

Universidade do Minho
Escola de Ciências

Liliana Filipa Gomes Ferreira

**Desenvolvimento de Métodos Instrumentais
de Análise aplicado à Indústria
das Resinas Naturais**

junho de 2018



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Liliana Filipa Gomes Ferreira

**Desenvolvimento de Métodos Instrumentais
de Análise aplicado à Indústria
das Resinas Naturais**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho realizado sob orientação do
Doutor Nuno Costa
e da
Professora Doutora Susana Costa

junho de 2018

Nome: Liliana Filipa Gomes Ferreira

Endereço eletrónico: lilianaferreira.95@hotmail.com Telefone: 912447003

Número de Bilhete de Identidade: 14783728

Título: Desenvolvimento de Métodos Instrumentais de Análise aplicado à Indústria das Resinas Naturais

Orientador (es): Doutor Nuno Costa, Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A.;

Professora Doutora Susana Costa, Departamento de Química, UM.

Ano de conclusão: 2018

Designação do mestrado: Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, ___/___/____

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Não poderia terminar o meu trabalho sem agradecer a todas as pessoas que me ajudaram direta ou indiretamente ao longo deste percurso, permitindo, a conclusão do meu grande objetivo, terminar mais uma etapa da minha formação académica. Desta forma, deixo apenas algumas palavras de agradecimento.

Ao meu orientador na empresa, Doutor Nuno Alves Costa, o meu agradecimento por se ter disponibilizado para me orientar ao longo da elaboração da tese, por me ter ajudado a superar as dificuldades que foram surgindo no decorrer do trabalho, pelo conhecimento transmitido, pela simpatia e pela disponibilidade demonstrada.

Ao Engenheiro Davide Gameiro que sempre me ajudou nas dificuldades que foram surgindo quer de laboratório quer de pesquisa. Agradeço por me transmitir um pouco dos muitos conhecimentos que possui.

À diretora do Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química e orientadora Professora Doutora Professora Susana Costa o meu sincero agradecimento por ter aceite o meu pedido de orientação. Agradeço o apoio, a ajuda, a simpatia, a atenção e disponibilidade demonstrada diariamente. Agradeço também o conhecimento transmitido ao longo deste Mestrado, o que permitiu a conclusão com enorme satisfação deste meu objetivo.

À Professora Doutora Ana Paula Bettencourt e ao Professor Doutor Pier Parpor por me terem ajudado com vosso conhecimento nas dúvidas e nos problemas que foram surgindo no trabalho laboratorial. Agradeço a disponibilidade e o conhecimento transmitido que foi muito importante para a elaboração desta tese.

À empresa Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A. pela oportunidade e pela disponibilização das condições para realizar este trabalho. Agradeço aos colaboradores desta, pelo carinho demonstrado diariamente e por me terem recebido e tratado tão bem.

Um agradecimento muito especial à Ângela Rodrigues, Maria Rego, Isabel Faria e Fátima Saleiro que sempre me apoiaram ao longo deste percurso. Agradeço o carinho, a vontade de me ajudar, a amizade, a companhia diária e por me terem acolhido tão bem!

Por último, agradeço a minha família que nos bons e nos maus momentos estão sempre lá. Obrigada por todo apoio, carinho, amizade e paciência que sempre demonstraram. Sem vocês não era possível iniciar e concluir este e muitos objetivos da minha vida.

Obrigada a todos!

Desenvolvimento de Métodos Instrumentais de Análise aplicado à Indústria das Resinas Naturais

RESUMO

A resina natural é substância orgânica resultante do metabolismo secundário de várias espécies vegetais do género *Pinus*. Por destilação obtém-se colofónia e terebentina que são os principais responsáveis pelo valor económico da resina, uma vez que são utilizados como matérias-primas numa vasta gama de aplicações. A colofónia é utilizada no fabrico dos derivados de resina que, posteriormente, são incorporados em aplicações de diversas indústrias químicas, como por exemplo na indústria dos adesivos, tintas, cosméticos, alimentar, entre outras.

Com o mercado extremamente exigente e competitivo, a etapa de análise e caracterização das matérias-primas e dos produtos acabados é crucial para garantir a qualidade e segurança do produto final. No sentido de auxiliar e complementar o controlo de qualidade das matérias-primas e do produto acabado foram aplicadas duas técnicas de caracterização avançada, a espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR) e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM e HS-CG-EM).

A técnica de FTIR-ATR foi aplicada no sentido de apoiar a caracterização das matérias-primas no ato de receção, proporcionando uma resposta rápida. A cromatografia gasosa foi direcionada para a caracterização dos derivados de resina na quantificação relativa dos Compostos Orgânicos Voláteis (COVs). Esta técnica conjugada com análise multivariada dos resultados permitiu caracterizar e diferenciar as colofónias de diferentes origens.

Neste estudo, a técnica de FTIR-ATR mostrou ser um método expedito para controlo de qualidade das matérias-primas, complementado as restantes técnicas no Laboratório de Qualidade da empresa. A técnica de CG-EM apresenta diversas aplicabilidades para o controlo de qualidade, quer das matérias-primas quer do produto acabado. Além disso, demonstrou ser uma mais valia no desenvolvimento de novos produtos.

Palavras – chave: resina natural, colofónia, matérias-primas, derivados de resina, FTIR-ATR, HS-CG/EM.

Development of Instrumental Methods of Analysis applied to the Natural Resins Industry

ABSTRACT

Natural resin is an organic substance resulting from the secondary metabolism of several plant species of the genus *Pinus*. Gum rosin is the main product extracted from the natural resin by the distillation process. It is characterized as an amorphous, solid, brittle, vitreous, transparent, non-volatile and water-insoluble material. Gum rosin is used as a raw material in the production of resin derivatives which will subsequently be incorporated into various chemical industries, for example in the adhesives, paints, cosmetics, food industry, among others.

With the extremely demanding and competitive market, the analysis and characterization of raw materials and finished products is crucial to ensure the quality and safety of the final product. Two techniques of advanced characterization, infrared spectroscopy (FTIR-ATR) and gas chromatography (GC / MS, HS-GC-MS) were studied in order to aid and complement the quality control of the raw materials and the finished product.

The FTIR-ATR technique was developed to support the characterization of raw materials in the delivery act, providing a fast answer. The gas chromatography was directed to the characterization of the resin derivatives, specifically, in the relative quantification of Volatile Organic Compounds (VOC). On the other hand, this technique together with multivariate analysis of the results allowed to characterize and differentiate the gum rosins from different origins.

In this study, the FTIR-ATR technique proved to be an expeditious method for controlling the quality of raw materials, complemented by the techniques realized in the Quality Laboratory. The GC-MS technique has several applicability for the quality control of raw materials and the finished product, however, this technique is more applicable to the research and development of new products.

Keywords: resin, rosin, raw material, resin derivatives, FTIR-ATR, HS-GC-MS.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xvii
1. ENQUADRAMENTO	3
1.1 Conceito e objetivo	3
1.2 Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A.	3
2. ESTADO DE ARTE	7
2.1. <i>Pinus pinaster Aiton</i>	7
2.2. Resina Natural.....	8
2.2.1. Terebentina	10
2.2.2. Colofónia.....	11
2.3. Esterificação dos ácidos resínicos da colofónia.....	14
2.4. Técnicas de caracterização avançadas.....	17
2.4.1. Espectroscopia de Infravermelho	17
2.4.2. Cromatografia.....	25
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	35
3.1. Espectroscopia de Infravermelho com ATR	35
3.1.1. Material e reagentes	35
3.1.2. Caracterização das matérias-primas e dos derivados de resina.....	36
3.2. Cromatografia Gasosa	37
3.2.1. Material e reagentes	37
3.2.2. Caracterização dos ésteres metílicos da colofónia	38

3.2.3.	Determinação dos Compostos Orgânicos Voláteis.....	39
3.2.4.	Precisão	40
4.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	43
4.1.	FTIR-ATR.....	43
4.1.1.	Matérias-primas.....	43
4.1.2.	Derivados da resina	58
4.1.3.	Aceitabilidade dos espectros.....	65
4.2.	Cromatografia Gasosa	67
4.2.1.	Caracterização dos ácidos resínicos da colofônia.....	67
4.2.2.	Compostos Orgânicos Voláteis	79
5.	CONCLUSÃO	89
5.1.	Recomendações para trabalho futuro.....	90
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
	ANEXOS	101
	ANEXO I - Bandas de absorção dos grupos funcionais no infravermelho.....	101
	ANEXO II - Espectros de FTIR – ATR	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(\bar{x}) – média

$\bar{\nu}$ – Número de onda

A – Absorvância

ATR – Refletância Total Atenuada (do inglês *Attenuated Total Reflectance*)

CAS – Número do Chemical Abstracts Service

CD – Componente direta

CG – Cromatografia gasosa

CG-EM – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

CL – Cromatografia líquida

COMV – Compostos Orgânicos Muito Voláteis

COSV – Compostos Orgânicos Semi-voláteis

COVs – Compostos Orgânicos Voláteis

CTO – crude Tall-oil

CV – Coeficiente de Variação

CVr – Coeficiente de variação de repetibilidade

DEG – Dietilenoglicol

dp – profundidade de penetração (do inglês *depth of penetration*)

EI – Impacto eletrônico (do inglês *electron impact*)

FIR – Radiação de infravermelho longínquo (do inglês *far infrared*)

FTIR – ATR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com acessório de Refletância Total Atenuada (do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

ha – Hectares

HS – Headspace

HS-CG/EM – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa com amostrador Headspace

I – Radiação transmitida

I_0 - Radiação incidida

IV – Radiação infravermelho

m – Banda de absorção de IV com intensidade média

MIR – Radiação de infravermelho médio (do inglês *Mid Infrared*)

MOP - Compostos orgânicos associados a matéria particulada

n_1 – índice de refração da amostra

n_2 – índice de refração do cristal

NIR – Radiação de infravermelho próximo (do inglês *Near Infrared*)

PCA – Análise de Componente Principal (do inglês *Principal Component Analysis*)

Rf – Componente de radiofrequência

s – Banda de absorção de IV com grande intensidade (do inglês *strong*)

Sr – desvio-padrão de repetibilidade

T – Transmitância

TEG – Trietilenoglicol

w – Banda de absorção de IV com pouca intensidade (do inglês *weak*)

θ – Ângulo de refração do cristal

λ - Comprimento de onda

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Fluxograma resumido da empresa Eurochemicals Pine Rosins Portugal, S.A.....	4
Figura 2.1 – Espécie resinosa <i>Pinus Pinaster Aiton</i> . A - Regiões de proveniência (área colorida) em Portugal (ICNF, s/data); B - Morfologia (Vasco, 2016).....	7
Figura 2.2 - Fases de processamento da resina: A – Resinagem; B – Colofónia; C – Terebentina; D – Derivados de resina. Adaptado (Pereira, 2015); (ICNF, 2016).....	10
Figura 2.3 - Aspeto da colofónia proveniente de três fontes: A - Colofónia de <i>Tall-oil</i> ; B - Colofónia de cepos; C - Colofónia de gema.....	12
Figura 2.4 - Estrutura molecular dos ácidos do tipo abiético. Adaptado de (Zinkel e Soltes, 1989); (Mota, 2016).....	13
Figura 2.5 - Estrutura molecular do ácido pimárico e isopimárico. Adaptado (Zinkel e Soltes, 1989).....	14
Figura 2.6 – Reação geral de esterificação.....	14
Figura 2.7 – Mecanismos geral da esterificação.....	15
Figura 2.8 - Reação de esterificação dos ácidos carboxílicos dos ácidos resínicos da colofónia com os grupos hidroxilos da glicerina. Adaptado (Mota, 2016).....	16
Figura 2.9 - Esquema representativo da radiação eletromagnética e da radiação IV. Adaptado (Leite, 2008).....	18
Figura 2.10 - Vibração molecular de alongamento. Adaptado (Silverstein <i>et al.</i> , 2005).....	20
Figura 2.11 - Vibração molecular de torção. Adaptado (Silverstein <i>et al.</i> , 2005).....	20
Figura 2.12 - Esquema do espectrofotómetro de FTIR. Adaptado (Silverstein <i>et al.</i> , 2006); (Stuart, 2005).....	23
Figura 2.13 - Fenómeno de Refletância Total Atenuada (ATR). Adaptado (Perkinelmer, 2004).....	24
Figura 2.14 - Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrómetro de massas. Adaptado (McMaster, 2008); ((LC, s/data).....	27

Figura 2.15 - Procedimento da análise de massas pela técnica de espectrometria de massa. Adaptado (Dass, 2007)	28
Figura 2.16 - Quadrupólo, analisador do espectrómetro de massa. Adaptado (Dass, 2007).....	30
Figura 2.17 - Amostragem pela técnica de Headspace: A – Headspace estático; B – Headspace dinâmico. Adaptado (Soria <i>et al.</i> , 2017).....	31
Figura 4.1 - Estrutura química do ácido abiético. Adaptado (Zinkel e Soltes, 1989).....	44
Figura 4.2 - Espectro de FTIR–ATR da colofónia.....	44
Figura 4.3 - Estrutura química: A - Dietilenoglicol; B - Trietilenoglicol (S.A, 2018).....	46
Figura 4.4 - Espectro de FTIR–ATR do dietilenoglicol e do trietilenoglicol.....	46
Figura 4.5 - Estrutura química: A - Glicerina; B - Pentaeritritol (SA, 2018).....	47
Figura 4.6 - Espectro de FTIR–ATR do pentaeritritol e da glicerina.....	48
Figura 4.7 - Estrutura química do anidrido maleico (NIST, 2017).....	49
Figura 4.8 - Espectro FTIR–ATR do anidrido maleico.....	50
Figura 4.9 - Estrutura química do ácido fumárico (NIST, 2017).....	51
Figura 4.10 - Espectro de FTIR–ATR do ácido fumárico.....	51
Figura 4.11 - Estrutura química: A - Éster de dietilenoglicol; B – Éster de trietilenoglicol (Mota, 2016).....	59
Figura 4.12 - Estrutura química: A – Éster de glicerina; B – Éster de pentaeritritol. Adaptado (Mota, 2016).....	60
Figura 4.13 – Espectros de FTIR–ATR dos derivados de resina: i - Espectro total; ii - Expansão da zona 1800 cm ⁻¹ – 600 cm ⁻¹ . A - Éster de dietilenoglicol; B - Éster de trietilenoglicol; C - Éster de glicerina; D - Éster de pentaeritritol; E – Colofónia fumarada; F – Éster de glicerina modificada com anidrido.....	63
Figura 4.14 - Controlo da esterificação por espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR): A - Espectro de FTIR–ATR; B - Expansão da zona da banda de absorção da ligação C=O; C - Expansão da zona da banda de absorção da ligação C–O.....	65
Figura 4.15 - Cromatograma obtido da análise por CG–EM de uma das colofónias recebidas.....	69

Figura 4.16 – A - Espectro de massa do ácido heptadecanóico; B – Proposta de fragmentação.....	71
Figura 4.17 - A – Espectro de massa do ácido abiético; B – Proposta de fragmentação.....	72
Figura 4.18 - Caracterização das colofónias de diferentes origens, brasileira (carga 80 - 41), espanhola (carga 96,90,71) e portuguesa (carga 89, 88, 87)	74
Figura 4.19 - Gráfico dos “scores” obtido da análise de componente principal.....	75
Figura 4.20 - Gráfico dos "Loadings" obtido da análise de componente principal.....	76
Figura 4.21 - Classificação dos COVs realizada neste estudo.....	81
Figura 4.22 - Compostos orgânicos voláteis ao longo do processo de produção: A - éster de glicerina; B – Éster de pentaeritritol.....	82
Figura 4.23 - Compostos orgânicos voláteis do testemunho A e B: A – Éster de glicerina; B – Éster de pentaeritritol.....	84
Figura 0.1 - Espectro de FTIR–ATR da matéria-prima A.....	103
Figura 0.2 – Espectro de FTIR–ATR da matéria-prima B.....	103
Figura 0.3 - Espectro de FTIR–ATR da matéria-prima C.....	104
Figura 0.4 – Espectro de FTIR–ATR do estabilizante A.....	104
Figura 0.5 – Espectro de FTIR–ATR do estabilizante B.....	105
Figura 0.6 – Espectro FTIR–ATR do estabilizante C.....	105
Figura 0.7 – Espectro FTIR–ATR do estabilizante D.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Espécies do género <i>Pinus</i> produtoras de resinas e o respetivo país de produção (Coppen e Hone, 1995).....	8
Tabela 2.2 - Características dos materiais usados em cristais de ATR. Adaptado (Stuart, 2005).....	24
Tabela 3.1 - Material utilizado para análise de FTIR-ATR.....	35
Tabela 3.2 – Equipamentos utilizados.....	35
Tabela 3.3 - Características dos reagentes utilizados (nome, fórmula química, massa molecular, CAS).....	36
Tabela 3.4 - Material manuseado.....	37
Tabela 3.5 – Equipamentos utilizados.....	38
Tabela 3.6 - Características dos reagentes utilizados (nome, fórmula química, massa molecular, CAS).....	38
Tabela 4.1 - Frequências e atribuição das bandas de absorção da colofónia.....	45
Tabela 4.2 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do dietilenoglicol e do trietilenoglicol.....	46
Tabela 4.3 - Frequências e atribuição das bandas de absorção da glicerina e do pentaeritritol.....	48
Tabela 4.4 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do anidrido maleico.....	50
Tabela 4.5 - Frequência e atribuição das bandas de absorção do ácido fumárico.....	52
Tabela 4.6 - Frequência e atribuição das bandas de absorção da matéria-prima A.....	53
Tabela 4.7 - Frequências e atribuição das bandas de absorção da matéria-prima B.....	54
Tabela 4.8 - Frequências e atribuição das bandas de absorção da matéria-prima C.....	54
Tabela 4.9 - Frequência e atribuição das bandas de absorção do estabilizante A.....	55
Tabela 4.10 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do estabilizante B.....	56

