxima da zona da água que estava a interferir na precisão do teor de água para as restantes amostras, pelo que foram colocados numa calibração à parte. Para o desenvolvimento destas calibrações foi necessário recorrer a um método de referência Karl-Fischer, que permite determinar o valor de referência do teor de água em cada amostra ensaiada, que será utilizado na construção de ambas as calibrações.

6.1. Métodos de Identificação das amostras

A análise aos espetros IV é realizada com o intuito de avaliar a qualidade do produto de forma a averiguar se vai de encontro aos parâmetros especificados. Um fator essencial no desenvolvimento dos métodos, é a constante validação dos resultados através dos falsos positivos e negativos. No caso do controlo de falsos positivos, a calibração foi reajustada de maneira a que a calibração rejeite a amostra, sendo que no controlo de falsos negativos as amostras eram analisadas por GC-MS ou GC-FID e eram introduzidas na calibração quando o resultado desta análise reconhecia a amostra.

Embora os métodos de identificação das amostras sejam de cariz qualitativo, o presente trabalho foi desenvolvido por um método quantitativo, nomeadamente o PLS, que se transformou num método qualitativo ao atribuir uma concentração unitária ao espetro da substância que se pretende identificar e concentração 0 aos restantes

espectros provenientes das substâncias introduzidas na calibração e que não são objeto de identificação.

Para que este tipo de abordagem tivesse sucesso, foi necessário introduzir no analisador, amostras de qualidade reconhecida.

De maneira aos métodos de identificação e quantificação das amostras sejam robustos e precisos, foi fundamental desenvolver uma biblioteca espectral que iria permitir a comparação entre o espectro a identificar, com todos aqueles contidos no modelo. Para que isso aconteça, a biblioteca espectral tem de conter espectros de diversos lotes de forma a que todas as variabilidades estejam contidas de maneira a que pequenas alterações não altere a identificação da matéria-prima, produto intermédio e do produto acabado. No presente trabalho, a biblioteca espectral foi desenvolvida com pelo menos cinco lotes de amostras diferentes, sendo que alguns dos espectros adquiridos foram em duplicado ou triplicado consoante a frequência com que os produtos vinham a controlo.

No que diz respeito à identificação das amostras são empregues métodos que correlacionam espectros de substâncias desconhecidas com aqueles que estão contidos na biblioteca, que permitem calcular o valor de correlação. Se o valor de correlação obtido se aproximar de 1, constata-se que existe uma maior semelhança entre a amostra em análise com as amostras da biblioteca espectral. Os critérios para a aprovação e rejeição das amostras foram estabelecidos internamente, sendo que as amostras com um valor no intervalo de 0,95 a 1,05 eram aprovadas e as restantes rejeitadas.

6.2. Métodos de Quantificação das amostras

A análise dos espectros NIR também pode ser realizada com o intuito de quantificar uma determinada propriedade com o propósito de investigar se estes podem ou não influenciar os produtos.

Este tipo de tratamento é bastante semelhante ao mencionado anteriormente, no entanto a grande diferença é a utilização de um método de referência, nomeadamente o Karl-Fischer no caso da determinação de teores de água.

Para o desenvolvimento deste tipo de abordagem, foi essencial introduzir no analisador amostras de vários lotes com teor de água dentro dos limites estabelecidos,

neste caso, amostras que abrangem o intervalo entre 0 a 0,1 de percentagem de água.

De forma a poder quantificar as amostras, a biblioteca espectral foi alimentada com os valores médios obtidos pelo método de referência sendo que os espectros das amostras ensaiadas foram adquiridos em duplicado.

Ao nível da quantificação das amostras também são aplicados métodos que correlacionam os valores médios obtidos pelo método de referência e o valor extrapolado pelo método de Espectroscopia NIR. Assim, quanto mais próximo for o valor extrapolado pelo método de Espectroscopia NIR do valor médio determinado pelo Karl-Fischer mais precisa é a calibração.

Tal como acontecia com os métodos de identificação das amostras, a validação contínua em métodos quantitativos também é um elemento imprescindível. Além de ser necessário proceder-se à validação do modelo, também é essencial validar o método de referência através do padrão de água 1%. Assim sendo, procedeu-se à validação do método de referência num ciclo de duas semanas, onde inicialmente se efetuou medições com o padrão de água 1% para determinar o fator de correção, F, e posteriormente procedia-se à avaliação do mesmo como uma amostra.

A calibração relativamente ao teor de silicone é bastante semelhante aos modelos desenvolvidos para a quantificação do teor de água, no entanto a única diferença é que não se utiliza o método de referência devido às amostras serem preparadas no laboratório com concentrações conhecidas. De modo abranger a gama de interesse, foram produzidas amostras com 2%, 4%, 7%, 10% e 20% de silicone sendo posteriormente introduzidas no analisador por sonda.

 **Capítulo 7**

7. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentadas as calibrações desenvolvidas no decorrer deste trabalho para a identificação de solventes, diluentes, resinas, vernizes e endurecedores, e subsequentemente, o desenvolvimento de modelos quantitativos para o teor de água. Contudo apenas será abordado as particularidades de uma única calibração desenvolvida para cada um dos diversos produtos mencionados.

7.1. Desenvolvimento de um modelo PLS

No desenvolvimento de todos os modelos PLS o procedimento seguido apresentou sempre os mesmos contornos que serão mencionados seguidamente.

Inicialmente foram introduzidos os espectros NIR previamente traçados acompanhados com os valores de referência dos parâmetros a quantificar. No caso da identificação com os valores 0 e 1 e na quantificação com os valores obtidos pelo método de referência.

Todos os produtos analisados ao longo deste trabalho possuem espectros próprios, ou seja, espectros característicos para cada produto. Os espectros NIR obtidos apresentam diferenças ao nível da intensidade das bandas ou bandas diferentes devidas a diferentes constituintes nas formulações. São estes tipos de diferenças espectrais que servem de base ao modelo para identificar/rejeitar os diversos produtos por Espectroscopia de Infravermelho Próximo.

Além das características químicas de cada amostra, também é possível detetar diferenças espectrais que resultam de uma má aquisição do espectro pela presença de uma diferença da linha de base comparativamente às amostras contidas na biblioteca espectral. Estes condicionantes podem ser reduzidos ou parcialmente eliminados com o auxílio da quimiometria através da utilização de pré-tratamentos adequados no desenvolvimento da calibração nomeadamente o SNV, correção de linha de base e a normalização. Assim, posteriormente à introdução das amostras no analisador, procedeu-se a seleção e à aplicação de um conjunto de pré-tratamentos, com o intuito de selecionar o mais benéfico para tornar a calibração mais robusta e mais precisa em produções futuras assim como se procedeu a determinação de número de fatores e a seleção das regiões espectrais que evidenciam uma maior correlação. Após a

determinação do número de fatores deve-se verificar se não se está a aplicar um número de fatores maior ou menor de acordo com o valor R^2 . A região espectral selecionada pode ser ajustada no caso em que se observe que é necessário adicionar mais informação espectral ou retirar informação caso se verifique que se esteja a adicionar ruído ou regiões espectrais que interferem com o desenvolvimento do modelo.

Após serem selecionados todos estes parâmetros são retirados da calibração amostras *outliers* observadas através dos pelos gráficos do resíduo espectral e propriedades residuais, como ilustrado na Figura 27.

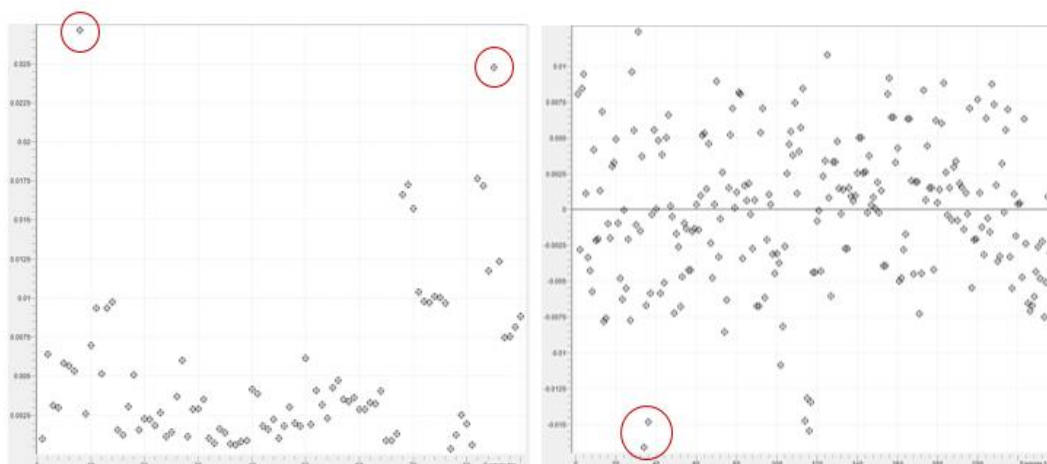


Figura 27 - Detecção de amostras *outliers* em modelos lineares. À direita: Gráfico do resíduo espectral, à esquerda: gráfico de propriedades residuais.

De seguida procede-se à análise do gráfico 3D para os *scores* dos três fatores onde o conjunto de amostras deve ser dividido em grupos consoante as semelhanças químicas que cada amostra apresenta. Nesta análise é possível observar quais as amostras que se aproximam ou se distanciam da amostra pretendida, podendo ser necessário proceder ao reajuste de alguns parâmetros da calibração caso se verifique que as amostras não se conseguem diferenciar uma das outras devido a estarem muito próximas espacialmente. Este passo torna o modelo mais robusto, capaz de responder a alterações que possam eventualmente surgir.

No desenvolvimento dos modelos foi efetuada uma validação externa recorrendo a amostras que não tinham sido utilizadas durante o processo de desenvolvimento das calibrações. A validação foi efetuada para se verificar se as amostras se encontram dentro ou fora dos limites de aceitação/rejeição, com base nas análises efetuadas. Para isso procedeu-se a análise de amostras que tinham sido contaminadas com 5% de um constituinte na formulação, amostras onde se trocou a resina da formulação por

outra semelhante com a mesma percentagem, amostras contaminadas com o dobro do constituinte em menor percentagem da formulação e a realização em paralelo do controlo de qualidade por Karl Fisher e pelo equipamento de Espectroscopia NIR.

Após a finalização das calibrações, estas eram otimizada com o intuito de testar se o modelo desenvolvido é robusto e preciso para a identificação e quantificação de amostras futuras.

7.2. Modelos PLS desenvolvidos para cada matéria-prima/produto

7.2.1. Solventes

Na construção do modelo PLS aplicado a solventes foram utilizadas amostras armazenadas na empresa durante o último ano. Foram introduzidos pelo menos cinco lotes diferentes de cada amostras, sendo que a aquisição dos espectros foi realizada em duplicado e em modo de medição por transfletância.

- **Modelo para a identificação de Solvente A1**

Na Figura 28 encontram-se representados os espectros NIR do solvente A1 bem como espectros de alguns outros cinco solventes (solventes A2, A3, ...) que foram igualmente introduzidos na calibração. Por observação dos espectros, constata-se que na região espectral entre $9200-10000\text{ cm}^{-1}$ não ocorre nenhuma absorção significativa para nenhum dos solventes ensaiados. As vibrações de interesse ocorrem na zona espectral mais estreita e compreendida entre $4400-8800\text{ cm}^{-1}$.

