

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Determinação de componentes de tintas através
de FTIR***

Dissertação de Mestrado

de

Cristiana Carla Moreira Faia

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Barbot-Indústria de Tintas S.A.



Orientador na FEUP: Prof. Margarida Bastos

Orientador na Barbot: Eng. Filipa Oliveira



Departamento de Engenharia Química

Março de 2018

Agradecimentos

Na finda desta etapa, resta-me agradecer a todos os que me apoiaram e fizeram com que isto se concretizasse.

Um agradecimento especial à professora Margarida Bastos pela sua disponibilidade, paciência e por me auxiliar sempre que foi preciso durante a dissertação. À Eng. Filipa Oliveira por tornar possível estagiar na empresa “Barbot - Indústria de Tintas, S.A.” e ser tão prestável durante o meu estágio.

Gostaria de agradecer também à Eng. Liliana Pereira e à Maria do Céu, pelo auxílio prestado na realização de determinação do teor de dióxido de titânio e pela disponibilidade demonstrada. Acrescento ainda todo o meu apreço à doutora Cecília Pedrero que me auxiliou na interpretação dos espectros de infravermelho das matérias-primas inorgânicas.

A toda equipa da Barbot por toda a ajuda, sabedoria e simpatia prestada durante a realização deste trabalho.

Reforço ainda a importância da minha família e amigos, que tornaram tudo isto possível.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito dos projetos:

- POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, UID/QUE/00511/2013) financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e Tecnologia, I.P;
 - NORTE-01-0145-FEDER-000005 - LEPABE-2-ECO-INNOVATION, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).
-

Resumo

As tintas são compostas por uma diversidade de componentes, pelo que há a necessidade de identificação dos componentes das tintas o que poderá ser efetuado através de um método de espectroscopia por infravermelho (IV). Primeiramente, este trabalho focou-se na obtenção de espectros de IV de matérias-primas utilizadas em tintas para a elaboração de uma base de dados, assim como no desenvolvimento de uma metodologia para a quantificação de ligantes de resina e de carbonato de cálcio por IV. Aborda-se ainda, a validação da metodologia através da quantificação de resina e de carbonato de cálcio por métodos independentes do IV.

Nesta base de dados, colocou-se os espectros de infravermelho tanto de matérias-primas em estado líquido (emulsões ou suspensões aquosas) como em estado sólido. Em estado líquido, utilizou-se algumas cargas em suspensão, solventes orgânicos, diluentes, resinas em emulsão e tintas tal como são comercializadas. Em estado sólido, colocou-se cargas em pó, resinas e tintas em película. De forma a quantificar os seus componentes através da espectroscopia IV, desenvolveu-se um método através de regressões lineares que comparam razão das absorvâncias dos picos das resinas e de cargas com a razão mássica de ligante de resina e de carbonato de cálcio. Para validar este método, procedeu-se à calcinação de três tintas desconhecidas Barbot, onde numa primeira fase se determinou o teor de sólidos. Este valor também foi determinado usando-se um analisador de humidade. Prosseguindo a calcinação, na segunda fase determinou-se o teor de compostos orgânicos, em virtude da ocorrência da degradação térmica do ligante da resina e de aditivos. Por fim, na última etapa determina-se o teor de carbonato de cálcio. Esta massa final é constituída por cinzas, onde se determinou o teor de dióxido de titânio por análise volumétrica. Como complemento, fez-se a quantificação de pigmentos e cargas nas tintas e, através da diferença destes com o teor de carbonato de cálcio e o teor de dióxido de titânio, foi possível obter o teor de outras cargas que não carbonato de cálcio.

Para quantificar as resinas acrílicas, estireno-acrílicas e vinílicas utilizaram-se os picos correspondentes às ligações C-O do ligante da resina (1145, 1158 e 1230 cm^{-1} , respetivamente), sendo que para as resinas de estireno-acrílicas podem-se também utilizar o pico correspondente ao estireno a 697 cm^{-1} . Para os carbonatos de cálcio, utiliza-se o pico a 873 cm^{-1} . Os valores obtidos pela utilização dos picos do grupo de carbonilo (cerca de 1730 cm^{-1}) são dissemelhantes dos valores obtidos pelos outros picos, provavelmente devido à presença de aditivos que intensificam este pico.

Palavras Chave (Tema): Tintas, FTIR, Resinas, Carbonato de cálcio, Quantificação.

Abstract

The paints are composed of a diversity of components, so it is necessary to identify the components of the paints by an infrared (IR) spectroscopy method. First, this work focused on obtaining IV spectra of raw materials used in paints for the elaboration of one database, as well as the development of a methodology for the quantification of resin binders and calcium carbonate by IV. It is also addressed the validation of the methodology through the quantification of resin and calcium carbonate by methods independent of IV.

In this database, the infrared spectra on both liquid raw materials (aqueous emulsions or suspensions) and solid state were placed. In liquid form, some suspended fillers, organic solvents, diluents, emulsion resins and paints were used as marketed. In the solid state, powder fillers, resins and film paints were used. In order to quantify its components through IV spectroscopy, a method was developed through linear regressions that compare the ratio of resin and charge peaks absorbances with the resin binder and calcium carbonate mass ratio. In order to validate this method, three unknown Barbot paints were calcined, where in the first phase the solids content was determined. This value was also determined using a moisture analyzer. Following the calcination, in the second phase the content of organic compounds was determined, due to the occurrence of thermal degradation of the resin binder and additives. Finally, in the last step the content of calcium carbonate was determined. This final mass consists of ashes, where the titanium dioxide content was determined by volumetric analysis. As a complement, pigments and fillers were quantified in the paints and, by their difference with the calcium carbonate content and the titanium dioxide content, it was possible to obtain the content of fillers other than calcium carbonate.

To quantify the acrylic, styrene-acrylic and vinyl resins the peaks corresponding to the C-O bonds of the resin binder (1145, 1158 and 1230 cm^{-1} , respectively) were used. As for styrene-acrylic resins, the peak corresponding to styrene at 697 cm^{-1} can also be used. For calcium carbonates, the peak at 873 cm^{-1} is used. The values obtained by using the peaks of the carbonyl group (about 1730 cm^{-1}) group are dissimilar to the values obtained by the other peaks, probably due to the presence of additives that intensify this peak.

Key Words: Paints, FTIR, Resins, Calcium carbonate, Quantification

Declaração

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

14 de março de 2018

Cristiana Faia

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	3
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	Contexto - composição de tintas.....	4
2.1.1	Pigmentos e Cargas	5
2.1.2	Resinas	6
2.1.3	Solventes e diluentes.....	7
2.1.4	Aditivos	8
2.2	Estado de arte	8
3	Materiais e Métodos	11
3.1	Elaboração de base de dados de espectros de IV de matérias-primas	11
3.1.1	Amostras Líquidas.....	11
3.1.2	Amostras sólidas.....	11
3.2	Desenvolvimento de metodologia para quantificação de resinas e carbonato de cálcio por FT-IR	12
3.2.1	Obtenção de regressões lineares	12
3.3	Validação do método de quantificação de resina	14
3.3.1	Teor de Sólidos	14
3.3.2	Teor de Pigmentos e Cargas.....	14
3.3.3	Teor de Compostos Orgânicos	15
3.3.4	Teor Carbonato de Cálcio	15
3.3.5	Teor de Dióxido de Titânio	16
4	Resultados e Discussão.....	19
4.1	Elaboração de base de dados de espectros no IV de matérias-primas	19
4.1.1	Resinas	20
4.1.2	Solventes e Diluentes.....	25

4.1.3	Cargas e Pigmentos	27
4.2	Identificação dos componentes de tintas usando a base de dados de espectros no IV	30
4.3	Desenvolvimento da metodologia de quantificação de resina e carbonato de cálcio	33
4.3.1	Tintas com resinas acrílicas	34
4.3.2	Tintas com resina vinílica	35
4.3.3	Tintas com resinas estireno-acrílicas	36
4.4	Validação da metodologia de quantificação de resina e de carbonato de cálcio	38
4.4.1	Caracterização da composição de Tintas <i>via</i> espectroscopia no IV	38
4.4.2	Caracterização da composição de Tintas <i>via</i> ensaio de calcinação	40
4.4.3	Comparação da composição de Tintas <i>via espectroscopia no IV e</i> ensaio de calcinação ..	43
5	Conclusões	45
6	Avaliação do trabalho realizado.....	46
6.1	Objetivos Realizados	46
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	46
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	46
6.3.1	Apreciação Final.....	46
7	Referências	48
Anexo 1	Imagens ilustrativas.....	51

Notação e Glossário

$T_{sólidos}$	Teor de sólidos	%
$T_{pigmentos,cargas}$	Teor de pigmentos e cargas	%
$T_{compostos\ orgânicos}$	Teor de compostos orgânicos	%
T_{CaO_3}	Teor de carbonato de cálcio	%
T_{TiO_2}	Teor de dióxido de titânio em tintas	%
$M_{amostra}$	Massa da amostra ensaiada	G
$M_{105^{\circ}C}$	Massa da amostra a 105°C	G
$M_{450^{\circ}C}$	Massa da amostra a 450 °C	G
$M_{950^{\circ}C}$	Massa da amostra a 950°C	G
$M_{resíduo}$	Massa de resíduo obtido após extração da resina	G
$w(TiO_2)$	Teor de dióxido de titânio nas cinzas analisadas	
T_1	Equivalente de dióxido de titânio	g/mL
M_1	a massa do dióxido de titânio de referência utilizado	Mg
V_1	Volume de solução de titulante usada	mL
P	Grau de pureza	%
M_2	Massa da amostra usada	G
V_2	Volume de solução de titulante usada	mL
$\frac{M_{resina}}{M_{CaCO_3}}$	Razão entre a massa de resina e massa de carbonato de cálcio	
$\frac{M_{resina}}{M_{CaCO_3}}$	Razão entre a massa de resina e massa de carbonato de cálcio	

$$\frac{A_{1729}}{A_{873}}$$

Razão entre as absorvâncias da banda 1729 e 873 cm^{-1}

$$\frac{A_{1145}}{A_{873}}$$

Razão entre as absorvâncias da banda 1145 e 873 cm^{-1}

$$\frac{A_{697}}{A_{875}}$$

Razão entre as absorvâncias das bandas 697 e 875 cm^{-1}

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

As tintas são compostas por uma variedade de componentes de natureza distinta o que as torna num produto singular, com diversas características diferentes. Assim, surgiu a necessidade de identificação dos componentes maioritários das tintas através de um método de espectroscopia de infravermelho.

Os objetivos deste trabalho são a elaboração de uma base de dados com os espectros de infravermelho das matérias-primas utilizadas nas tintas na empresa e o desenvolvimento de um método de quantificação dos seus componentes maioritários nas tintas através do infravermelho.

O método de FTIR-ATR (FTIR - Fourier Transform Infrared Spectrometer) apresenta potencial na identificação dos componentes maioritários nas amostras e apresenta também potencial na quantificação dos componentes identificados com base na análise dos espectros.

O estudo de calcinação das tintas surgiu para validar o método de quantificação através de infravermelho, uma vez que é uma metodologia já utilizada pela empresa pela sua simplicidade e pelos bons resultados apresentados. Com a massa final da calcinação, determinou-se o teor de dióxido de titânio através da norma internacional (ISO 591-1. Como complemento, procedeu-se a extração de cargas e pigmentos, de onde se determinou o valor de outras cargas presentes na sua composição, sem ser carbonato de cálcio.

Tanto os ensaios de calcinação na mufla e os ensaios de extração de pigmentos foram selecionados como métodos de interesse pela sua simplicidade e existência de equipamento disponível na empresa. Já a determinação de dióxido de titânio é um método que exige vários materiais e reagentes indisponíveis na empresa.

1.2 Apresentação da Empresa

Em 1920, a *Barbot* foi fundada por Diogo Barbot, no rescaldo da I Guerra Mundial, sendo a marca que se encontra em terceiro lugar no ranking em Portugal. Uma empresa familiar que tem, em conta, o rigor, a segurança e a qualidade como características fundamentais.[1]

Em 1958 foi construída uma nova fábrica em Laborim, sob responsabilidade de Carlos Aires Pereira, o sucessor de Diogo Barbot. Em 1962, filha do fundador, Zaida Barbot, adota a gestão

da empresa, sendo também o ano em que surge a tinta da marca mais conhecida e líder de vendas, o Dioplaste.[1]

Assim, em 1982, Carlos Barbot, filho de Zaida Barbot e atual presidente do grupo, assume a gestão da empresa e dá-se o início a um processo de expansão de produção. Após vinte anos, em 2002, dá-se a abertura de uma nova fábrica em Canelas, em Vila Nova de Gaia, com infraestruturas novas e modernas, equipada com a mais avançada tecnologia, prendada de uma alta capacidade de resposta e competitividade. [1]

Presentemente, a *Barbot* está presente de Norte a Sul do país, com duas fábricas localizadas em Vila Nova de Gaia, com uma rede alargada de revendedores e 21 pontos de venda próprios. A marca já comercializa os seus produtos em Portugal, Espanha, França, Bélgica, Angola, Cabo Verde e Moçambique.

Em 1994, o grupo *Barbot* alcançou a certificação NP EN ISO 9002, sendo que, em 2001, foi distinguido com o galardão “Trabalho Seguro”, como identificação das admiráveis circunstâncias de Higiene e Segurança para os seus funcionários. Em 2003, a empresa atinge o grau mais elevado de qualidade, segundo a norma NP ISO 9001:2000. [1]

Esta norma baseia-se na política de gestão de qualidade integrada que tem como objetivo respeitar e conservar o meio ambiente. Nesta área, a empresa tem como finalidade a eliminação dos impactos negativos no meio ambiente consequentes da sua atividade, através de fabrico e desenvolvimento de artigos não agressivos para o ambiente, do tratamento de resíduos industriais e da redução da emissão de Compostos Orgânicos Voláteis (COV).

1.3 Contributos do Trabalho

Este trabalho tem como objetivo a identificação das matérias-primas desconhecidas que são utilizadas num fabrico de tintas.

Assim, deu-se início à elaboração da base de dados, onde se colocou todas as matérias-primas mais importantes para a elaboração de uma tinta, tais como, as resinas, as cargas, os solventes e pigmentos. Esta é uma mais-valia para a empresa dado que permitirá uma análise mais rápida e mais completa possível de uma tinta.

Posteriormente, desenvolveu-se uma metodologia de quantificação dos seus componentes maioritários através do infravermelho. E também se executou métodos de quantificação utilizados pela empresa, com protocolos internos, nomeadamente a calcinação das tintas.

A validação do método desenvolvido concretizou-se através da comparação dos seus resultados com os dos métodos de calcinação e dos valores correspondentes às fichas técnicas das tintas utilizadas.

A utilização destes métodos pode permitir uma análise mais completa dos componentes de cada tinta, de forma rápida e expedita. Para além da determinação dos componentes de amostras de tinta, a análise dos espectros de infravermelho dos componentes individuais pode permitir fazer a sua identificação e eventualmente verificar a sua qualidade, ou a presença de contaminantes.

1.4 Organização da Tese

A tese está dividida em 7 capítulos.

No capítulo 1 são apresentadas informações relativas à empresa onde o trabalho foi realizado, bem como os seus valores e seus princípios implantados.

No segundo capítulo, são abordadas informações relativamente à composição e aos elementos constituintes das tintas, tendo como foco principal os componentes maioritários. Também é desenvolvido o estado de arte, onde se apresenta a informação relativa às técnicas atualmente utilizadas na análise dos componentes, informações sobre os distintos métodos do FTIR e as suas aplicações.

No capítulo 3 são abordados os métodos utilizados durante o trabalho nomeadamente para a elaboração da base de dados de espectros de FTIR bem como para o desenvolvimento e validação da metodologia de quantificação de ligantes da resina e de carbonato de cálcio.

No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos bem como a discussão dos vários aspetos associados aos resultados, sendo expostas as conclusões no capítulo 5.

No sexto capítulo são abordados conteúdos sobre a avaliação do trabalho realizado e por último, no sétimo capítulo estão mencionadas as referências bibliográficas.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Contexto - composição de tintas

Segundo a Associação Portuguesa das tintas (APT), as tintas são constituídas por quatro grupos de componentes: os ligantes, os solventes e diluentes, os aditivos e matérias pulverulentas (cargas e pigmentos). [2][3] No entanto a formulação de uma tinta recorre a uma grande variedade de matérias-primas que, de acordo com o destino pretendido do produto a desenvolver, um formulador entendido escolherá um conjunto de matérias-primas e as combinará em determinadas proporções. Para além da aplicação do produto, as escolhas das matérias-primas depende da relação de preço e qualidade pretendida pelo cliente. [3]

Uma tinta é um produto que se pode encontrar líquido, em pasta ou em pó, que quando sobreposto a um substrato, dá origem a uma película dotada de características protetoras e decorativas. As tintas e os vernizes são produtos que atribuem ao revestimento o aspeto, a cor e o brilho final desejados, sendo que a diferença entre eles, prende-se ao facto de a tinta ter na sua composição pigmentos que conferem opacidade enquanto que no verniz os pigmentos são transparentes. [4]

As tintas também devem apresentar boas características de resistência ao meio em que irão ser expostas e em muitos casos terão de possuir outras singularidades como propriedade anti vegetativas, insonorizantes, ignífugas, refletoras, etc. [4]

Na tabela 1, estão exemplificadas as percentagens dos componentes usados em duas tintas, uma considerada de elevada qualidade (“Topo de Gama”) e outra de qualidade inferior (“Económica”), sendo possível verificar a diferença da proporção dos componentes utilizados.