Tabela 4.11 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do estabilizante C.....	57
Tabela 4.12 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do estabilizante D.....	58
Tabela 4.13 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do éster de DEG e TEG.....	59
Tabela 4.14 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do éster de glicerina e pentaeritritol.....	61
Tabela 4.15 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do éster de glicerina modificada com o anidrido maleico.....	61
Tabela 4.16 - Frequências e atribuição das bandas de absorção da colofónia fumarada.....	62
Tabela 4.17 – Especificação de aceitação dos espectros das matérias-primas obtidos por FTIR-ATR.....	66
Tabela 4.18 - Composição típica dos ácidos resínicos. Adaptado (Zinkel e Soltes,1989).....	68
Tabela 4.19 - Identificação dos picos numerados presentes no cromatograma.....	69
Tabela 4.20 - Designação das letras apresentadas no gráfico dos “Loadings”.....	77
Tabela 4.21 - Área total dos compostos separados pela técnica de CG-EM em condições de repetibilidade.....	78
Tabela 4.22 - Valores de desvio-padrão e coeficiente de variação em condições de repetibilidade para o método CG-EM.....	78
Tabela 4.23 - Área total dos compostos separados pela técnica de CG – EM após várias injeções da mesma amostra.....	79
Tabela 4.24 - Valores de desvio-padrão e coeficiente de variação das várias injeções no CG da mesma amostra.....	79
Tabela 4.25 - Classificação dos compostos orgânicos voláteis de acordo com o ponto de ebulição. Adaptado (APA, 2009).....	80
Tabela 4.26 - Área total dos COVs em condições de repetibilidade.....	85

Tabela 4.27 - Valores de desvio-padrão e coeficiente de variação em condições de repetibilidade para o método HS-CG/EM.....	86
Tabela 0.1 - Características dos grupos funcionais na zona do infravermelho médio (MIR). Adaptado (Stuart, 2005).....	101

Capítulo 1

ENQUADRAMENTO

1. ENQUADRAMENTO

1.1 Conceito e objetivo

Resina natural é a designação genérica das substâncias orgânicas resultantes do metabolismo secundário de diversas espécies vegetais do género *Pinus*. É proveniente do pinheiro português (*Pinus Pinaster Ait.*) tem um forte relevo na economia nacional, na qual Portugal já foi dos maiores produtores mundiais e encontra-se, novamente, em crescimento (Pereira, 2015).

Com o mercado extremamente exigente e competitivo, a análise e caracterização *vs.* caracterização avançada das matérias-primas e do produto acabado é bastante importante para garantir a qualidade e segurança do produto final. As técnicas de caracterização avançada também possibilitam um auxílio na inovação, investigação e desenvolvimento de novos produtos.

Para aperfeiçoar a análise e caracterização das matérias-primas e do produto final, objetivou-se para este projeto o desenvolvimento de dois métodos instrumentais de análise: a espectroscopia de infravermelho (FTIR) e a Cromatografia Gasosa (CG), de modo a proporcionar uma caracterização completa e também oferecer um precioso auxílio ao no Laboratório de Investigação & Desenvolvimento.

Este projeto foi conducente à elaboração da dissertação no âmbito do Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química da Universidade do Minho e tem como promotora a Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A., nomeadamente, o Laboratório de Qualidade e o Laboratório de Investigação & Desenvolvimento.

1.2 Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A.

As instalações onde se encontra instalada a Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A. foram fundadas em 1970 pela empresa Sociedade Portuguesa Resina Dismutada S.A que tinha como principal objetivo a produção de resina dismutada. As instalações encontram-se localizadas no concelho de Viana do Castelo na freguesia de São Romão do Neiva.

Ao longo destes anos foi sofrendo diversas alterações, quer a nível dos produtos produzidos quer a nível da gestão das instalações. Em 2011, surgiu a Eurochemicals Portugal S.A. e em 2016 surge a Eurochemicals Pine Rosins Portugal, S.A. que pertence ao grupo Pine Rosins Portugal S.A.

A Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A é uma empresa química que se dedica ao processamento e transformação química de resinas naturais, de acordo com os requisitos e necessidades de cada cliente. Desta forma, a Eurochemicals produz “derivados de resinas” com aplicações em vários mercados, como da borracha, adesivos, tintas, vernizes, cosméticos e marcação de estradas. O processo de produção é acompanhado de várias análises físicas e químicas, de acordo com as normas e procedimentos reconhecidos mundialmente, garantindo o controlo de qualidade e a segurança do produto final.

A Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A. é certificada de acordo com a ISO 9001:2000, ISO 14001:2004, OHSAS 18001:2007 e também tem integrado o Sistema de Gestão (Qualidade, Ambiente e Segurança e Saúde do Trabalho).

Na figura 1.1, está representado as principais etapas/procedimentos realizados na Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A.

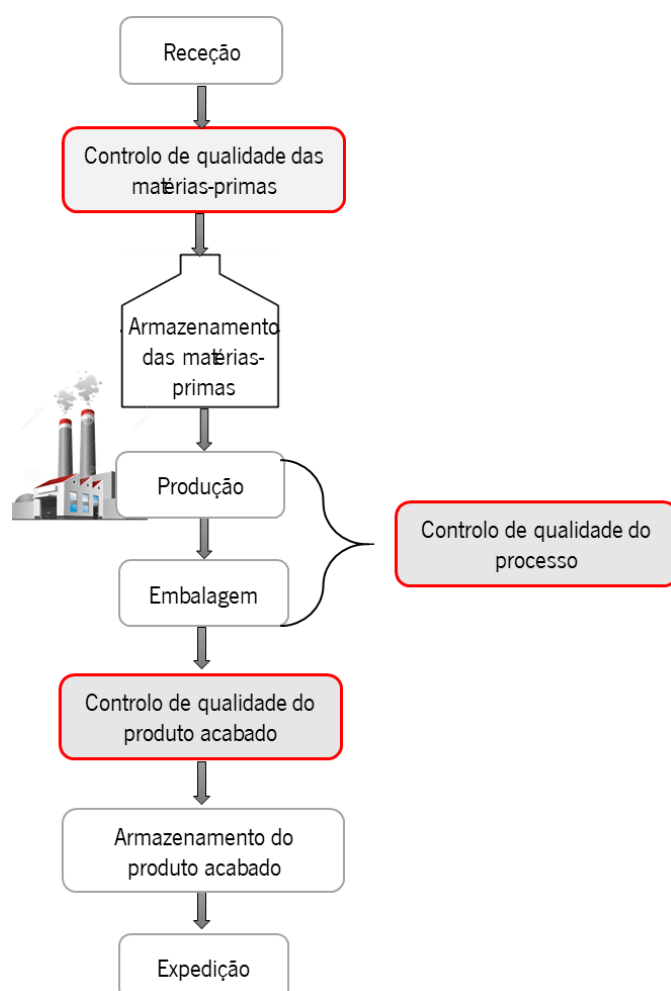


Figura 1.1 - Fluxograma resumido da empresa Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A.

Capítulo 2

ESTADO DE ARTE

2. ESTADO DE ARTE

2.1. *Pinus pinaster Aiton*

O género *Pinus* possui cerca de 100 espécies produtoras de resina (Coppen e Hone, 1995). A resina é uma secreção própria das espécies vegetais resinosas, expelida quando a madeira (troncos e/ou ramos) é danificada (RP, 2018). Segundo o Instituto Nacional de Estatística, estima-se que no ano 2016 em Portugal produziu-se em média 7719 toneladas de resina (INE, 2017).

Em Portugal a espécie *Pinus pinaster Aiton* também denominada por pinheiro-bravo é considerada a principal espécie resinosa com elevado interesse comercial (Vasco, 2016), encontrando-se amplamente distribuída nas regiões do Litoral, Norte e Centro do país (figura 2.1) (Gonçalves, 2010); (RP, 2018).

O pinheiro bravo é considerado uma espécie estruturante, possibilitando a construção de sistemas multifuncionais com elevado valor ecológico, económico e paisagístico. Esta espécie tem um elevado interesse comercial dada a sua utilização na indústria da resina, do papel, da madeira e também na proteção e regeneração dos solos (Berthier *et al.*, 2001); (DAPF, 2016). Deste modo, esta espécie tem despertado um interesse por parte dos investigadores e investidores desde a década de 1960 devido às suas características e interesse económico (Berthier *et al.*, 2001).

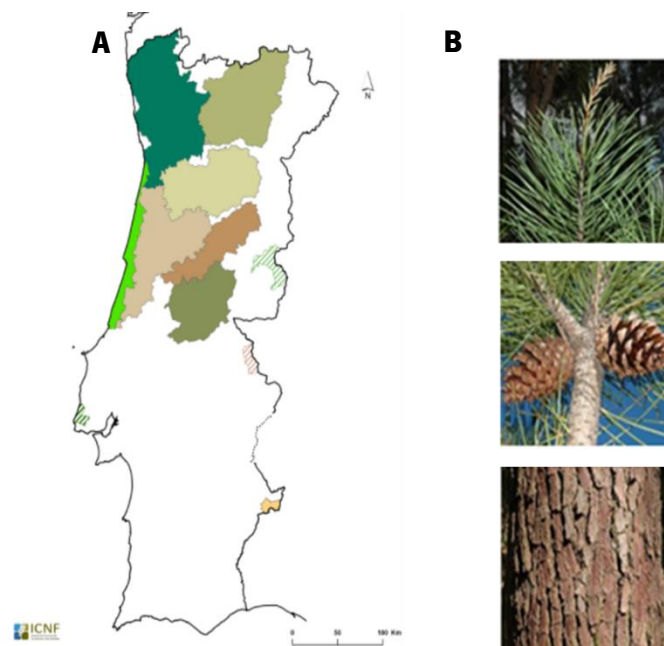


Figura 2.1 – Espécie resinosa *Pinus Pinaster Aiton*: A - Regiões de proveniência (área colorida) em Portugal (ICNF, s/data); B - Morfologia (Vasco, 2016).

Segundo o 6.º Inventário Florestal Nacional, em 2010 o pinheiro-bravo ocupava 714,445 hectares (ha) de povoamentos florestais, diminuindo 263 mil hectares entre 1995 e 2010, sendo a maior parte desta área transformada em “matos e pastagens” (165 mil ha), 70 mil em eucalipto, 12 mil em espaços urbanos e 13,7 em áreas florestais com outras espécies arbóreas (IFN, 2013).

Na tabela 2.1, estão apresentadas as espécies resinosas do género *Pinus* e o respetivo país de produção.

Tabela 2.1 – Espécies do género *Pinus* produtoras de resinas e o respetivo país de produção (Coppen e Hone, 1995); (Pereira, 2015a); (Chuppin *et al.*, 2013).

Espécie	País de produção
<i>Pinus elliottii</i> Engelm.	Brasil, Argentina, Sul de Africa
<i>P. massoniana</i> D. Don	China
<i>P. kesiya</i> R.oyale ex Gordon	China
<i>P. pinaster</i> Aiton	Portugal, Espanha, França
<i>P. nzerkusii</i> Jungh. & Vriese	Indonésia
<i>P. roxburghii</i> Sarg.	India
<i>P. oocarpa</i> Schiede	México, Honduras
<i>P. caribaea</i> Morelet	Venezuela
<i>P. sylvestris</i> L.	Rússia
<i>P. halepensis</i> Miller	Grécia
<i>P. radiata</i> D. Don	Quênia

2.2. Resina Natural

A resina excretada do pinheiro bravo é um líquido viscoso, pegajoso e translúcido, de cor amarela acastanhada e com um odor característico. Geralmente, apresenta alguma sujidade como agulhas de pinheiro, insetos, cascas, entre outros (Coppen e Hone, 1995); (Sousa, 2015); (RP, 2018).

A resina age como mecanismo de defesa das árvores, tem como função proteger a árvore das agressões do meio, estimula a cicatrização, regula o crescimento e também age como repelente de herbívoros (Pereira, 2015a); (Sousa, 2015); (RP, 2018). É composta, principalmente, por colofónia (70%), terebentina (15%), detritos e água (15%) (Coppen e Hone, 1995); (Wakamiya *et al.*, 2015).

A colofónia e a terebentina são os principais responsáveis pelo valor económico da resina, uma vez que são utilizadas como matérias-primas numa vasta gama de aplicações (Pereira, 2015a).

A resina extraída das espécies resinosas é enviada para indústrias de primeira transformação, onde se processa a limpeza e a filtração da resina, obtendo um produto designado de goma limpa. Esta goma é submetida a um processo de destilação, ou seja, um processo de separação baseado nos diferentes pontos de ebulição dos constituintes da resina, permitindo separar a colofónia e a terebentina. A goma é aquecida num destilador a uma temperatura na ordem dos 170 – 180 °C e em simultâneo ocorre a injeção de vapor de água na goma. Esta ação permite que a destilação ocorra a temperaturas baixas, 160 – 180 °C. O vapor arrasta a terebentina, sendo depois condensada a água e a terebentina em conjunto. O condensado (água + terebentina) é separado por decantação pois os dois líquidos são imiscíveis e possuem densidades diferentes. Adicionalmente, poder-se-á passar o condensado num purificador contendo cloreto de sódio, que eliminará os possíveis vestígios de água. No final do processo a colofónia é recolhida no fundo do destilador (Zinkel e Soltes, 1989).

A colofónia e terebentina são encaminhadas para uma indústria de segunda transformação, onde são utilizadas em conjunto com outras matérias-primas para obtenção dos derivados de resina. Um dos processos desenvolvidos na indústria de segunda transformação está descrito no capítulo 2.3 (Rosa, 2014); (Pereira, 2005).

Na figura 2.2 apresenta-se as principais etapas para obtenção dos derivados de resina.



Figura 2.2 - Fases de processamento da resina: A – Resinagem; B – Colofónia; C – Terebentina; D - Derivados de resina. Adaptado (Pereira, 2015); (ICNF, 2016).

2.2.1. Terebentina

A terebentina ou aguarrás é um componente volátil obtido após o processo de destilação da resina, é um líquido claro, oleoso, inflamável, com um odor intenso, imiscível em água e apresenta um ponto de ebulição na ordem dos 160 - 180°C.

Esta matéria-prima é constituída por uma mistura de compostos orgânicos, principalmente, terpenos: α pineno, β pineno, entre outros (Zinkel e Soltes, 1989); (Rosa, 2014).

A terebentina é utilizada na forma integral em algumas aplicações, como em solventes para tintas, vernizes e agentes de limpeza, podendo ser submetida a uma destilação fracionada para isolar e separar os produtos químicos desejáveis (α pineno e β pineno), uma vez que estes terpenos são os principais responsáveis pelo uso da terebentina em diversas indústrias: alimentar (produção de vitaminas), cosmética (produção de fragâncias) e na produção de resinas politerpênicas (Coppen e Hone, 1995); (Neves *et al.*, 2001).

O óleo de pinho sintético, os desinfetantes, os agentes de limpeza e os aromatizantes naturais com odor a pinheiro são alguns exemplos de aplicações dos derivados de terebentina (Neves *et al.*, 2001); (Rosa, 2014).

2.2.2. Colofónia

A colofónia caracteriza-se por ser um material amorfo, sólido, quebradiço, vítreo, transparente, não volátil, insolúvel em água, mas solúvel na maioria dos solventes orgânicos, a sua cor pode varia entre o amarelo e o castanho-escuro, consoante os componentes e o grau de oxidação (Coppen e Hone, 1995); (Mota, 2016); (Pereira, 2015 b).

A colofónia é utilizada como matéria-prima no fabrico dos derivados de resinas que, posteriormente, serão aplicados em diversas indústrias químicas, como na produção de adesivos termofusíveis e sensíveis à pressão, no fluxo de solda, em tintas de impressão, vernizes, ceras depilatórias, na produção de borrachas sintéticas (Souto *et al.*, 2011), na produção de pastilhas elásticas, no revestimento de frutas (Ladero *et al.*, 2011), na produção de sabões e detergentes (Neves *et al.*, 2001). No entanto, as propriedades biológicas da colofónia, biocompatibilidade e a capacidade de polimerização têm despertado um grande interesse em aplicações farmacêuticas e biomédicas, na aplicação em sistemas de libertação controlada de fármacos e em implantes de ossos artificiais (Gaillard *et al.*, 2011).