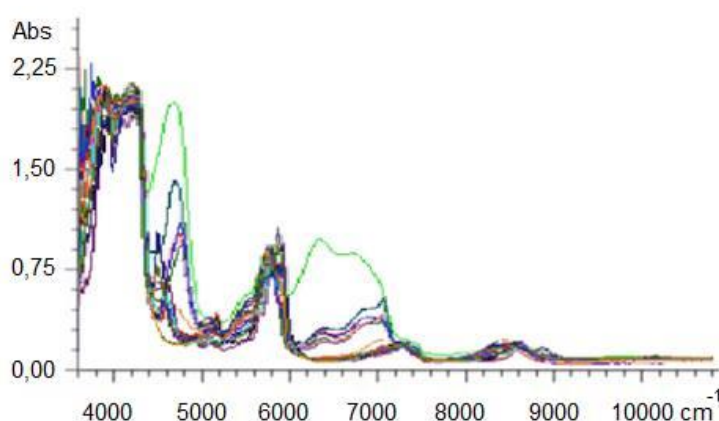


Figura 28 - Espectros NIR empregues na biblioteca espectral para o desenvolvimento da calibração de solventes A1.

A identificação das bandas absorvidas nesta região foi feita com base na informação recolhida na literatura disponível, sendo que a atribuição das bandas pelos diferentes solventes, encontra-se sistematizada na Tabela 3.

Tabela 3 - Identificação das bandas absorvidas na região IV para os solventes A.

Amostras	Região NIR	Atribuição das bandas
Solvente A1	4459-4975; 5415-6156	Região de combinação; 1 ^o sobreton do grupo vinilo
Solvente A2	5485-6140; 7953-8308	1 ^o sobreton do grupo vinilo; 2 ^o sobreton CH
Solvente A3	4975-5076; 5361-6418	Região de combinação do CO(NH ₂ R); 1 ^o e 2 ^o sobreton
Solvente A4	5411-6835; 7714-8918	1 ^o e 2 ^a sobreton C=O e OH; 2 ^o sobreton CH
Solvente A5	5516-6958	1 ^a sobreton C=O
Solvente A6	5492-7058	1 ^a e 2 ^a sobreton C=O e OH

Alguns pré-tratamentos espectrais SNV, correção de linha de base e normalização foram aplicados a todos os espectros NIR, para verificar qual deles seria o mais adequado para a posterior construção dos modelos multivariados. A Figura 29 mostra os espectros NIR resultantes da aplicação do SNV, que foi o pré-tratamento mais adequado por conduzir a calibrações com menor número de componentes principais e maior coeficiente de correlação. Para além do pré-tratamento efetuado aos espectros NIR que entre outros aspetos, reduziu o ruído observado nos espectros iniciais, a Figura 29 evidencia ainda as regiões espectrais selecionadas para a construção da calibração e que se identificam com as regiões 4459-4975 e 5415-6156 cm⁻¹.

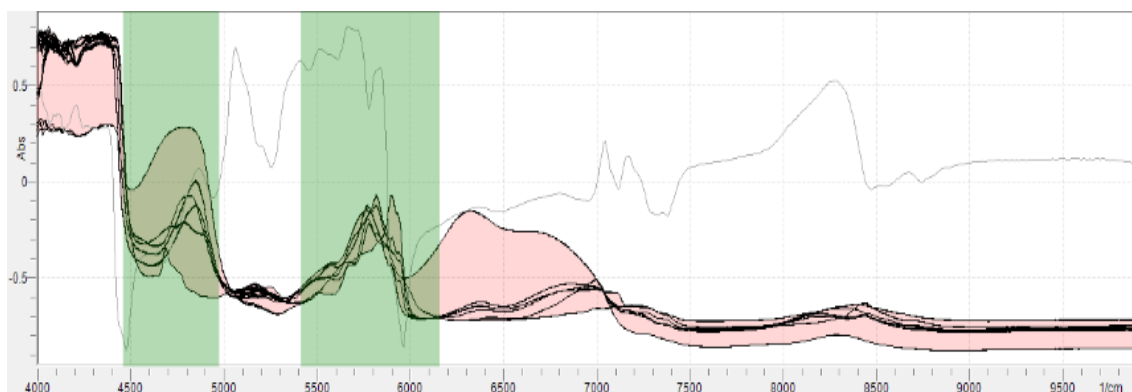


Figura 29 - Espectros NIR pré tratados e demonstração da região espectral selecionada para a calibração dos solventes

Na construção do modelo de regressão linear foi necessário introduzir o número de fatores (componentes principais), uma vez que o uso elevado de fatores pode levar a incorporar no modelo, informações desnecessárias e ruídos que influenciam a calibração. Neste caso específico foram escolhidos cinco fatores, pois quando se aumentou o seu número a calibração perdeu alguma linearidade não justificando o uso de mais fatores.

A linearidade mede o grau e o tipo de relacionamento entre as variáveis estudadas, ou seja, refere-se à capacidade que o método evidencia para gerar resultados linearmente proporcionais entre a concentração e os respectivos espectros de referência. O grau de linearidade é comumente medido através do R^2 onde os valores podem oscilar no intervalo de $0 \leq R^2 \leq 1$. Atendendo que o desenvolvimento das calibrações se baseou na análise multivariada por PLS, este parâmetro é fundamental na avaliação dos modelos desenvolvidos conjuntamente com outros parâmetros. Como se observa na Figura 30, o modelo desenvolvido para o solvente A1, apresenta um valor de $R^2 = 0,9997$.

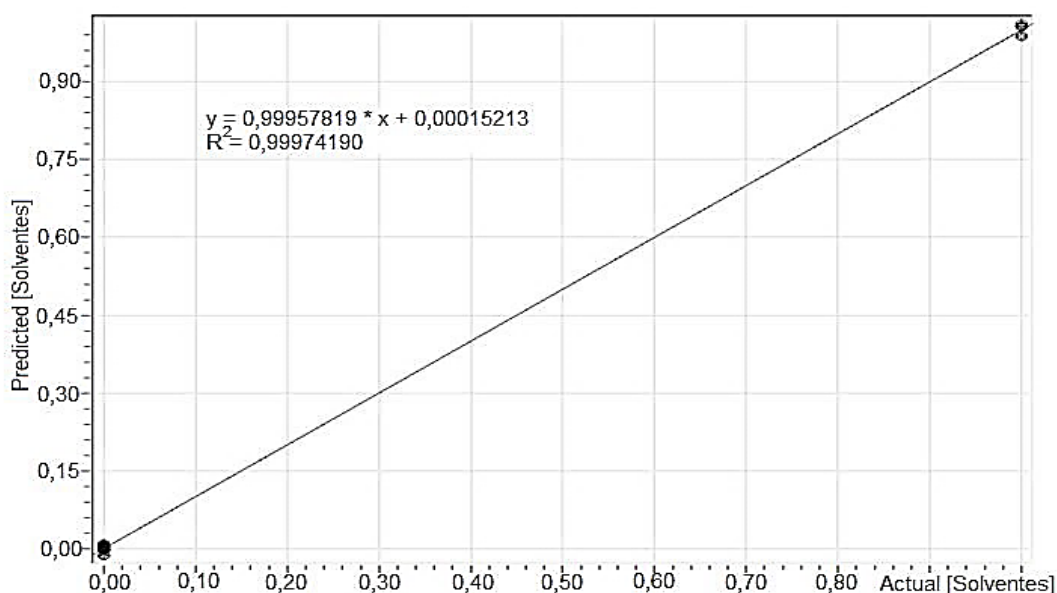


Figura 30 - Reta de calibração obtida para a calibração dos solventes A1.

A Figura 31 salienta o gráfico de scores obtidos para o modelo de solvente A1. Esta análise é efetuada com o intuito de observar a relação que existe entre as diferentes variáveis (solvente A1, A2, A3, ...). No conjunto das amostras estudadas existem grupos de amostras que se sabe à partida que possuem estruturas químicas diferentes, uma vez que apresentam grupos funcionais distintos na sua formulação.

Como a composição química das amostras provocam alterações a nível espectral, a amostra que se pretende analisar estará diferenciada das restantes.

Tendo em consideração o fator 1 e 2 por si só permitem discriminar as seis amostras devido à separação, salientando apenas que duas delas se encontram mais próximas, mas que a distância entre elas não põe em perigo a calibração desenvolvida. Quando se passa para o fator 2 e 3 consegue-se complementar o que foi dito anteriormente e que os solventes ensaiados podem ser discriminados em quatro mais dois, observando que o fator 3 adquire sensivelmente dois valores distintos de *score* para quatro deles e o outro para os restantes dois. O mesmo acontece com o fator 3 e 4.

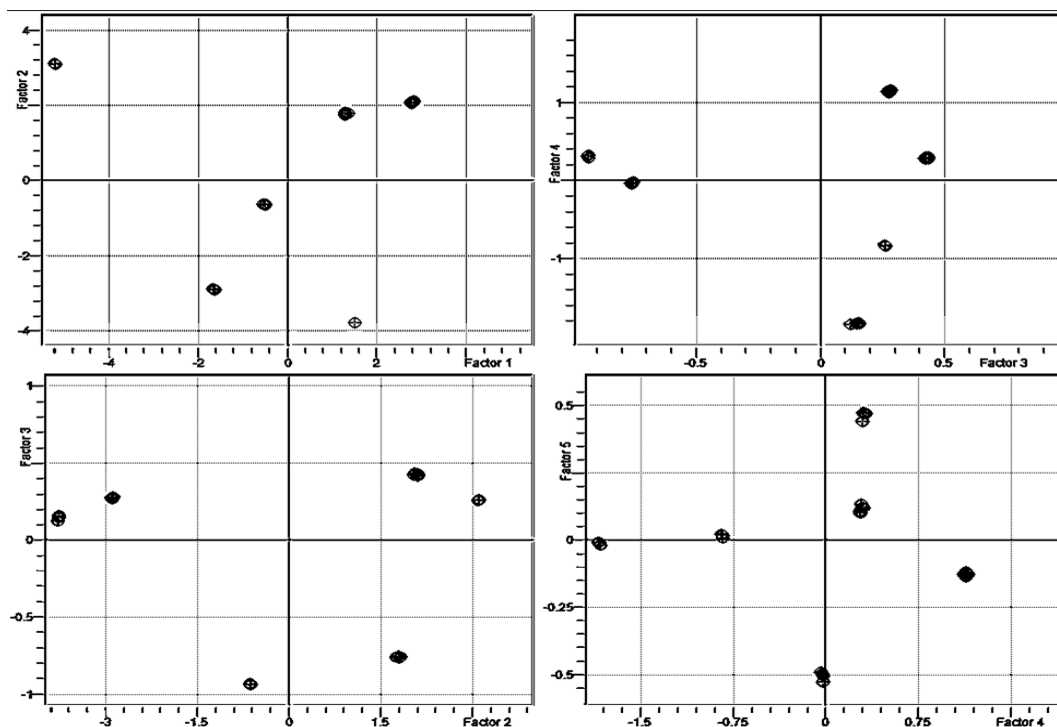


Figura 31 – Gráfico de *scores* obtidos para os solventes A1.

Avaliando a análise 3D para os *scores* dos três fatores de todas as amostras inseridas na biblioteca espectral, estas foram divididas em seis grupos, tal como era de esperar. Na Figura 32 é possível observar-se a divisão das amostras e a identificação das mesmas.



Figura 32 - Gráfico 3D para os scores dos três fatores obtido para a calibração dos solventes A1.

Tal como se verifica na Figura 32, os seis grupos das diferentes amostras encontram-se bem separados espacialmente. No entanto verifica-se que os solventes A2 apresentam semelhanças a nível estrutural, mas exibem diferenças que o permite separar do solvente A1.

O valor de RMSECV registado para esta calibração foi de 0,012.

Para os modelos qualitativos de identificação dos solventes A foram construídas catorze calibrações. A Tabela 4 resume, sucintamente, os parâmetros utilizados em cada uma delas e os resultados obtidos.

Tabela 4 - Características gerais dos modelos de calibração referentes aos grupos de amostras de solventes A.