Numa tinta económica, as cargas e os solventes estão presentes em maior quantidade e a(s) resina(s) e os pigmentos estão em menor porção. [5]

As tintas são constituídas por diversos componentes, sendo divididos em duas categorias principais: o extrato seco e o veículo volátil.

Durante a secagem da tinta, ocorre a evaporação dos solventes e forma-se um filme constituído apenas por elementos sólidos, o que se designa como extrato seco. Estes componentes são os que conferem às tintas as suas propriedades finais, após aplicação. Esta classe é constituída por matérias pulverulentas (pigmentos e cargas), ligante da resina e alguns aditivos. [4] Assim, aos componentes mais voláteis da tinta, aqueles que se evaporam com a secagem, são os que constituem o grupo do veículo volátil. Esta categoria inclui os solventes, os diluentes e alguns aditivos. [4]

Tabela 1-Diferença da formulação entre uma tinta “Topo de gama” e uma “Económica”[5].

Componentes da tinta	Topo de Gama (%)	Económica (%)
Resina	30	4
Carga	20	60
Pigmentos	20	4
Solvente	28	30
Aditivos	2	2

2.1.1 Pigmentos e Cargas

As cargas e os pigmentos, também designados de matérias pulverulentas pela APT, estão presentes em maior quantidade, tanto numa tinta económica como numa tinta topo de gama (Figura 1), sendo que na económica, os pigmentos estão presentes em baixa quantidade, uma vez que estes têm um preço mais elevado e usa-se sobretudo cargas com características capazes de conferir opacidade à tinta.[2]

As cargas são substâncias que têm vários diâmetros, de fraco poder de cobertura, insolúveis nos veículos e são empregues como constituintes de tintas com o fim de lhes modificar determinadas propriedades. [4] As cargas que se utilizam em maior quantidade são carbonato de cálcio, talco (silicato de magnésio hidratado), sulfato de bário e caulino (silicato de alumínio), etc.

Sendo uma das suas principais vantagens o seu valor económico, a sua utilização pode conferir outras características específicas à tinta, como a de controlar o brilho na superfície, melhorar a opacidade, permeabilidade da película e resistência química. Para além disso, outras propriedades da tinta que podem ser melhoradas com a utilização de cargas são, por exemplo, resistência à abrasão, sedimentação, viscosidade e comportamento anticorrosivo entre outras.

Outras características das cargas, para além das que já foram referidas, que podem influenciar o comportamento das tintas são:

- Cor: dependendo do tipo de carga e dentro do mesmo tipo, as cargas podem ter um tom mais branco ou acinzentado, uma vez que estas podem ter impurezas;

- Distribuição do tamanho médio das partículas (TMP): com uma carga de tamanho mais pequeno é possível otimizar o espaçamento entre as partículas do pigmento dióxido de titânio, aumentando o número de partículas que funcionam como centros dispersores da luz e, assim, aumentar a opacidade de uma tinta sem aumentar a quantidade empregue desse pigmento.

Ou seja, a substituição de uma carga com um TMP de 6 μm por uma de TMP de 2 μm conduz, em geral, a um aumento de opacidade o que pode permitir melhorar a qualidade do produto em causa, ou manter a qualidade inicial, reduzindo à quantidade de dióxido de titânio utilizada.[4]

Segundo a norma portuguesa NP 41 pigmentos são substâncias sólidas usadas na preparação de tintas com o fim de lhes conferir cor e opacidade ou certas características diferentes[4]. Em termos químicos, os pigmentos podem-se subdividir em inorgânicos ou orgânicos. Os inorgânicos são pigmentos cuja molécula é constituída por um óxido metálico ou por um sal metálico de um ácido inorgânico (exemplo dióxido de titânio, óxido de cobalto e óxido de crómio). Como exemplo de pigmentos orgânicos passíveis de serem usados em tintas encontram-se os pigmentos azo insolúveis e os azos precipitados sob a forma de sais metálicos.[6]

2.1.2 Resinas

A resina corresponde à porção líquida da tinta, na qual o pigmento é disperso, sendo composta pelo ligante e por um diluente.[7]

O ligante é definido como a porção não volátil do veículo líquido de um revestimento. Ele vai consolidar as partículas de pigmento entre si, bem como o próprio filme de tinta ao material sobre o qual é aplicado. É o componente responsável pelas forças adesivas que mantêm os restantes componentes juntos.

O diluente é definido como sendo uma porção da tinta, verniz ou produto similar, que volatiliza durante o processo de secagem. Este é utilizado para reduzir a viscosidade de componentes ou composições de um revestimento. Pode ser constituído por um único solvente ou por uma mistura de solventes. [4] Estes podem ser de origem orgânica e de origem inorgânica, sendo que cada vez mais opta-se por solventes de origem inorgânica, tais como a água, uma vez que são menos prejudiciais para o meio ambiente.

Normalmente, o termo “resina” também é aplicado a uma grande variedade de produtos levemente transparentes, podendo ser naturais ou sintéticos, sendo que as resinas sintéticas de maior peso molecular são normalmente referidas como polímeros. As resinas podem-se

apresentar como um sólido, em solução (solvente orgânico) ou como dispersões aquosas (constituídas por polímeros em suspensão em água).[4]

Os compostos formadores de filme ou ligantes podem ser classificados de acordo com o seu peso molecular em 2 classes distintas: i) polímeros de baixo peso molecular que não formam normalmente filmes sólidos sem reação química e ii) os polímeros de alto peso molecular que formam filmes sólidos sem necessidade de reação química adicional.

As resinas mais usadas pela empresa têm ligantes de natureza variável: acrílicos, estireno-acrílicos e baseados em acetato de vinilo e decanoato de vinilo (também designado por versatao de vinilo ou éster vinílico do ácido versático, VeoVa).

2.1.3 Solventes e diluentes

A tinta pode ser de base aquosa em que o solvente utilizado é água, ou pode ser de base solvente, utilizando solventes orgânicos. No entanto, nos últimos anos, tem havido um esforço para alterar as tintas de base solvente por tintas de base aquosa, uma vez que estas são menos prejudiciais ao ambiente e de modo a cumprir a diretiva 42/2004/CE que menciona o teor máximo de solventes orgânicos em determinadas tintas e vernizes.

Segundo a norma portuguesa NP 41, solventes são líquidos voláteis nas condições normais de secagem, capazes de dissolver o veículo fixo de tintas e vernizes. [4] Do mesmo modo, os diluentes são líquidos voláteis, parciais ou totalmente miscíveis com a resina, que adicionados a uma tinta ou verniz, durante o processo de fabrico ou no momento da aplicação, lhe reduzem a viscosidade. Assim, não é obrigatório utilizar diluente na elaboração de uma tinta, depende se é necessário fazer um acerto na viscosidade, para dar as propriedades pretendidas e para simplificar ou melhorar a sua aplicação.

Por último, os solventes latentes são produtos que funcionam como solventes somente na presença de verdadeiros solventes, aumentando o seu poder solvente. Os solventes latentes podem apresentar parâmetros de solubilidade extremos (baixos ou altos), tais como como álcoois, água, acetais, ésteres de massa molecular mais alta ou cetonas. [7]

Algumas das características das tintas em que os solventes, diluentes e solventes latentes podem influir são, por exemplo, o poder solvente, a volatilidade, o cheiro, toxicidade, ponto de inflamação e o preço.

É relevante fazer uma escolha adequada do(s) solvente(s) e/ou diluentes(s) a utilizar para conseguir obter as características ótimas da tinta, visto que uma escolha equivocada pode alterar o comportamento do produto. A escolha do solvente vai ter influência na velocidade de evaporação, que, por sua vez, vai ter efeitos na secagem do produto final. Uma secagem

muito rápida pode fazer com que a pintura não fique nivelada, podendo também produzir falta de aderência entre a pintura e a superfície caso a pintura não penetre nos poros do suporte. Em contrapartida, uma secagem muito lenta pode fazer com que a pintura escorra em superfícies verticais, não permitindo a cobertura ideal. [4]

Os solventes têm várias funções essenciais numa tinta, tanto ao nível do fabrico como de aplicação. A dissolução da resina, proporcionada pelo solvente, origina uma solução clara e homogénea, permitindo obter a viscosidade adequada. Relativamente ao processo de aplicação, a volatilidade (que é a evaporação dos solventes) é necessária não só como uma parte do processo de secagem, mas também para controlar a viscosidade da tinta durante as várias fases de secagem.

2.1.4 Aditivos

Segundo a norma NP 41, os aditivos são substâncias incorporadas em pequena percentagem nas tintas, vernizes e produtos similares com o fim de lhes alterar acentuadamente determinadas características. Estes são agrupados pela sua função e não pela sua composição química ou forma física de apresentação. Desta forma, a sua composição química é muitas vezes desconhecida por quem os utiliza, o que pode levar à ocorrência de reações secundárias que podem interferir na obtenção de resultados. [8]

Alguns dos mais utilizados são, como por exemplo, os bactericidas, fungicidas e algicidas, secantes, estabilizadores do comportamento dos revestimentos expostos à luz solar, molhantes e dispersantes, agentes tixotrópicos e anti sedimento e agentes anti espuma.[4]

2.2 Estado de arte

Ao longo da década de 70, a maioria da instrumentação de infravermelhos foi baseada em monocromadores de prisma. Logo, foi um grande avanço na tecnologia IR, a introdução de espectrómetros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).[9]

Nos últimos tempos usam-se diversos métodos para a identificação dos componentes de tintas, como por exemplo espectroscopia de fluorescência, FTIR (“*Fourier Transform InfraRed*”)[10], espectroscopia de Raman, espectroscopia de UV-Vis, espectroscopia de fotoluminescência, microscopia de varrimento eletrónico (*Scanning Electron Microscopy*, SEM), cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS), hidrólise e metilação termicamente assistida - GC/MS (THM-GC/MS), pirólise-GC/MS (Py-GC/MS), espectroscopia de refletância micro-infravermelho.[11]

Inicialmente, os espectrómetros de infravermelhos desenvolvidos utilizavam um prisma ou uma rede de difração para dispersar a radiação emitida pela fonte. Com o auxílio de um monocromador, a amostra era irradiada sequencialmente com as diferentes frequências, o que tornava a aquisição morosa. Mais tarde, os espectrómetros de IV sofreram um salto qualitativo e passou-se a utilizar um interferómetro de Michelson. Este permite detetar simultaneamente todas as frequências durante todo o tempo que dura a acumulação do espectro. A análise da radiação detetada é feita num computador, por transformada de Fourier.[9]

A espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier é uma técnica usada para se obter espectros de absorção, emissão, fotocondutividade ou difração de Raman de infravermelhos de um sólido, líquido ou gás. O termo espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier provém do facto de ser necessário recorrer-se às transformadas de Fourier (um processo matemático) para converter os dados recolhidos no espectro de radiação.[10]

Comparativamente aos outros instrumentos dispersivos, o FTIR tem algumas vantagens, entre elas, a relação sinal/ruído muito superior para um espectro acumulado no mesmo intervalo de tempo e maior exatidão nos números de onda, associada a uma resolução constante em toda a gama espectral. [11]

Atualmente, há uma grande variedade de métodos experimentais disponíveis para se obter os espectros, seleccionando o método de acordo com o tipo de amostra. O modo de transmissão é o mais vulgar. A amostra é colocada no foco do feixe incidente e é atravessada por ele. Este é aplicável a amostras em qualquer estado físico, com os cuidados de amostra necessários. Apenas têm algumas limitações na análise de amostras sólidas, filmes finos e de moléculas adsorvidas. Também há o modo de refletância difusa (DRIFTS, Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) que a grande diferença relativamente ao anterior reside no modo como a luz dispersa pela amostra é recolhida, através de um calote esférico. Os espectros obtidos em refletância difusa não são apresentados em unidades de transmitância nem de absorvência. São transformados utilizando a equação de Kubelka-Munk para luz dispersa, supondo que a amostra é infinitamente espessa.[9]

Também há o modo de refletância atenuada que tem o componente principal de um acessório de ATR (“Attenuated Total Reflectance”). Um feixe de infravermelho é direcionado para um cristal opticamente denso com um alto índice de refração em certo ângulo. Essa reflectância interna cria uma onda evanescente que se estende para além da superfície do cristal na amostra em contato com o cristal. Esta onda evanescente sobe apenas alguns micrómetros ($0,5 \mu - 5 \mu$) além da superfície do cristal e na amostra. Consequentemente, deve haver um bom contato entre a amostra e a superfície do cristal. [12]As amostras para as quais este

método é adequado são líquidos fortemente absorventes, filmes finos de materiais maleáveis ou húmidos, membranas, géis e pastas dificilmente adaptadas a análise em transmissão. [9]

Por fim, para além dos métodos mencionados anteriormente, é possível estudar a cinética de reações rápidas e detetar intermediários. A técnica de fotólise induzida por FTIR permitiu acompanhar a formação e decomposição de um intermediário ceteno numa reação de Wolff.[9]

Na análise de tintas, a espectroscopia FTIR é um das que mais se desataca. Neste método, é possível identificar e caracterizar todos os compostos orgânicos e inorgânicos usados na indústria de tintas, como, por exemplo, as resinas, as cargas, os pigmentos, os solventes e os aditivos. [13] Os aditivos são os mais difíceis de identificar, devido à sua grande variedade, sendo estes usados para diversos fins e pelo facto de estarem presentes na formulação na tinta em menores quantidades.[14]

Este é um bom método para controlo de qualidade de tintas. Utiliza-se na deteção de vestígios de impurezas em tintas de base aquosa. Esta aplicação não tem somente interesse na indústria, como também tem interesse noutras áreas, como por exemplo, a arte. Neste caso, o estudo de composição de tintas usadas permite uma seleção de matérias primas adequada para a elaboração de tintas semelhantes às originalmente usadas pelo artista. Uma outra aplicação é a deteção de falsificações baseadas no estudo de componentes usados nas tintas.[14]

Esta técnica acoplada com a ressonância magnética nuclear (RMN) pode ser empregada para verificar a evolução do processo de cura de uma tinta. [13] Ao longo deste processo, há reações de reticulação que afetam as moléculas de ligante, nomeadamente no número de ligações duplas C=C. Assim com a associação destes dois métodos, é possível acompanhar o processo de cura através da monitorização dos carbonos e prótons alílicos, dialílicos e vinílicos.[15]

Para o estudo quantitativo da degradação de tintas, utiliza-se o FTIR para estudar a degradação de um revestimento de uma forma quantitativa, desenvolvendo métodos de previsão do tempo de vida. [11][16] Para interpretar as bandas mais complexas no infravermelho, é também possível deduzir sobre a contribuição de certas bandas de menor proporção que terão provocado as bandas maiores e mais complexas.[17][18]

3 Materiais e Métodos

Neste trabalho utilizou-se a espectroscopia de Infravermelho para analisar as amostras de matérias-primas e de tintas, tendo-se obtido os respectivos espectros de infravermelho.

Para além disso, para validar a quantificação do ligante e carbonato de cálcio em amostras de tintas, fizeram-se ensaios de calcinação, de modo a obter dados para a caracterização de amostras de tinta.

3.1 Elaboração de base de dados de espectros de IV de matérias-primas

Os espectros de infravermelho (IV) foram adquiridos em equipamento da marca PerkinElmer (modelo Spectrum Two, (Figura A.1.1, Anexo 1) usando uma célula de ATR (*Attenuated Total Reflectance*) com cristal diamante. Cada espectro foi obtido com um número de 8 acumulações (“scans”), com resolução de 4 cm^{-1} em modo de absorvância no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} tendo sido usado o software de análise PerkinElmer Spectrum. Os espectros foram obtidos em modo transmitância ou, para análise quantitativa, em modo de absorvância.

3.1.1 Amostras Líquidas

Foi colocada uma gota das amostras líquidas sobre a superfície cristal de diamante da célula de ATR e obteve-se o registo de IV nas condições mencionadas anteriormente. As matérias-primas em formulação de base aquosa (cargas em suspensão, resinas em emulsão e tintas) foram analisadas tal como são comercializadas.

Para as matérias-primas voláteis tais como solventes, diluentes e monómeros constituintes das resinas analisadas, colocou-se apenas uma gota da amostra na célula de ATR. Para as matérias primas mais voláteis, utilizou-se um adaptador para amostras líquidas aplicado sobre o diamante da célula de-ATR onde foi colocada uma gota dos mesmos e que se encaixa, ao aplicador, o braço pressurizado e não deixa evaporar tão rápido.

3.1.2 Amostras sólidas

As amostras sólidas analisadas do tipo pós (as cargas em pó) e película (amostras secas de tinta e de resina) foram colocadas diretamente sobre o cristal da célula de ATR. As películas de tinta e resina foram obtidas após secagem de um filme líquido de $600\text{ }\mu\text{m}$ de espessura, sobre uma placa metálica revestida por teflon (Figura A.1.2, Anexo 1). As tintas foram secas

num local com a humidade controlada onde a temperatura rondava os 21°C durante 24 horas. Já as resinas, foram colocadas numa estufa a 105°C durante 3 horas.