A colofónia apresenta três designações distintas de acordo com a fonte de extração: colofónia da gema, obtida pela destilação da gema (colhida diretamente das árvores resinosas vivas); colofónia de cepos extraída dos cepos “não resinados” por um solvente orgânico, sendo posteriormente destilada (*wood*

rosin); colofónia de *Tall-oil* provém da destilação do *Crude Tall-oil* (CTO), um subproduto do fabrico de pasta de papel (Zinkel e Soltes, 1989); (Mota, 2016); (Wilbon *et al.*, 2013).

Na figura 2.3 apresenta-se a colofónia obtida pelas possíveis fontes de extração.



Figura 2.3 - Aspeto da colofónia proveniente de três fontes: A - Colofónia de *Tall-oil*; B - Colofónia de cepos; C - Colofónia de gema.

Esta matéria-prima é constituída, maioritariamente, por uma mistura de ácidos resínicos diterpenos monocarboxílicos, com fórmula molecular típica $C_{20}H_{30}O_2$, também possui ácidos gordos, compostos neutros (aldeídos, álcoois e esterés) não voláteis e insaponificáveis (Zinkel e Soltes, 1989); (Mota, 2016); (Gaillard *et al.*, 2011).

Os componentes da colofónia e as respetivas percentagens variam em função do local de origem, visto que a biossíntese dos diferentes ácidos depende não só da espécie, mas também do solo, do clima, dos processos de extração, do local e do tipo de armazenamento (Pereira, 2015 b); (Zinkel e Soltes, 1989); (Souto *et al.*, 2011).

Os ácidos resínicos que constituem a colofónia podem ser divididos em duas principais classes de ácidos: tipo abiético e tipo pimárico (Scalalone *et al.*, 2002). Os dois tipos de ácidos diferem entre si no grupo substituinte ligado ao carbono 13, no número e na localização das ligações duplas (Souto *et al.*, 2011); (Pereira, 2015 b).

A classe dos ácidos do tipo abiético é constituída pelo ácido abiético, palústrico, neoabiético, levopimárico e desihidroabiético (figura 2.4); O ácido desihidroabiético é a forma desidrogenada do ácido abiético.

Os ácidos do tipo abiético caracterizam-se por apresentarem um grupo substituinte (isopropilo) no carbono 13 do anel (Mota, 2016) e pela existência de duas ou três ligações duplas conjugadas (Zinkel e Soltes, 1989); (Pathak *et al.*, 1985).

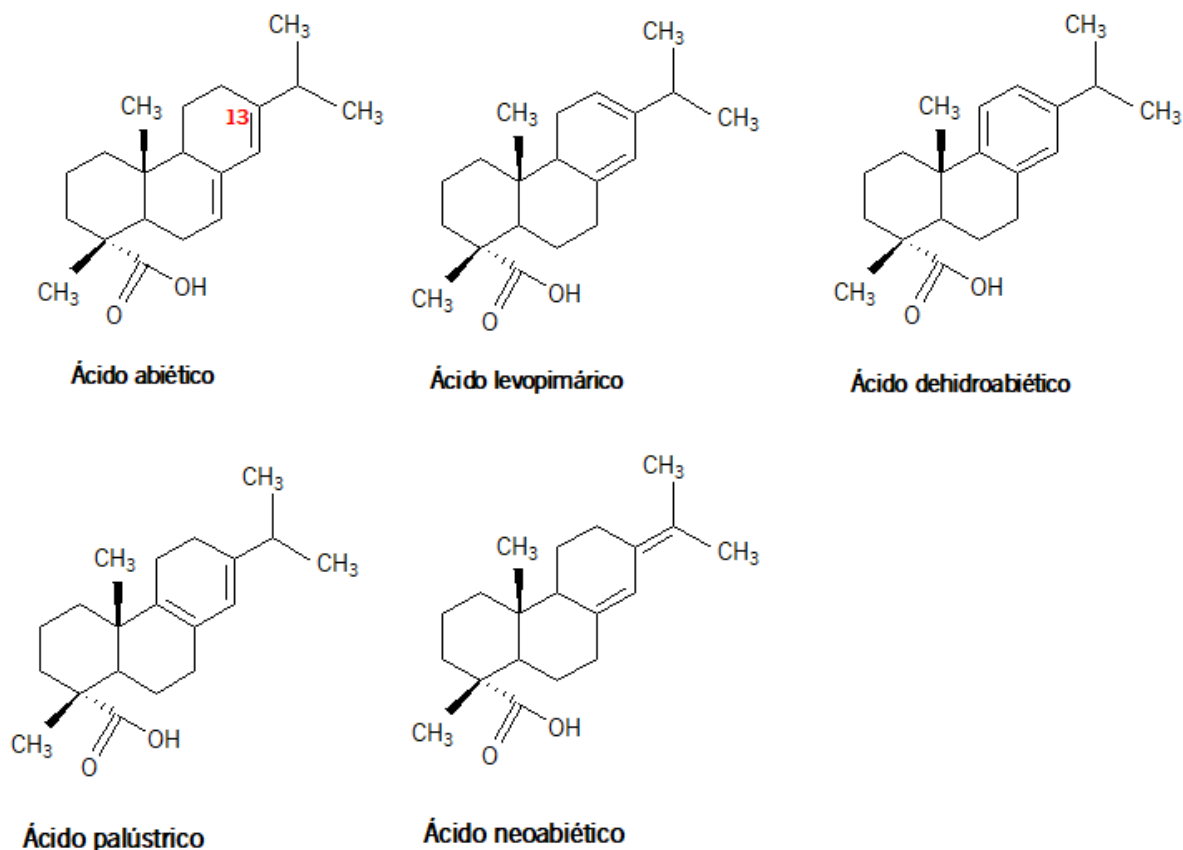


Figura 2.4 - Estrutura molecular dos ácidos do tipo abiético. Adaptado (Zinkel e Soltes, 1989); (Mota, 2016).

Os principais constituintes da família dos ácidos do tipo pimárico são ácido isopimárico e pimárico que diferem entre si na localização das ligações duplas não conjugadas (figura 2.5) (Pereira, 2015 b). Geralmente, como estes dois tipos de ácidos apresentam estruturas semelhantes são considerados e designados como ácidos resinicos pimáricos (Mota, 2016).

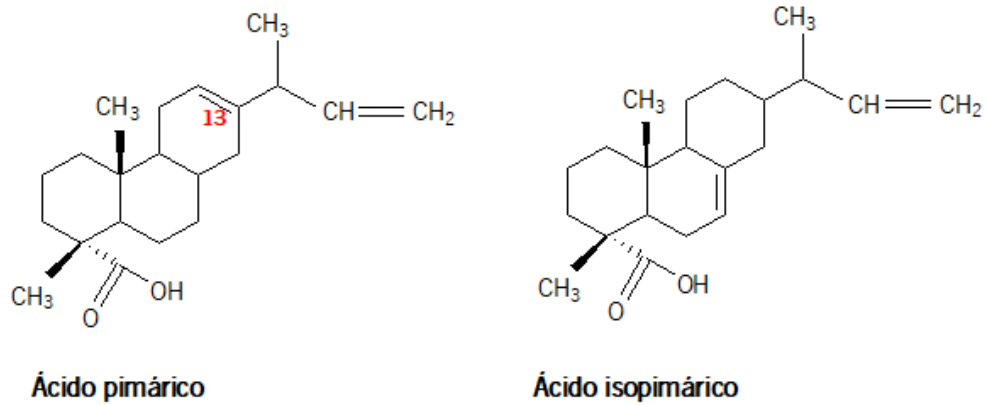


Figura 2.5 - Estrutura molecular do ácido pimárico e isopimárico. Adaptado (Zinkel e Soltes, 1989).

2.3. Esterificação dos ácidos resínicos da colofónia

A esterificação dos ácidos resínicos da colofónia consiste, fundamentalmente, na reação entre os grupos carboxílicos dos ácidos resínicos e os grupos hidroxilos (OH) de poliálcoois, originado como produto final um éster de resina (figura 2.6 e 2.7). Estes álcoois são designados de polihidrolizados por possuírem mais que um grupo hidroxilo.

Nas figuras 2.6 e 2.7 apresenta-se a reação geral e o mecanismo geral do processo de esterificação (Zinkel e Soltes, 1989).

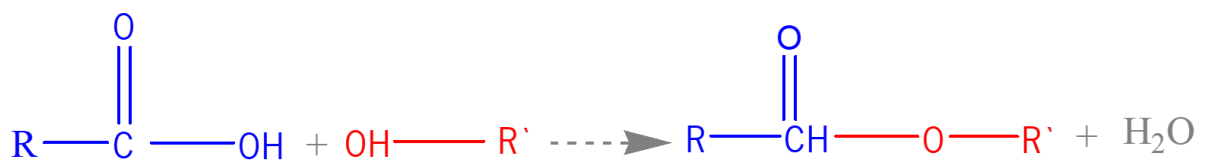


Figura 2.6 – Reação geral de esterificação.

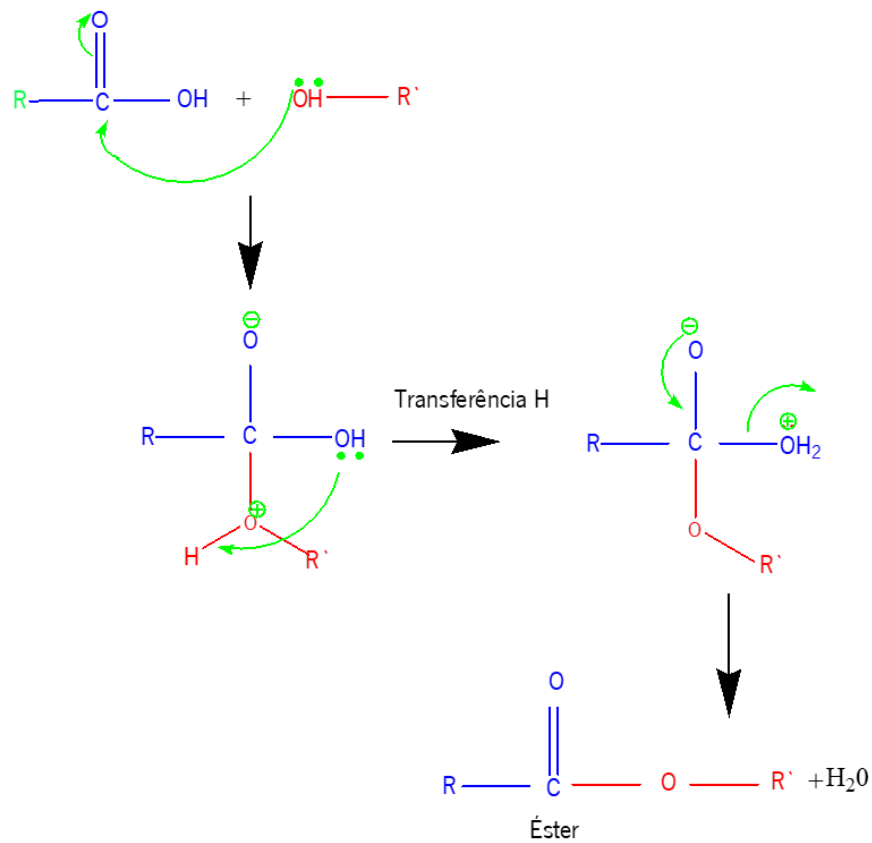


Figura 2.7 – Mecanismos geral da esterificação.

O tipo de álcool utilizado na reação de esterificação é decisivo para as propriedades físicas-químicas do produto final, pois provocará variações na estrutura, na massa molecular (propriedades químicas), na viscosidade, no ponto de amolecimento, na cor e no índice de acidez (propriedades físicas) (Zinkel e Soltes, 1989); (Mota, 2016).

Na figura 2.8 apresenta-se a reação de esterificação dos grupos carboxílicos dos ácidos resínicos da colofônia com os grupos hidroxilos da glicerina, obtendo como produto final um éster de glicerina.

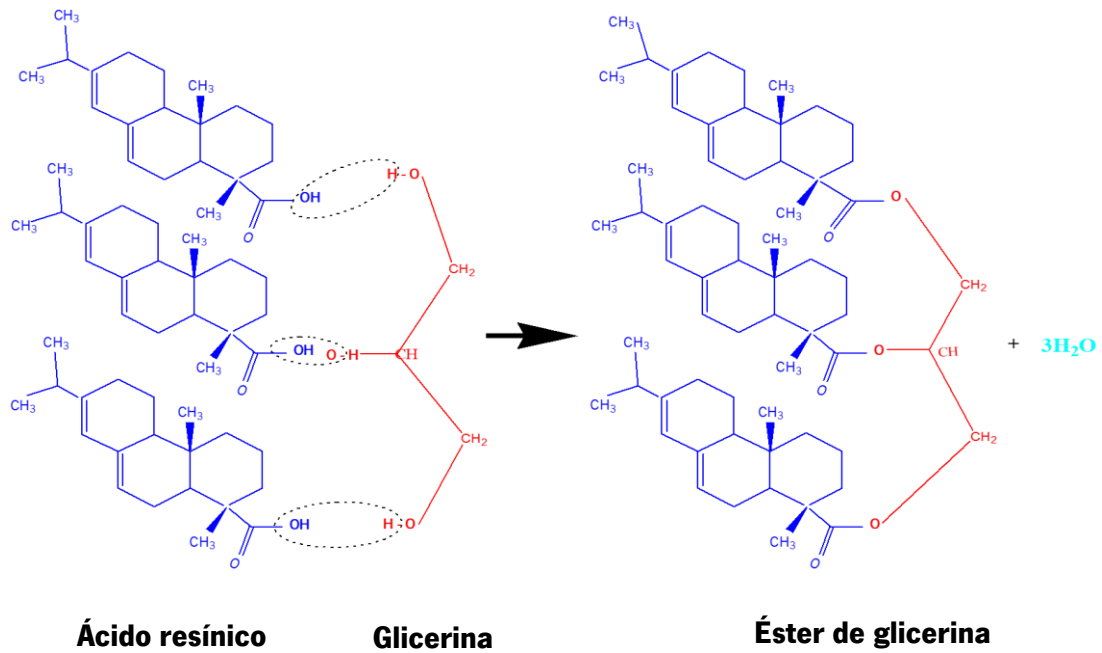


Figura 2.8 - Reação de esterificação dos ácidos carboxílicos dos ácidos resínicos da colofónia com os grupos hidroxilos da glicerina. Adaptado (Mota, 2016).

A reação de esterificação inicia-se com a adição da colofónia no reator. Aos 160 – 190 °C adiciona-se os poliálcoois e eleva-se a temperatura por patamares até aos 270 – 280 °C. O aumento gradual da temperatura permite obter um produto final com uma cor clara e aumentar a eficiência da reação, evitando a perda de álcoois por evaporação. O intervalo de temperaturas utilizado depende poliálcool adicionado, no entanto, as temperaturas devem ser elevadas para permitir que ocorra o máximo de ligações possíveis entre os grupos carboxílicos e os grupos hidroxilos (figura 2.6).

Ao longo da reação poder-se-á adicionar catalisadores e antioxidantes. Os catalisadores aumentam a velocidade da reação de esterificação, diminuindo o tempo de exposição do produto a temperaturas elevadas. Os antioxidantes evitam a oxidação e a degradação da cor (Zinkel e Soltes, 1989); (Mota, 2016).

Ao longo do processamento dos derivados de resina são retiradas amostras para o controlo de qualidade do processo. No Laboratório de Qualidade são executadas análises físico-químicas como o índice de ácido, viscosidade, ponto de amolecimento e a cor.

Segundo a norma ASTM D974, o índice de acidez refere-se à quantidade de ácidos livres existentes na composição do produto final. Para determinar o índice de acidez realiza-se uma titulação, uma vez que

o índice de acidez de uma resina é a quantidade de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos livres existentes num grama de amostra. Para a titulação dissolve-se 1 g de amostra numa solução de tolueno/etanol (1:1) e titula-se com solução de KOH, quando se visualizar a mudança de cor do indicador (fenolftaleína) para cor rosa, dá-se por terminada a titulação.

Segundo a norma ASTM D36 / D36M, o ponto de amolecimento refere-se à temperatura de “deformação” da resina. Para a determinação do ponto de amolecimento fazem-se uns discos com a amostra retirada e coloca-se uma esfera de aço sob o mesmo. O disco com a esfera é colocado numa estrutura e mergulhada num copo com um líquido não solvente (glicerina) a 30 °C. Após colocar os discos com amostra na estrutura, sobe-se a temperatura a 5 °C/min até atingir a temperatura de deformação da amostra que corresponde ao ponto de amolecimento da mesma.

2.4. Técnicas de caracterização avançadas

2.4.1. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica muito versátil, fácil de executar, simples, pode ser aplicada em amostras sólidas, líquidas, gasosas e em solução, necessitando apenas de uma pequena quantidade de amostra.

A radiação de infravermelho (IV) no espectro eletromagnético encontra-se entre a região da radiação visível e da microondas (Stuart, 2005). A radiação de IV está dividida em três zonas: próximo (NIR) (12820 – 4000 cm^{-1}), médio (MIR) (4000 – 400 cm^{-1}) e longínquo (FIR) (400 – 33 cm^{-1}) (figura 2.9). Para a química orgânica a zona de IV médio (4000 – 400 cm^{-1}) é a mais relevante, uma vez que os espectros de IV obtidos conjugados com outras técnicas espectroscópicas possibilitam a determinação da estrutura molecular de diferentes compostos (Silverstein *et al.*, 2005).