Amostras	Região NIR	Número de fatores	RMSECV	R ²	Pré-tratamento
Solvente A2	5485-6140 7953-8308	6	0,0091	0,9996	Correção da linha de base + SNV
Solvente A3	4975-5076 5361-6418	5	0,014	0,9991	SNV
Solvente A4	5411-6835 7714-8918	6	0,017	0,9987	Correção da linha de base + SNV
Solvente A5	5516-6958	6	0,0055	0,9999	SNV

Tabela 4 - Características gerais dos modelos de calibração referentes aos grupos de amostras de solventes A. (cont.)

Amostras	Região NIR	Número de fatores	RMSECV	R2	Pré-tratamento
Solvente A6	5492-7058	5	0,0097	0,9996	Correção da linha de base + SNV
Solvente A7	4759-5068 5492-6974	7	0,0034	0,9999	Correção da linha de base + SNV
Solvente A8	4551-4960 5624-6912	4	0,014	0,9991	SNV
Solvente A9	4651-5022 5415-6920	5	0,015	0,9990	Correção da linha de base + SNV
Solvente A10	4489-5037 5531-6997	7	0,013	0,9994	SNV
Solvente A11	4543-5022 5516-6009	7	0,010	0,9995	SNV
Solvente A12	4590-4829 5284-5963 7058-8571	6	0,0070	0,9998	SNV
Solvente A13	4698-5012 5338-7012	7	0,017	0,9988	Correção da linha de base + SNV

• Validação desenvolvida para os Modelo dos Solventes

Para se proceder à validação do modelo desenvolvido para os solventes, procedeu-se a um conjunto de ensaios de validação externa. Para isso utilizou-se amostras originais e amostras que foram contaminadas com 5% de outra amostra.

Uma vez que esta “família” é composta por treze matérias-primas diferentes, apenas serão referidos na Tabela 5 alguns dos valores previstos pelo instrumento para as amostras contaminadas com 5% e amostras sem contaminação dos solventes A.

Na Tabela 5 encontram-se os valores previstos pelo modelo para as amostras contaminadas com 5% e amostras sem contaminação. Como já foi mencionado anteriormente, o intervalo de aceitação estabelecido é de 0,95 a 1,05.

Tabela 5 - Resultados das validações desenvolvidas para os modelos de solventes A.

Amostra	Valor previsto	Observações
Solventes A1 contaminado com 5% de Solvente A13	0,94	Rejeita
Solvente A13 contaminado com 5% de Solvente A12	0,91	Rejeita
Solvente A4 contaminado com 5% de Solvente A12	0,83	Rejeita
Solvente A10 contaminado com 5% de Solvente A9	0,92	Rejeita
Solvente A5 contaminado com 5% de Solvente A7	0,73	Rejeita
Solvente A2 contaminado com 5% de Solvente A1	0,96	Aceita
Solvente A12	1,01	Aceita
Solvente A9	1,00	Aceita
Solvente A11	0,94	Rejeita

Uma vez que a amostra do solvente A2 contaminado com 5% de solvente A1 foi aceite, procedeu-se ao reajuste da calibração. Após as alterações das regiões espectrais selecionadas e conseqüentemente à determinação do número de componentes principais, a amostra passou a ser rejeitada. No caso da amostra original do solvente A11, esta foi rejeitada corretamente uma vez que foram desenvolvidos estudos que evidenciaram que o teor de água era superior ao adequado para este solvente.

Tendo em conta o valor baixo de RMSECV obtido, a análise 3D para os scores dos três fatores e à validação, constatou-se que a calibração desenvolvida para os solventes A1, é robusta e fiável para identificar/rejeitar corretamente as amostras desconhecidas que virão a controlo.

7.2.2. Diluentes

Na construção do modelo PLS aplicado a diluentes foram utilizadas todas as amostras produzidas na fábrica durante o período de estágio. No decorrer do trabalho houve a necessidade de preparar à escala laboratorial os quarenta e três diluentes, uma vez que não havia lotes suficientes para o desenvolvido de calibrações robustas. Foram introduzidos pelo menos cinco lotes diferentes de cada amostra e em triplicado devido à complexidade da matriz. Os espectros NIR dos diluentes foram obtidos em modo transletância.

• Modelo para a identificação de Diluente A1

Na Figura 33 encontram-se ilustrados os espectros NIR do diluente A1, assim como os espectros de outros quatro diluentes (diluente A2, A3, ...) que foram introduzidos na calibração. Por análise aos espectros, é possível observar que na zona espectral entre os 8900-10000 cm^{-1} não se verifica nenhuma absorção significativa para nenhum dos diluentes analisados. As vibrações de interesse surgem na região espectral 4500-8900 cm^{-1} .

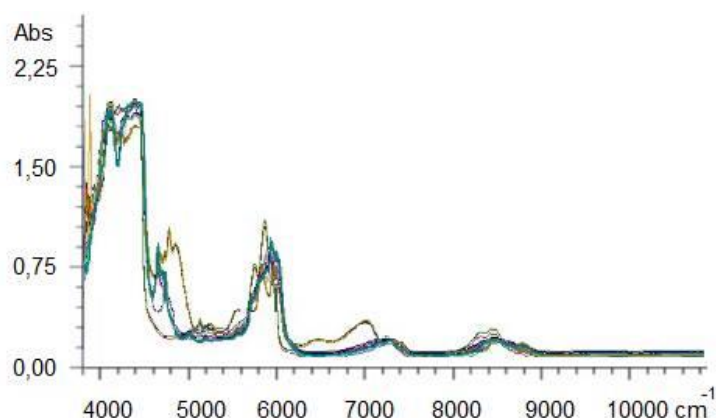


Figura 33 - Espectros NIR empregues na biblioteca espectral para o desenvolvimento da calibração de diluentes A1.

A identificação das bandas absorvidas nesta região foi baseada na informação recolhida na literatura disponível, sendo que a atribuição das bandas pelos diferentes diluentes, encontra-se descrito na Tabela 6.

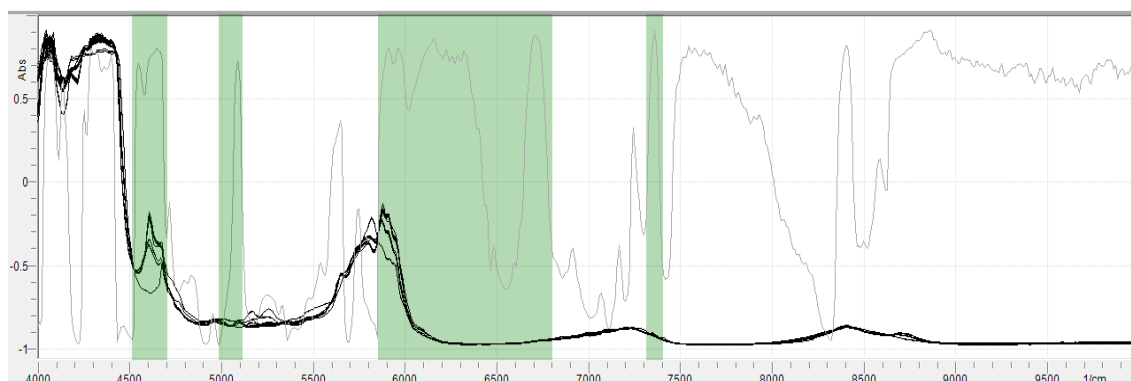
Tabela 6 - Identificação das bandas absorvidas na região IV para os diluentes A.

Amostras	Região NIR	Atribuição das bandas
Diluente A1	4513-4705;4983-5114; 5855-6804;7313-7406	Região de combinação; 1 ^o sobreton OH;1 ^o e 2 ^o sobreton CH e OH; 2 ^o sobreton CH
Diluente A2	4588-8887	Não identificado
Diluente A3	4844-5060;5307-5994	Região de combinação; 1 ^o sobreton C=O
Diluente A4	4405-4590;5469-5886; 7174-7537; 8405-8694	Região de combinação; 2 ^o sobreton C=O; 1 ^o sobreton CH; 2 ^o sobreton CH

Tabela 6 - Identificação das bandas absorvidas na região IV para os diluentes A. (cont.)

Amostras	Região NIR	Atribuição das bandas
Diluyente A5	4505-5091; 6056-6935; 7182-8193	Região de combinação; 1 ^o sobreton CH; 2 ^o sobreton CH

Na Figura 34 encontram-se representados os espectros NIR depois de tratados por SNV, que foi o pré-tratamento mais apropriado, uma vez que conduziu a calibrações com menor número de componentes principais e maior coeficiente de correlação comparativamente ao tratamento por normalização. Além do pré-tratamento aplicado aos espectros que, entre outros aspetos, reduziu o ruído presente nos espectros iniciais, a Figura 34 mostra também as regiões espectrais selecionadas para proceder à construção da calibração, que neste caso foram as regiões de 4513-4705, 4983-5114, 5855-6804 e 7313-7406 cm^{-1} . Contudo, a região 7500-8000 cm^{-1} , que inicialmente tinha sido incluída na construção da calibração, acabou por ser retirada por se ter verificado que piorava a calibração por se estar a considerar informação desnecessária ao modelo.

**Figura 34** - Espectros NIR pré tratados e da região espectral selecionada para a calibração dos diluentes A1.

No desenvolvimento do modelo foi necessário determinar o número de componentes principais, que neste caso específico foram escolhidos cinco fatores, pois quando se aumentou o seu número, a calibração perdia alguma linearidade o que não justificava a utilização de mais fatores.

Como o desenvolvimento das calibrações se baseou na análise multivariada por PLS, o valor de coeficiente de correlação é crucial no que toca à avaliação dos modelos desenvolvidos, juntamente com o valor de RMSECV. Como é representado

na Figura 35, para a calibração desenvolvida para o diluente A1, foi obtido um valor de $R^2 = 0,9988$.

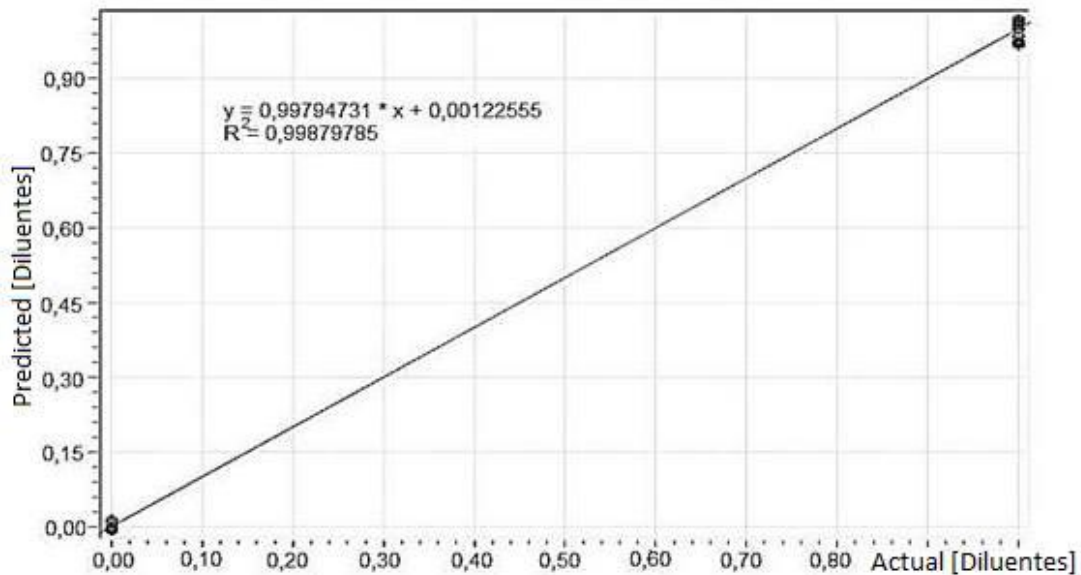


Figura 35 - Reta de calibração obtida para a calibração dos diluentes A1.