3.2 Desenvolvimento de metodologia para quantificação de resinas e carbonato de cálcio por FT-IR

3.2.1 Obtenção de regressões lineares

A obtenção de regressões lineares teve como objetivo avaliar a relação entre a intensidade das absorvâncias de picos característicos das resinas e do carbonato de cálcio com a razão mássica entre resina e carbonato de cálcio, para que se consiga determinar a razão de resina e carbonato de cálcio numa tinta desconhecida.

Para este estudo foram usadas três tintas *Barbot* contendo na sua composição resinas com ligantes distintos- acrílicos (resina 1), estireno-acrílicos (resina 2) e neodecanato de vinilo (resina-3). Foram preparadas 7 amostras distintas de cada tipo de tinta por adição de diferentes quantidades da respetiva resina ou da carga carbonato de cálcio a 100 gramas de amostras de tinta base (Tinta-1.0, Tinta-2.0 e Tinta-3.0).

Após a adição, as amostras foram homogeneizadas manualmente com uma espátula durante 5 minutos. Posteriormente, estas misturas foram aplicadas sob forma de um filme líquido de 600 µm de espessura película numa placa de teflon e, após secagem, as películas foram analisadas no FTIR-ATR.

Na tabela 2 estão apresentadas a massa total de resina e de carbonato de cálcio presente em cada amostra de cada ensaio. Tanto as resinas como as cargas são líquidas, por isso está representado como massa líquida (Massa Liqd). Assim a Tinta 1.0 estava formulada com 36,5 % de Resina-1, 47,7 % de carga de carbonato de cálcio e os restantes 15,8 % correspondem a aditivos e água. No entanto, como as tintas foram secas, com a evaporação da parte líquida, apresenta-se também a respetiva massa de ligante (Massa lig.) e do carbonato de cálcio (Massa CaCO₃), visto que estes se encontravam numa formulação com teor de sólidos, aproximadamente 50 e 70 % respetivamente.

Para cada amostra, foram obtidos, os valores de absorvâncias dos picos característicos do ligante e de carbonato de cálcio para determinar as regressões lineares.

Tabela 2- Amostras de Tintas preparadas com a adição de resinas e carga de carbonato de cálcio.

Amostras	Resina-1		Resina-2		Resina-3		Carga de CaCO ₃		Razões
	Massa Liqd.* (g)	Massa Ligt.† (g)	Massa Liqd*(g)	Massa Ligt. † (g)	Massa Liqd.*(g)	Massa Ligt. † (g)	Massa Liqd.* (g)	Massa CaCO ₃ (g)	M. Ligt† / M. CaCO ₃
Tinta-1.0	36,5	18,2					47,7	33,4	0,545
Tinta-1.1	43,1	21,6					47,7	33,4	0,647
Tinta-1.2	51,4	25,7					47,7	33,4	0,769
Tinta-1.3	55,4	27,7					47,7	33,4	0,829
Tinta-1.4	61,0	30,5					47,7	33,4	0,913
Tinta-1.5	36,5	18,2					62,9	44,03	0,413
Tinta-1.6	36,5	18,2					67,7	47,4	0,384
Tinta-1.7	36,5	18,2					71,1	49,8	0,372
Tinta-2.0			40,2	20,1			15,7	11,0	1,83
Tinta-2.1			46,6	23,3			15,7	11,0	2,12
Tinta-2.2			53,3	26,7			15,7	11,0	2,43
Tinta-2.3			55,2	27,6			15,7	11,0	2,51
Tinta-2.4			58,6	29,3			15,7	11,0	2,66
Tinta-2.5			40,2	20,1			40,2	28,1	0,715
Tinta-2.6			40,2	20,1			47,3	33,1	0,607
Tinta-2.7			40,2	20,1			53,9	37,7	0,533
Tinta-3.0					26,6	14,7	18,0	12,6	1,17
Tinta-3.1					33,3	18,3	18,0	12,6	1,45
Tinta-3.2					43,6	24,0	18,0	12,6	1,90
Tinta-3.3					49,4	27,2	18,0	12,6	2,16
Tinta-3.4					55,3	30,4	18,0	12,6	2,41
Tinta-3.5					26,6	14,7	42,6	29,8	0,493
Tinta-3.6					26,6	14,7	48,9	34,2	0,430
Tinta-3.7					26,6	14,7	54,8	38,4	0,383

* massa líquida; † Massa seca de resina (ligante)

3.3 Validação do método de quantificação de resina

Para a quantificação da resina, de cargas e pigmentos, utilizou-se um analisador de humidade para medir o teor de sólidos, a extração de pigmentos e cargas através de um protocolo interno da empresa e realizou-se os ensaios de calcinação na mufla (Figura 1.3 no Anexo 1).

3.3.1 Teor de Sólidos

Para a determinação do teor de sólidos utilizou-se o método interno da empresa em que usa um analisador de humidade (*Halogen Moisture Analyzer, modelo Hb43, marca Mettler Toledo*) (Figura A.1.3, Anexo 1). Colocou-se, aproximadamente, 2 g da tinta no prato de alumínio, distribuída homogeneamente de modo a formar uma película de tinta fina tendo permanecido 15 minutos a 140 °C. Assim, obteve-se o valor de teor de sólidos expresso em percentagem. Foram efetuadas 3 réplicas por amostra.

Este parâmetro também pode ser obtido durante os ensaios de calcinação de uma tinta. Para tal colocou-se cerca de 1 g da amostra de tinta homogeneizada em cadinho de porcelana (Figura A1.4, Anexo 1), sendo a massa determinada em balança analítica (Figura A1.6, Anexo 1). As amostras foram submetidas a 105 °C durante 3 horas em estufa, posteriormente ficaram a arrefecer num exsiccador. Ao atingir a temperatura ambiente, foi determinada a massa. Assim, o teor de sólidos é calculado pela equação 1, sendo $T_{sólidos}$ o teor de Sólidos, $M_{cadinho}$ a massa do cadinho vazio (g), $M_{amostra}$ a massa da amostra (g) e $M_{105°C}$ a massa do cadinho após secagem a 105 °C durante 3 horas (g).

$$T_{sólidos} = \frac{M_{105°C} - M_{cadinho}}{M_{amostra}} \times 100 \quad (1)$$

3.3.2 Teor de Pigmentos e Cargas

A determinação do teor de pigmentos e cargas foi efetuada segundo método interno da *Barbot*. Após homogeneização da tinta foram colocados cerca de 0,7 g de amostra em tubos de centrifuga de 1,5 mL de capacidade (tubos *ependorfs*). Posteriormente adicionou-se água até cerca de 80 % do volume do tubo e homogeneizou-se durante dois minutos num *Vortex*.

Os tubos com as amostras foram colocados numa centrífuga (*modelo Micro Star12, marca VWR*) (Figura A1.7, Anexo 1), a 10000 rpm durante três minutos. Concluída a centrifugação, decantou-se o líquido sobrenadante e repetiu-se todo o procedimento anterior com 2 lavagens adicionais de água e uma última lavagem com metiletilcetona. Esta última foi utilizada para remover quaisquer vestígios de ligante de resina no resíduo, sendo este apenas constituído de cargas e pigmentos.

Após este procedimento de extração, o conteúdo dos tubos foi seco a 105 °C até massa constante (cerca de três horas). Foram efetuadas 4 réplicas por cada amostra.

O teor de pigmentos e cargas, $T_{pigmentos,cargas}$ foi obtido pela equação 2, sendo $M_{residuo}$ a massa do resíduo final (g) e $M_{amostra}$ a massa da amostra ensaiada (g).

$$T_{pigmentos,cargas} = \frac{M_{residuo}}{M_{amostra}} \times 100 \quad (2)$$

3.3.3 Teor de Compostos Orgânicos

Para esta determinação, recorreu-se a um método interno da *Barbot* usando a calcinação de amostras de tinta em mufla. Com esta determinação pretende-se determinar a quantidade de massa de compostos orgânicos que se degradou, sendo esta constituída, maioritariamente, pelo ligante da resina, solventes orgânicos e de aditivos.

As amostras de tintas que tinham sido secas na estufa a 105 °C durante 3 horas (presentes nos cadinhos de porcelana) foram colocadas na mufla a 450 °C durante 6 horas. Após arrefecimento em exsicador os cadinhos foram novamente pesados e determinado o valor de $M_{450^{\circ}C}$ (g). Considerando que se está perante tintas de base aquosa e que os possíveis solventes orgânicos presentes terão pontos de ebulição elevados (superiores a 150 °C), o teor de compostos orgânicos, $T_{compostos\ orgânicos}$ (%), foi obtido através da equação 3 sendo que $M_{105^{\circ}C}$ é a massa obtida a 105 °C (g), $M_{450^{\circ}C}$ é a massa obtida a 450 °C (g) e a $M_{amostra}$ a massa da amostra ensaiada (g).

$$T_{compostos\ orgânicos} = \frac{M_{105^{\circ}C} - M_{450^{\circ}C}}{M_{amostra}} \times 100 \quad (3)$$

3.3.4 Teor Carbonato de Cálcio

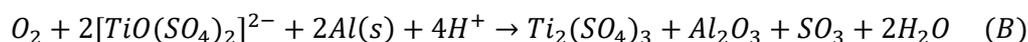
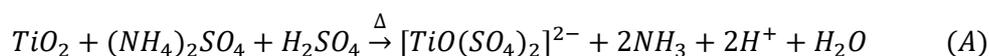
Para a determinação de carbonatos de cálcio, os cadinhos provenientes da secção 3.3.3 foram novamente colocados na mufla durante 6 horas a 950 °C. Após arrefecimento inicial na mufla e posteriormente em exsicador, foram pesados na balança analítica e obteve-se o valor de $M_{950^{\circ}C}$, que corresponde à massa de cinzas (g). O valor do teor de carbonatos de cálcio é calculado através da equação 4, sendo T_{CaCO_3} o teor em carbonato de cálcio, $M_{450^{\circ}C}$ a massa obtida a 450 °C(g) e $M_{amostra}$ a massa da amostra ensaiada (g). O valor 2,27 corresponde a um fator estequiométrico que relaciona a massa molar de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) com a do CO_2 .

$$T_{CaCO_3} = \frac{M_{450^{\circ}C} - M_{950^{\circ}C}}{M_{amostra}} \times 2,27 \times 100 \quad (4)$$

3.3.5 Teor de Dióxido de Titânio

A determinação do teor de dióxido de titânio nas tintas foi efetuada através de um método interno da *Barbot*, baseado na norma ISO 591-1.[19] Para a realização deste método, utilizou-se as cinzas das amostras de tintas provenientes da calcinação a 950 °C (secção 3.3.4) e amostras de dióxido de titânio como referência. Poder-se-iam usar, também, os resíduos sólidos (0,2 g) provenientes da secção 3.3.2.

O método usado redução do dióxido de titânio (Ti IV a Ti III) pelo alumínio metálico, após prévia dissolução com $(NH_4)_2SO_4$ e H_2SO_4 a quente (equação A) e posterior reoxidação do Titânio (Ti III a Ti IV) pelo ferro III (equação B).

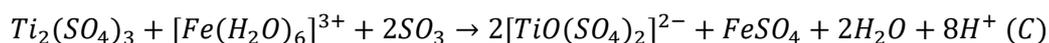


Para o dióxido de titânio ser reduzido a Ti(III), a solução deve estar isenta de oxigénio atmosférico para que não seja não reoxidado a Ti (IV), conduzindo a resultados erróneos. Para tal, promove-se a criação de uma atmosfera inerte, recorrendo a um tubo em U (Figura A1.8, Anexo 1) mergulhado numa solução de bicarbonato de sódio saturada.[20] O contacto do bicarbonato de sódio com a solução quente ácida provoca a sua decomposição térmica em dióxido de carbono e água.

De seguida, a solução com a amostra a analisar é colocada numa placa de aquecimento, mantendo-a sob ebulição durante 5 minutos de modo a completar a reação de oxidação do alumínio.

Após o arrefecimento da amostra a analisar a 60 °C, em banho termostático, o tubo em U é removido, sendo o Ti (IV) titulado com solução de Fe(III), em meio ácido, usando como indicador o tiocianato de amónio (NH_4SCN), que se decompõe a temperaturas superiores a 70 °C,[21][22].

O ponto final da titulação é definido pelo aparecimento de uma cor laranja intensa devido à formação de um complexo de ferro(III) com o indicador, $[Fe(SCN)_4(OH_2)]$, [22], equação C) (Figura A.1.9, Anexo 1)



O procedimento descrito foi realizado em triplicado para as amostras de TiO_2 de referência de modo a calcular o equivalente de dióxido de titânio, T_1 (g/mL) presente na solução.

$$T1 = \frac{M_1 \times P}{V_1 \times 100} \quad (5)$$

Em que M_1 é a massa (mg) do dióxido de titânio referência utilizado no ensaio, P é a grau de pureza (%), do dióxido de titânio referência e V_1 é o volume de titulante (mL), gasto na titulação.

Nas amostras de cinzas da tinta, o teor de dióxido de titânio (w), expresso em %, na amostra analisada é dado pela seguinte expressão:

$$w(TiO_2) = \frac{V_2 \times T_1}{M_2} \quad (6)$$

Em que M_2 é a massa (mg) das amostras de cinza usadas no ensaio, T_1 é o equivalente de dióxido de titânio (g/mL) obtido na equação 5 e V_2 (mL) é o volume de titulante usado na titulação para as amostras.

A partir dos resultados da calcinação, o teor de dióxido de titânio (T_{TiO_2}) foi obtido através da equação 7, em que $w(TiO_2)$ é o teor de dióxido de titânio nas amostras de cinzas, M_{cinzas} é a massa de cinzas, ou seja, é a massa final da calcinação.

$$T_{TiO_2} = M_{cinzas} \times \frac{w(TiO_2)}{100} \quad (7)$$

4 Resultados e Discussão

4.1 Elaboração de base de dados de espectros no IV de matérias-primas

Neste trabalho, a análise FTIR foi utilizada com o objetivo de criar uma base de dados das matérias-primas, para ser usada para o controlo de qualidade das matérias-primas que vêm do fornecedor e verificar a sua validade, bem como para efetuar a identificação dos constituintes de uma tinta desconhecida.

Existe uma grande variedade de matérias-primas, sendo que as principais são os solventes e diluentes, cargas e resinas. Na totalidade foram analisadas 58 referências diferentes de matérias-primas. Numerosas referências apresentavam-se como soluções ou suspensões aquosas, tendo sido obtidos os registos quer na forma líquida quer na forma de película. Na tabela 3 estão apresentados os vários tipos de matérias-primas usados para a elaboração da base de dados.

Tabela 3- Matérias-primas de tintas usadas na elaboração da base de dados de IV.

Matérias-primas					
Solventes / Diluentes		Cargas		Resinas	
Éster	5	Carbonato de cálcio	8	Estireno-acrílica	10
Éter	3	Talco	2		
Álcool	4	Caulino	3	Acrílica	9
Cetona	3	Sílica	2		
Hidrocarbonetos aromáticos	3	Sulfato de bário	2	Vinílica	1
Hidrocarbonetos alifáticos	3				
Total	21	Total	17	Total	20

4.1.1 Resinas

Foram integrados na base de dados de matérias-primas 20 referências de resinas em emulsão aquosa correspondentes a 3 tipos diferentes de ligantes: acrílicos (9), estireno-acrílicos (10) e vinílicos (1).

Para a identificação do tipo de ligante de cada resina, foram utilizadas algumas resinas da empresa, tendo-se comparado os seus registos com os registos de alguns dos monómeros característicos desses tipos de ligante, por exemplo - acrilato de butilo, neodecanoato de vinilo (Veova), acetato de vinilo e estireno- para se conhecer quais os picos dos monómeros da resina.

- **Identificação de R1**

O acrilato de butilo é um dos monómeros presentes na composição de resinas com ligantes acrílicos e estireno-acrílicos. O seu registo encontra-se presente na figura 1, onde é possível identificar os picos a 1723 e 1186 cm^{-1} correspondentes à ligação C=O e à ligação C-O, respetivamente, sendo também visível a existência de um pico a 1273 cm^{-1} . No entanto, estes picos aparecem no registo de IV da resina ligeiramente deslocados, respetivamente a 1727, 1143 e 1236 cm^{-1} . Este deslocamento pode ser explicado pelo desaparecimento da ligação dupla C=C do monómero, durante a reação de polimerização. Esta ligação dupla, estando na proximidade da ligação C-O- (C=C-CO-O) influencia o comportamento da molécula perante a radiação de infravermelho e a sua flexibilidade, provocando esse deslocamento das bandas no espectro.[23]

De notar que o acrilato de butilo apresenta um pico de pequena intensidade a 1630 cm^{-1} que não está presente na R1. Este pico de pequena intensidade corresponde à dupla ligação C=C existente no monómero e que desaparece com a reação de polimerização.

Não sendo visíveis picos intensos a valores inferiores a 800 cm^{-1} , nem a valores ligeiramente superiores a 3000 cm^{-1} (entre 3100-3000 cm^{-1}) correspondentes às ligações C-H aromáticas, podemos inferir que não existe estireno nesta resina. Dessa forma, podemos identificá-la como uma resina acrílica pura.