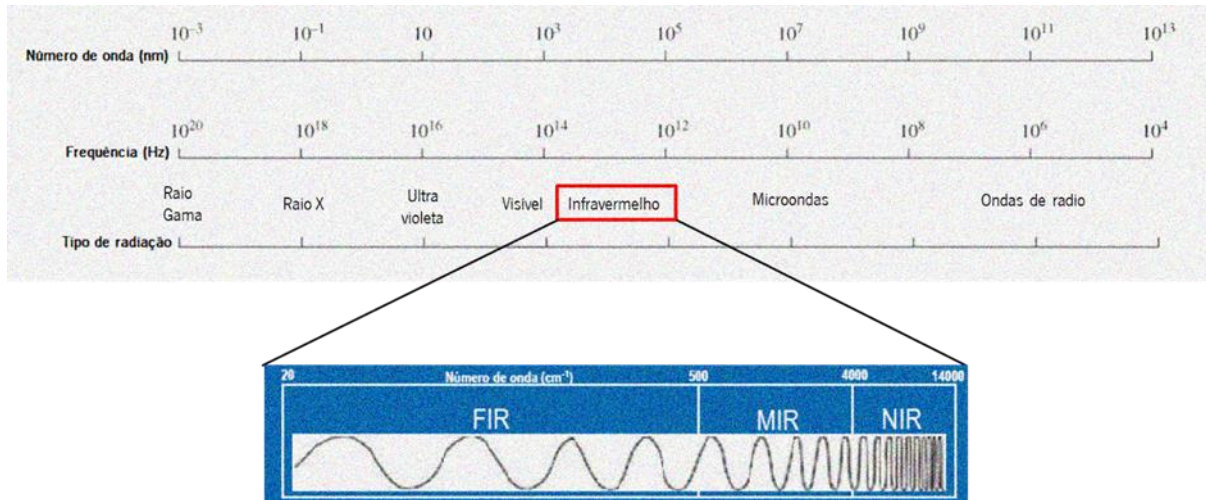


Figura 2.9 - Esquema representativo da radiação eletromagnética e da radiação IV. Adaptado (Leite, 2008).

O espectro de IV é específico para cada molécula, mas certos grupos de átomos originam bandas de absorção numa certa frequência independentemente da estrutura do resto da molécula, sendo estas bandas características dos grupos funcionais (Silverstein *et al.*, 2005); (Alves, s/data). Quando se analisa uma mistura de compostos, obtém-se um espectro complexo com bandas sobrepostas de difícil interpretação, nestes casos apenas as bandas dos grupos funcionais são possíveis de identificar. Na tabela 0.1 (em Anexo) apresenta-se os números de onda, as intensidades e as respetivas atribuições das bandas de absorção dos principais grupos funcionais (Silverstein *et al.*, 2005).

No entanto, o FTIR apresenta algumas desvantagens, como por exemplo a necessidade de uma pré-preparação da amostra, como células de NaCl com suspensão da amostra em nujol; dispersão da amostra sólida numa pastilha de KBr (brometo de potássio); ou em células especiais no caso de amostras gasosas ou líquidas. Para amostras sólidas densas ou insolúveis não é possível obter espectros de IV por transmissão, sendo necessário para este tipo de amostras recorrer à técnica de Refletância Total Atenuada (ATR) (Capítulo 2.4.1.3.) (Silverstein *et al.*, 2005); (Leite, 2008); (Monteiro, 2007).

2.4.1.1. Teoria da Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho estuda a vibração das ligações dos átomos da molécula quando recebe radiação de IV. A radiação de IV quando incide sob um composto provoca transições

vibracionais, ou seja, as ligações covalentes comportam-se como molas e podem vibrar a determinadas frequências, originando um espectro (Stuart, 2005). Para que uma ligação apresente absorção da radiação de IV é necessário que o momento dipolar sofra uma variação durante a vibração; O momento dipolar apenas é alterado por vibrações assimétricas, logo apenas as moléculas assimétricas são ativas no IV (Leite, 2008); (Silverstein *et al.*, 2005).

O espectro de IV obtém-se pela passagem da radiação de IV através da amostra e pela determinação da radiação incidente que foi absorvida a uma determinada energia. A energia de cada pico num espectro de absorção corresponde à frequência da vibração de parte da molécula da amostra. A frequência e o número de onda da absorção dependem da massa relativa dos átomos, da constante de força das ligações (energia de ligação) e da geometria dos átomos (Silverstein *et al.*, 2005).

A intensidade das bandas no espectro de IV pode ser expressa em transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a proporção da radiação transmitida da amostra pela radiação incidente da amostra

$$T = \frac{I \text{ (rad. trans.)}}{I_0 \text{ (rad. incid.)}}$$

A absorvância é o logaritmo, base 10, do inverso da transmitância.

$$A = \log \times \frac{1}{T}$$

A intensidade de uma banda de absorção depende da variação do momento dipolar da ligação associada à vibração (quanto maior a variação do momento dipolar, maior a intensidade da banda); da quantidade de ligações responsáveis pela absorção presente na molécula; do tipo de vibração (uma vibração de alongamento causa maior variação do momento dipolar) (Silverstein *et al.*, 2005).

As vibrações moleculares que originam bandas no espectro de IV são as vibrações de alongamento e torção.

A vibração de alongamento ou estiramento é um movimento ao longo do eixo de ligação, aumentando e diminuindo a distância interatômica (figura 2.10).

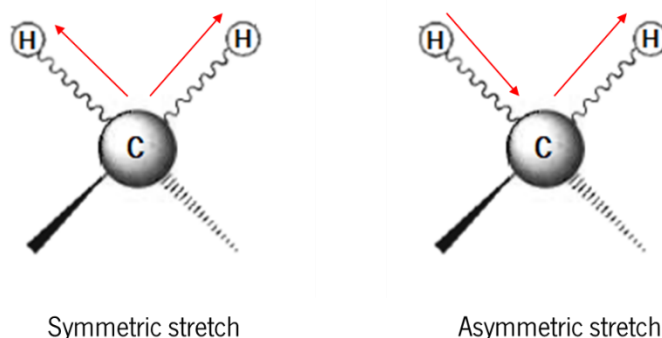


Figura 2.10 - Vibração molecular de alongamento. Adaptado (Silverstein *et al.*, 2005).

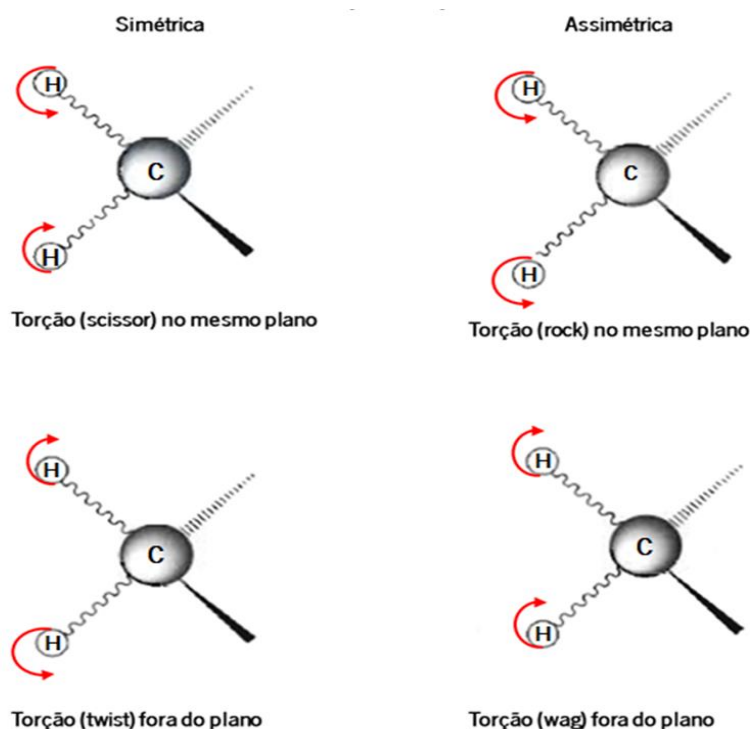


Figura 2.11 - Vibração molecular de torção. Adaptado (Silverstein *et al.*, 2005).

A vibração de torção ou deformação consiste na mudança do ângulo de ligação entre ligações com um átomo comum ou no movimento de um grupo de átomos relativamente ao resto da molécula (figura 2.11). As vibrações de alongamento requerem maior energia do que as vibrações de torção (Silverstein *et a.*, 2005).

O espectro de IV pode ser dividido em duas áreas principais: grupos funcionais e impressão digital. Na região dos grupos funcionais (4000 -1300 cm^{-1}) estão representadas as bandas de absorção resultantes das vibrações de alongamento, uma vez que estas requerem maior energia.

Geralmente, na região da impressão digital (1300-650 cm^{-1}) encontram-se identificadas as bandas de absorção resultantes das vibrações de torção, no entanto, nesta região também poder-se-á observar bandas relativas às vibrações de alongamento (Silverstein *et al.*, 2005).

A posição das bandas no espectro de IV é dada pelo seu número de onda ($\bar{\nu}$), cuja unidade é o inverso do centímetro (cm^{-1}).

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\mu\text{m})} \times 10^4$$

A posição das bandas pode ser influenciada pelo efeito indutivo, efeito de ressonância, efeito estereoquímico, efeito de tensão no anel e também pela formação de pontes de hidrogénio (Field *et al.*, 2008).

O efeito indutivo e de ressonância são os principais responsáveis pela alteração da posição das bandas, uma vez que a posição exata de uma banda de absorção não depende apenas da ligação em causa, mas também dos fatores estruturais da molécula, como a deslocalização eletrónica, o efeito eletrónico dos substituintes próximos da ligação e a possibilidade de formação de pontes de hidrogénio.

O efeito estereoquímico modifica a posição das bandas se existir um grupo que interfira com a sobreposição orbital e diminua a conjugação.

A tensão angular do anel pode causar uma ligeira alteração na hibridização do carbono e, por conseguinte, na força de ligação. À medida que diminui o ângulo de ligação, o carbono vai-se tornar mais eletronegativo e, conseqüentemente, ocorrerá uma maior variação do momento dipolar.

Por fim, a formação das pontes de hidrogénio causa o alargamento da banda e a mudança da posição da banda do OH para frequências mais baixas, influenciando a posição da banda dos grupos envolvidos (Field *et al.*, 2008).

2.4.1.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia de infravermelho é utilizada desde a década 1940, sendo nessa altura utilizados os instrumentos dispersivos para obtenção dos espectros de IV. Nas últimas décadas, com o avanço da tecnologia surgiu um método - espectrómetros de IV com Transformada de Fourier (Figura 2.12) que substituiu por completo o instrumento dispersivo.

Atualmente, o espectrómetro de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é o instrumento predominante, permitindo melhorar a aquisição dos espectros de IV (Stuart, 2005); (Monteiro, 2007).

Os equipamentos com Transformada de Fourier possuem um interferómetro como componente ótico que permite analisar todas as frequências de IV, produzindo um sinal que codifica todas as frequências numa análise muito rápida.

O interferómetro mais comum na espectroscopia de FTIR é o interferómetro de *Michelson* que possui um divisor do feixe da radiação IV, gerando dois feixes de radiação iguais (Stuart, 2005). Um dos feixes vai ser refletido num espelho fixo enquanto o outro vai ser refletido num espelho móvel, sendo, posteriormente, recombinados. É este feixe recombinado que irá passar através da amostra e recebido no detetor, designando-se de interferograma. Este interferograma contém todas as frequências que foram absorvidas em simultâneo pela amostra. No entanto, a interpretação do interferograma é impossível, sendo necessária a descodificação através da operação matemática - Transformada de Fourier (Silverstein *et al.*, 2006).

Os espectrómetros de IV com Transformadas de Fourier apresentam as seguintes vantagens, completam o varrimento (*scan*) em poucos segundos, fazem a aquisição de vários scans apresentando a média, diminui o ruído, análise com uma quantidade mínima da amostra, usa uma fonte de menor energia, possui apenas uma parte móvel (espelho móvel) e um feixe laser que conserva o instrumento calibrado (Silverstein *et al.*, 2006); (Derrick, 1989); (Stuart, 2005).

Na figura 2.12 está representado o mecanismo de funcionamento do espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier.

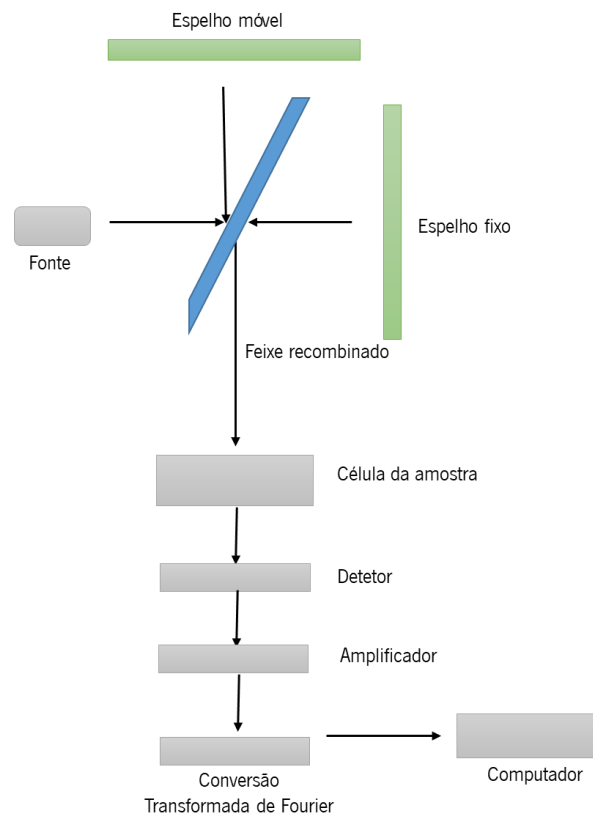


Figura 2.12 - Esquema do espectrofotômetro de FTIR. Adaptado (Silverstein *et al.*, 2006); (Stuart, 2005).

2.4.1.3. Refletância Total Atenuada

A espectroscopia de Refletância Total Atenuada (ATR) é uma das técnicas de espectroscopia de infravermelho, mas com um acessório acoplado de ATR. Esta técnica é bastante utilizada para a análise de superfícies e líquidos densos, uma vez que elimina as limitações de análise do FTIR (Souza, 2009); (PerkinElmer, 2004).

Na espectroscopia de ATR a amostra é depositada sobre um cristal com elevado índice de refração, o feixe de IV incide no cristal e sofre refração no seu interior antes de atingir a amostra (Souza, 2009). Os cristais utilizados nas células de ATR possuem um índice de refração elevado e são constituídos por materiais de baixa solubilidade em água, sendo os materiais mais utilizados o seleneto de zinco (ZnSe), germânio (Ge) e iodeto de talio (KRS-5) (Stuart, 2005).

Na tabela 2.2 estão apresentadas as características dos referidos materiais.

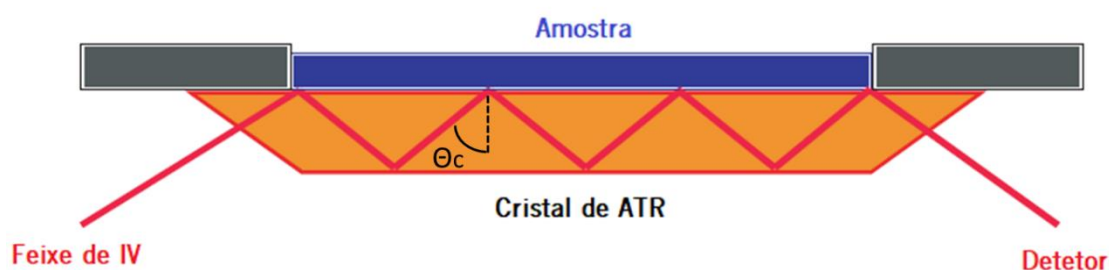
Tabela 2.2 - Características dos materiais usados em cristais de ATR. Adaptado (Stuart, 2005).

Material	Índice de refração	Propriedades
KRS-5	2,4	Solúvel em bases; ligeiramente solúvel em água; insolúvel em ácidos; suave; altamente tóxico.
ZnSe	2,4	Insolúvel em água, solventes orgânicos, ácidos e bases diluídos.
Ge	4,0	Insolúvel em água; frágil.

A reflexão do feixe será total quando o ângulo de incidência for maior do que o ângulo crítico (figura 2.13). Nestas condições, parte do feixe no limite do cristal penetrará na amostra a uma profundidade de poucos micrómetros sob a forma de “onda evanescente”. “A onda evanescente” corresponde a parte do feixe de IV que interagiu com a superfície da amostra.

Após umas ou várias reflexões, o feixe de IV atenuado sai do cristal e segue em direção ao detetor, onde é analisado originando um espectro de IV por ATR (Perkinelmer, 2004).

Na figura 2.13 está representado o fenómeno de Refletância Total Atenuada.