Na Figura 36 encontra-se representado o gráfico de *scores* referentes aos cinco fatores que definem o modelo de diluentes A1. Com o objetivo de analisar a relação existente entre as diferentes variáveis, procedeu-se à sua análise. No conjunto das amostras ensaiadas sabe-se à partida que a matriz dos diluentes é a mais complexa, dado que estes resultam da mistura de vários solventes.

Por análise à Figura 36, constata-se que os fatores 1 e 2 conseguem discriminar as cinco amostras da calibração através da distância que se verifica entre elas. No entanto, é necessário salientar que existem dois pares de amostras que se encontram mais próximas, mas que a distância entre elas não coloca em causa a calibração desenvolvida.

Quando a análise é efetuada para os fatores 2 e 3 verifica-se que se conseguiu aumentar a separação de um dos pares pelo fator 2. Contudo o mesmo não acontece para o outro par, uma vez que ambos os fatores apresentam valores semelhantes de *scores* para as duas variáveis.

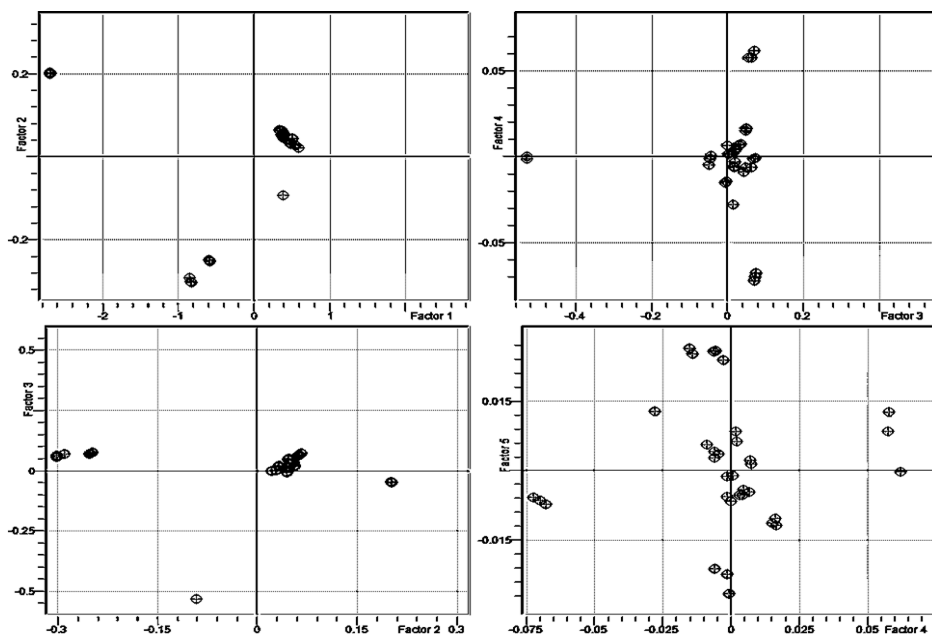


Figura 36 - Gráfico de scores obtidos para os diluentes A1.

Como a composição química e estrutural das amostras reflete-se nos espectros NIR e dado que as amostras incluídas nos diluentes A1 diferenciam-se por possuírem pequenas diferenças na composição química, espera-se que as amostras referentes aos diluentes A1 se diferenciem umas das outras através do afastamento espacial que é observado pela análise 3D para os scores dos três primeiros fatores. Tendo em conta esta análise para todas as amostras inseridas na biblioteca espectral, verifica-se que estas foram divididas em cinco grupos, tal como era de esperar.

Na Figura 37 além de se observar a divisão das amostras ainda é possível visualizar a identificação das mesmas.

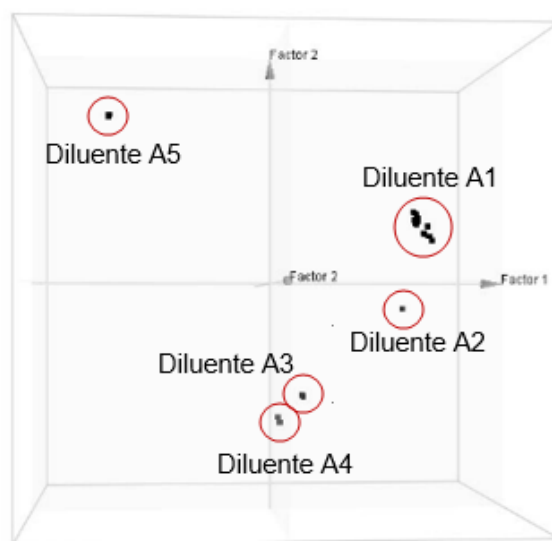


Figura 37 - Gráfico 3D obtido para a calibração dos diluentes A1.

Analisando a Figura 37, os cinco grupos das diferentes amostras encontram-se bem separados entre si e do diluente que se pretende identificar, que é o diluente A1. Uma vez que o diluente A1 se encontra distanciado dos restantes diluentes e dado que o valor de RMSECV obtido foi de 0,016, é possível constatar que o modelo desenvolvido é robusto e adequado para a identificação do diluente A1.

Para os modelos qualitativos de identificação dos diluentes A foram construídas cinco calibrações.

Na Tabela 7 encontram-se sistematizadas as características gerais dos modelos desenvolvidos para cada grupo de amostras de diluentes A.

Tabela 7 - Características gerais dos modelos de calibração referentes aos grupos de amostras de diluentes A.

Amostras	Região NIR	Número de fatores	RMSECV	R ²	Pré-tratamento
Diluente A2	4588-8887	8	0,013	0,9991	Normalização
Diluente A3	4844-5060 5307-5994	5	0,013	0,9993	Correção da linha de base + SNV
Diluente A4	4405-4590 5469-5886 7174-7537 8409-8694	3	0,013	0,9992	SNV
Diluente A5	4505-5091 6056-6935 7182-8193	3	0,0094	0,9996	Correção da linha de base + Normalização espectral

• Validação desenvolvida para os Modelos dos Diluentes

Com o intuito de complementar o que foi referido anteriormente relativamente a robustez da calibração, procedeu-se à validação dos modelos desenvolvidos para os diluentes através de um conjunto de validações externas.

A validação foi efetuada com amostras originais desenvolvidas no laboratório, assim como amostras enviadas a controlo por outros departamentos da empresa, amostras contaminadas com 5% de um solvente semelhante a um dos constituintes da formulação e amostras contaminadas com o dobro do constituinte em menor percentagem.

Na Tabela 8 encontram-se representados alguns dos valores previstos pelos modelos para as diversas amostras analisadas.

É necessário ter em atenção que o intervalo de aceitação estabelecido é de 0,95 e 1,05.

Tabela 8 - Resultados das validações desenvolvidas para os modelos de diluentes A.

Amostra	Valor previsto	Observações
Diluyente A1 contaminado com o dobro do menor constituinte	0,93	Rejeita
Diluyente A5 contaminado com o dobro do menor constituinte	1,22	Rejeita
Diluyente A3 contaminado com 5% de Solvente A9	1,10	Rejeita
Diluyente A4 contaminado com 5% de Solvente C1	1,01	Aceita
Diluyente A1 (Fábrica)	0,99	Aceita
Diluyente A2 (Fábrica)	0,98	Aceita
Diluyente A3 (Laboratório)	0,97	Aceita
Diluyente A5 (Laboratório)	1,00	Aceita

No que diz respeito à amostra do diluyente A4 contaminado com o solvente C1, verificou-se que a contaminação de 5% de solvente C1 não foi suficiente para que a calibração a rejeitasse, visto que no espectro não se verificou nenhuma alteração.

7.2.3. Resinas

Para a construção dos diversos modelos PLS aplicado às resinas foram usadas todas as amostras armazenadas durante um ano assim como as amostras que vinham a controlo provenientes da fábrica. Em cada calibração foram introduzidos pelo menos cinco lotes diferentes de cada amostra em triplicado. Os espectros foram adquiridos por vials.

- **Modelo para a identificação de Resina A1**

Na Figura 38 é possível observar os espectros NIR da resina A1 assim como os espectros de outras cinco resinas (resinas B1, C1, ...) que foram inseridas na calibração. Tendo em consideração os espectros, é possível visualizar que na região espectral entre 4000-4400 cm^{-1} não se deteta nenhuma absorção significativa para resinas ensaiadas. A região espectral dos 4400-10000 cm^{-1} é a região de maior

interesse para o desenvolvimento do modelo pois é nesta zona que surgem as vibrações de interesse.

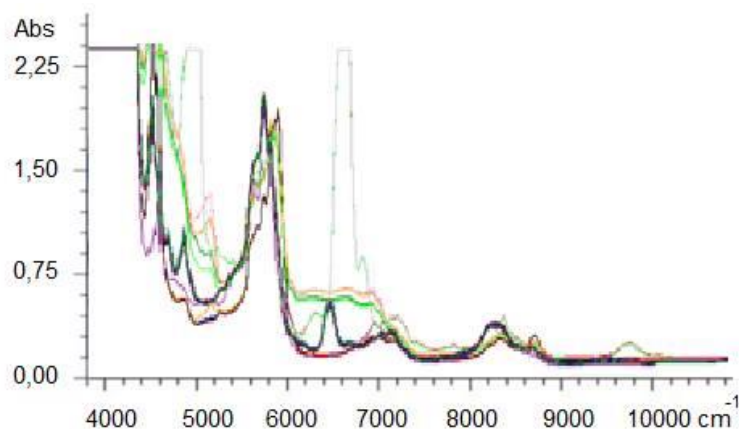


Figura 38 - Espectros NIR empregues na biblioteca espectral para o desenvolvimento da calibração de resinas A1.

Na Tabela 9 estão descritas as bandas pelas diferentes resinas. Esta identificação foi desenvolvida consoante a informação recolhida na literatura.

Tabela 9 - Identificação das bandas absorvidas na região IV para as resinas.

Amostras	Região NIR	Atribuição das bandas
Resinas A1	4489-4744; 5577-6187; 8092-8887	Região de combinação; 1º sobreton CH; 2º sobreton CH
Resinas B1	4412-5045; 6272-6958	Região de combinação; 1º sobreton N-H
Resinas C1	5685-9126	1º e 2º sobreton NH
Resinas C2	5971-6927; 7359-8771	1º sobreton CH; 2º sobreton CH
Resinas D1	5577-6742; 7128-8501	1º sobreton CH, 2º sobreton CH

Após a aplicação de alguns pré-tratamentos, o SNV mostrou ser mais adequado para o desenvolvimento da calibração dado que demonstrou ser o mais robusto e fiável por apresentar um maior número de coeficiente de correlação. Na Figura 39 é evidenciado os espectros NIR resultantes da aplicação do SNV assim como as regiões espectrais selecionadas. Neste caso específico as zonas espectrais abrangidas para a

construção do modelo estão compreendidas nos 4489-4744, 5577-6187 e 8092-8887 cm^{-1} .