- **Identificação de R10**

No espectro da resina R10 é visível a presença de picos de fortes intensidades a 1730 (ligação C=O) e 1158 cm^{-1} (ligação C-O) e de intensidade média a 1270 cm^{-1} , que permitiram a identificar a presença de monómeros do tipo acrilatos (Figura 2). No entanto a R10 difere da resina R1, uma vez que neste espectro são evidentes dois picos de forte intensidade entre 690-710 cm^{-1} correspondendo aos dois principais picos do estireno. É também possível identificar

um pico de baixa intensidade na zona 1500 cm^{-1} , que aparece tanto no espectro do estireno como da resina, correspondente a C=C do anel benzênico. Para a identificação do estireno na resina também pode contribuir a visualização de picos a valores superiores a 3000 cm^{-1} (entre $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) relativos às ligações C-H aromáticas, sendo de intensidade inferior às ligações C-H alifáticos ($3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$).

Sendo verificadas as bandas correspondentes ao monômero estireno e a acrilatos (possivelmente acrilato de butilo), estas resinas podem ser classificadas como estireno-acrílicas.

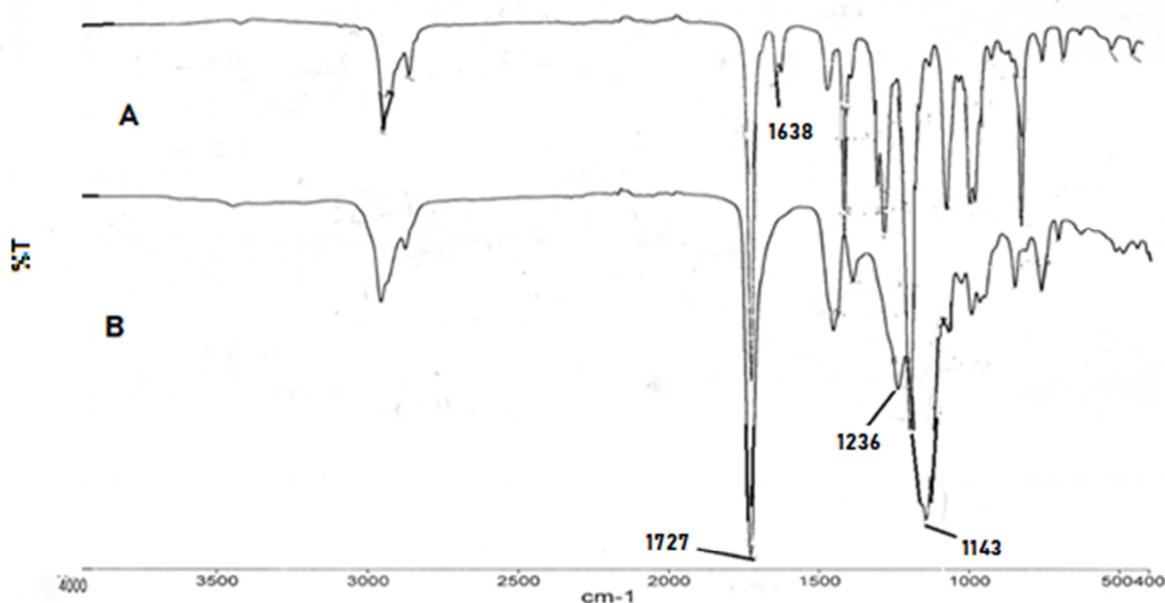


Figura 1 - Espectros no infravermelho em modo de transmitância obtidos em célula de ATR de diamante de R1 acrílica (B) e monômero acrilato de butilo (A).

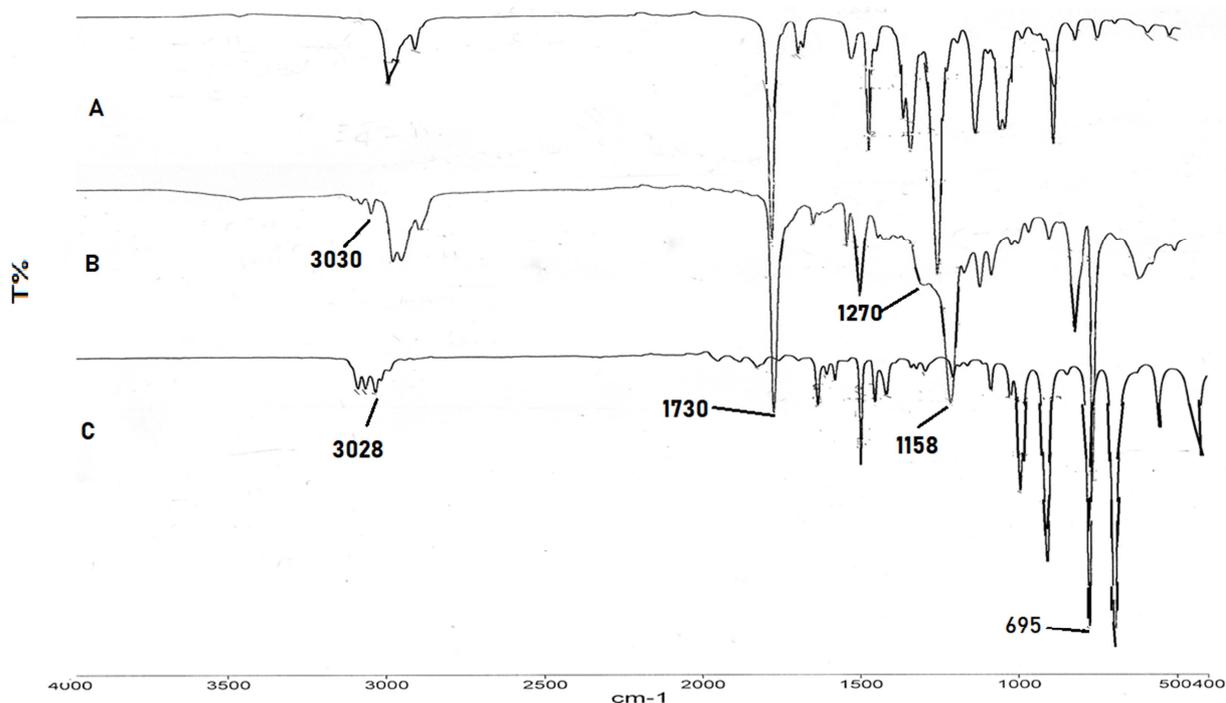


Figura 2- Espectros no infravermelho em modo de transmitância obtidos em célula de ATR de diamante de R10 estireno-acrílica (B), monómero estireno(C) e monómero acrilato de butilo (A).

- **Identificação de resina R20**

O espectro infravermelho da resina R20 (Figura 3) apresenta também picos característicos de ligações C=O (a 1735 cm^{-1}) e C-O (1235 cm^{-1}) a valores semelhantes aos das resinas acrílicas e estireno-acrílicas. No entanto não são evidentes os picos característicos do estireno (690 a 790 cm^{-1}), além de que o pico de C-O a 1022 cm^{-1} é de elevada intensidade e deslocado relativamente ao correspondente pico das resinas acrílicas (entre 1170 e 1140 cm^{-1}), tendo-se concluído pela presença de resina vinílica.

Na figura 3 é possível comparar os espectros da resina R20 vinílica com os espectros de dois monómeros vinílicos característicos: acetato de vinilo e neodecanoato de vinilo (este frequentemente designado por VeoVa). Alguns picos dos monómeros (como é o caso dos picos a 1643 e 869 cm^{-1}) não se encontram no espectro da resina; tais picos serão devidos a $\text{CH}=\text{CH}_2$ que estando presente no monómero, é transformada em $\text{CH}-\text{CH}_2$ -durante o processo de polimerização. Alguns picos da resina coincidem com os do monómero neodecanoato de vinilo como por exemplo a 950 cm^{-1} .

Os picos a 1015 , 1138 e 1384 cm^{-1} parecem estar presentes no espectro do monómero e no da resina, no entanto, aparecem ligeiramente deslocados. Tratando-se de picos que

correspondem ao grupo funcional éster e o seu deslocamento pode ser devido à perda da ligação dupla que se situava na sua proximidade.

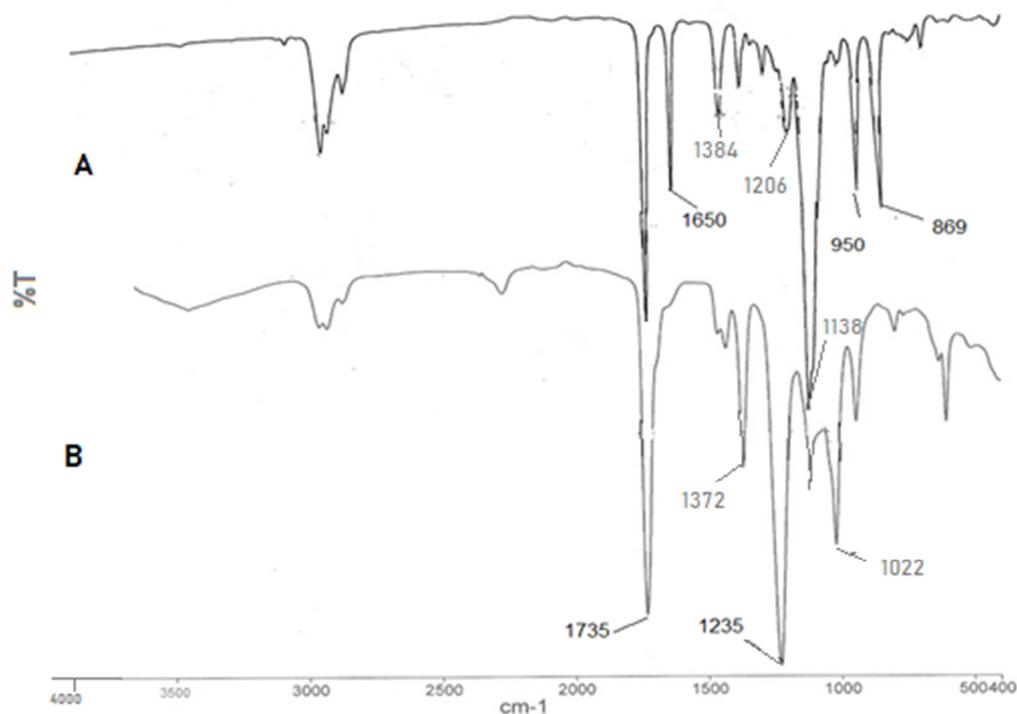


Figura 3 - Espectros no infravermelho em modo de transmitância obtido em célula de ATR de diamante de Resina-20 vinílica (B) e monómero de decanoato de vinilo (A).

Na tabela 4, está compilada a informação relativamente aos espectros de infravermelho das 20 referências de resinas integradas na base de dados de acordo com as principais regiões dos registos. Estes dados foram obtidos maioritariamente para resinas em emulsão aquosa, no entanto, não estão apresentadas as bandas de água destes registos, nomeadamente, os valores entre 3400 e 3000 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} , dado que não estavam presentes quando se obtinham os registos em película.

Conforme se tinha concluído na comparação das resinas acrílicas com os monómeros, verifica-se que os picos mais intensos estão entre $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ que corresponde à ligação $\text{C}=\text{O}$, e entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, correspondendo à ligação $\text{C}-\text{O}$.

Nas resinas estireno-acrílicas, é observável a existência de picos intensos entre $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ e de $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, que poderão auxiliar a identificação da presença de monómeros acrilato. Para além disto, verifica-se a existência de picos muito fortes entre $710\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ que correspondem ao monómero de estireno, conforme descrito anteriormente.

Tabela 4 - Análise dos espectros de infravermelho de resinas acrílicas, estireno-acrílicas e vinílicas integradas na base de dados.

		Número de onda (cm ⁻¹)							
		=C-H	C-H	C=O	CH ₂ / CH ₃	CH ₃	C-O	C-O	=C-H
		3200-3000	3000-2800	1800-1700	1470-1450	1390-1360	1270-1200	1200-1000	710-690
Acrílicas	R1		2956 (w)	1727 (s)	1450 (m)	1385 (w)	1236(m)	1143 (s)	
	R2		2958 (w)	1730 (s)	1453 (m)	1386 (w)	1241 (m)	1162 (s)	
	R3		2959 (w)	1732 (s)	1460 (m)	1361(w)	1228 (m)	1165 (s)	
	R4		2954 (w)	1727 (s)	1449(m)	1385 (w)	1237 (m)	1144 (s)	
	R5		2959 (w)	1734 (s)	1459 (m)	1377 (w)	1235 (m)	1164 (s)	
	R6		2959 (w)	1730 (s)	1454 (m)	1386 (w)	1241 (m)	1150 (s)	
	R7		2959 (w)	1730 (s)	1451(m)	1364 (w)	1241 (m)	1154 (s)	
	R8		2955 (w)	1728 (s)	1450(m)	1386 (w)	1242 (m)	1149 (s)	
	R9		2958 (w)	1728 (s)	1454 (m)	1385 (w)	1263 (m)	1144 (m)	
Estireno-acrílicas	R10	3069 (w)	2958 (w)	1730 (s)	1453 (m)	1385 (w)	1240 (m)	1162 (s)	698 (vs)
	R11	3075 (w)	2959 (w)	1731 (s)	1454 (m)	1390 (w)	1244 (m)	1163 (s)	698 (vs)
	R12	3041 (w)	2959 (w)	1731 (s)	1454 (m)	1390 (w)	1243 (m)	1163 (s)	698 (vs)
	R13	3055 (w)	2960 (w)	1731 (s)	1454 (m)	1390 (w)	1244 (m)	1164 (s)	698 (vs)
	R14	3081 (w)	2958 (w)	1729 (s)	1453 (m)	1385 (w)	1240 (m)	1161 (s)	697 (vs)
	R15	3065 (w)	2929 (w)	1730 (s)	1454 (m)	1390 (w)	1244 (m)	1162 (s)	697 (vs)
	R16	3072 (w)	2955 (w)	1731 (s)	1451 (m)	1386 (w)	1240 (m)	1147 (s)	698 (vs)
	R17	3106 (w)	2959 (w)	1731 (s)	1453 (m)	1385 (w)	1240 (m)	1162 (s)	698 (vs)
	R18	3096 (w)	2958 (w)	1730 (s)	1453 (m)	1385 (w)	1242 (m)	1162 (s)	697 (vs)
	R19	3167 (w)	2927 (w)	1731 (s)	1454 (m)	1390 (w)	1244 (m)	1162 (s)	697 (vs)
Vinil-VeoVa	R20		2959 (w)	1735 (s)	1434 (w)	1372 (m)	1235 (vs)	1022 (s)	

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

Na tabela 4 não estão representados os valores de número onda a valores ligeiramente superiores a 3000 cm^{-1} (correspondentes a $=\text{C-H}$ do estireno), uma vez que se encontram mascaradas pelas bandas pertencentes à água.

Relativamente à resina vinílica, contendo como um dos co monómeros o neodecaato de vinilo, apresenta um pico de elevada intensidade entre $1270\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ e picos intensos entre $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ e $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, não apresentando picos na zona de estireno, uma vez que não tem nenhum pico entre $710\text{-}690\text{ cm}^{-1}$.

4.1.2 Solventes e Diluentes

Foram obtidos os espectros de IV de 15 solventes e 6 diluentes utilizados na produção de tintas e foram integrados na base dados. Nas tabelas 5 e 6 estão apresentados os solventes e diluentes utilizados para a elaboração na base de dados agrupados por classes funcionais: ésteres, cetonas, éteres, álcoois, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos.

Analisando a tabela 5, observa-se que os solventes do mesmo grupo possuem números de onda semelhantes. É possível verificar que haverá dificuldade em definir no espectro de IV de uma tinta picos que sejam apenas característicos dos solventes, uma vez que haverá sobreposição de picos dos solventes com os de outros componentes da tinta. Além de que a baixa concentração a que se encontram os solventes numa tinta dificultará a sua identificação.

Os solventes do grupo dos ésteres apresentam picos muito fortes entre $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ e $1270\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ que representam respetivamente a ligação C=O e a ligação C-O . Os solventes do grupo de cetonas apenas apresentam o pico muito forte entre $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, correspondendo ao grupo carbonilo. Os solventes do grupo dos éteres não apresentam qualquer pico na região do grupo carbonilo (C=O), no entanto todos evidenciam picos entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, que revelam a ligação C-O . [23] Por fim, os solventes do grupos dos álcoois têm picos fortes entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, que representam as ligações C-O e entre $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ que corresponde às ligações -O-H .

Relativamente aos diluentes (tabela 6) conclui-se que os hidrocarbonetos aromáticos têm vários picos de intensidade média entre os $1610\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$, correspondendo às ligações C=C do anel benzénico. No entanto, para os hidrocarbonetos alifáticos, os picos fortes encontram-se entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ (ligações C-H), não apresentando qualquer pico na região de $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, o que auxilia a identificação deste grupo de diluentes.

Tabela 5- Análise dos espectros de infravermelho dos diferentes tipos de solventes ésteres, cetonas, éteres e álcoois integrados na base de dados.