**Figura 2.13** - Fenómeno de Refletância Total Atenuada (ATR). Adaptado (Perkinelmer, 2004).

A profundidade de penetração do feixe de IV em FTIR-ATR é uma função do comprimento de onda (λ), do índice de refração da amostra (n_1), do índice de refração do cristal (n_2) e do ângulo da radiação incidente (θ) (Stuart, 2005).

$$dp = \frac{\frac{\lambda}{n_1}}{(2\pi(\sin\theta - (\frac{n_1}{n_2})^2)^{\frac{1}{2}})}$$

O espectro de ATR obtido é influenciado pelo tipo de cristal, este deve apresentar um índice de refração muito elevado, normalmente, superior ao da amostra e uma baixa absorção na zona do IV médio; pelo número de reflexões, uma vez que variam com o ângulo de incidência; pela área de contacto entre a amostra e o cristal. A penetração do feixe de IV na amostra pode ser ajustada variando estes fatores (Bruker, 2011).

O espectro de FTIR-ATR é semelhante ao espectro de FTIR relativamente à posição das bandas. Em FTIR-ATR a espessura da amostra não influencia a intensidade das bandas de absorção, ao contrário dos espectros obtidos por transmissão, pois em ATR apenas a zona interfacial da amostra interage com o feixe de IV refletido do cristal. Em ATR não é necessária uma preparação prévia da amostra ao contrário do FTIR (Perkinelmer, 2004).

Assim, a espectroscopia de infravermelho acoplada com ATR é a técnica mais promissora comparativamente a espectroscopia de transmissão de IV, uma vez que possibilita a análise de amostras muito densas ou insolúveis, polímeros, amostras oleosas, géis, pastas, entre outras, sem qualquer tipo de preparação prévia. Relativamente à análise quantitativa, o ATR não é muito útil, pois o sinal obtido não varia linearmente com a concentração, uma vez que área de contacto da amostra com o cristal pode variar facilmente (Perkinelmer, 2004).

2.4.2. Cromatografia

Cromatografia é o termo utilizado para descrever uma variedade de técnicas de separação físico-químicas que têm em comum a separação, identificação e quantificação dos diferentes compostos numa mistura. Nos métodos cromatográficos, a amostra é distribuída em duas fases, a fase estacionária e a fase móvel (Poole e Poole, 1997); (Poole e Schuette, 1984).

As características moleculares relacionadas com a adsorção, partição, afinidade e/ou diferenças entre os pesos moleculares são os fatores responsáveis pelo o processo de separação. Uma vez que provocam diferenças de mobilidade na fase estacionária, alguns dos componentes da mistura permanecem mais tempo na fase estacionária ou movem-se lentamente, enquanto outros componentes não apresentam afinidade com a fase estacionaria e são eluídos rapidamente pela fase móvel (Coskun, 2016). As interações entre as moléculas dos componentes da mistura e a fase estacionária são provocadas, principalmente, pelas forças de Van der Waals e as ligações de hidrogénio (McMaster, 2008); (Poole e Poole, 1997).

Em cromatografia, a fase estacionária é uma fase sólida ou líquida revestida na superfície de uma fase sólida. A fase móvel é uma fase gasosa ou líquida que flui sobre a fase estacionária. Se a fase móvel for líquida é denominada de cromatografia líquida (CL), no caso de ser gasosa é designada de cromatografia gasosa (CG). A cromatografia gasosa é aplicada em amostras gasosas, misturas de líquidos voláteis e amostras sólidas. A cromatografia líquida é utilizada para amostras termicamente instáveis e não voláteis (Coskun, 2016).

Existem vários métodos cromatográficos, estando classificados de acordo com a natureza do processo de distribuição (adsorção, partilha, troca iónica e exclusão) e subdividas de acordo com estado físico das duas fases (McMaster, 2008); (Grob e Barry, 2004).

Dos métodos cromatográficos disponíveis, a cromatografia gasosa é das técnicas mais importantes e difundidas no campo da química analítica (Zuo *et al.*, 2013).

2.4.2.1. Cromatografia Gasosa acoplada com Espetrometria de Massa

A cromatografia gasosa acoplada ao detetor de espectrometria de massa (CG/EM) é a técnica analítica mais eficiente na separação, deteção, identificação e caracterização de misturas orgânicas complexas, uma vez que esta a técnica combina as vantagens da CG, alta seletividade e eficiência na separação, com as vantagens da EM, pois permite a determinação da fórmula molecular e identificação dos componentes separados (Dass, 2007). Dadas as vantagens destas técnicas, os laboratórios têm utilizado cada vez mais a CG/EM como ferramenta analítica na pesquisa e identificação de compostos (McMaster, 2008); (Chiaradia *et al.*, 2008).

A cromatografia gasosa é uma técnica simples, multifacetada, apresenta uma elevada sensibilidade, rápida aplicação, permite a análise e separação direta de amostras gasosas, líquidas e sólidas voláteis e a determinação de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis (COV e COSV) (McMaster, 2008); (Grob e Barry, 2004); (Coskun, 2016); (Zuo *et al.*, 2013). As amostras semi-voláteis são convertidas em voláteis pelo processo de derivatização (Grob e Barry, 2004); (Beesley *et al.*, 2001).

A derivatização é uma técnica utilizada, principalmente, para converter os compostos não voláteis em semi-voláteis, mas também para aumentar a sensibilidade e o desempenho do cromatógrafo para compostos específicos, como por exemplo ácidos, álcoois e aminas. Estes compostos são difíceis de analisar devido à presença de hidrogénios reativos. Ao analisar este tipo de componentes, eles podem

reagir com a superfície da porta de injeção ou com a coluna analítica, resultando em picos de rejeição e de baixa resposta. A derivatização aumenta a volatilidade dos compostos, reduzindo o potencial de adsorção quando entram no sistema de CG. As técnicas de derivatização mais utilizadas são a esterificação, acetilação, sililação e alquilação (Restek, 2000).

Na cromatografia gasosa a fase estacionária é uma coluna posicionada no interior do forno do cromatógrafo, que contém a fase estacionária líquida adsorvida na superfície de um sólido inerte. A fase móvel é um gás inerte (hélio (He), nitrogénio (N₂) ou hidrogénio (H)) que atravessa sob pressão a coluna arrastando consigo os componentes a analisar (Baugh, 1993); (Grob e Barry, 2004).

O equipamento de cromatografia gasosa é constituído por um injetor, uma coluna, um forno e um detetor (figura 2.14).

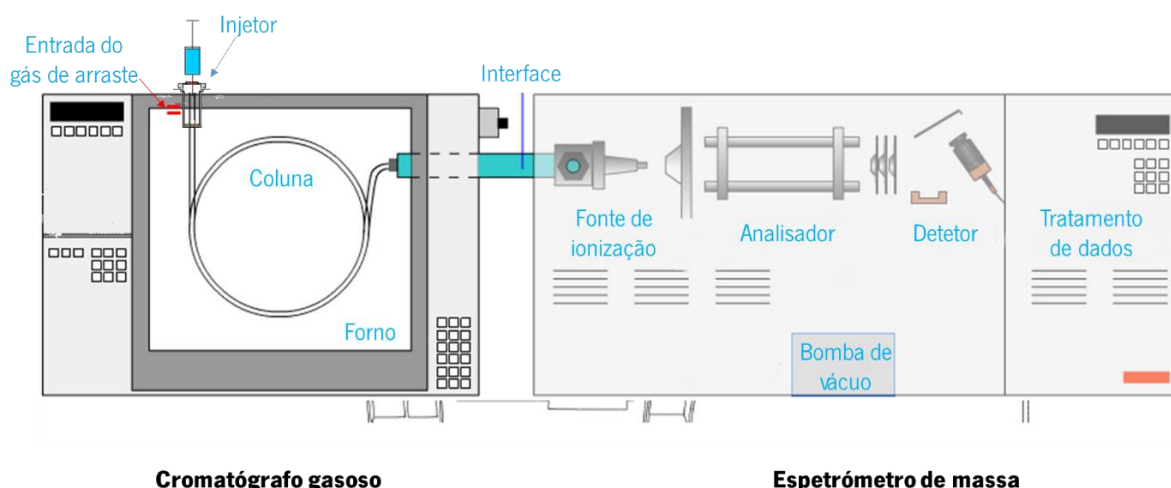


Figura 2.14 - Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas. Adaptado (McMaster, 2008); ((LC, s/data.)

A amostra é injetada com uma micro seringa no injetor aquecido a uma temperatura superior ao ponto de ebulição dos componentes da amostra, o que permitirá a volatilização completa e instantânea da amostra, permitindo que os componentes da amostra se dispersem entre a fase móvel e fase estacionária (Coskun, 2016). De seguida, a amostra já volátil é arrastada pelo gás de arraste/fase móvel pela coluna aquecida. Na coluna ocorrem as interações dos componentes da amostra com a fase estacionária, resultando na separação dos diferentes componentes.

Em CG podem ser utilizados dois tipos de colunas, empacotadas e as capilares. As colunas empacotadas contêm um enchimento sólido granular que constitui a fase estacionária em

cromatografia “gás-sólido” ou forma o suporte da fase líquida estacionária na cromatografia “gás-líquido”. As colunas capilares possuem uma forma helicoidal, em vidro, sílica fundida, nylon ou aço inoxidável, não apresenta enchimento sólido, constituindo a fase estacionária um filme fino. As colunas capilares são mais vantajosas e mais utilizadas, comparativamente, às colunas empacotadas, uma vez que apresentam uma maior resolução e rapidez de análise, menor quantidade de fase estacionária e menor perda de pressão (McMaster, 2008); (Grob e Barry, 2004); (Poole e Poole, 1997).

Os componentes separados são arrastados até ao detetor que se encontra ajustado à saída da coluna. Existe um conjunto de sistemas de deteção que podem ser aplicados à cromatografia, como os detetores de UV-Vis, fluorescência, eletroquímico, índice de refração, condutividade e espectrometria de massa. A seleção do tipo de detetor depende do objetivo da análise ou do estudo que se pretende realizar, pois poder-se-á utilizar um detetor para quantificar os componentes de uma mistura ou para obter informação química para a identificação dos compostos (Grob e Barry, 2004); (Chiaradia *et al.*, 2008); (Baugh, 1993).

A espectrometria de massa é uma técnica analítica que permite determinar a massa molecular de um composto, fornece detalhes estruturais da molécula através dos padrões de fragmentação e também possibilita a determinação da fórmula molecular. Na figura 2.15, está sintetizado as principais etapas da técnica de espectrometria de massa e na figura 2.14 o respetivo equipamento, que neste caso se encontra acoplado ao CG.

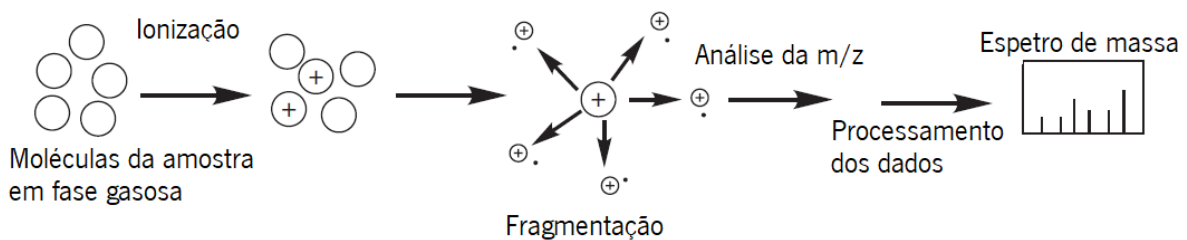


Figura 2.15 - Procedimento da análise de massas pela técnica de espectrometria de massa. Adaptado (Dass, 2007).

Como o espectrómetro de massa está acoplado ao CG os componentes separados passam diretamente para a fonte de ionização, uma vez que existe uma conexão direta da extremidade da coluna capilar com a entrada da amostra na fonte de ionização do EM.

Na fonte de ionização ocorre o bombardeamento de elétrons contra as moléculas, levando à perda de um elétron, originando uma espécie iônica em fase gasosa. O excesso de energia transferida durante o processo de ionização pode quebrar a molécula em fragmentos característicos. A ionização por Impacto Eletrônico (EI) é a técnica mais utilizada para a geração de iões na espectrometria de massa, uma vez que as principais bibliotecas e bancos de dados de espectros de massa são formados por espectros de massa EI (Silverstein *et al.*, 2005).

Os fragmentos na forma de iões passam pelo analisador onde são separados de acordo com a razão massa carga (m/z) antes de serem detetados. As abundâncias relativas dos vários iões revelam informação acerca da estrutura da molécula. A dispersão dos iões é realizada através da variação do momento angular, da energia cinética e da velocidade dos iões. Existe uma grande variedade de analisadores, com características próprias. O quadrupolo, setor magnético, "Time-Of-Flight" e Ion Trap são alguns exemplos de analisadores. No entanto, os espectrómetros de massa com quadrupólo são os instrumentos mais utilizados, visto que apresentam uma elevada eficiência com os iões de baixa velocidade, podendo as fontes iônicas operar com baixa voltagem (Dass, 2007); (Silverstein *et al.*, 2005).

O quadrupólo é constituído por quatro cilindros (pólos) paralelos e distribuídos de forma simétrica (figura 2.16). Relativamente à polaridade, os cilindros opostos têm polaridade igual e os cilindros adjacentes possuem polaridade oposta. A separação dos iões formados é realizada pelo movimento vibratório estável de iões no campo elétrico oscilante de alta frequência que é criado pela aplicação de voltagem em duas componentes: a componente da corrente direta (CD) e a componente da radiofrequência (Rf). Sob o efeito do campo elétrico e uma determinada radiofrequência, os iões de uma respetiva massa vão adotar um estado de oscilação estável que lhes permite atravessar o quadrupólo em direção ao detetor. Nestas condições todos os iões com massas que não permitam uma oscilação estável colidem com um dos pólos ou saem do quadrupolo, desta forma é conseguida a separação dos iões.

Por fim, a informação dos íons separados será processada e exibida na forma de um espectro de massa EI (McMaster, 2008); (Chiaradia *et al.*, 2008).

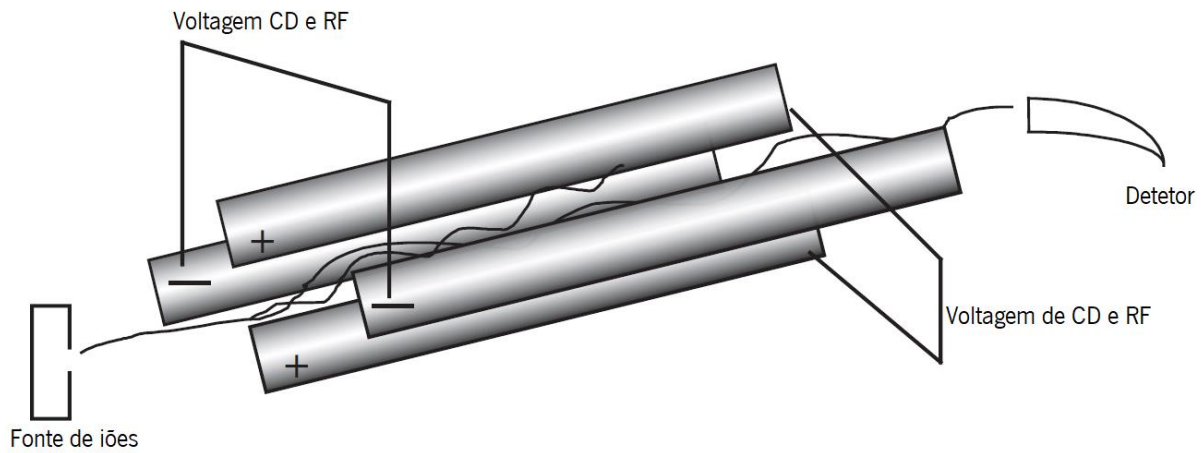


Figura 2.16 - Quadrupólo, analisador do espectrômetro de massa. Adaptado (Dass, 2007).

2.4.2.2. Amostragem por Headspace

A cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa é utilizada para a análise de amostras gasosas, líquidas e sólidas voláteis. No entanto, na maioria das amostras é necessário realizar um tratamento prévio para aumentar a volatilidade ou isolar os compostos voláteis (Snow e Slack, 2002).

O Headspace (HS) é uma técnica de amostragem que consiste na evaporação dos analitos de interesse e amostragem dos vapores acima do líquido, após alcançar o equilíbrio térmico gasoso no “vial”. É uma técnica simples, versátil e requer um uso reduzido ou nenhum solvente e químicos para a extração dos compostos voláteis (Soria *et al.*, 2017). O HS é definido como extração fase-vapor envolvendo a partição do analito entre um líquido não volátil ou fase sólida e a fase vapor. Os vapores extraídos da fase-vapor são transferidos para o sistema de cromatografia gasosa (Soria *et al.*, 2017); (Snow e Slack, 2002).

O Headspace apresenta diversas técnicas de amostragem, sendo as principais o Headspace estático (S-HS) e o Headspace dinâmico (D-HS) (figura 2.17) (Soria *et al.*, 2017); (Snow e Slack, 2002).