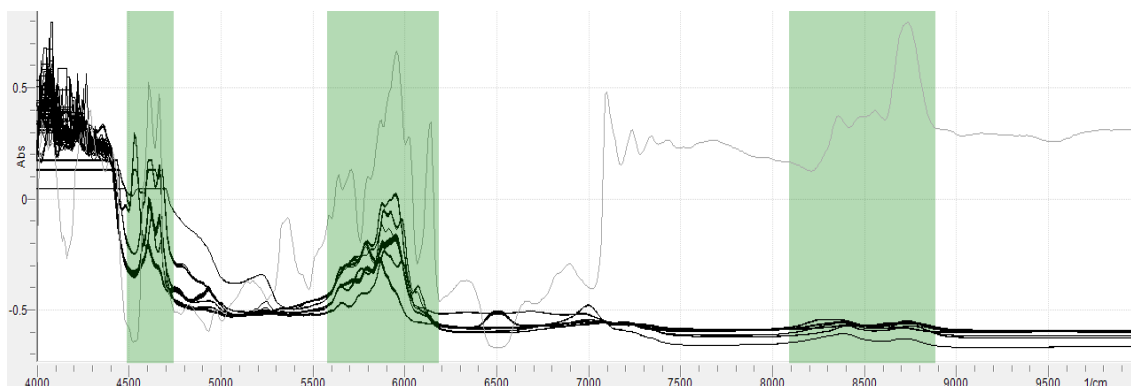


Figura 39 - Espectros NIR pré tratados e demonstração da região espectral selecionada para a calibração das resinas A1.

Relativamente ao número de componentes principais para o desenvolvimento da calibração foram selecionados cinco fatores uma vez que demonstraram ser os mais apropriados por não se verificar a separação das resinas estudadas com um número de fatores inferior e porque ao aumentar o número de fatores não se visualizava melhorias.

Analisando a Figura 40 o valor de coeficiente de correlação obtido para esta calibração foi de 0,9992.

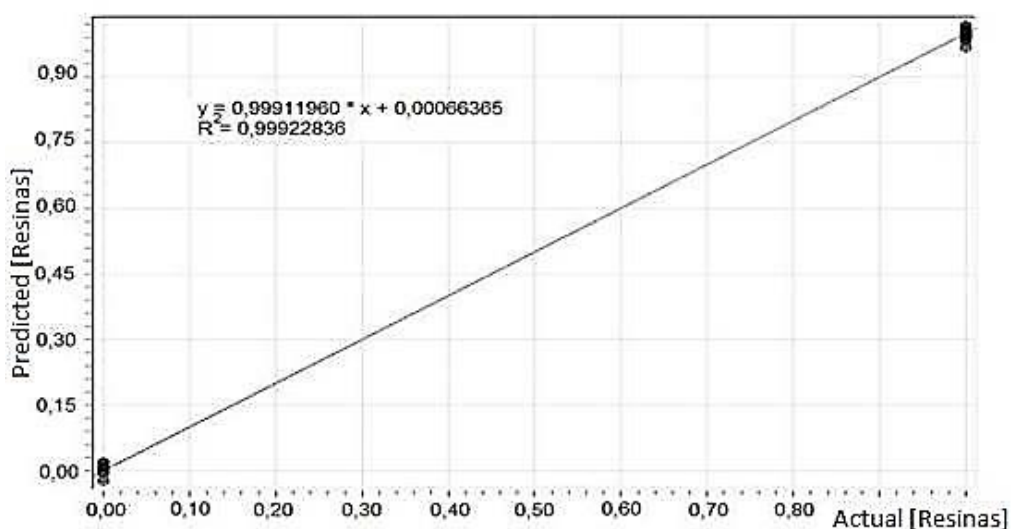


Figura 40 - Retas de calibração obtida para a calibração das resinas A1.

A Figura 41 evidência o gráfico de *scores* obtido para o modelo de resina A1. No grupo de amostras analisadas, sabe-se à partida que estas possuem estruturas

Considerando o fator 1 e 2 verifica-se uma discriminação das cinco amostras devido à separação observada.

Quando se passa para o fator 2 e 3 consegue-se complementar o que foi referido anteriormente e que as resinas ensaiadas podem ser discriminadas em quatro mais dois pelo fator 2. Contudo ainda é possível verificar que existem duas variáveis que apresentam o mesmo valor para o fator 2.

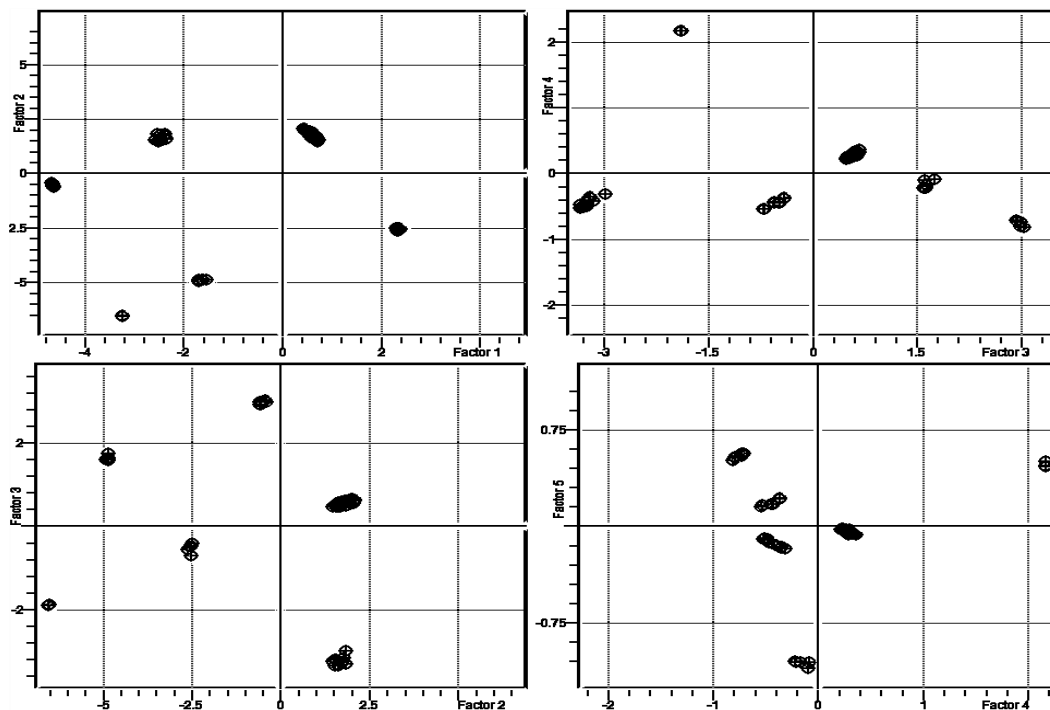


Figura 41 - Gráfico de *scores* obtidos para as resinas A1.

Com base na análise 3D para os *scores* dos três fatores de todas as amostras introduzidas na biblioteca espectral, estas foram divididas em cinco grupos. Além disso ainda é possível observar-se uma subdivisão da mesma amostra, devido a terem sido utilizadas amostras que inicialmente foram adquiridas em condições de ensaio diferente. Contudo constatou-se através de validações sucessivas que este aspeto não põe em causa a calibração desenvolvida. Na Figura 42 é possível observar-se a divisão das amostras e a identificação das mesmas.



Figura 42 - Gráfico 3D obtido para a calibração das resinas A1.

Dado que as cinco amostras se encontram devidamente separadas espacialmente e uma vez que o valor de RMSECV obtido foi 0,013 comprova-se que a calibração desenvolvida pode ser utilizada para a correta identificação de resinas A1.

Os parâmetros empregues para o desenvolvimento das calibrações para cada grupo de amostras de resinas B, C e D e os resultados obtidos para cada modelo de análise multivariada PLS, encontram-se resumidos na Tabela 10.

Tabela 10 - Características gerais dos modelos de calibração referentes aos grupos de amostras das resinas B, C e D.

Amostras	Região NIR	Número de fatores	RMSECV	R ²	Pré-tratamento
Resina B1	4412-5045 6272-6958	3	0,016	0,9983	SNV
Resina C1	5685-9126	4	0,014	0,9992	Normalização
Resina C2	5971-6927 7359-8771	3	0,014	0,9991	Correção da linha de base + SNV
Resina D1	5577-6742 7128-8501	5	0,013	0,9996	SNV

• Validação desenvolvida para os Modelo das Resinas

Para se proceder à validação do modelo desenvolvido para as resinas procedeu-se a um conjunto de ensaios de validação externa. Para isso utilizou-se amostras originais presentes no armazém da Indústria e dos Decorativos.

Na Tabela 11 são apresentados os valores previstos pelos modelos para algumas resinas estudadas.

Como já foi referido anteriormente, o intervalo de aceitação estabelecido é de 0,95 e 1,05.

Tabela 11 - Resultados das validações desenvolvidas para os modelos das resinas.

Amostra	Valor previsto	Observações
Resina A1	1,00	Aceita
Resina D1	1,01	Aceita
Resina C1	1,00	Aceita
Resina F1	0,98	Aceita
Resina E1	0,99	Aceita
Resina D3	1,00	Aceita

Para as resinas a validação foi efetuada com um pequeno número de amostras, uma vez que não haviam amostras suficientes para a execução das mesmas.

No entanto a validação desenvolvida foi essencial uma vez que foi possível verificar que na maioria dos casos, as amostras foram corretamente identificadas.

7.2.4. Vernizes e Endurecedores

No desenvolvimento do modelo PLS para a identificação dos vernizes e endurecedores foram utilizadas todas as amostras armazenadas na fábrica com a validade de um ano. Uma vez que alguns vernizes e endurecedores são constituídos pela mesma resina, alguns modelos foram desenvolvidos com a junção de ambos de maneira a tornar as calibrações mais robustas. Nestas calibrações foram introduzidos pelo menos cinco lotes diferentes de cada amostra. A aquisição dos espetros foi realizada em triplicado e em modo de medição por transfletância (sonda) e transmitância (vial) consoante a viscosidade da amostra.

• Modelo para a identificação do Verniz A1

Na Figura 43 encontram-se representados os espectros NIR do verniz A1 bem como espectros de outros seis vernizes (verniz A2, A3, ...) que foram introduzidos na calibração. Por observação dos espectros, constata-se que as vibrações de interesse ocorrem na zona espectral compreendida entre 4420-7250 cm^{-1} e 8100-9000 cm^{-1} .

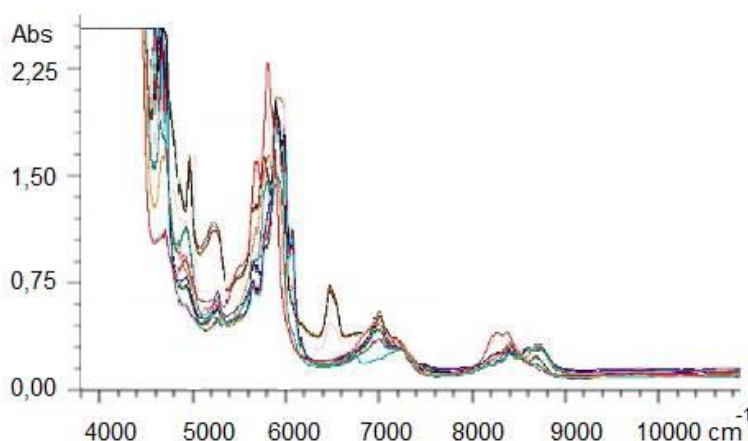


Figura 43 - Espectros NIR empregues na biblioteca espectral para o desenvolvimento da calibração do verniz A1.

Tendo como base a informação recolhida na literatura disponível, a identificação das bandas para os diferentes vernizes A encontram-se descrita na Tabela 12.