		Número de onda (cm^{-1})							
		O-H	C-H	C=O	CH ₂ / CH ₃	CH ₃	C-O	C-O	
		3400-3000	3000-2800	1800-1700	1470-1450	1380-1360	1270-1200	1200-1000	
Ésteres	S1		2961 (m)	1739 (vs)	1463 (w)	1366(m)	1228 (vs)	1065 (m)	1031 (m)
	S2		2967 (m)	1714 (s)	1470 (w)	1366(m)	1228 (vs)	1065 (m)	1031 (m)
	S3		2991 (w)	1734 (s)	1453 (w)	1372(m)	1238(vs)	1070 (m)	1018 (m)
	S4		2984 (w)	1737 (vs)	1447(w)	1373 (m)	1234 (vs)	1098 (w)	1044 (s)
	S5		2864 (w)	1740 (s)	1458 (w)	1372 (m)	1231 (vs)	1125 (m)	1052 (m)
Cetonas	S6		2980 (w)	1713 (s)	1458 (w)	1364 (m)	1240 (w=)	1171 (m)	1086 (w)
	S7		2958 (m)	1712 (s)	1468(w)	1364 (m)	1240 (w)	1170 (m)	1120 (w)
	S8		2955 (m)	1712 (s)	1465(w)	1364 (m)	1240 (w)	1170 (m)	1091 (w)
Éteres	S9		2974 (m)				1263 (w)	1200 (m)	1102 (s)
	S10		2971 (m)				1263 (w)	1200 (m)	1099 (s)
	S11		2972 (m)				1263 (w)	1200 (m)	1106 (s)
Álcoois	S12	3325 (m)	2970 (m) / 2884(s)		1467 (w)	1378 (m)	1230 (w)	1160 (m)	1128 (s)
	S13	3345 (m)	2959(s) / 2873 (s)		1462(w)	1379 (m)	1215 (w)	1113 (w)	1071 (s)
	S14	3232 (m)	2935 (m) / 2873 (s)		1452 (w)	1375 (m)	1207 (w)	1079 (w)	1010 (s)
	S15	3319 (m)	2971 (s) / 2877 (s)		1461 (w)	1376 (m)	1230 (w)	1136 (m)	1039 (s)

w- pico de intensidade fraca; m- pico de intensidade médio; s- pico de intensidade forte; vs- pico de intensidade muito forte

Tabela 6 - Análise dos espectros de infravermelho de diluentes hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos alifáticos integrados na base de dados.

		Número de onda (cm ⁻¹)						
		C-H insat 3100-3000	C-H sat 3000-2800		C=C 1610 - 1475		CH ₂ / CH ₃ 1470-1450	CH ₃ 1380-1360
H- aromáticos	S16	3027 (w)	2920 (w)		1604 (w)	1495 (m)	1460 (w)	1380 (w)
	S17	3040 (w)	2922 (m)	2865 (w)	1608 (w)	1506 (m)	1454 (m)	1376 (w)
	S18	3018 (w)	2920 (m)	2880 (w)	1516 (w)	1494 (m)		1378 (w)
H- alifáticos	S19		2957 (m)	2923 (s)	2856 (s)		1461 (m)	1378 (w)
	S20		2956 (s)	2922 (vs)	2855 (s)		1459 (m)	1378 (w)
	S21		2957 (vs)	2926 (s)	2873 (s)		1462 (m)	1379 (w)

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

4.1.3 Cargas e Pigmentos

Foram integrados na base de dados de matérias-primas 2 referências de pigmentos (dióxido de titânio) e 15 referências de cargas, estas correspondendo 4 tipos diferentes: base carbonatos (8), base silício, magnésio e alumínio (7) e sulfato de bário (2)

- **Cargas de Carbonato de cálcio**

Os minerais de carbonatos apresentam picos de absorção em 3 regiões distintas do espectro de IV: 1450-1420, 890-870; 720-700 cm⁻¹ correspondendo às ligações C-O do anião carbonato[24]. O valor do número de onda de determinados picos é característico para cada mineral de carbonato e são de diagnóstico; assim a banda a 712 cm⁻¹ é típica do mineral calcite(CaCO₃), surgindo a 728 cm⁻¹ para o mineral dolomite (CaMg(CO₃)₂)[24]. Na tabela 7 estão identificados os números de onda dos picos das várias referências de carbonatos de cálcio integradas na base de dados.

Os registos de IV de todas as amostras foram obtidos em estado sólido com exceção da amostra C8 cujo registo foi obtido em líquido, numa suspensão aquosa. Assim na amostra C8

eram evidentes os picos correspondentes às moléculas de água (3500 , 1630 cm^{-1}), não sendo possível observar o pico a 712 cm^{-1} , o qual era visível no registo de uma película de C8 após eliminação da água da suspensão aquosa.

Tabela 7- Análise dos espectros de infravermelho de cargas de Carbonato de cálcio integrados na base de dados.

Carbonato de cálcio	TMP (μm)	Nº de onda (cm^{-1})		
		O-C-O 1420-1390	O-C-O 875-873	O-C-O 710-714
C1	35	1412 (s)	875 (m)	712 (w)
C2	5	1405 (s)	873 (m)	712 (w)
C3	3	1402 (s)	873 (m)	712 (w)
C4	20	1415 (s)	874 (m)	711 (w)
C5	1,6	1405 (s)	874 (m)	713 (w)
C6	282	1408 (s)	874 (m)	713 (w)
C7	1,1	1397 (s)	873 (m)	710 (w)
C8	5,7	1413 (s)	874 (m)	712 (w)

TMP-Tamanho Médio de Partícula; s- banda de intensidade forte; m- banda de intensidade média; w- banda de intensidade fraca

- **Cargas à base de Silício, Magnésio e Alumínio**

Foram analisadas 7 referências diferentes de cargas à base de silício entre elas talcos ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, silicato de magnésio), caulinos ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, silicato de alumínio) e sílica (dióxido de silício).

Os registos de IV das duas referências analisadas de talcos apresentavam-se semelhantes, (Tabela 8) contendo 3 picos característicos a 982 , 666 e 411 cm^{-1} atribuídos às ligações Si-O do anião silicato [25], apesar de não haver consenso relativamente a 411 cm^{-1} o qual também tem sido atribuído a MgO [25]. Esses picos são de intensidades semelhantes nas 2 referências, podendo -se afirmar que estes picos serão os que caracterizam a existência de talcos na formulação de uma tinta desconhecida.

Relativamente aos caulinos foram analisadas três referências. Através das fichas técnicas, verifica-se que os caulinos contêm maioritariamente na sua formulação alumina e sílica. As diferenças observadas nas três referências estarão relacionadas com o teor de silício e de

alumínio e ao seu grau de pureza. Os picos observados corresponderão às ligações Si-O-Si, excetuando o pico a 911 que será atribuído a Al-Al-O [25].

Tabela 8- Análise dos espectros de infravermelho de cargas à base de Silício, Magnésio e Alumínio integradas na base de dados. [26]

		Nº de onda (cm-1)						
		TMP (µm)	Si-O-Si 1070-1000	Si-O 1000-900	Si-O-Si 900-800	Si-O-Si 800-700	Si-O 700-600	Si-O-Si 600-400
Talcos	C9	5		981 (s)			666 (m)	411 (s)
	C10	30		983 (s)			668 (m)	411 (s)
Caulino	C11	1	1074 (m)		800 (w)			450 (vs)
	C12	5	1074 (m)	911* (w)				459 (vs)
	C13	14	1074 (m)		818 (w)			440 (vs)
Sílica	C14	27	1058 (s)			778 (m)		451 (vs)
	C15	1	1082 (s)			779 (m)		460 (vs)

TMP-Tamanho Médio de Partícula; s-banda de intensidade forte; m-banda de intensidade média; w- banda de intensidade fraca; * exceção à atribuição Si-O; deverá ser Al-Al-O[26]

As sílicas são formadas maioritariamente por dióxido de silício, sendo que a amostra C14 contém um teor de silício superior ao da amostra C15; as diferenças nos picos correspondentes às ligações Si-O-Si, nomeadamente aos picos na região de 1070-1000 cm⁻¹ e 600-400 cm⁻¹, poderão estar relacionadas com o diferente grau de pureza.

- **Cargas de Sulfato de bário**

Os minerais de sulfato de bário apresentam picos de absorção em 4 regiões distintas: 1200-1100, 1100-1000, 1000-900 e de 700-600 cm⁻¹, sendo os picos atribuídos às ligações do anião sulfato. [26]Na tabela 9, estão apresentados os valores característicos dos picos das 2 referências de sulfatos de bário analisadas.

- **Pigmentos de Dióxido de Titânio**

Relativamente aos pigmentos, foram analisadas duas referências de TiO₂ em forma de suspensão, uma vez que é assim que eles são utilizados nas tintas, tendo na sua formulação 70% de sólidos.

Tabela 9- Análise dos espectros de infravermelho de carga de Sulfato de bário integradas na base de dados.

		TMP (μm)	Nº de onda (cm^{-1})				
			S-O 1200-1100	S-O 1100-1000	S-O 1000-900	O-S-O 700-600	
Sulfato de bário	C16	3	1189(m)	1061 (s)	981 (m)	632 (m)	602 (s)
	C17	1	1189 (m)	1062 (s)	983 (m)	637 (m)	605 (s)

TMP-Tamanho Médio de Partícula; w- pico de intensidade fraca; m- pico de intensidade médio; s-pico de intensidade forte.

Os valores de $3240\text{-}3220\text{ cm}^{-1}$ e de $1640\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ incluídos na tabela 10 para as duas referências P1 e P2 correspondem à presença de água na sua composição, sendo que o pico forte entre $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ corresponderá à ligação de O-Ti-O [27]. Os picos de baixa intensidade entre $2910\text{-}2830\text{ cm}^{-1}$ na referência P2 poderão corresponder a impurezas provenientes do método de preparação [27], apesar da ficha técnica indicar grau de pureza superior a 93%. Assim a diferença entre as duas amostras de pigmentos poderá estar relacionada com a possibilidade da carga de TMP superior conter impurezas de origem orgânica associadas ao seu processo de produção.

Tabela 10- Caracterização de Dióxido de Titânio, através dos espectros de infravermelho.

		TMP (μm)	Nº de onda (cm^{-1})				
			O-H 3240-3220	C-H sat 2910-2830		H-O-H 1640-1620	O-Ti-O 500-400
Pigmentos	P1	0,250	3233 (m)			1635 (w)	482 (s)
	P2	0,405	3236 (m)	2905 (w)	2838 (W)	1635 (w)	482 (s)

TMP-Tamanho Médio de Partícula; w- pico de intensidade fraca; m- pico de intensidade médio; s-pico de intensidade forte.

4.2 Identificação dos componentes de tintas usando a base de dados de espectros no IV

De modo a avaliar o método de identificação dos componentes através do espectro de infravermelho, bem como as dificuldades inerentes, foram interpretados espectros de três tipos de tintas (Tinta-1, Tinta-2, Tinta-3) através da análise da base de dados. Os espectros apresentados correspondem a películas de tinta e não à formulação aquosa.

Relativamente à Tinta-1 verifica-se que tem um pico a 1729 cm^{-1} correspondentes à ligação C=O e tem um pico a 1237 cm^{-1} que é representante da ligação C-O (Figura 4). Não sendo visíveis picos intensos a valores inferiores a 800 cm^{-1} , pode-se afirmar que é uma tinta com uma resina acrílica pura, podendo ter na sua constituição uma das resinas R1 a R9.

Os picos intensos a 1415 , 873 e 712 cm^{-1} estão concordantes com uma carga de carbonato de cálcio, sendo que pode ser umas das três referências - C1, C4 e C8. A escolha da referência da carga de carbonato de cálcio está dependente do tamanho da partícula pretendido na utilização na formulação da tinta.

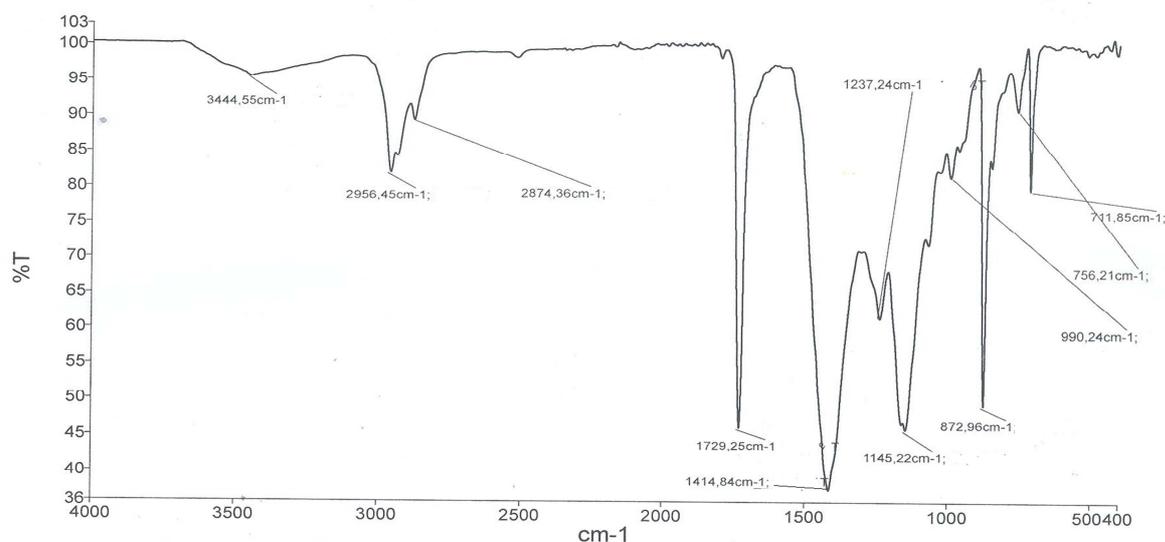


Figura 4- Espectro no infravermelho em modo de transmitância obtido em célula de ATR de diamante da Tinta-1 em película.

A análise do espectro de IV referente à Tinta-2 (figura 5) revela a presença de um pico de intensidade média a 698 cm^{-1} que é característico de um estireno, além de picos de baixa intensidade a valores ligeiramente superiores a 3000 cm^{-1} atribuídos a =C-H de compostos aromáticos do qual o estireno é um exemplo.

Os picos 1728 (ligação C=O) e 1158 cm^{-1} (ligação C-O) de intensidade alta e o pico de intensidade média a 1252 cm^{-1} (ligação C-O) surgem em resinas do tipo acrilato. Por isso pode-se concluir que esta tinta tem na sua formulação uma resina estireno-acrílica (resinas R10 a R19).

Analisando a região do IV onde surgem os picos das cargas, pode-se dizer que a tinta terá duas cargas, um carbonato de cálcio e um talco. A referência do carbonato de cálcio poderá ser C1, C4 ou C8, dado que apresenta os picos a 1413 , 873 e 712 cm^{-1} e a referência do talco poderá ser C10 ou C11, visto que apresenta os picos característicos a 617 e 417 cm^{-1} , conforme está apresentado na tabela 7.

Quanto ao espectro de IV da Tinta-3, na figura 6, verifica-se um pico a 1734 cm^{-1} que corresponde à ligação C=O. Os picos a 1014 e 1232 cm^{-1} também correspondem ao grupo funcional éster, mais especificamente à ligação C-O. Não são detetados picos a valores ligeiramente superiores a 3000 cm^{-1} e não têm qualquer pico entre 790 e 690 cm^{-1} , logo não poderá conter resina à base de estireno. Como o pico a 1014 cm^{-1} , é de elevada intensidade e é deslocado relativamente ao correspondente pico das resinas acrílicas (entre 1170 - 1140 cm^{-1}), conclui-se que é uma resina de ligante vinílico, mais propriamente vinil-VeoVa (resina R20).

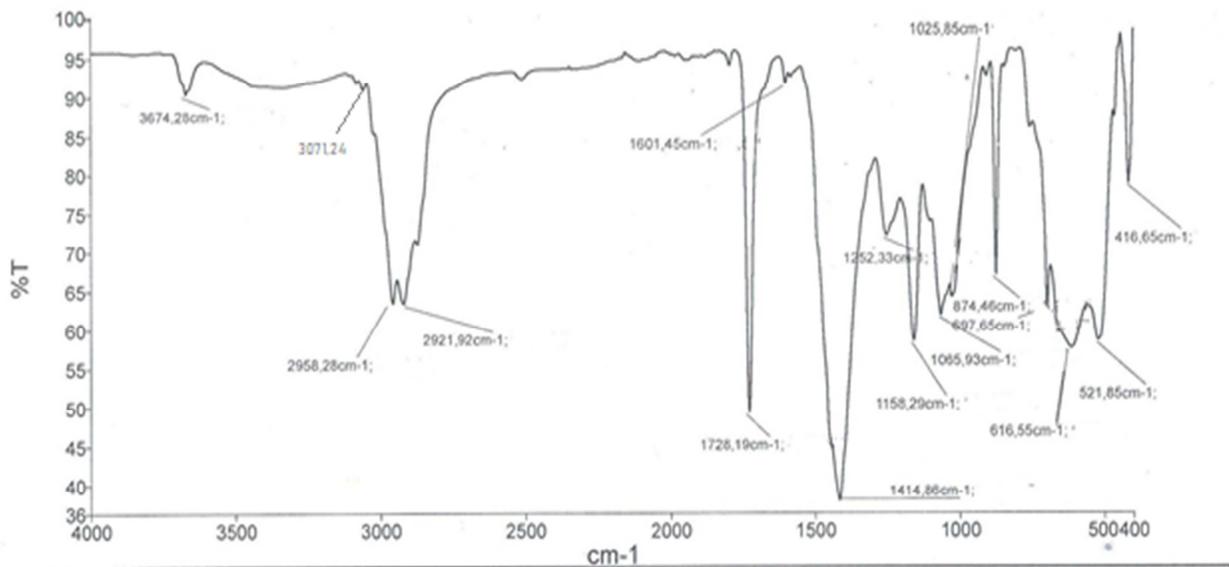


Figura 5 - Espectro no infravermelho em modo de transmitância obtido em célula de ATR de diamante da Tinta-2 em película.