Na amostragem pelo headspace estático, o sistema é termostaticado por um período de tempo a uma determinada temperatura, permitindo a distribuição dos voláteis entre a fase da amostra e a fase gasosa. A fase-vapor extraída do “vial” é injetada no sistema de CG (Soria *et al.*, 2017); (Snow e Slack, 2002).

Na amostragem pelo Headspace dinâmico é aplicado um fluxo de gás inerte para extrair os compostos voláteis da amostra que são pré-concentrados num adsorvente e, posteriormente, transferidos para um sistema cromatográfico para a respetiva separação e análise (Soria *et al.*, 2017); (Snow e Slack, 2002).

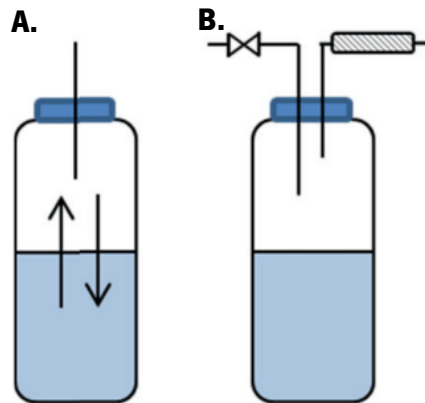


Figura 2.17 - Amostragem pela técnica de Headspace: A – Headspace estático; B – Headspace dinâmico. Adaptado (Soria *et al.*, 2017).

Capítulo 3

PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentadas as características dos materiais, dos equipamentos e dos reagentes manuseados ao longo do trabalho laboratorial, bem como as metodologias utilizadas. Este capítulo está dividido em dois subcapítulos principais, um dedicado à análise de espectroscopia de infravermelho com ATR (3.1) e outro subcapítulo dedicado à análise de cromatografia gasosa (CG/EM e HS-CG/EM) (3.2).

3.1. Espectroscopia de Infravermelho com ATR

3.1.1. Material e reagentes

Nas tabelas 3.1 e 3.2. estão apresentadas as características dos materiais e dos equipamentos utilizados.

Tabela 3.1 - Material utilizado para análise de FTIR-ATR.

Material
Almofariz
Pilão
Goblé
Espátula
Pipeta de Pasteur

Tabela 3.2 – Equipamentos utilizados.

Equipamento	Marca	Incerteza
Espetrofotômetro de IV	PerkinElmer Spectrum Two	-
Balança	Mettler Toledo	0,0001 g

Na tabela 3.3 apresentam-se as características dos reagentes manuseados.

Tabela 3.3 - Características dos reagentes utilizados (nome, fórmula química, massa molecular e CAS).

Nome	Fórmula	Massa molecular (g/mol)	CAS
Colofónia	-	302	8050-09-7
Dietilenoglicol	C ₄ H ₁₀ O ₃	106,12	111-46-6
Glicerina	C ₃ H ₈ O ₃	92,09	56-81-5
Pentaeritritol	C ₅ H ₁₂ O ₄	136,15	115-77-5
Trietilenoglicol	C ₆ H ₁₄ O ₄	150,17	112-27-6
Ácido fumárico	C ₄ H ₄ O ₄	116,07	110-17-8
Anidrido Maleico	(CHCO) ₂ O	98,06	108-31-6
Matéria-prima A	-	122,12	-
Matéria-prima B	-	30,03	-
Matéria-prima C	-	60,06	-
Estabilizante A	-	158,17	-
Estabilizante B	-	220,35	-
Estabilizante C	-	1177,63	-
Estabilizante D	-	358	-

3.1.2. Caracterização das matérias-primas e dos derivados de resina

3.1.2.1. FTIR-ATR

Os espetros de FTIR-ATR das matérias-primas e dos principais derivados de resina foram obtidos num espectrofotómetro de IV com Transformada de Fourier com acessório ATR (PerkinElmer Spectrum Two) com cristal seleneto de zinco (ZnSe) numa região espectral entre 4000 – 600 cm⁻¹ com resolução 4 cm⁻¹, usando a média de 10 varrimentos (scans) individuais à temperatura ambiente.

O procedimento aplicado para a análise das amostras por FTIR – ATR executou-se da seguinte forma:

1. Garantir que o cristal e a zona de análise estão bem limpos, se necessário limpar com um papel absorvente com etanol para remover todas as sujidades;
2. Fazer o background para eliminar as interferências do ambiente, como a presença de humidade e CO₂.
3. Com uma espátula (amostras sólidas – aproximadamente 0,3 mg) ou uma Pipeta de Pasteur (amostras líquidas) retirar uma porção de amostra suficiente para cobrir o cristal. Caso o material seja granulado, moer a amostra com um almofariz para facilitar o contacto com o cristal e eliminar as partículas de ar;
4. Transferir o pó ou o líquido para o cristal, tendo o cuidado de cobrir a totalidade da superfície;
5. Rodar a mola/prensa (posicionado em cima do cristal) para exercer pressão da amostra sob o cristal, garantindo um maior contacto entre amostra e o cristal.
6. Realizar o varrimento do espetro;
7. Concluído o varrimento, o espetro final é apresentado na área de visualização;
8. Após análise da amostra, limpar muito bem o cristal.

3.2. Cromatografia Gasosa

3.2.1. Material e reagentes

Nas tabelas 3.4 e 3.5. estão apresentadas as características dos materiais e dos equipamentos manuseados para análise de CG/EM e HS-CG/EM.

Tabela 3.4 - Material manuseado.

Material	Incerteza
<i>Vial</i> 10 mL	-
<i>Crimper</i> 20 mm	-
Espátula	-
Pipeta de 5 mL	± 0,03
Pipeta de Pasteur	-
Seringa 1 µL	± 2%

Tabela 3.5 – Equipamentos utilizados.

Equipamento	Marca	Incerteza
Cromatógrafo	Agilent Technologies 7820 A	-
Espetrometro de massa	Agilent Technologies 5977 B	-
Headspace	Agilent Technologies 7697 A	-
Balança	Mettler Toledo	0,0001 g

Na tabela 3.6 apresenta-se as características dos reagentes químicos e utilizados no processo de derivatização.

Tabela 3.6 - Características dos reagentes utilizados (nome, fórmula química, massa molecular, CAS).

Nome	Fórmula	Massa molecular (g/mol)	CAS
Metanol	CH ₄ O	32,04	67-56-1
Éter dietílico	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	74,12	60-29-7
Fenolftaleína	C ₂ OH ₁₄ O ₄	318,12	77-09-6
Hidróxido de tetrametilamónio 6%	(CH ₃) ₄ N(OH)	91,6	75-59-2
Ácido heptadecanóico	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ COOH	270,45	506-12-7

3.2.2. Caracterização dos ésteres metílicos da colofónia

Os ésteres metílicos presentes na composição da colofónia são separados e identificados pela técnica de CG-EM. A análise é realizada num cromatógrafo gasoso Agilent Technologies 7820A acoplado a um detetor de massas Agilent Technologies 5977B. Os compostos são separados por numa coluna capilar (5% fenil - 95% metilpolisiloxano) Agilent 19091S – 433 UI: HP – 5EM Ultra Inert (30 m x 250 µm x 0,25 µm).

O método aplicado obedece às seguintes condições: A temperatura do injetor a 295 °C, da coluna a 250 °C (3 min) – 5 °C/min – 295 °C (6 min) e da linha de transferência para o detetor a 280 °C. O detetor de massas opera em modo de impacto eletrónico a 1130 eV, a temperatura da fonte a 230 °C,

a taxa de varredura de 1,562 /s e a faixa de aquisição em massa dos 50 – 550. O gás de transporte utilizado é o hélio com um fluxo de 1,5 mL / min.

A identificação dos ésteres metílicos da colofónia é realizada por comparação com bibliotecas espectrais acopladas ao software.

Antes de injetar as amostras no sistema de cromatografia é necessário realizar o processo de derivatização, uma vez que a colofónia corresponde à fração não volátil da resina. A derivatização tornará os compostos mais voláteis permitindo, assim, a separação e identificação dos ésteres metílicos.

A derivatização das amostras realiza-se da seguinte forma:

1. Pesar aproximadamente 0,0500 g de amostra para um “vial”;
2. Com uma pipeta volumétrica, adicionar 5 mL de uma mistura de éter dietílico/metanol (1:1);
3. Adicionar 1 mL do padrão interno, ácido heptadecanóico com concentração de 1 g/L.
4. Agitar até a dissolução completa; caso a amostra não se dissolva completamente adicionar 2 a 3 gotas de tolueno;
5. Colocar 2 gotas de indicador – fenolftaleína;
6. Titular com hidróxido de tetrametilamónio 6%, cuidadosamente, com a adição gota a gota até à primeira coloração rosa permanente;
1. Com uma microseringa, injetar 0,2 µL de amostra;
2. Após a injeção, lavar a seringa com o solvente, preferencialmente, com o utilizado na injeção. Neste caso, com o metanol e no final com acetona para remover as partículas de ar do interior da seringa.

3.2.3. Determinação dos Compostos Orgânicos Voláteis

A determinação dos Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) foi realizada num cromatógrafo gasoso Agilent Technologies 7820A acoplado a um detetor de massas Agilent Technologies 5977B com amostrador Headspace estático (Agilent Technologies 7697 A).

O método aplicado no Headspace para volatilização dos COVs obedece as seguintes condições, o forno de amostragem do Headspace é aquecido a 150 °C durante 45 min, permitindo uma maior

volatilização e equilíbrio dos COVs da amostra. O loop e a linha de transferência é mantida a 210 °C e 230 °C, respetivamente. A injeção é realizada automaticamente durante 30 segundos.

Os compostos voláteis são separados numa coluna capilar (5% fenil - 95% metilpolisiloxano) da Agilent 19091S Met 433 UI: HP – 5EM Ultra Inert (30 m x 250 µm x 0,25 µm), utiliza-se o hélio como gás de arraste com um fluxo de 1,5 mL / min. O método utilizado para separação e identificação dos COVs obedece as seguintes condições: A temperatura do injetor a 250 °C, da coluna a 90 °C (5 min) – 10 °C/min – 260 °C (5 min) e da linha de transferência para o detetor a 280 °C. O detetor de massas opera em modo de impacto eletrónico a 1130 eV, a temperatura da fonte a 230 °C, a taxa de varredura de 1,562 /s e a faixa de aquisição em massa dos 50 – 550.

A preparação das amostras para a quantificação dos COVs realiza-se do seguinte modo:

1. Pesar aproximadamente 0,5000 g de amostra para o “vial” de 10 mL;
2. Selar com as cápsulas de Politetrafluoretileno/Silício com o auxílio do *crimper* 20 mm;
3. Colocar os “vials” no carrocel do Headspace que está localizado no interior do forno de amostragem automático.

3.2.4. Precisão

A precisão permite avaliar a dispersão dos resultados, ou seja, o grau de concordância entre os valores medidos obtidos por medições repetidas sob condições de repetibilidade, precisão intermédia e reprodutibilidade.

Para os métodos em estudo (CG/EM e HS–CG/EM), recorreu-se à avaliação da precisão em condições de repetibilidade. Realizou-se análise de três réplicas independentes em três dias diferentes com o mesmo analista e equipamento, num curto período de tempo. Com os resultados obtidos, determinou-se a média (\bar{x}) e o desvio-padrão de repetibilidade (Sr) e calculou-se o coeficiente de variação de repetibilidade (CVr).

$$(CVr = \frac{Sr}{\bar{x}} \times 100)$$

Capítulo 4

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. FTIR-ATR

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos após a caracterização das matérias-primas e dos principais derivados de resina por FTIR-ATR. As bandas presentes nos espectros foram selecionadas automaticamente pelo *software* – Spectrum (versão 10.3) da PerkinElmer. Para melhor interpretação dos espectros selecionou-se as bandas de maior importância, dos grupos funcionais, que se encontram apresentadas em tabelas com as respectivas atribuições. As atribuições das bandas de absorção foram realizadas com base na tabela 0.1 (em anexo).

Para melhor discussão dos resultados optou-se por criar dois subcapítulos principais dedicado às matérias-primas e aos derivados de resina. O subcapítulo dedicado às matérias-primas está dividido em três subcapítulos: 1. Matérias-primas identificadas; 2. Matérias-primas não identificadas; 3. Estabilizantes.

4.1.1. Matérias-primas

Ao longo deste subcapítulo é realizada uma discussão dos resultados obtidos das matérias-primas aplicadas no processo de produção dos derivados de resina por FTIR-ATR.

4.1.1.1. Matérias-primas identificadas

As matérias-primas identificadas são os componentes principais aplicados na produção dos derivados de resina.

4.1.1.1.1. Colofónia

A colofónia a principal matéria-prima dos derivados de resina constituída, maioritariamente, por ácidos resínicos do tipo abiético. No entanto, também possui uma pequena percentagem de ácidos gordos e compostos neutros. Na figura 4.1 está representada a estrutura química do ácido abiético, uma vez

que é o componente maioritário da colofónia. Analisando a estrutura, verifica-se que a colofónia pertence ao grupo dos ácidos carboxílicos.

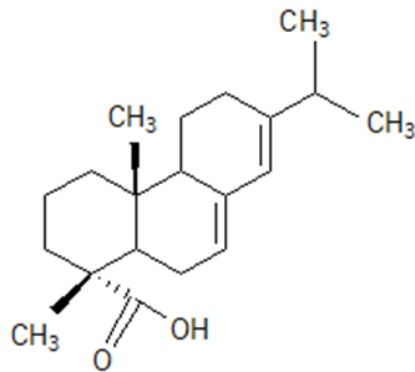


Figura 4.1 - Estrutura química do ácido abiético. Adaptado (Zinkel e Soltes, 1989).

Na figura 4.2 está representado o espectro de FTIR-ATR da colofónia e na tabela 4.1 as respetivas atribuições das bandas de absorção.

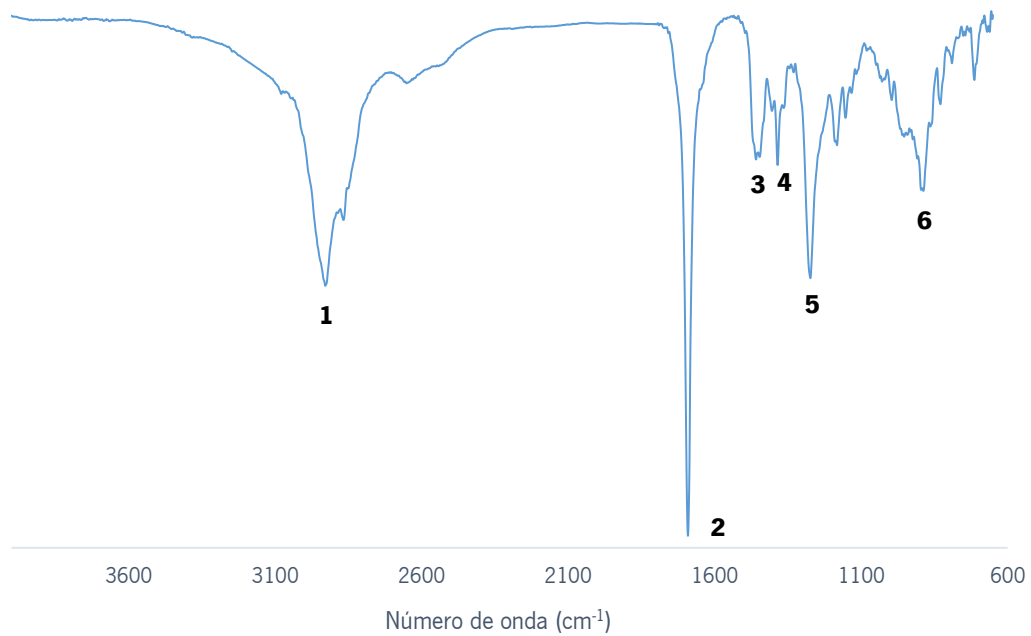


Figura 4.2 - Espectro de FTIR-ATR da colofónia.

Tabela 4.1 - Frequências e atribuição das bandas de absorção da colofónia.

	Frequência (cm⁻¹)	Atribuição das bandas de absorção
1	2928	Alongamento da ligação C-H - alcanos
2	1692	Alongamento da ligação C=O – ácidos carboxílicos
3	1459	Torção da ligação C-O-H – ácidos carboxílicos
4	1385	Torção da ligação C-H – alcanos
5	1275	Alongamento da ligação C-O – ácidos carboxílicos
6	888	Torção da ligação C-O-H – ácidos carboxílicos

Na figura 4.2 observam-se as bandas de absorção características dos ácidos carboxílicos: da vibração de alongamento da ligação C=O por volta 1692 cm⁻¹ e da ligação C-O (1275 cm⁻¹). As respetivas vibrações de torção surgem por volta 1459 cm⁻¹ e 888 cm⁻¹ resultantes da ligação C-O-H.

A banda característica da ligação C-H dos alcanos está presente por volta dos 2928 cm⁻¹ com um aspeto mais alongado que o habitual devido à sobreposição da banda do OH. Não foi possível realizar a atribuição direta da banda do OH, uma vez que os grupos OH estão envolvidos em pontes de hidrogénio enfraquecendo a ligação que, conseqüentemente, provoca o alargamento da banda e a mudança de posição para frequências inferiores. Neste caso a banda de absorção do OH encontra-se sobreposta com a banda da ligação C-H dos alcanos, não sendo detetada pelo *software* utilizado. Deste modo, não foi possível apresentar a frequência da banda de absorção resultante da vibração de alongamento da ligação O-H.