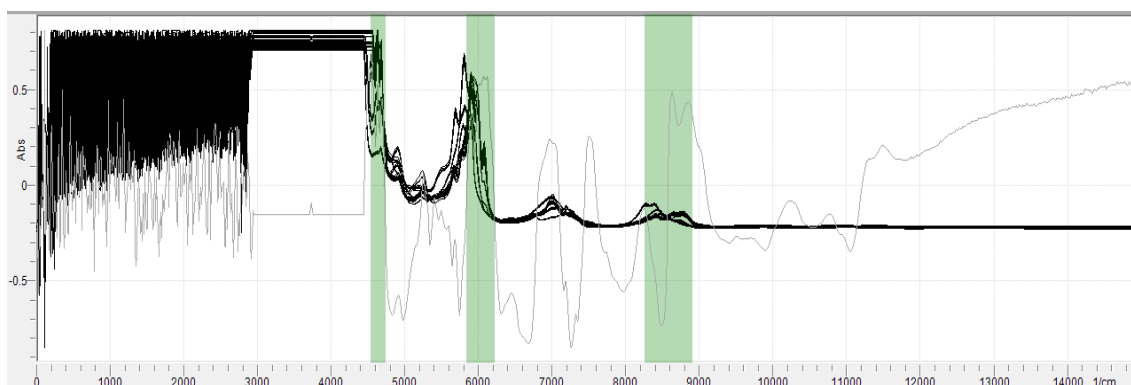
Tabela 12 – Identificação das bandas absorvidas na região IV para os vernizes A.

Amostras	Região NIR	Atribuição das bandas
Verniz A1	4543-4744; 5840-6225; 8262-8910	Região de combinação; 1º sobreton CH; 2º sobreton CH
Verniz A2	4543-4741; 5840-6295; 7259-8069	Região de combinação; 1º sobreton CH; 2º sobreton CH
Verniz A3	4574-4952; 5894-7012	Região de combinação; 1º sobreton SH ou CH ou NH
Verniz A4	5431-6734; 7915-8671	1º sobreton CH; 2º sobreton CH
Verniz A5	4698-5022; 6187-6958; 8540-9080	Região de combinação; 1º sobreton CH; 2º sobreton CH

Tabela 12 - Identificação das bandas absorvidas na região IV para os vernizes A.(cont.)

Amostras	Região NIR	Atribuição das bandas
Verniz A6	4443-4759; 5924-6842; 8031-8956	Região de combinação; 1º sobreton CH; 2º sobreton CH

Uma vez que a matriz dos vernizes é complexa foi necessário desenvolver várias calibrações de modo a verificar qual o pré-tratamento que mais se adequava ao modelo. Após a implementação de alguns pré-tratamentos constatou-se que o SNV era o mais adequado para o desenvolvimento do modelo pois conduziu a calibrações com maior coeficiente de correlação e melhor discriminação das amostras. Além do pré-tratamento aplicado aos espectros, na Figura 44 ainda é possível observar as regiões espectrais selecionadas para a construção da calibração. As regiões tidas em conta para o desenvolvimento do modelo abrangem a zona dos 4543-4744, 5840-6225 e 8262-8910 cm^{-1} .

**Figura 44** - Espectros NIR pré tratados e demonstração da região espectral selecionada para a calibração dos vernizes A1.

Na construção do modelo de regressão linear para o verniz A1 foram escolhidos oito componentes principais, uma vez que quando se aumentou o seu número a calibração perdeu linearidade. No entanto quando o número de fatores selecionados era menor, não se visualizava a separação do verniz A1 com o verniz A2 devido à estrutura química das amostras ser semelhante.

Atendendo à Figura 45, o modelo desenvolvido para o verniz A1, apresenta um valor de $R^2 = 0,9992$.

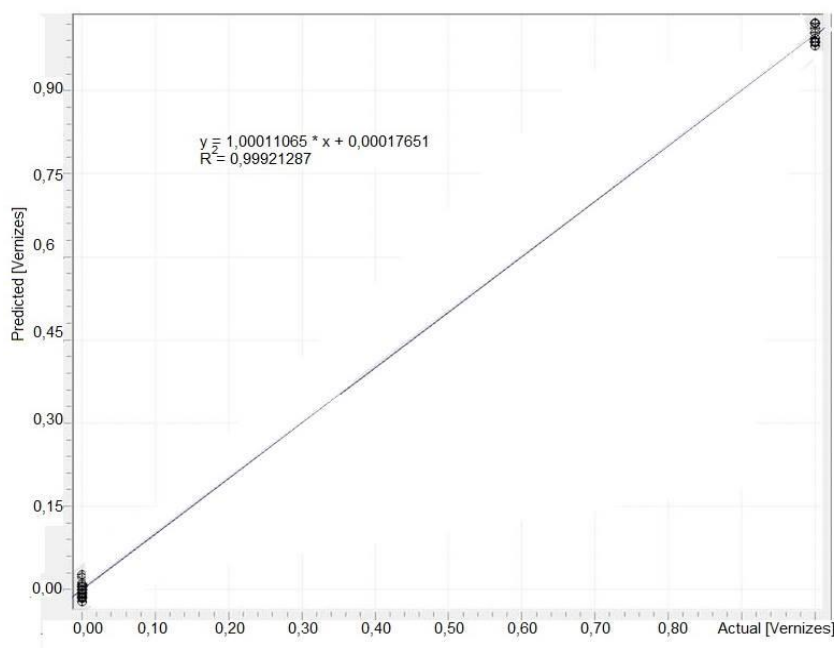


Figura 45 - Reta de calibração obtida para a calibração dos vernizes A1.

Na Figura 46 encontra-se evidenciado o gráfico de *scores* obtido para o modelo do verniz A1. Nas amostras ensaiadas sabe-se à priori que a matriz dos vernizes é mais complexa, pois é formada pela mistura de matérias primas e produtos intermédios.

Tendo em consideração os fatores 1 e 2 é possível verificar-se que as seis amostras da calibração não se encontram devidamente separadas visto que os valores do fator 1 são bastante semelhantes para três amostras havendo apenas uma ligeira separação pelo fator 2 e que os valores do fator 1 e 2 são bastantes idênticos para duas amostras.

Analisando os fatores 2 e 3 verifica-se uma melhoria relativamente à discriminação das três amostras a azul. No entanto há uma ligeira melhoria na separação das duas amostras a vermelho, devido aos valores do fator 3 para os *scores* terem sido um pouco diferentes.

Contudo constata-se que a separação destas duas variáveis só acontece nos fatores 4 e 5 visto que houve diferenciação nos valores obtidos para ambos os fatores.

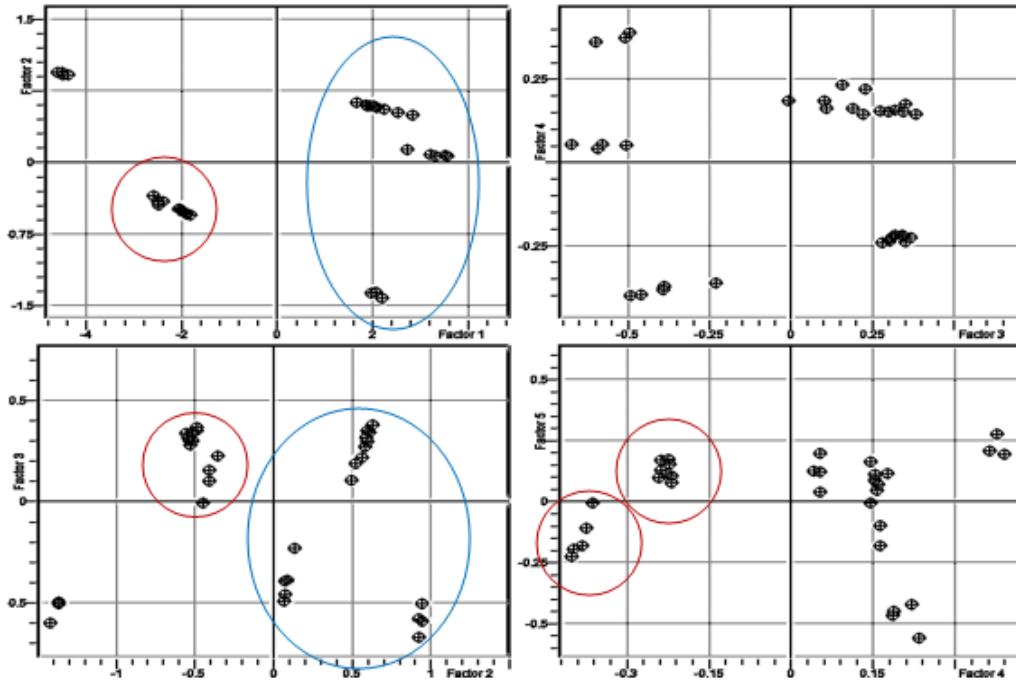


Figura 46 - Gráfico de scores obtidos para os vernizes A1.

Na Figura 47 verifica-se a análise 3D para os scores dos três fatores de todas as amostras introduzidas na biblioteca espectral e a identificação das mesmas. Tal como se verifica na Figura abaixo, as amostras são divididas em seis grupos distintos. Contudo verifica-se que o verniz A1 apresenta semelhanças a nível estrutural com o verniz A2, mas existem diferenças que os permite diferenciar um do outro. Apesar de se verificar o mesmo acontecimento para os vernizes A4 e A5 estes não apresentam qualquer tipo de importância uma vez que a calibração desenvolvida é para a identificação do verniz A1.

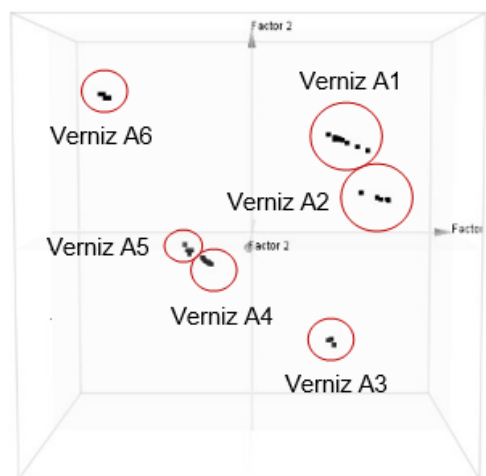


Figura 47 - Gráfico 3D obtido para a calibração dos Vernizes A1.

Visto que as seis amostras se encontram separadas a nível espacial e dado que o valor de RMSECV obtido para este modelo foi de 0,013 a calibração desenvolvida é adequada para a correta identificação do verniz A1.

No que diz respeito às calibrações desenvolvidas para os diversos tipos de vernizes, na Tabela 13 encontram-se representados as características gerais aplicadas e os resultados obtidos para cada modelo de análise multivariada PLS.

Tabela 13 - Características gerais dos modelos de calibração referentes aos grupos de amostras do verniz A.

Amostras	Região NIR	Número de fatores	RMSECV	R ²	Pré-tratamento
Verniz A2	4543-4744 5840-6295 7259-8069	8	0,014	0,9991	SNV
Verniz A3	4574-4952 5894-7012	8	0,013	0,9993	Correção da linha de base + SNV
Verniz A4	5431-6734 7915-8671	6	0,015	0,9991	SNV
Verniz A5	4698-5022 6187-6958 8540-9080	9	0,015	0,9992	Normalização espectral
Verniz A6	4443-4759 5924-6842 8031-8956	5	0,018	0,9987	SNV

• Validação desenvolvida para os Modelo dos Vernizes e Endurecedores

Com o intuito de se proceder à validação dos modelos criados para os vernizes e endurecedores, este processo foi efetuado com base em validações externas. Para isso foram desenvolvidos no laboratório várias amostras originais, contaminadas com 5% de um constituinte da formulação e amostras onde se trocou um dos constituintes por um semelhante. Contudo as validações efetuadas foram essencialmente realizadas aos endurecedores.

Os valores previstos para os diversos modelos encontram-se mencionados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados das validações desenvolvidas para os modelos dos vernizes e endurecedores.

Amostra	Valor previsto	Observações
Endurecedor B2	0,99	Aceita
Endurecedor B2 contaminado com 5% de Resina C1	0,89	Rejeita
Endurecedor C1	0,98	Aceita
Endurecedor C1 contaminado com 5% de Resinas C1	0,88	Rejeita
Endurecedor C2	1,03	Aceita
Alteração da Resina do Endurecedor C2	0,99	Aceita
Verniz B1	1,08	Rejeita
Alteração da Resina do Verniz B1	0,51	Rejeita
Endurecedor D1	1,00	Aceita
Endurecedor D1 contaminado com 5% de Resina C1	0,99	Aceita

Uma vez que a amostra do endurecedor C2 alterada com outra resina foi aceite, procedeu-se ao reajuste da mesma através das modificações feitas aos números de componentes principais e ao pré-tratamento selecionado. Após o seu reajuste a amostra foi novamente analisada e passou a ser rejeitada pela calibração do endurecedor C2.