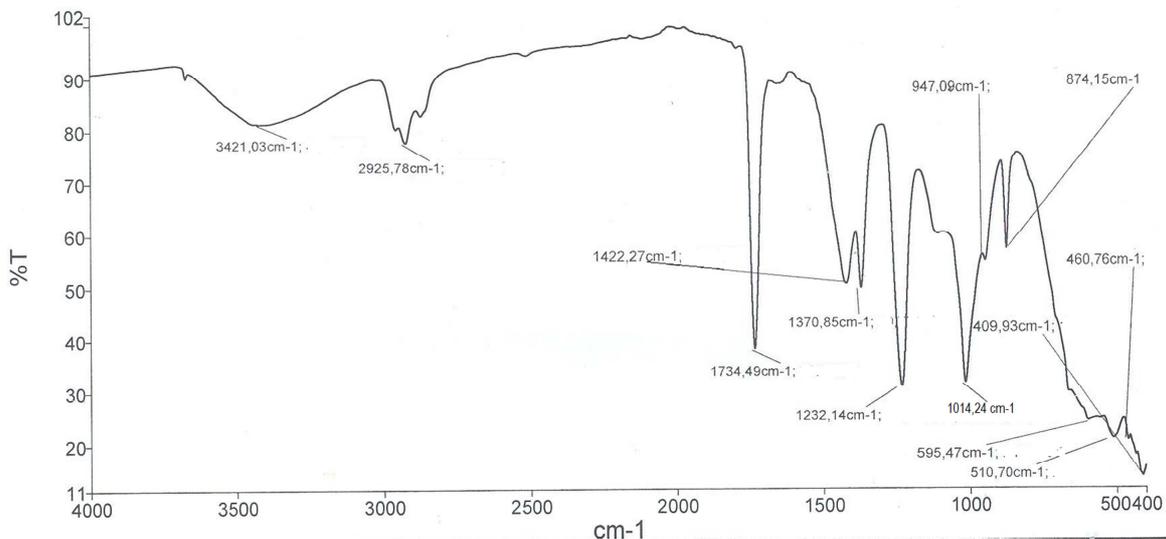


Figura 6 - Espectro no infravermelho em modo de transmitância obtido em célula de ATR de diamante da Tinta-3 em película.

4.3 Desenvolvimento da metodologia de quantificação de resina e carbonato de cálcio

Esta metodologia tem como objetivo avaliar a relação entre a intensidade das absorvâncias de picos características das resinas e do carbonato de cálcio e a razão da quantidade de resina e quantidade de carbonato de cálcio, de modo a determinar a razão mássica de resina e carbonato de cálcio numa tinta desconhecida.

Para o desenvolvimento da metodologia de quantificação de resina, utilizaram-se três tintas base contendo na sua composição resinas com ligantes distintos: acrílicas puras (Tinta-1), estireno-acrílicas (Tinta-2) e vinílicas (Tinta-3). Para a elaboração deste estudo foram adicionadas quantidades crescentes da respetiva resina e carga carbonato de cálcio às tintas bases. Assim, para cada tipo de tinta existirá, além da tinta base, outras tintas com diferentes proporções de resina e de carbonato de cálcio.

Assim os registos no IV de todas as amostras de tintas foram obtidos na forma de película em modo de absorvância, tendo sido retirada a informação das intensidades dos picos específicos da resina e do carbonato de cálcio. Na tabela 11 estão representados os picos utilizados de cada tinta base para esta quantificação.

Posteriormente foram avaliadas a existência de regressões lineares das várias razões definidas para cada tipo de tinta. O espectro de cada amostra foi obtido (secção 4.1.4), selecionaram-se os picos de referência correspondentes à resina e à carga, tendo posteriormente traçado o gráfico de razão das absorvâncias dos picos selecionados *versus* razão mássica de ligante e de carga.

Tabela 11 - Picos de IV das tintas utilizados na quantificação de resinas e carbonato de cálcio.

	Resina				Carbonato de Cálcio	
	C-H 3000-2800 cm ⁻¹	C=O 1800-1700 cm ⁻¹	C-O 1240-1000 cm ⁻¹	=C-H 710-690 cm ⁻¹	O-C-O 1425-1415 cm ⁻¹	O-C-O 875-800 cm ⁻¹
Tinta-1.0	2926	1729	1145		1415	873
Tinta-2.0	2957	1728	1158	697	1417	875
Tinta-3.0	2926	1735	1230		1422	874

4.3.1 Tintas com resinas acrílicas

Para a elaboração deste estudo, à tinta base Tinta-1.0 foram adicionadas quantidades crescentes de resina e de cargas (secção 3.2), sendo que a tinta base tem 18,3% de ligante da resina acrílica e 33,4% de carbonato de cálcio.

Tal como se pode observar na figura 7, foi possível identificar regressões lineares entre razão entre a quantidade de resina e de carbonato de cálcio ($M_{\text{ligante}}/M_{\text{carbonato de cálcio}}$) e diferentes razões de absorvância ($A_{\text{ligante}}/A_{\text{carbonato de cálcio}}$).

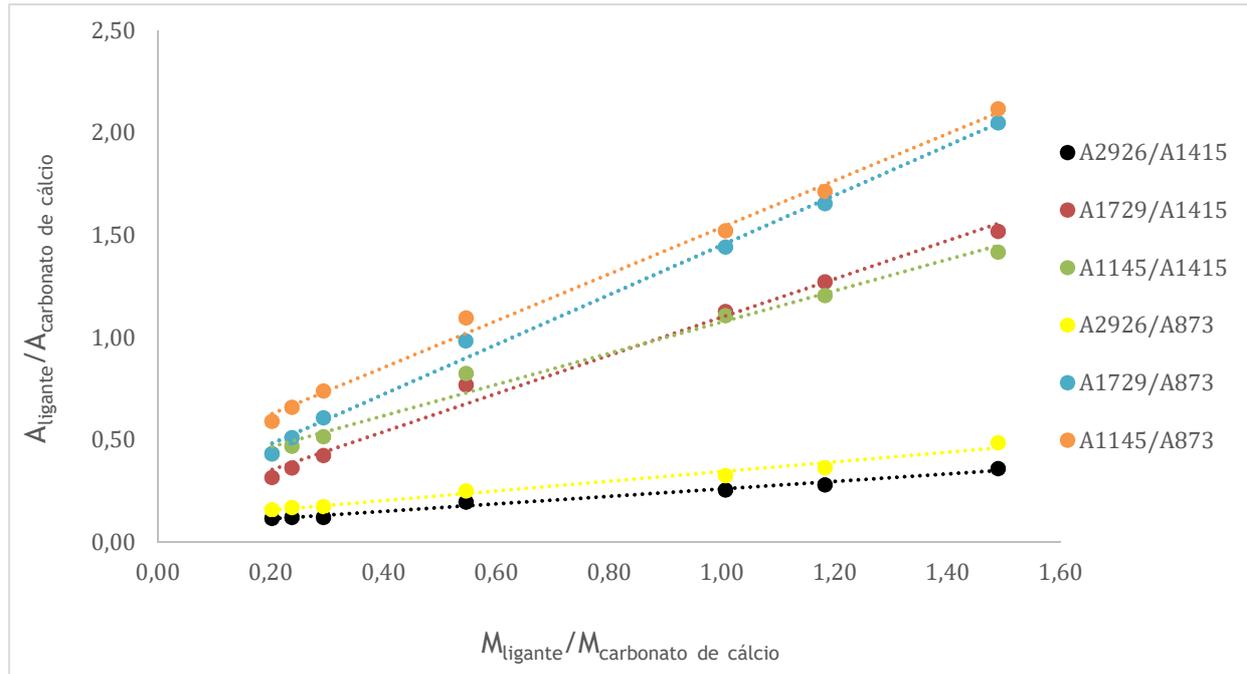


Figura 7- Regressões lineares entre a razão de absorvância de picos característicos de ligante acrílico e de carbonato de cálcio e a razão mássica de resina acrílica e carbonato de cálcio na Tinta-1.

Devido a ter a um maior declive e um maior coeficiente de determinação, selecionou-se a absorvância relativa entre o pico 1145 e 873 cm^{-1} , onde se obteve a seguinte reta de calibração que se encontra na equação 8 com um coeficiente de determinação de 0,989. Para a equação 9, utilizou-se banda relativa aos picos 1729 e 873 cm^{-1} com um coeficiente de determinação de 0,993. Sendo que na equação 8, $\frac{A_{1145}}{A_{873}}$ é a razão das absorvâncias dos picos 1145 e pico 873 cm^{-1} , na equação 9 $\frac{A_{1729}}{A_{873}}$ é a razão das absorvâncias dos picos 1158 e pico 875 cm^{-1} e $\frac{M_{\text{ligante}}}{M_{\text{CaCO}_3}}$ é a razão entre as massas de resina e de carbonato de cálcio.

$$\frac{A_{1145}}{A_{873}} = 1,142 \frac{M_{\text{ligante}}}{M_{\text{CaCO}_3}} + 0,397 \quad (8)$$

$$\frac{A_{1729}}{A_{873}} = 1,216 \frac{M_{\text{ligante}}}{M_{\text{CaCO}_3}} + 0,236 \quad (9)$$

Com estas equações deverá ser possível determinar a razão entre a quantidade de massa de ligante e de massa do carbonato de cálcio de numa tinta formulada com uma resina acrílica pura.

4.3.2 Tintas com resina vinílica

Para a elaboração deste estudo, à Tinta-3.0 base foram adicionadas quantidades crescentes da resina e cargas (secção 3.2), sendo que a tinta base tem 14,7% de ligante e 12,6% de carbonato de cálcio.

Assim na figura 8 estão apresentadas as várias regressões lineares estudadas correspondentes aos picos de referência do ligante (2926, 1735 e 1230 cm^{-1}) e de carga (1422 e 874 cm^{-1}).

A regressão linear selecionada foi a que corresponde aos picos 1230 e 874 cm^{-1} , correspondendo a uma das bandas da ligação C-O do ligante, sendo a regressão com maior declive e melhor coeficiente de determinação (0,995), equação 10. A equação 11 que relaciona picos 1735 e pico 874 cm^{-1} apresenta um coeficiente de determinação de 0,987.

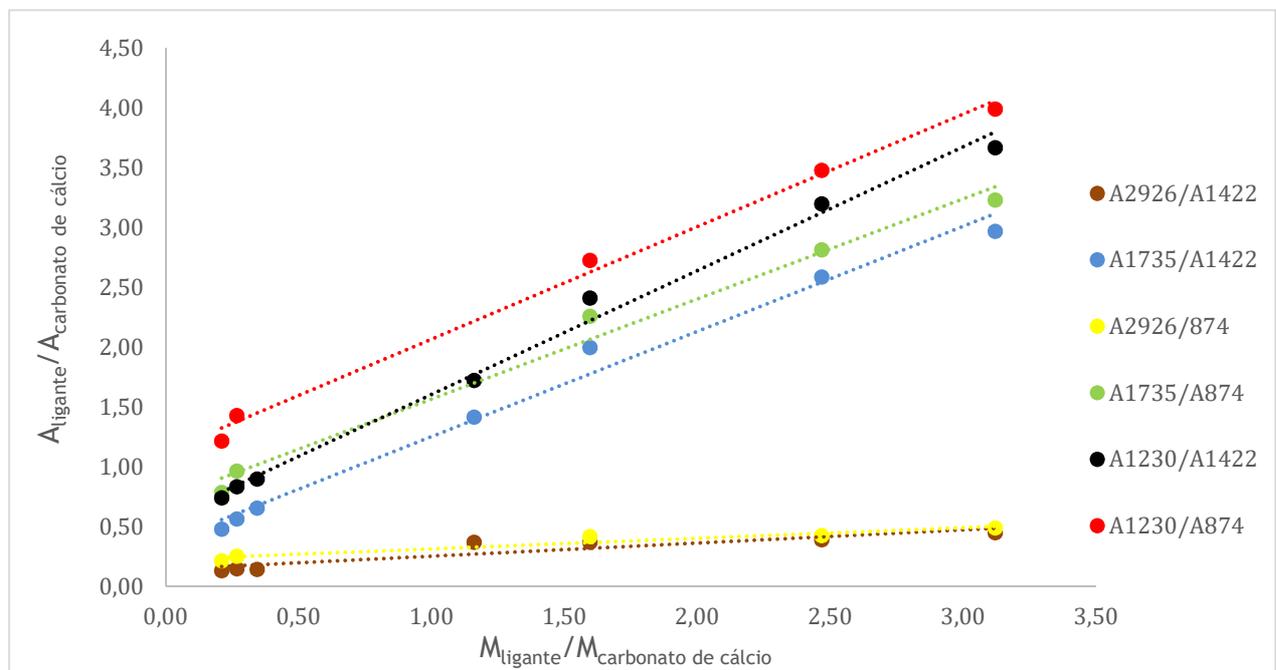


Figura 8 - Regressões lineares entre a razão de absorvância de picos característicos de resina vinil-VeoVa e de carbonato de cálcio e a razão mássica de ligante vinílico e carbonato de cálcio para a Tinta-3.

Sendo que na equação 10 $\frac{A_{1230}}{A_{874}}$ é a razão das absorvâncias dos picos 1230 e pico 874 cm^{-1} e na equação 11, $\frac{A_{1735}}{A_{874}}$ é a razão das absorvâncias dos picos 1735 e pico 874 cm^{-1} e $\frac{M_{\text{ligante}}}{M_{\text{CaCO}_3}}$ é a razão entre as massas de resina e de carbonato de cálcio.

$$\frac{A_{1230}}{A_{874}} = 0,941 \frac{M_{\text{ligante}}}{M_{\text{CaCO}_3}} + 1,125 \quad (10)$$

$$\frac{A_{1735}}{A_{874}} = 0,0752 \frac{M_{\text{ligante}}}{M_{\text{CaCO}_3}} + 1,373 \quad (11)$$

Com a equação 10, será possível determinar a razão de quantidade de massa de resina e a massa da carga de carbonato de cálcio de uma tinta formulada com uma resina baseada em acetato de vinilo e decanoato de vinilo (Veova, versatato de vinilo também frequentemente designado de éster vinílico do ácido versático).

4.3.3 Tintas com resinas estireno-acrílicas

Para Tinta-2, verificou-se que é uma tinta que contém uma resina estireno-acrílica na sua composição. Esta tem como composição 20,1% de ligante e 12,6% de carbonato de cálcio. Dado que o ligante desta resina é um copolímero de estireno e de acrilatos foi efetuado o estudo de correlação entre qualquer um dos picos do carbonato de cálcio (1417 e 875 cm^{-1}) e os picos característicos da parte acrílica (1728 e 1158 cm^{-1}) e da parte estireno da resina (697 cm^{-1}). As regressões lineares estão apresentadas na figura 9.

Uma das regressões lineares escolhidas foi a que corresponde aos picos a 697 e 875 cm^{-1} , uma vez que 697 cm^{-1} corresponde a um dos picos principais do estireno e a reta de calibração apresentava o maior declive e maior coeficiente de determinação. Tal regressão está representada na equação 12 com um coeficiente de determinação de 0,999. Para além desta, escolheram-se as regressões correspondentes aos picos a 1158 e 875 cm^{-1} e aos picos a 1728 e 875 cm^{-1} com coeficiente de determinação 0,998 e de 0,982 respetivamente, de modo a representar a quantidade de ligante acrílico presente nesta formulação. Sendo que na equação 12, $\frac{A_{697}}{A_{875}}$ é a razão das absorvâncias dos picos a 697 e 875 cm^{-1} , na equação 13 $\frac{A_{1158}}{A_{875}}$ é a razão das absorvâncias dos picos a 1158 e 875 cm^{-1} e na equação 14 $\frac{A_{1728}}{A_{875}}$ é a razão das absorvâncias dos picos a 1728 e 875 cm^{-1} , e para todas, $\frac{M_{\text{ligante}}}{M_{\text{CaCO}_3}}$ é a razão entre as massas de ligante e de carbonato de cálcio.