4.1.1.1.2. Dietilenoglicol e Trietilenoglicol

O dietilenoglicol (DEG) e o trietilenoglicol (TEG) apresentam uma estrutura química semelhante, apenas se diferenciam no número de grupos éter e de metilenos (CH₂) (figura 4.3).

O trietilenoglicol apresenta uma massa molecular superior à do dietilenoglicol, devido ao maior número de alcanos e éteres. O dietilenoglicol e o trietilenoglicol reagem com os ácidos resínicos da colofónia, originando como produto final o éster de dietilenoglicol ou trietilenoglicol.

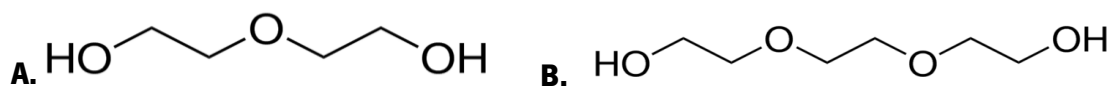


Figura 4.3 - Estrutura química: A - Dietilenoglicol; B - Trietilenoglicol (S.A, 2018).

Na figura 4.4 apresenta-se os espectros de FTIR-ATR do dietilenoglicol e do trietilenoglicol e na tabela 4.2 as respectivas atribuições das bandas de absorção.

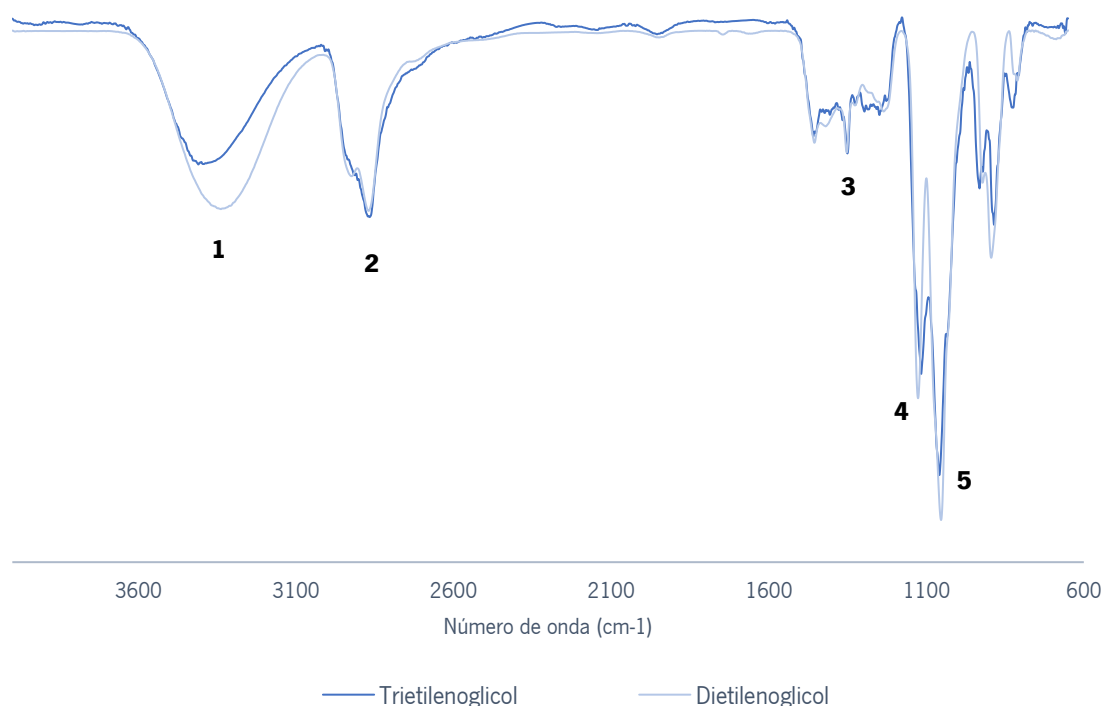


Figura 4.4 - Espectro de FTIR-ATR do dietilenoglicol e do trietilenoglicol.

Tabela 4.2 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do dietilenoglicol e do trietilenoglicol.

	Frequências (cm ⁻¹)		Atribuição das bandas de absorção
	Dietilenoglicol	Trietilenoglicol	
1	3338	3410	Alongamento da ligação O-H – álcoois
2	2870	2865	Alongamento da ligação C-H – alcanos
3	1455	1459	Torção da ligação C-H – alcanos
4	1126	1116	Alongamento da ligação CH ₂ -O-CH ₂ – éteres
5	1053	1058	Alongamento da ligação C-O – álcoois

Na figura 4.4 visualiza-se as bandas de absorção características dos grupos funcionais, éteres e alcanos. As bandas de absorção características das vibrações de alongamento da ligação dos éteres (C-O-C) observam-se a frequências de 1100 cm^{-1} , dos álcoois (O-H) a 3400 cm^{-1} e dos alcanos (H-C-H) aos 2800 cm^{-1} . Por volta dos 1450 cm^{-1} surgem as bandas resultantes da vibração de torção dos alcanos (H-C-H). Deste modo, as bandas de absorção apresentadas na figura 4.4 permitem confirmar e distinguir a estrutura química do dietilenoglicol e do trietilenoglicol.

Observando a figura 4.4, constata-se que os espectros do dietilenoglicol e do trietilenoglicol são similares, o que era de esperar visto que a estrutura destes dois componentes é semelhante.

4.1.1.1.3. Glicerina e Pentaeritritol

A glicerina e o pentaeritritol são dois álcoois bastante utilizados na produção dos derivados de resina. Estes dois compostos diferenciam-se no número de grupos hidroxilo (OH) que apresentam na sua estrutura química. Na figura 4.5 verifica-se que a glicerina possui três hidroxilos e o pentaeritritol quatro hidroxilos. Estes grupos reagem com os ácidos resínicos da colofónia originando como produto final um éster de glicerina ou de pentaeritritol.

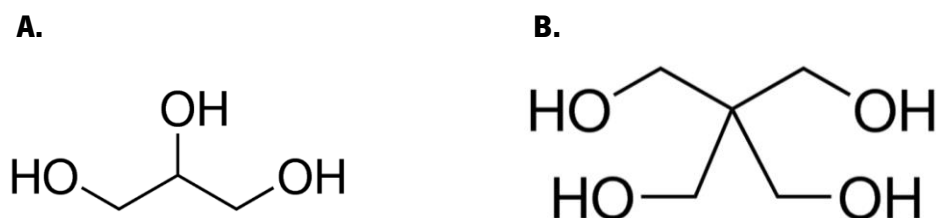


Figura 4.5 - Estrutura química: A - Glicerina; B - Pentaeritritol (SA, 2018).

Na figura 4.6 estão representados os espectros de FTIR-ATR da glicerina e do pentaeritritol e na tabela 4.3 as respetivas atribuições das bandas de absorção.

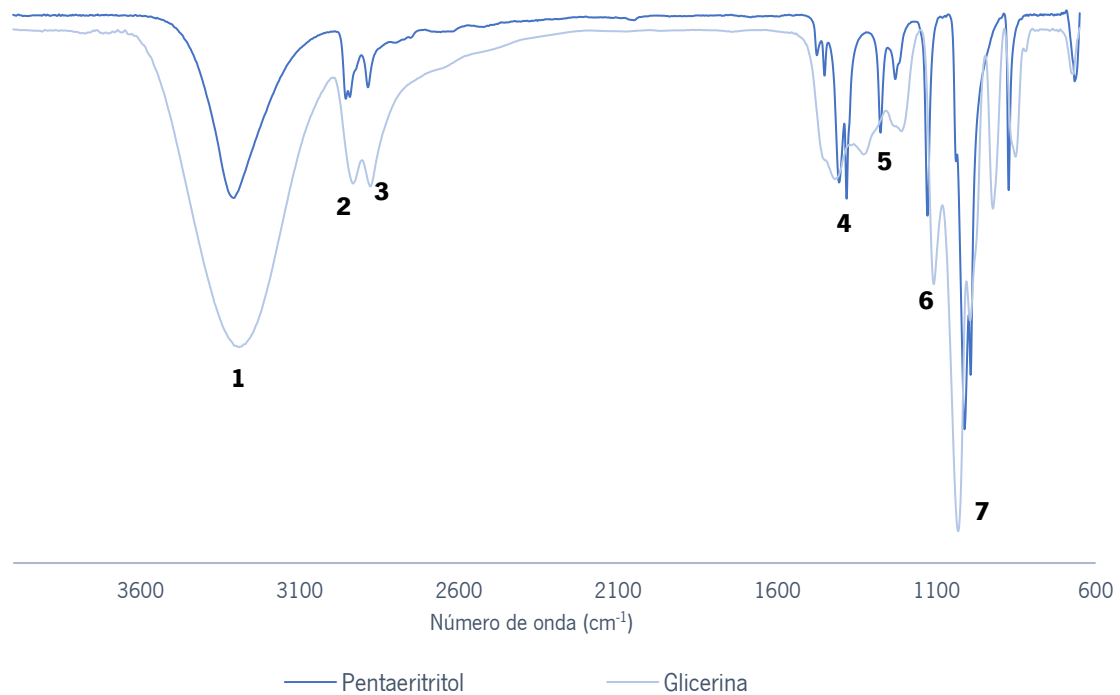


Figura 4.6 - Espectro de FTIR-ATR do pentaeritritol e da glicerina.

Tabela 4.3 - Frequências e atribuição das bandas de absorção da glicerina e do pentaeritritol.

	Frequência (cm ⁻¹)		Atribuição das bandas de absorção
	Glicerina	Pentaeritritol	
1	3291	3301	Alongamento da ligação O-H – álcoois
2	2933	2955	Alongamento da ligação C-H – alcanos
3	2878	2886	Alongamento da ligação C-H – alcanos
4	1419	1406	Torção da ligação C-H; C-H2 – alcanos
5	-	1276	Alongamento da ligação C-O - álcoois
6	-	1128	Alongamento da ligação C-O - álcoois
7	1032	1012	Alongamento da ligação C-O - álcoois

Na figura 4.6 visualiza-se as bandas de absorção características dos álcoois por volta dos 3300 cm⁻¹ (vibração de alongamento da ligação O-H) e por volta 1000 cm⁻¹ surge uma banda forte característica da vibração de alongamento da ligação C-O. No espectro de IV do pentaeritritol para esta ligação (C-O) observa-se três bandas de absorção a diferentes comprimentos de onda, pois cada molécula (OH)

possui vibrações de alongamento simétricas e/ou assimétricas que se refletem no espectro de IV a diferentes comprimentos de onda, como neste caso. O mesmo acontece com o grupo dos alcanos, por volta dos $2960 - 2850 \text{ cm}^{-1}$ surgem duas bandas resultantes das vibrações simétricas e assimétricas da ligação C-H (Stuart, 2005).

Analisando os dois espectros, constata-se que apesar das estruturas químicas do pentaeritritol e da glicerina serem semelhantes diferenciam-se na zona da impressão digital.

4.1.1.1.4. Anidrido maleico

O anidrido maleico (figura 4.7) é utilizado para modificar os ésteres de colofónia, de forma a obter produtos finais com características específicas.



Figura 4.7 - Estrutura química do anidrido maleico (NIST, 2017).

Na figura 4.8 está representado o espectro de FTIR-ATR do anidrido maleico e na tabela 4.4 as respetivas atribuições das bandas de absorção.

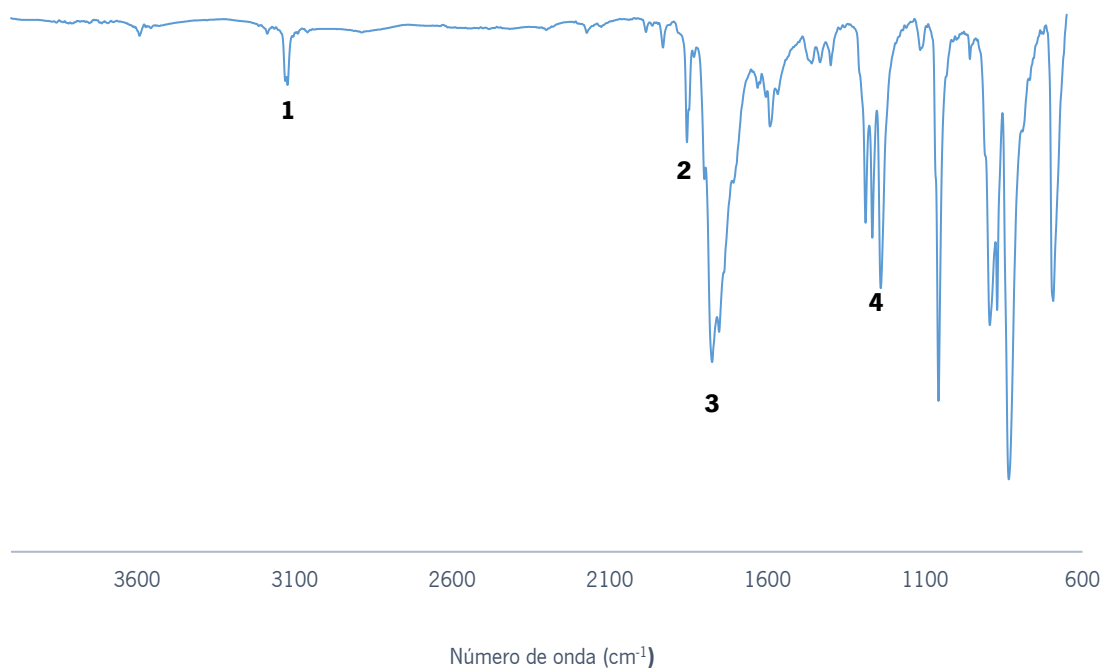


Figura 4.8 - Espectro FTIR-ATR do anidrido maleico.

Tabela 4.4 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do anidrido maleico.

	Frequência (cm⁻¹)	Atribuição das bandas de absorção
1	3122	Alongamento da ligação C=C-H – alquenos
2	1855	Alongamento da ligação C=O – anidrido
3	1775	Alongamento da ligação C=O – anidrido
4	1240	Alongamento da ligação C-O – anidrido

Na figura 4.8 é possível observar três bandas de absorção características dos anidridos, todas responsáveis das vibrações de alongamento da ligação C=O (1855 e 1775 cm⁻¹) e da ligação C-O (1240 cm⁻¹). A frequências de 3122 cm⁻¹ surge uma banda de absorção da ligação C-H dos alquenos resultante da vibração de alongamento da ligação C=C-H.

4.1.1.1.5. Ácido fumárico

A semelhança do anidrido maleico o ácido fumárico (figura 4.9) é utilizado para conferir características específicas aos ésteres de colofónia.

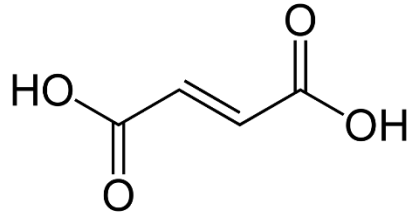


Figura 4.9 - Estrutura química do ácido fumárico (NIST, 2017).

Na figura 4.10 está representado o espectro de FTIR-ATR característico do ácido fumárico e na tabela 4.5 as respetivas atribuições das bandas de absorção.

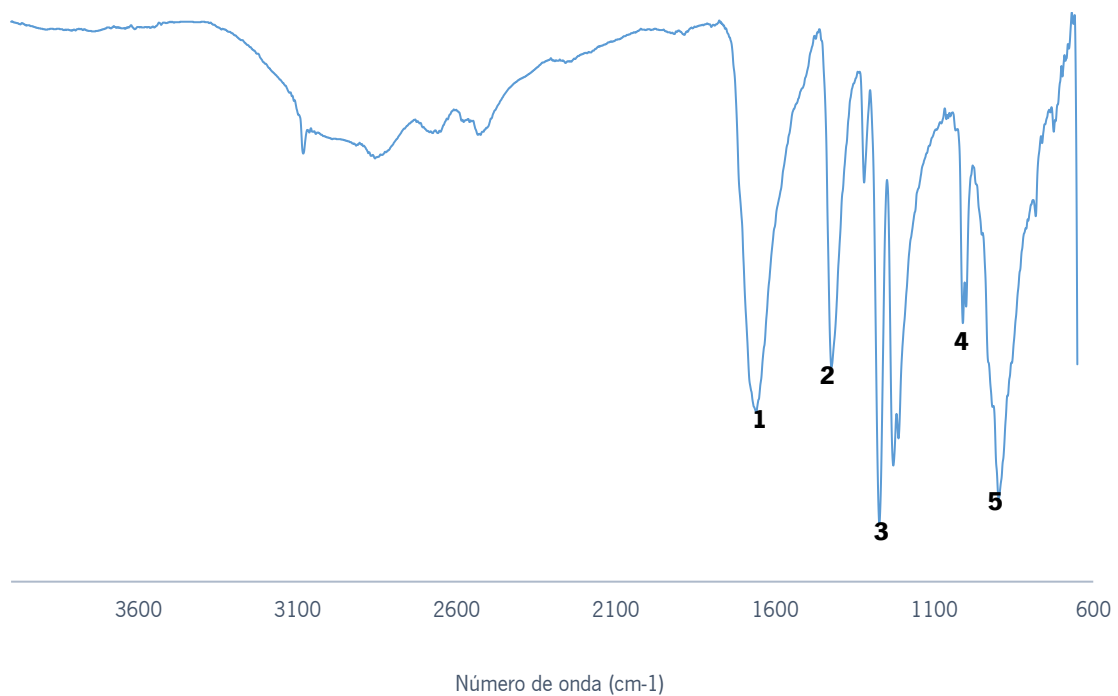


Figura 4.10 - Espectro de FTIR-ATR do ácido fumárico.