Relativamente à amostra original do verniz B1 uma vez que foi rejeitada, esta calibração foi otimizada e a amostra passou a ser devidamente identificada e rejeitada para todos os outros vernizes e endurecedores.

No caso do endurecedor D1 contaminado com 5% de resina C1, uma vez que o valor previsto foi de 0,99 foram testadas outras contaminações, 7,5% e 10% e verificou-se que o valor previsto foi 0,97 e 0,95 respetivamente.

7.2.5. Teor de água

Na construção do modelo PLS aplicado ao teor de água foram utilizadas um conjunto de amostras de arquivo e vindas a controlo durante o último ano, em que o valor do teor de água das mesmas foi determinado com o auxílio do método de referência, Karl Fischer. Foram introduzidos pelo menos cinco lotes diferentes de cada amostra, sendo que a aquisição dos espetros foi realizada em duplicado e em modo de medição por transfletância.

- **Modelo para a quantificação do Teor de água de 0,1%**

Na Figura 48 encontram-se representados os espectros NIR das diversas matérias-primas em que a quantificação do teor de água é controlado. Com base na informação recolhida na literatura disponível, sabe-se que as bandas provenientes da região de combinação do grupo -OH da água surgem na vizinhança de 4600 e 5128 cm^{-1} e que o primeiro sobreton ocorre a cerca de 7010 cm^{-1} .

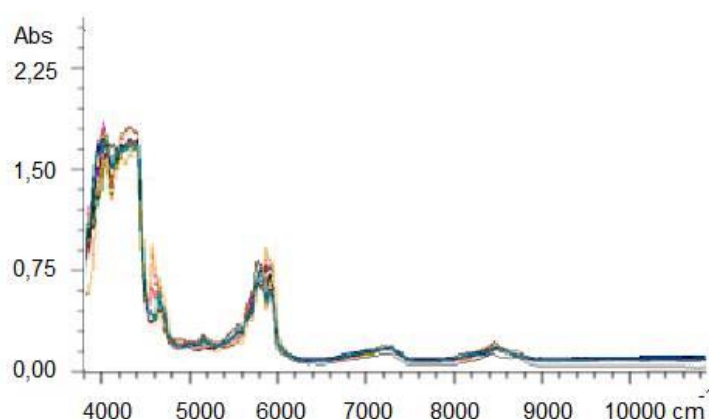


Figura 48 - Espectros NIR empregues na biblioteca espectral para o desenvolvimento da calibração do teor de água.

Alguns pré-tratamentos espectrais SNV, correção de linha de base e normalização foram aplicados a todos os espectros NIR, de maneira a determinar qual seria o mais adequado para a posterior construção dos modelos multivariados. A Figura 48 evidencia os espectros NIR resultantes da aplicação do SNV e correção de linha de base, uma vez que se constatou que estes eram os pré-tratamentos mais adequados por conduzirem a um menor número de componentes principais e a um maior coeficiente de correlação à calibração. Para além dos pré-tratamentos efetuados aos espectros NIR que entre outros aspetos, reduziram o ruído observado nos espectros iniciais, a Figura 49 mostra ainda as regiões espectrais seleccionadas para a construção da calibração e que se identificam com as regiões 4680-5580 cm^{-1} . Apesar da região próxima de 7010 cm^{-1} ser uma banda atribuída à água, esta zona não foi tida em conta uma vez que não acrescentava nenhuma informação relevante à calibração.

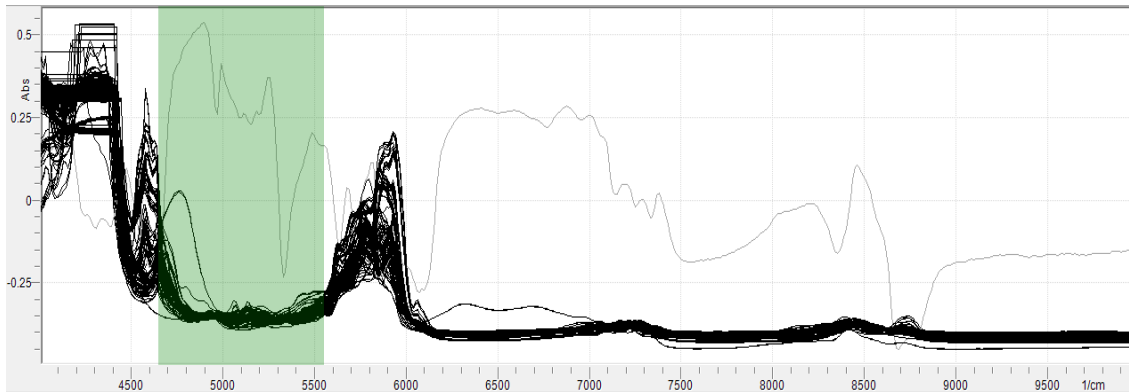


Figura 49 - Espectros NIR pré tratados e indicação da região espectral selecionada para a calibração do teor da água.

Na construção do modelo de regressão linear foi necessário introduzir o número de componentes principais. Neste caso específico foram escolhidos treze fatores, uma vez que se verificou que este valor era o mais adequado para este modelo, por conduzir à melhor correlação.

Uma vez que a calibração desenvolvida é baseada na análise multivariada por PLS, o valor do coeficiente de correlação é fundamental na avaliação da calibração desenvolvida conjuntamente com outros parâmetros, nomeadamente o valor de RMSECV e a validação. Como se observa na Figura 50, o modelo desenvolvido para o teor de água, apresenta um valor de $R^2 = 0,9198$. Além de se visualizar a correlação verifica-se ainda que existe uma boa distribuição das amostras uma vez que existem amostras ao longo de todo o intervalo. No que toca à distribuição das amostras em torno da linha de tendência, não se visualiza grandes discrepâncias, concluindo que não existem *outliers* que poderiam influenciar na linearidade do modelo.

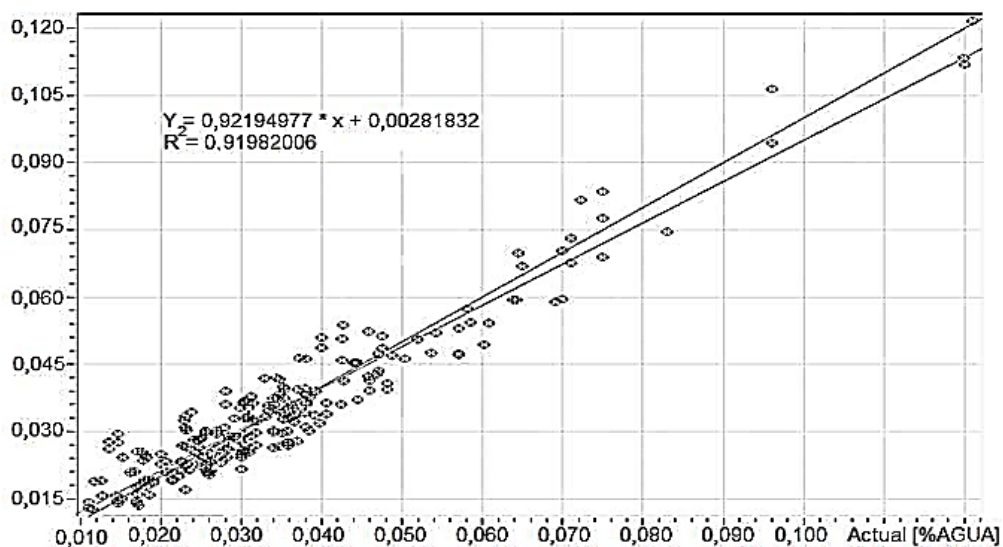


Figura 50 - Reta de calibração obtida para a calibração do Teor de água.

O valor de RMSECV obtido para este modelo foi de 0,0054 o que permite afirmar que a calibração desenvolvida é adequada para determinar o teor de água das amostras, uma vez que este valor é bastante baixo.

• Validação desenvolvida para o modelo do Teor de água

A validação da calibração do teor de água foi desenvolvida através da aplicação de um conjunto de validações externas.

Apesar da validação ter sido contínua ao longo do trabalho, apenas serão apresentados os resultados obtidos para as últimas quinze amostras analisadas.

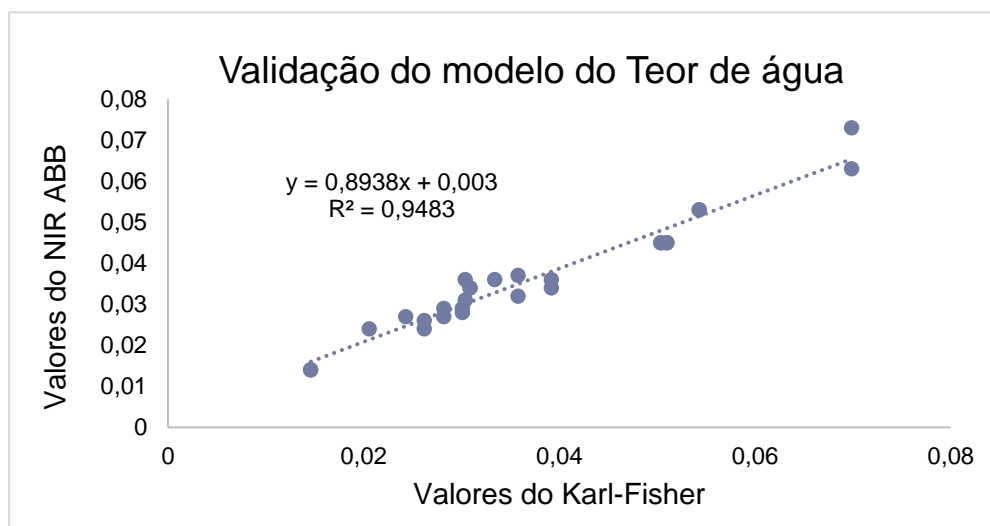
Os valores de referência obtidos e os previstos pelo modelo estão indicados na Tabela 15 e na Figura 51 é possível visualizar a correlação alcançada para as amostras utilizadas para a validação.

Tabela 15 - Valores de referência e previstos pelo modelo desenvolvido para o Teor da água.

Valor de Karl Fisher	Valor NIR
0,0504	0,045
0,0358	0,037
0,0510	0,045
0,0301	0,029
0,0301	0,028
0,0282	0,029
0,0282	0,027
0,0504	0,045
0,0358	0,037
0,0358	0,032
0,0334	0,036
0,0334	0,031
0,0543	0,053
0,0699	0,073
0,0699	0,063
0,0392	0,036
0,0392	0,034
0,0206	0,024
0,0304	0,036
0,0262	0,026
0,0262	0,024
0,0243	0,027
0,0282	0,027
0,0504	0,045
0,0358	0,037

Tabela 15 - Valores de referência e previstos pelo modelo desenvolvido para o Teor da água. (cont.)

Valor de Karl Fisher	Valor NIR ABB
0,0504	0,045
0,0358	0,037

**Figura 51** - Gráfico dos valores obtidos pelo modelo desenvolvido do Teor de água em função dos valores de referência.

Como se verifica na Tabela acima, a validação só veio comprovar que o modelo desenvolvido se adequa para a quantificação do teor de água, uma vez que não se verifica uma grande discrepância entre os valores de referência com os valores previstos pelo modelo. Por outro lado, a Figura 51 apresenta uma boa distribuição dos pontos não se verificando pontos muito abaixo ou muita acima da linha de tendência e o valor de R^2 da validação foi de 0,9483.