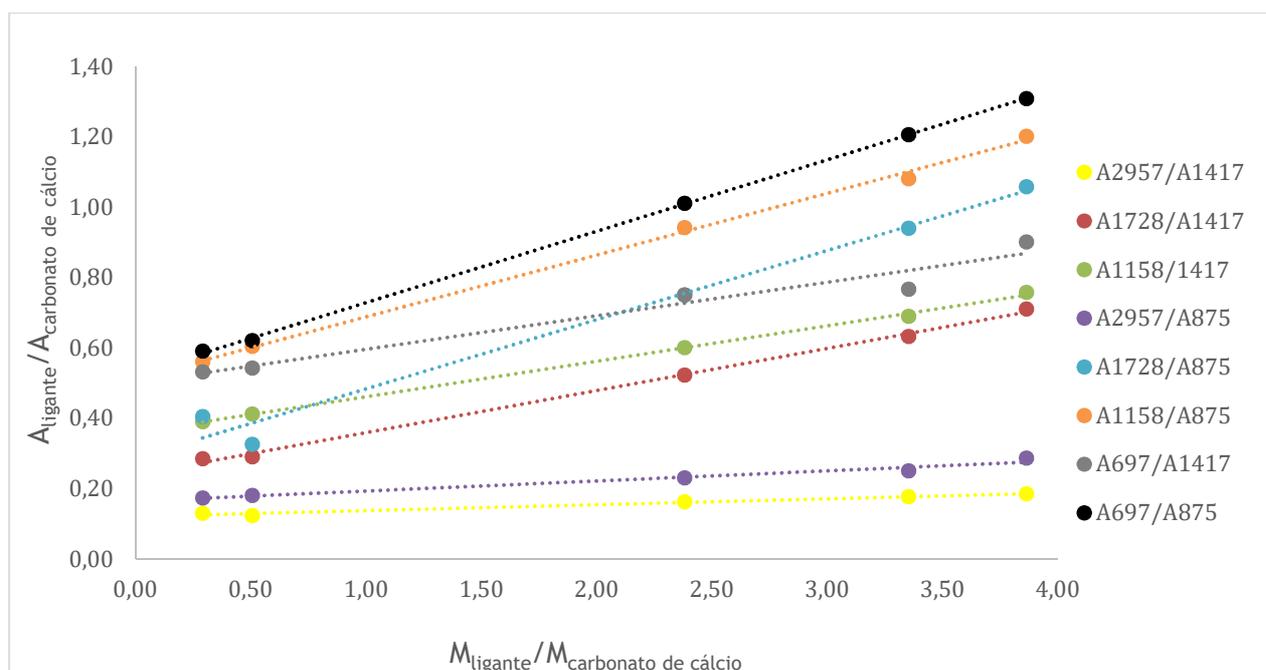


Figura 9 - Regressões lineares entre a razão de absorvância de picos característicos de ligante estireno-acrílico e de carbonato de cálcio e a razão mássica de resina estireno-acrílica e carbonato de cálcio na Tinta-2.

$$\frac{A_{697}}{A_{875}} = 0,203 \frac{M_{\text{ligante}}}{M_{\text{CaCO}_3}} + 0,525 \quad (12)$$

$$\frac{A_{1158}}{A_{875}} = 0,175 \frac{M_{\text{ligante}}}{M_{\text{CaCO}_3}} + 0,513 \quad (13)$$

$$\frac{A_{1728}}{A_{875}} = 0,197 \frac{M_{\text{ligante}}}{M_{\text{CaCO}_3}} + 0,287 \quad (14)$$

Com estas equações, deverá ser possível determinar qualquer relação entre a razão de quantidade de ligante e quantidade de carbonato de cálcio na tinta estireno-acrílica. Para determinar a proporção estireno/acrilatos da resina usada na preparação da Tinta-2 deveria ser feito um estudo suplementar onde fosse adicionada uma resina acrílica pura de modo a intensificar apenas os picos da parte acrílica da resina estireno-acrílica.

4.4 Validação da metodologia de quantificação de resina e de carbonato de cálcio

Para a validação da determinação da razão mássica resina com cargas (carbonato de cálcio) em tintas aplicando o FT-IR foram obtidos os registos no IV de películas de 3 tintas *Barbot* desconhecidas (Tinta-4, Tinta-5 e Tinta-6) e determinada a proporção de ligante da resina e de carbonato de cálcio em cada uma das tintas. Posteriormente foram caracterizadas essas tintas através de uns determinados conjuntos de parâmetros, nomeadamente dos teores de: i) sólidos; ii) pigmentos e cargas; iii) orgânicos; iv) carbonato de cálcio; v) cinzas; e vi) dióxido de titânio. Por fim, foi avaliada a validade da metodologia de FT-IR por comparação dos resultados obtidos pelos 2 processos.

4.4.1 Caracterização da composição de Tintas *via* espectroscopia no IV

Para a verificação do método desenvolvido, necessitam-se de espectros de tintas de formulação desconhecida de modo a determinar a proporção de razão mássica de resina e de carbonato de cálcio, aplicando as regressões lineares desenvolvidas na secção 4.3 (equações 8 a 14). Assim foram obtidos os espectros de IV (método película) em modo de transmitância de 3 tintas *Barbot* desconhecidas (Figuras 10 a 12).

Do ponto de vista qualitativo os espectros de IV da Tinta-4 e Tinta-5 são muito semelhantes, evidenciando a existência de uma resina acrílica pura na formulação das tintas, visto apresentarem um pico a 1730 cm^{-1} de alta intensidade correspondendo à ligação C=O, e um pico a 1237 cm^{-1} , que corresponde a ligação C-O, de intensidade média. Não se detetam os picos característicos das resinas estireno acrílicas nem vinílicas (Tabela 4). A presença de carbonato de cálcio é evidenciada pelos picos a 1415 , 873 e 712 cm^{-1} .

Assim, através das equações 8 e 9, calculou-se a razão mássica de resina e carga destas duas tintas, encontrando-se valores superiores de resina para a Tinta 5 enquanto que a Tinta-4 terá maior teor de carga carbonato de cálcio (tabela 12). A Tinta-4 apresentará valor de razão mássica entre resina e de carbonato de cálcio entre 0,61-0,71, o que corresponderá a valores de ligante acrílico entre 38 -42% e de carbonato de cálcio entre 58-62%.

A razão mássica de resina e carga carbonato de cálcio obtida através dos picos correspondentes ao grupo carbonilo (1729 cm^{-1}) e o pico a 873 cm^{-1} característico do carbonato de cálcio dão valores superiores aos obtidos usando a razão entre a ligação C-O da resina (1146 ou 1145 cm^{-1}) e o mesmo pico do carbonato. Isto poderá ser justificado por vários fatores, nomeadamente o facto de só ter feito um registo para cada ensaio da amostra

e a eventualidade de existir outras substâncias presentes nas tintas, nomeadamente aditivos, que poderão intensificar o valor da absorvância do grupo de carbonilo.

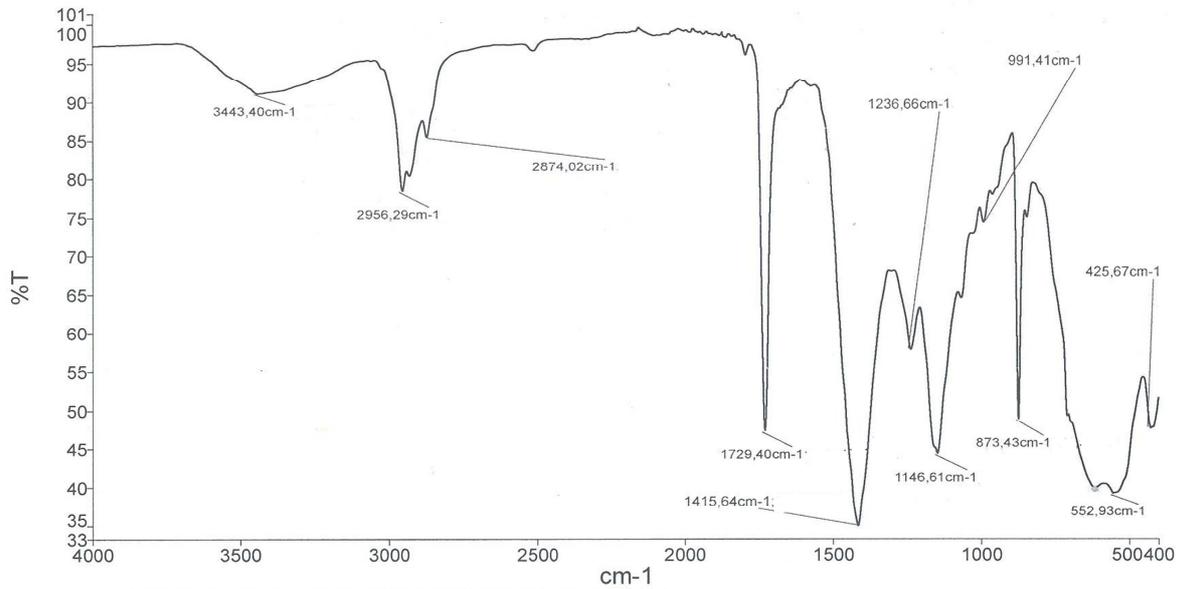


Figura 10 - Espectro no infravermelho em modo de transmitância obtido em célula de ATR de diamante da Tinta-4 em película.

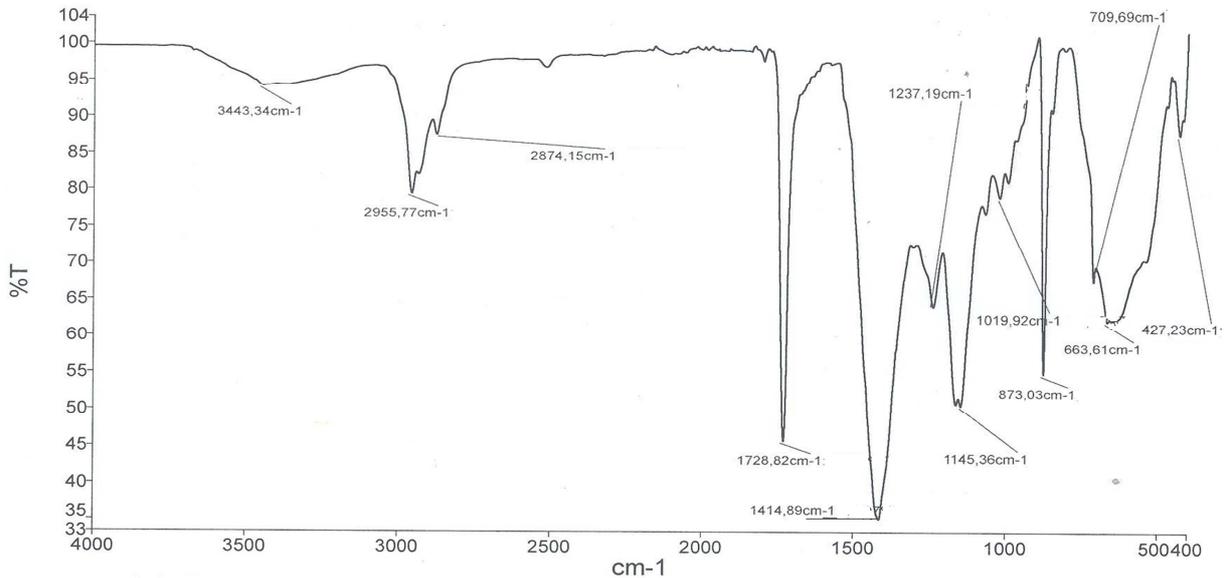


Figura 11 - Espectro no infravermelho em modo absorvância obtido em célula de ATR de diamante da Tinta-5 em película

Quanto à Tinta-6, o espectro no IV representado na figura 12 permitiu reconhecer presença de uma resina estireno-acrílica, uma vez que tem um pico forte a 699 cm^{-1} que corresponde às ligações $=\text{C-H}$ do anel benzénico. Os picos 1729 cm^{-1} representa a ligação C=O e os picos a 1240 e 1158 cm^{-1} correspondem a C-O , o que indica a presença de acrilatos. Esta tinta terá

também na sua composição uma carga de carbonato de cálcio, devido aos picos a 1408 e 873 cm^{-1} de intensidade forte e média, respetivamente

Através das equações 10 a 12, calculou-se a razão mássica entre resina e de carga da Tinta-6 apresentando-se o resultado na tabela 12. Esta tinta apresentará um maior teor de resina na sua formulação e inversamente um menor teor de carbonato de cálcio que as outras 2 tintas. Os teores de ligante e de carbonato de cálcio são semelhantes utilizando-se quer a relação o par 1158 / 874 cm^{-1} quer a relação entre 697 / 874 cm^{-1} , podendo-se assim usar qualquer uma dessas relações para a determinação. Assim como para as tintas 4 e 5, a utilização da banda do grupo carbonilo (1729 cm^{-1}) resulta em valores mais elevados de razão mássica de resina e carbonato de cálcio.

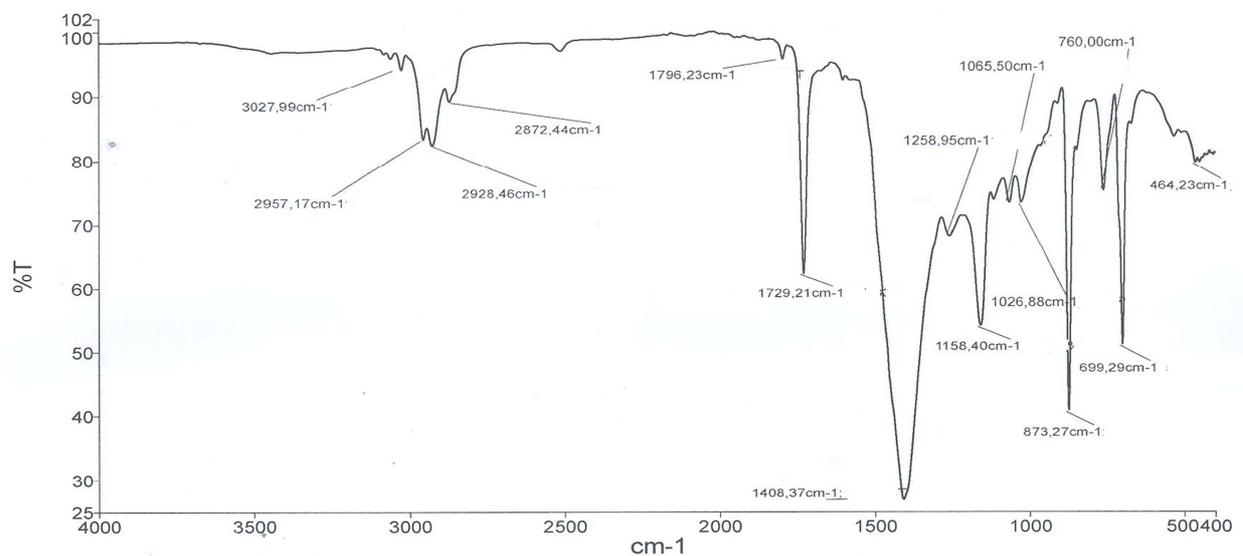


Figura 12 - Espectro no infravermelho em modo transmitância obtido em célula de ATR de diamante da Tinta-6 em película.

4.4.2 Caracterização da composição de Tintas *via* ensaio de calcinação

De modo a validar a caracterização da composição de tintas *via* espectroscopia no IV, amostras de tintas foram submetidas a decomposição térmica, a diferentes temperaturas de modo a serem obtidos diversos parâmetros de composição.

A composição de uma amostra de tinta de base aquosa poderá ser expressa pela equação 15, sendo $T_{\text{água}}$ o teor de água presente numa tinta, T_{resina} o teor de resina, $T_{\text{cargas,pigmentos}}$ o teor de cargas e pigmentos e T_{aditivos} o teor de aditivos (anti-espumas, etc).

$$\text{Composição de uma tinta} = T_{\text{água}} + T_{\text{resina}} + T_{\text{cargas,pigmentos}} + T_{\text{aditivos}} \quad (15)$$

Tabela 12 - Razões mássicas de Resina e Carbonato de Cálcio de tintas desconhecidas - método espectroscopia no Infravermelho.

	Infravermelho			Composição (%)	
		$A_{\text{ligante}}/A_{\text{carga}}$	$M_{\text{ligante}}/M_{\text{carga}}$	Resina	Carbonato de cálcio
Tinta-4	A_{1729}/A_{873}	1,10	0,73	42	58
	A_{1145}/A_{873}	1,10	0,61	38	62
Tinta-5	A_{1729}/A_{873}	1,31	0,75	47	53
	A_{1145}/A_{873}	1,15	0,62	40	60
Tinta-6	A_{1734}/A_{874}	1,11	1,28	56	44
	A_{1158}/A_{874}	0,69	1,02	50	50
	A_{697}/A_{874}	0,74	1,09	52	48

Considerando que o T_{aditivos} numa tinta será relativamente baixo em comparação com os teores dos restantes componentes e anda na ordem dos 5%, a equação 15 poderá ser simplificada na equação 16.

$$\text{Composição de uma tinta} = T_{\text{água}} + T_{\text{resina}} + T_{\text{cargas,pigmentos}} \quad (16)$$

Através da determinação do teor de sólidos ($T_{\text{sólidos}}$) de uma tinta, com a utilização do analisador de humidade, será possível conhecer os teores de água ($T_{\text{água}}$), correspondendo o T_s ao conteúdo de resina e pigmentos e cargas presentes numa tinta representados pela equação 17:

$$T_{\text{sólidos}} = T_{\text{ligante}} + T_{\text{pigmentos,cargas}} \quad (17)$$

Após a extração de cargas e pigmentos e considerando que já não haverá solventes orgânicos na sua formulação, o $T_{\text{sólidos}}$ corresponderá ao teor de compostos orgânicos ($T_{\text{compostos orgânicos}}$), sendo $T_{\text{pigmentos,cargas}}$ determinado pela equação 18 e corroborado pelo $T_{\text{pigmentos,cargas}}$ determinado pelo método direto (secção 3.3.3).

$$T_{\text{pigmentos,cargas}} = T_{\text{sólidos}} - T_{\text{compostos orgânicos}} \quad (18)$$

Sendo o teor de titânio (T_{TiO_2}) calculado pela determinação direta do Teor de TiO_2 (secção 3.3.5) nas cinzas obtidas após calcinação das amostras de tinta a 950 °C, consegue-se determinar o teor de outras cargas (por exemplo, talcos, caulinos ou sílicas), que cujo valor pode ser calculado através da equação 19.

$$T_{Cargas\ desconhecidas} = T_{pigmentos, cargas} - T_{CaCO_3} - T_{TiO_2} \quad (19)$$

Na tabela 13 é apresentada a composição das 3 tintas *Barbot* desconhecidas aplicando a metodologia anteriormente apresentada.