7.2.6. Teor de silicone

O modelo PLS desenvolvido para a quantificação do teor de silicone foi construído com amostras preparadas no laboratório. Foram escolhidas duas amostras que se sabia de antemão que possuíam silicone. Foi desenvolvido dois ensaios para cada amostra onde se adicionou, sucessivamente, diferentes percentagens de silicone num intervalo de 2 a 20%. A aquisição dos espectros foi efetuada em duplicado e em modo de transletância.

O desenvolvimento da calibração para determinar o teor de silicone é semelhante ao realizado para quantificar o teor de água. No entanto os resultados obtidos não serão demonstrados devido ao acordo de confidencialidade com a empresa. Futuramente será necessário proceder à validação da calibração desenvolvida segundo o método de validação externa, uma vez que estas não foram efetuados.

 **Capítulo 8**

8. Conclusões

O trabalho desenvolvido consistiu na implementação de métodos de controlo de qualidade que permitissem realizar análises em tempo real por Espectroscopia NIR e que possibilitassem a correta identificação de matérias primas e de produtos acabados pelo critério de aceitação/rejeição e a quantificação do teor de água existente nas amostras. Tendo em conta o principal objetivo foram desenvolvidas várias calibrações multivariadas para as diversas matérias primas e produtos.

No total foram desenvolvidos cento e trinta e nove calibrações. Destas, quarenta calibrações correspondem a solventes, quarenta e três a diluentes, dezoito a resinas, sete a aditivos, dezassete a endurecedores, onze a vernizes, duas para a quantificação do teor de água e uma para a quantificação da percentagem de silicone.

Com o intuito de desenvolver calibrações mais robustas e mais precisas, procedeu-se à divisão das amostras em diferentes grupos, consoante o grupo funcional e as semelhanças encontradas nas formulações das mesmas. Tendo em consideração este aspeto, misturou-se endurecedores e vernizes na mesma calibração, segundo o tipo de resina presente na formulação dos mesmos, visto que se verificou através da validação, uma maior eficácia e uma maior precisão ao nível da identificação daqueles produtos.

Verificou-se que os pré-tratamentos utilizados para a correção do sinal, variações da linha de base e na normalização dos dados foram adequados visto que removeram as interferências oriundas de fatores externos, uma vez que permitiram desenvolver calibrações mais robustas e precisas, melhorando significativamente as análises qualitativa e quantitativa.

No que diz respeito ao número de componentes principais selecionados, os modelos desenvolvidos não apresentam mais do que seis a oito componentes principais. No entanto, o modelo para o teor de água de 0,1% foi desenvolvido com mais do que oito componentes principais, o que indica que num futuro poderá haver perdas de robustez da calibração. Tal facto acontece uma vez que a calibração do teor de água foi desenvolvida para todas as amostras onde este parâmetro é fundamental. Para este caso, é necessário recorrer a validações com o auxílio do Karl Fischer e a otimização desta calibração de maneira a que continue a responder eficazmente. No entanto é necessário ter em atenção que foi testado um número de componentes

principais menor, contudo verificava-se uma grande discrepância entre os valores obtidos pelo modelo com os valores obtidos pelo método de referência.

Relativamente aos modelos desenvolvidos para os diversos grupos de amostras, conclui-se que estes são capazes de identificar corretamente as amostras e rejeitar todas as outras, uma vez que em todas as análises em 3D dos componentes principais foi possível observar a separação espacial entre as diversas amostras.

Tendo em conta o estudo desenvolvido, a Espetroscopia NIR mostrou ser uma técnica instrumental de grande utilidade no controlo da qualidade de tintas e vernizes devido à rapidez com que é possível verificar se as amostras se encontram dentro dos parâmetros estabelecidos pela empresa sem introduzir perturbações significativas na produção dos produtos controlados.

Além disso, verificou-se que a junção da Espetroscopia NIR às técnicas quimiométricas permitem a elaboração de modelos aptos para identificarem e quantificarem corretamente as diversas amostras produzidas na empresa.

Assim é possível concluir que na atualidade a CIN possui um método de controlo de qualidade que permite identificar matérias primas e produtos acabados, bem como quantificar o teor de água e de silicone presente nas amostras. Contudo, é importante referir que os modelos desenvolvidos requerem uma otimização periódica (uma vez por ano) para que pequenas alterações existentes nas formulações iniciais sejam inseridas na calibração, a fim de não interferirem com o resultado, continuando a responder de acordo com o pretendido.

9. Referências Bibliográficas

- [1] Jerry Workman, Jr., Lois Weyer, (2008) Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy, CRC Press, Boca Raton.
- [2] Paul Gemperline (Ed.), (2006) Practical Guide to Chemometrics, 2ª ed, CRC Press, Boca Raton.
- [3] CIN, 2009, Manual de acolhimento.
- [4] CIN,
<http://www.cin.pt/portal/portal/user/anon/page/default.psm1?categoryOID=6D808080808A80GC&contentid=&nl=pt> – Citado em Maio de 2016
- [5] Fundação Côa Parque
<http://www.artecoa.pt/index.php?Language=pt&Page=Saberes&SubPage=ArteAlemCoa&Menu2=Lascaux>
- [6] Nogueira, J. L. Noções Básicas de Tintas e Vernizes. Porto: Associação Rede Competência em Polímeros
- [7] Pasquini, C. (2003). Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. Sociedade Brasileira de Química, 14(198-219), 22.
- [8] Ilharco, L. M. (1998). Espectroscopia de Infravermelho uma Técnica Antiga, Sempre Actual Sociedade Portuguesa de Química (69), 34-45.
- [9] Lima, K. M. G., Jr.*, I. M. R., Silva, A. M. S., & Pimentel, M. F. (2009). Sensores ópticos com detecção no Infravermelho Próximo e Médio. Química Nova, 32(6), 1635-1643.
- [10] Muñiz, G. I. B. d., Magalhães, W. L. E., Carneiro, M. E., & Viana, L. C. (2012). Fundamentos e estado da arte da Espectroscopia no Infravermelho Próximo no setor de base florestal. Ciência Florestal, 22(4), 865-875.

- [11] H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, & Heise, H. M. (2002). Near-infrared spectroscopy: principles, instruments, applications. Weinheim (Germany): WILEY-VCH Verlag GmbH.
- [12] Araújo, A., (2007). Monitoramento de processos em tempo real via espectrofotometria no infravermelho próximo. Tese de Doutorado, Universidade Tiradentes – UNIT.
- [13] Leitão, T., (2012). Aplicações da Espectroscopia de Infravermelho Próximo em Ciências Farmacêuticas. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências Universidade Fernando Pessoa.
- [14] Paula F. Costa, Teresa P. Alves, & Menezes, J. C. d. (2001). Monitorização de Processos Biológicos: Monitorização at-line de Bioprocessos Industriais com FT-NIR. Boletim de Biotecnologia.
- [15] Santosh Lohumi, Sangdae Lee, Hoonsoo Lee, & Cho, B.-K. (2015). A review of vibrational spectroscopic techniques for the detection of food authenticity and adulteration. Trends in Food Science & Technology, 46(14), 85-98.
- [16] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). Principles of Instrumental Analysis: Cengage Learning.
- [17] Nicolaï, B. M., Beullens, K., Bobelyn, E., Peirs, A., Saeys, W., Theron, K. I., & Lammertyn, J. (2007). Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. Elsevier, 46, 99–118.
- [18] Blanco, M., & Villarroya, I. (2002). NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. Trends in analytical chemistry, 21(4), 240-250.
- [19] Fei Gaoa, Yongjiang Donga, Xiao, W., Yinb, B., Yana, C., & He, S. (2016). LED-induced fluorescence spectroscopy technique for apple freshness and quality detection. Elsevier, 119, 27–32.
- [20] Jr., I. M. R., & Pasquini, C. (1997). Espectrofotometria multicanal e arranjos de fotodiodos Quimica Nova, 20(1), 83-88.
- [21] HELFER, G. A., FERRÃO, M. F., FERREIRA, C. d. V., & HERMES, N. (2006). Aplicação de métodos de análise multivariada no controle qualitativo de

- essências alimentícias empregando espectroscopia no infravermelho médio. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 26(4), 779-786.
- [22] Bakeev, K. A. (2005). *Process Analytical Technology*. Oxford: Blackwell Publishing.
- [23] PT. Trimuda Jatimitra
<http://www.trimudajatimitra.com/products/metrohm/titration/karl-fischer-titrators/>
- [24] Luz, C. d., Baudet, L., & Troger, F. (1993). Comparação de métodos diretos para determinação do teor de água de sementes. *Revista Brasileira de Sementes*, 15(2), 159-163.
- [25] Christoph Reh, Shrinivasa N. Bhat, & Berrut, S. (2004). Determination of water content in powdered milk. *Food Chemistry*, 86, 457–464.
- [26] Isengard, H.-D. (1995). Rapid water determination in foodstuffs *Trends in Food Science & Technology*, 6, 155-162.
- [27] Toledo, M. Good Titration Practice
<http://fr.mt.com/dam/LabDiv/Campaigns/TestingLabs2013/moisture/package/gtp-karl-fischer-EN.pdf>
- [28] Kumar, N., Bansal, A., Sarma, G. S., & Rawal, R. K. (2014). Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview. *Elsevier*, 123, 186-199.
- [29] Yves Roggo, Pascal Chalus, Lene Maurer, Carmen Lema-Martinez, Aurélie Edmond, & Jent, N. (2007). A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 44, 683–700.
- [30] Gómez-Caravaca, A. M., Maggio, R. M., & Cerretani, L. (2016). Chemometric applications to assess quality and critical parameters of virgin and extra-virgin olive oil. A review. *Analytica Chimica Acta*, 913, 1-21.
- [31] Pérez-Rodríguez, M., Horák-Terra, I., Rodríguez-Lado, L., & Cortizas, A. M. (2016). Modelling mercury accumulation in minerogenic peat combining FTIR-ATR spectroscopy and partial least squares (PLS). *Elsevier*, 168, 65-72.

- [32] Freitas, L. V. d., & Ana Paula Barbosa Rodrigues de Freitas. (2013). *Multivariate Analysis in Vibrational Spectroscopy of Highly Energetic Materials and Chemical Warfare Agents Simulants*. Rijeka, Croatia: InTech.
- [33] Adams, M. J. (1995). *Chemometrics in analytical spectroscopy*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- [34] Neves, A., (2013) *Espetroscopia no infravermelho próximo e métodos de calibração multivariada aplicados à determinação simultânea de parâmetros bioquímicos em plasma sanguíneo*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- [35] Asmund Rinnan, Frans van den Berg, & Engelsen, S. B. (2009). Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. *Trends in analytical chemistry*, 28(10), 1201-1222.
- [36] N. Tavassoli, W. Tsai, Bichob, P., & Grant, E. R. (2014). Multivariate classification of pulp NIR spectra for end-product properties using discrete wavelet transform with orthogonal signal correction. *The Royal Society of Chemistry*, 6, 8906–8914.
- [37] Souza, A. M. d., & Poppi, R. J. (2012). Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: Um tutorial, parte 1. *Quim. Nova*, 35(1), 223-229
- [38] Márcia M. C. Ferriera, Antunes, A. M., Melgo, M. S., & Volpe, P. L. O. (1999). *Quimiometria 1: Calibração multivariada, um tutorial*. *Quim. Nova*, 22(5), 724-731.
- [39] Zou Xiaobo, Zhao Jiewen, Malcolm J. W. Povey, Mel Holmes, & Hanpin, M. (2010). Variables selection methods in near-infrared spectroscopy *Analytica Chimica Acta*, 667, 14-32.