Tabela 13 - Composição detalhada das tintas desconhecidas

	Tinta-4	Tinta-5	Tinta-6
$T_{sólidos}$ (%)	55,9±0,1 *	55,9 ± 0,4	52,1±0,2
	55,±0,4†	56,0 ± 0,3	52,5±0,1
$T_{pigmentos, cargas}$ (%)	36, ± 2,14	36, ± 1,71	25 ± 1
$T_{compostos\ orgânicos}$ (%)	17,1 ±0,3	19,7 ± 0,1	24,2 ±0,9
T_{CaCO_3} (%)	28 ±2	28± 2	24,5 ±0,3
T_{TiO_2} (%)	5,4 ± 0,2	5,0 ± 0,2	< 0,05
$T_{Cargas\ desconhecidas}$ (%)	3,63	2,76	0,80

*- Método Analisador de Humidade; † - Estufa a 105 °C

Através da determinação pelo analisador de humidade e pela secagem em estufa a 105°C, obteve-se um teor de sólidos entre 52 a 56% para as 3 tintas. O teor de compostos orgânicos foi determinado através do método de calcinação aplicando a equação 3 (secção 3.3.3), variando consoante o tipo de tinta, o que estará relacionado com a quantidade de resina utilizada na formulação das tintas. Assim, a tinta com maior quantidade de resina foi a tinta Tinta-6 (cerca de 24 %) e a que tinha menor quantidade foi a Tinta-4 (cerca de 17 %). Por outro lado, Tinta-5 apresentava maior quantidade de carbonato de cálcio, na ordem de 28%.

Relativamente ao teor de dióxido de titânio, as Tinta-4 e Tinta-5 apresentavam na sua formulação valores na ordem dos 5 %, enquanto que a Tinta-6 não deveria conter TiO_2 , dado que era uma tinta de base transparente, correspondendo o valor apresentado na tabela 13 ao erro associado ao método usado para a determinação do TiO_2 .

Por fim, através da equação 19, foi possível determinar o teor de outras cargas além de carbonato cálcio (cargas desconhecidas). As Tinta-4 e Tinta-5 apresentavam cerca de 4% e 3% de cargas desconhecidas, respetivamente, enquanto que a Tinta-6 poderia conter, aproximadamente, 1% de cargas desconhecidas.

4.4.3 Comparação da composição de Tintas *via* espectroscopia no IV e ensaio de calcinação

De modo a validar o método de IV, realizou-se uma comparação com os resultados obtidos pelos ensaios de calcinação e pelos valores das fichas técnicas das tintas utilizadas (tabela 14).

As razões mássicas entre resina e carbonato de cálcio determinadas pelos ensaios de calcinação estão concordantes com os valores obtidos a partir da composição descrita da formulação nas fichas técnicas das tintas Tinta-4, Tinta-5 e Tinta-6. Essa concordância também se observa para os resultados obtidos pelo método de IV quando aplicada a razão de absorvâncias entre as ligações C-O do ligante da resina (1145 ou 1158 cm^{-1} , para a Tinta-4 e Tinta-5 ou Tinta-6, respetivamente) e a ligação C-O do ião carbonato a (873 ou 874 cm^{-1} , para a Tinta-4 e Tinta-5 ou Tinta-6, respetivamente).

O facto de as razões mássicas obtidas através razões de absorvância usando para o ligante o pico do grupo carbonilo (1729 ou 1734 cm^{-1} , para a Tinta-4 e Tinta-5 ou Tinta-6, respetivamente) ser sempre mais elevada do que os valores obtidos com o pico de ligação C-O poder-se-á dever a outros compostos presentes na formulação das tintas que intensifiquem o valor desta banda. Alguns desses compostos poderão certos aditivos ou solventes de elevado ponto ebulição que não são eliminadas durante o processo de secagem para a obtenção das películas a ser analisadas por IV.

Assim, para a determinação das razões mássicas resina e carbonato de cálcio das tintas com resinas acrílicas deverá ser escolhido de carbonato de cálcio deverão ser escolhidos os picos 1145 e 873 cm^{-1} enquanto que para as tintas com resina estireno-acrílica poderão ser escolhidas as relações entre o pico do carbonato e qualquer um dos picos (1158 ou 697 cm^{-1}). Por fim, verifica-se que o método de infravermelho através das relações das absorvâncias com a quantidade de resina e de carbonato de cálcio é método promissor, uma vez que os resultados das razões mássicas deram semelhantes tanto no método de calcinação como nas razões obtidas através das formulações dos produtos de tintas. No entanto deverão ser efetuadas mais provas cegas (os ensaios com tintas desconhecidas para o operador) de modo a confirmar a potencialidade sugerida por este estudo. Algumas das vantagens deste método são a rapidez e a facilidade de execução.

Tabela 14 - Comparação dos resultados obtidos pelo infravermelho e pelos ensaios da calcinação

	Infravermelho			Calcinação	Formulações
	Intensidade relativa	$A_{\text{ligante}}/A_{\text{CaCO}_3}$	$M_{\text{ligante}}/M_{\text{CaCO}_3}$	$M_{\text{ligante}}/M_{\text{CaCO}_3}$	$M_{\text{ligante}}/M_{\text{CaCO}_3}$
Tinta-4	A_{1729}/A_{873}	1,10	0,71	0,62	0,63
	A_{1145}/A_{873}	1,10	0,61		
Tinta-5	A_{1729}/A_{873}	1,31	0,88	0,70	0,67
	A_{1145}/A_{873}	1,15	0,66		
Tinta-6	A_{1734}/A_{874}	1,11	1,28	1,00	1,01
	A_{1158}/A_{874}	0,69	1,02		
	A_{697}/A_{874}	0,74	1,08		

5 Conclusões

Primeiramente, este trabalho foca-se na elaboração de uma base de dados de espectros de IV de matérias-primas utilizadas em tintas, assim como no desenvolvimento de uma metodologia para a quantificação de resina e de carbonato de cálcio por IV. Aborda-se ainda, a validação da metodologia através da quantificação de resina e de carbonato de cálcio por métodos independentes do IV.

A preparação da base de dados foi iniciada, tendo-se incluído no total 58 referências de matérias-primas diferentes, nomeadamente 21 solventes orgânicos/diluentes, 17 cargas e 20 resinas.

Através da técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi possível fazer a identificação dos componentes maioritários das amostras de tinta em estudo. Estes foram essencialmente resinas, cargas e dióxido de titânio. Foi possível, também, identificar a o tipo de ligante das resinas usadas na formulação de tintas através da comparação do seu espectro com o espectro dos monómeros individuais.

O método das regressões lineares que relaciona a razão das absorvâncias dos picos característicos do ligante da resina e de carbonato de cálcio com a razão mássica de ligante de resina e de carbonato de cálcio por infravermelho foi validado, uma vez que os resultados foram próximos tanto dos métodos experimentais por calcinação como próximos dos valores das formulações das fichas técnicas. Este método apenas relacionou a absorvância do ligante da resina com uma carga, especificamente, o carbonato de cálcio.

Para quantificar as resinas acrílicas, estireno-acrílicas e vinílicas utilizaram-se os picos correspondentes às ligações C-O do ligante da resina (1145, 1158 e 1230 cm^{-1} , respetivamente). Sendo que para as resinas de estireno-acrílicas podem-se utilizar o pico correspondente ao estireno a 697 cm^{-1} . Para os carbonatos de cálcio, utiliza-se o pico a 873 cm^{-1} . Os valores dos picos do grupo de carbonilo são dissemelhantes dos valores obtidos pelos outros picos, devido à presença de aditivos que intensificam este pico.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Através da análise da análise do infravermelho, foi feita a identificação dos componentes majoritários de uma amostra de tintas (resinas, cargas e pigmentos). Foi estudado a possibilidade quantificar a massa de ligante da resina e massa de carbonato de cálcio através de regressões lineares e validou-se através de algumas amostras de tintas com composição desconhecida da *Barbot*.

Foram realizados os métodos de quantificação de pigmentos e cargas, de forma a quantificar a sua composição na formulação de tintas desconhecidas. Também foram realizados ensaios de calcinação para quantificar os teores de sólidos, de compostos orgânicos e de carbonatos de cálcio de cada amostra.

Para as mesmas amostras de tintas de formulação desconhecida, efetuou-se a determinação de quantidade de titânio, segundo o método da redução por alumínio da norma ISO 591-1. Sendo este um trabalho demoroso e que ao longo do seu procedimento tem algumas perdas.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Em paralelo, realizou-se a elaboração de uma tinta com características diferentes às que existem no mercado. Avaliou-se o estudo de substituição de aditivos por alternativos, através do controlo da viscosidade, do seu pH e da densidade.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

Para trabalhos futuros, há a necessidade de completar a base de dados com outras matérias-primas, sem ser de base aquosa. Para além disto, há a necessidade de repetir com mais tintas desconhecidas da *Barbot* para a validação da metodologia.

Desenvolver outros métodos, através de regressões lineares que relacionam as resinas com outros tipos de cargas, sendo que apenas se relacionou com os carbonatos de cálcio.

6.3.1 Apreciação Final

Relativamente ao método FTIR, a principal limitação é a identificação de compostos minoritários da amostra de tinta, como é o caso de solventes orgânicos e de aditivos. Estes têm identificação difícil, uma vez que existe sobreposição dos picos dos seus componentes, com outras bandas da tinta. No caso da resina, pode ser difícil identificá-la, caso esta esteja presente em pequena quantidade. Nas cargas, existe dificuldades na sua identificação,

quando estas são usadas em conjunto e apresentam picos característicos na mesma zona do espectro.

Quanto aos componentes presentes em menor quantidade (aditivos e solventes orgânicos), não foi possível efetuar a sua identificação pelas técnicas utilizadas.

Na determinação do teor em dióxido de titânio, verifica-se que o método é demorado e em que há perdas, devido às diversas tarefas ao longo do método.

7 Referências

- [1] Barbot, “Barbot” , [Em linha]. Disponível em: <https://barbot.pt/historia/>. [Acedido em Outubro de 2017].
- [2] Associação Portuguesa de Tintas, “Composição” , [Em linha]. Disponível em: <http://www.aptintas.pt/composicao.aspx>. [Acedido em Outubro de 2017].
- [3] R. L. e. T. A. Strivens, *Paint and Surface Coatings - Theory and Practice*, 2nd Edition, Cambridge England: Woodhead Publishing Limited, 1999.
- [4] J. L. Nogueira, *Noções básicas de Tintas e Vernizes. ARCP - Associação Rede Competência em Polímeros*, ARCP, Porto, 2006.
- [5] Barbot, “1. Barbot. Apresentação de conceitos básicos - Documento interno. (2017).Apresentação de conceitos básicos - Documento interno.” 2017.
- [6] P. Alua. *Optimização da opacidade de tintas aquosas*. Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2012.
- [7] J. Karger-Kocsis, “Paints, coatings and solvents,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 4, pp. 613-614, 1994.
- [8] M. Edge, N. S. Allen, D. Turner, J. Robinson, and K. Seal, “The enhanced performance of biocidal additives in paints and coatings,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 43, no. 1-3, pp. 10-17, 2001.
- [9] L. M. Ilharco, “Espectroscopia de infravermelho: uma Técnica Antiga, Sempre Actual,” *Soc. Port. Química*, vol. 69, pp. 34-45, 1998.
- [10] R. M. Silverstein, F. X. Webster, “Spectrometric Identification of Organic Compounds” *6th Ed.*, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque, 1998.
- [11] Y. Zhang, J. Maxted, A. Barber, C. Lowe e R. Smith, “The durability of clear polyurethane coil coatings studied by FTIR peak fitting,” *Polym. Degrad. Stab.*, pp. 526-537, 2013.
- [12] PerkinElmer, “FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR),” *PerkinElmer Life Anal. Sci.*, pp. 1-5, 2005.
- [13] G. Bartolozzi, V. Marchiafava, V. Mirabello, M. Piccollo e M. Peruzzini, “Chemical curing

- in alkyd paints: An evaluation via FT-IR and NMR spectroscopies". *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, pp.518-525, 2014.
- [14] R. Pedro, R. de C. L. Dutra, J. J. Moraes, M. F. Diniz, and E. da C. Mattos, "Análise por FT-IR (UATR E PAS) de microbicidas em filmes poliméricos de tintas comerciais," *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol. 24, no. 2, pp. 214-221, 2014.
- [15] W. M. Doyle, "Principles and applications of Fourier transform infrared (FTIR) process analysis *," Helma Axiom, Inc., vol. 2, pp. 11-41, 1992.
- [16] C. Merlatti, F. X. Perrin, E. Aragon e A. Margaillan, "Natural and artificial weathering characteristics of stabilized acryliceurethane paints," *Polym. Degrad. Stab.*, pp. 865-903, 2008.
- [17] A. K. Mishra, R. S. Mishra, R. Narayan e K. N. Raju, "Effect of nano ZnO on the phase mixing of polyurethane hybrid dispersions," *Prog. Org. Coatings*, pp. 405-413, 2010.
- [18] D. Li e J. Brisson, "Hydrogen bonds in poly(methyl methacrylate)- poly(4-vinyl phenol) blends 2. Quantification near the glass transition temperature", *Polymer* Vo.39 No.4, pp.810-814, 1998.
- [19] ISO 2000. Norma internacional ISSO 591-1, "Determinação de pigmentos de dióxido de titânio nas tintas". Versão em inglês da ISO 591-1, Ed. Setembro 2000, Geneva, Suíça, 17p.
- [20] J. A. Rahm, "Determination of Titanium in Pigments and Ores - Titrimetric Method," *Analytical chemistry*, 24 (11), pp 1832-1833, 1952.
- [21] A. Carranquina. Implementação de Novos Métodos para Quantificação dos Constituintes de Tintas Aquosas - Determinação dos Teores de Cargas e Pigmentos, de Ligante e de Titânio. Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2011.
- [22] G. Massonnet, P. Buzzini e et al., "Raman spectroscopy and microspectrophotometry of reactive dyes on cotton fibres: Analysis and detection limits," *Forensic Sci Int*, pp. 200-207, 2012.
- [23] G. M. Lampman, D. L. Pavia, G. S. Kriz, and J. R. Vyvyan, "Introduction Spectroscopy", *Cengage Learning*, Fourth edi., pp.210-214, Washington DC, 2010.
- [24] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, and S. Pandi, "Raman and infrared spectra of

- carbonates of calcite structure,” *J. Raman Spectroscopy*, vol. 37, no. 9, pp. 892-899, 2006.
- [25] R. A. Nyquist and R. O. Kagel, *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*, vol IV “Infrared Spectra of Inorganic compounds”. Academic Press, Londres 1971.
- [26] N. I. A. Acevedo, M. C. G. Rocha, and L. C. Bertolino, “Mineralogical characterization of natural clays from Brazilian Southeast region for industrial applications,” *Cerâmica*, vol. 63, no. 366, pp. 253-262, 2017.
- [27] M. M. Viana, V. F. Soares, and N. D. S. Mohallem, “Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles,” *Ceramic International*, vol. 36, no. 7, pp. 2047-2053, 2010.

Anexo 1 Imagens ilustrativas



Figura A. 1.1 - Equipamento de FTIR-ATR utilizado - Spectrum Two da PerkinElmer



Figura A. 1.2 - Placa de teflon com películas de tinta



Figura A.1.3-Mufla utilizada para a realização dos ensaios de calcinação



Figura A.1.4 - Analisador de humidade para determinar o teor de sólidos



Figura A.1.5 - Cadinhos de porcelana com as amostras



Figura A.1.6 - Balança analítica utilizada



Figura A.1.7 - Centrífuga utilizada para a extração da resina



Figura A.1.8- Determinação de dióxido de titânio - instalação com tubo em U

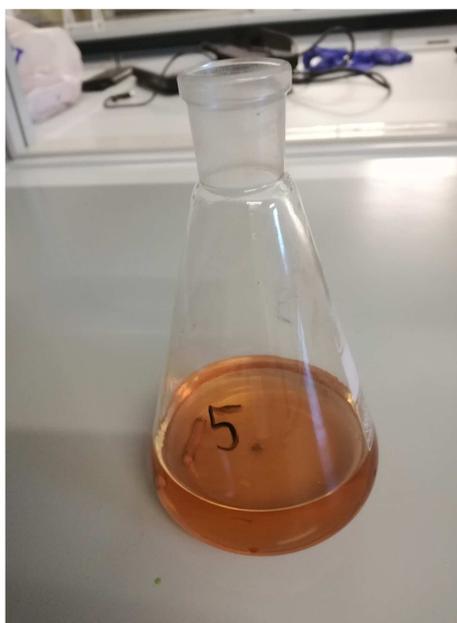


Figura A.1.9 - Cor obtida após titulação