Tabela 4.5 - Frequência e atribuição das bandas de absorção do ácido fumárico.

	Frequência (cm⁻¹)	Atribuição das bandas de absorção
1	1659	Alongamento da ligação C=O – ácido carboxílico
2	1423	Torção da ligação C-O-H – ácido carboxílico
3	1228	Alongamento da ligação C-O – ácido carboxílico
4	1010	Torção da ligação =C-H - alquenos
5	897	Torção da ligação O-H – ácido carboxílico

Na figura 4.10 é possível identificar as bandas de absorção características dos ácidos carboxílicos, surgindo por volta dos 1659 cm⁻¹ e dos 1228 cm⁻¹, resultantes da vibração de alongamento da ligação C=O e da ligação C-O, respetivamente. A frequências de 1423 cm⁻¹ surge uma banda característica da vibração de torção da ligação C-O-H e aos 897 cm⁻¹ da ligação O-H. A banda de alongamento da ligação O-H dos ácidos carboxílicos não foi identificada pelo software, uma vez que os grupos OH encontra-se envolvidos em pontes de hidrogénio, aparecendo a frequências inferiores.

Relativamente as bandas de absorção dos alquenos (C=C-H), o *software* não identificou as bandas características da estrutura química do ácido fumárico.

4.1.1.2. Matérias-primas não identificadas

Neste subcapítulo são discutidos os espectros de FTIR-ATR (apresentados em anexo) das matérias-primas A, B e C. Por uma questão de confidencialidade da Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A. não será possível divulgar a estrutura e o nome químico. Deste modo, ao longo da discussão estes compostos serão designados de matéria-prima A, B e C.

4.1.1.2.1. Matéria-prima A

Na figura 0.1 (em anexo) está representado o espectro de FTIR-ATR característico da matéria-prima A e na tabela 4.6 as respetivas atribuições das bandas de absorção.

Tabela 4.6 - Frequência e atribuição das bandas de absorção da matéria-prima A.

	Frequência (cm⁻¹)	Atribuição das bandas de absorção
1	2831	Alongamento da ligação C-H – anel aromático
2	1682	Alongamento da ligação C=O – ácido carboxílico
3	1421	Torção da ligação C-O-H – ácido carboxílico
4	1290	Alongamento da ligação C-O – ácido carboxílico
5	933	Torção da ligação O-H – ácido carboxílico
6	705	Torção da ligação C-H – anel aromático

Na figura 0.1, visualiza-se quatro bandas de absorção, duas das bandas resultam da vibração de alongamento da ligação O-H e da C=O (1682 cm⁻¹) características dos ácidos carboxílicos. A banda da ligação do O-H não foi identificada pelo *software*, pois grupos OH estão envolvidos em pontes de hidrogénio, surgindo a frequências inferiores sobrepondo-se com as bandas de absorção do anel aromático. As restantes duas bandas surgem a 1421 cm⁻¹ e 1290 cm⁻¹ resultantes da vibração de torção e de alongamento da ligação C-O, respetivamente. A frequências de 933 cm⁻¹ observa-se uma banda característica da vibração de torção da ligação O-H.

As bandas características do anel aromático são cinco, mas apenas é possível visualizar duas bandas: da vibração de alongamento da ligação C-H (2831 cm⁻¹) e da vibração de torção da ligação C-H (705 cm⁻¹). As bandas relativas à ligação C=C-H não foram identificadas pelo *software*, talvez pelo facto da banda do OH estar sobreposta. No entanto, visualmente, percebe-se que a banda da vibração de alongamento da ligação C=C-H está presente no intervalo característico (3100 - 3020 cm⁻¹).

4.1.1.2.2. Matéria-prima B

Na figura 0.2 (em anexo) apresenta-se o espetro de FTIR-ATR característico da matéria-prima B e na tabela 4.7 as respetivas atribuições das bandas de absorção.

Tabela 4.7 - Frequências e atribuição das bandas de absorção da matéria-prima B.

	Frequência (cm⁻¹)	Atribuição das bandas de absorção
1	2924	Alongamento da ligação C-C-H - alceno
2	1238	Alongamento da ligação C-O – álcoois
3	1090	Deformação no plano da ligação C-O – álcoois

Na figura 0.2 visualiza-se uma banda pouca intensa (não identificada pelo *software*) a frequências superiores a 3000 cm⁻¹, resultante dos grupos OH livres. Por volta dos 1238 cm⁻¹ e 1090 cm⁻¹ observa-se duas bandas resultantes da vibração de alongamento da ligação C-O dos álcoois primários. A frequências de 2924 cm⁻¹ surge uma banda característica da vibração de alongamento da ligação C-H dos alcanos.

4.1.1.2.3. Matéria-prima C

Na figura 0.3 (em anexo) está representado o espectro de IV obtido por FTIR-ATR da matéria-prima C e na tabela 4.8 as respectivas atribuições das bandas de absorção.

Tabela 4.8 - Frequências e atribuição das bandas de absorção da matéria-prima C.

	Frequência (cm⁻¹)	Atribuição das bandas de absorção
1	3433	Alongamento assimétrico da ligação N-H – amida primária
2	3340	Alongamento simétrico da ligação N-H – amida primária
3	1677	Alongamento da ligação C=O – amida primária
4	1592	Torção da ligação N-H – amida primária
5	788	Torção da ligação N-H – amida primária

Na figura 0.3, a frequências de 1680 cm⁻¹ está presente uma banda bastante intensa característica da vibração de alongamento da ligação C=O. Por volta dos 3400 – 3300 cm⁻¹ observa-se duas bandas

estreitas e afiadas características da vibração de alongamento da ligação N-H e duas bandas da vibração de torção da ligação N-H (1592 cm^{-1}).

4.1.1.3. Estabilizantes

Neste subcapítulo são discutidos os espectros de FTIR-ATR (apresentados em anexo) dos estabilizantes A, B, C e D. Estes compostos são adicionados à reação de esterificação com o objetivo de aperfeiçoar as propriedades físicas e químicas do produto final. Os estabilizantes têm como função diminuir a oxidação e a degradação da cor. Por uma questão de confidencialidade da Eurochemicals Pine Rosin Portugal S.A. não se divulgará a estrutura e o nome químico. Assim, ao longo da discussão serão designados por estabilizantes A, B, C e D.

4.1.1.3.1. Estabilizante A

Na figura 0.4 (em anexo) está representado o espectro de FTIR-ATR do estabilizante A, e na tabela 4.9 a respetiva atribuição das bandas de absorção.

Tabela 4.9 - Frequência e atribuição das bandas de absorção do estabilizante A.

	Frequência (cm^{-1})	Atribuição das bandas de absorção
1	1606	Alongamento da ligação C=O – carboxilatos
2	1532	Alongamento da ligação C=O – carboxilatos
3	1448	Torção da ligação CH ₃ – alcanos
4	1030	Alongamento da ligação C-O – carboxilatos

Na figura 0.4, observa-se duas bandas intensas características dos carboxilatos, das vibrações de alongamento da ligação C=O (1606 cm^{-1} e 1532 cm^{-1}) e da ligação C-O (1030 cm^{-1}).

Por volta dos 1448 cm^{-1} é possível identificar uma banda resultante da vibração de torção da ligação C-H dos alcanos. Na figura 0.4 identifica-se, visualmente, uma banda pouco intensa na área

característica dos grupos funcionais dos alcanos ($2960 - 2850 \text{ cm}^{-1}$). No entanto, esta banda não foi identificada pelo *software*.

4.1.1.3.2. Estabilizante B

Na figura 0.5 está representado o espectro de FTIR-ATR característico do estabilizante B e na tabela 4.10 a respetiva atribuição das bandas de absorção.

Tabela 4.10 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do estabilizante B.

	Frequência (cm^{-1})	Atribuição das bandas de absorção
1	3626	Alongamento da ligação O-H – fenol
2	2955	Alongamento da ligação C-C-H – alcanos
3	1432	Torção da ligação C-H – alcanos
4	1362	Torção da ligação CH ₃ – alcanos
5	1150	Alongamento da ligação C-O – fenol
6	867	Torção da ligação O-H - fenol

Na figura 0.5, identifica-se uma banda por volta dos 3626 cm^{-1} referente ao alongamento da ligação O-H. No entanto, esta banda surge a frequências superiores ao esperado ($> 3500 \text{ cm}^{-1}$) e com a forma característica dos grupos OH livres.

A frequências de 1150 cm^{-1} observa-se uma banda intensa característica da vibração de alongamento da ligação C-O, a frequências inferiores (867 cm^{-1}) surge a banda resultante da vibração de torção da ligação O-H. Na figura 0.5 visualiza-se as bandas de absorção características dos alcanos por volta dos 2955 cm^{-1} (alongamento da ligação C-H), dos 1432 e dos 1362 cm^{-1} (torção da ligação C-H e CH₃, respetivamente).

4.1.1.3.3. Estabilizante C

Em anexo na figura 0.6 está representado o espectro de FTIR-ATR característico do estabilizante C e na tabela 4.11 as respetivas atribuições das bandas de absorção.

Tabela 4.11 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do estabilizante C.

	Frequência (cm⁻¹)	Atribuição das bandas de absorção
1	3623	Alongamento da ligação O-H - fenol
2	2961	Alongamento da ligação C-H – alcanos
3	1738	Alongamento da ligação C=O – éster
4	1434	Torção da ligação C-H - alcanos
5	1140	Alongamento da ligação C-O – fenol
6	1123	Alongamento da ligação C-O – éster
7	873	Torção da ligação O-H – fenol

Na figura 0.6 identificam-se as bandas de absorção características dos grupos fenólicos. Por volta dos 3623 cm⁻¹ observa-se uma banda resultante da vibração de alongamento da ligação O-H, aos 1140 cm⁻¹ do alongamento da ligação C-O e aos 873 cm⁻¹ da torção da ligação O-H. A banda referente ao alongamento da ligação O-H surge a frequências superiores e com a forma característica dos grupos OH livres. Na figura 0.6 também é possível visualizar duas bandas características dos ésteres, a frequências de 1738 cm⁻¹ em que está presente uma banda intensa resultante da vibração de alongamento da ligação C=O e aos 1123 cm⁻¹ surge uma banda devido ao alongamento da ligação C-O. A frequências 2961 cm⁻¹ e 1434 cm⁻¹ visualiza-se uma banda característica da vibração de alongamento e de torção, respetivamente, da ligação C-H.

4.1.1.3.4. Estabilizante D

Na figura 0.7 está representado o espetro de FTIR-ATR obtido da análise do estabilizante D e na tabela 4.12 as respetivas atribuições das bandas de absorção.

Na figura 0.7, por volta dos 3504 cm⁻¹ observa-se uma banda estreita representativa da vibração de alongamento da ligação O-H dos grupos OH livres; aos 3315 cm⁻¹ uma banda alongada característica das vibrações de alongamento da ligação O-H dos grupos OH parcialmente envolvidos em pontes de hidrogénio. Também é possível observar duas bandas resultantes da vibração de torção da ligação C-O (1375 cm⁻¹) e da ligação O-H (848 cm⁻¹). Por volta dos 2951 cm⁻¹ e dos 1445 cm⁻¹, identifica-se as

bandas de absorção características da vibração de alongamento e vibração de torção, respetivamente, da ligação C-H dos alcanos.

Tabela 4.12 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do estabilizante D.

	Frequência (cm⁻¹)	Atribuição das bandas de absorção
1	3504	Alongamento da ligação O-H (livre) - fenol
2	3315	Alongamento da ligação O-H – fenol
3	2951	Alongamento da ligação C-H – alcanos
4	1445	Torção da ligação C-H – alcanos
5	1372	Torção da ligação C-O - fenol
6	848	Torção da ligação O-H - fenol

4.1.2. Derivados da resina

Neste subcapítulo são apresentados as estruturas químicas e o respetivo espectro de FTIR–ATR dos principais derivados de resina, obtidos através da reação de esterificação entre os grupos carboxílicos dos ácidos resínicos da colofónia e os grupos hidroxilos (OH) das matérias-primas identificadas apresentadas anteriormente (4.1.1.1).

4.1.2.1. Éster de dietilenoglicol e trietilenoglicol

Na figura 4.11 estão representadas as estruturas químicas dos ésteres de dietilenoglicol (DEG) e trietilenoglicol (TEG). O produto final resultante da esterificação dos ácidos resínicos da colofónia com os grupos hidroxilos destes éteres (DEG e TEG) é um líquido amarelo viscoso à temperatura ambiente e com elevada aderência. Estas propriedades permitem que os ésteres de DEG e TEG sejam aplicados como agentes de aderência, plastificantes, em adesivos para revestimento de pisos e em ceras

depilatórias (Mota, 2016); (PR, s/data). Dada a semelhança da estrutura do DEG e do TEG, os produtos obtidos da esterificação não apresentam grandes diferenças na aplicação final.

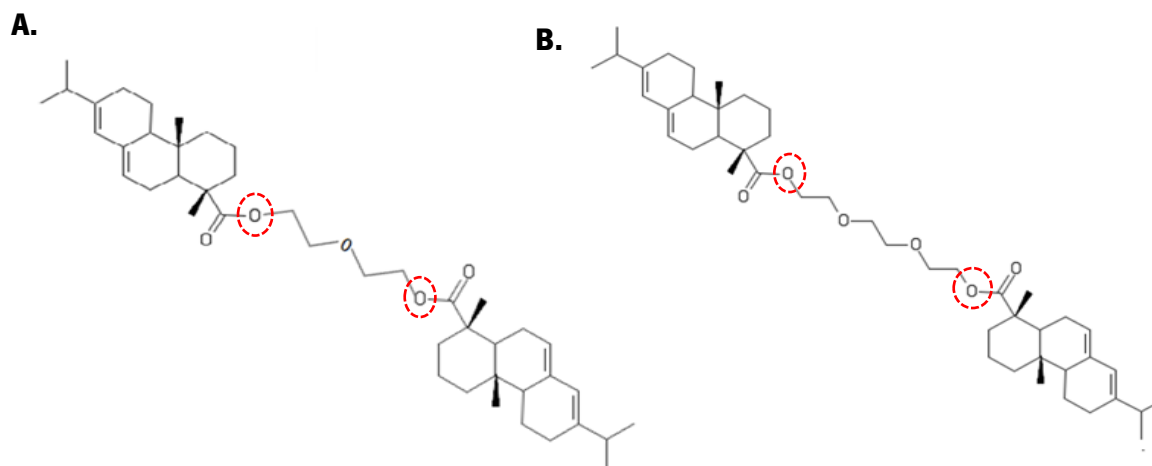


Figura 4.11 - Estrutura química: A - Éster de dietilenoglicol; B - Éster de trietilenoglicol (Mota, 2016).

De acordo com a estrutura química (figura 4.11) as principais bandas de absorção observadas no espectro de FTIR-ATR serão as características dos grupos funcionais dos derivados de resina, ou seja, dos ésteres (C=O e C-O) e das ligações CH dos alcanos e alquenos.

Na figura 4.13, está representado o espectro de FTIR-ATR do éster de DEG e TEG e na tabela 4.13 as respectivas atribuições das bandas de absorção.

Tabela 4.13 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do éster de DEG e TEG.

	Frequência (cm ⁻¹)		Atribuição das bandas de absorção
	Dietilenoglicol	Trietilenoglicol	
1	2927	2924	Alongamento da ligação C-H – alcanos
2	1724	1725	Alongamento da ligação C=O – éster
3	1456	1458	Torção da ligação CH; CH ₂ – alcanos
4	1385	1385	Torção da ligação CH ₃ – alcanos
5	1242	1242	Alongamento da ligação C-O – éster

4.1.2.2. Éster de glicerina e pentaeritritol

Na figura 4.12 estão representadas as estruturas químicas dos ésteres de glicerina e pentaeritritol resultantes da reação de esterificação dos ácidos resínicos da colofónia e os grupos hidroxilos destes álcoois. Os ésteres de pentaeritritol são aplicados na indústria dos adesivos, na alimentar, tintas, entre outras (Ladero *et al.*, 2012); (PR, s/data); (Mota, 2016). Os ésteres de glicerina apresentam aplicações semelhantes aos ésteres de pentaeritritol, diferenciando-se, com as aplicações direcionadas para a indústria farmacêutica (Ladero *et al.*, 2011); (Ladero *et al.*, 2012).

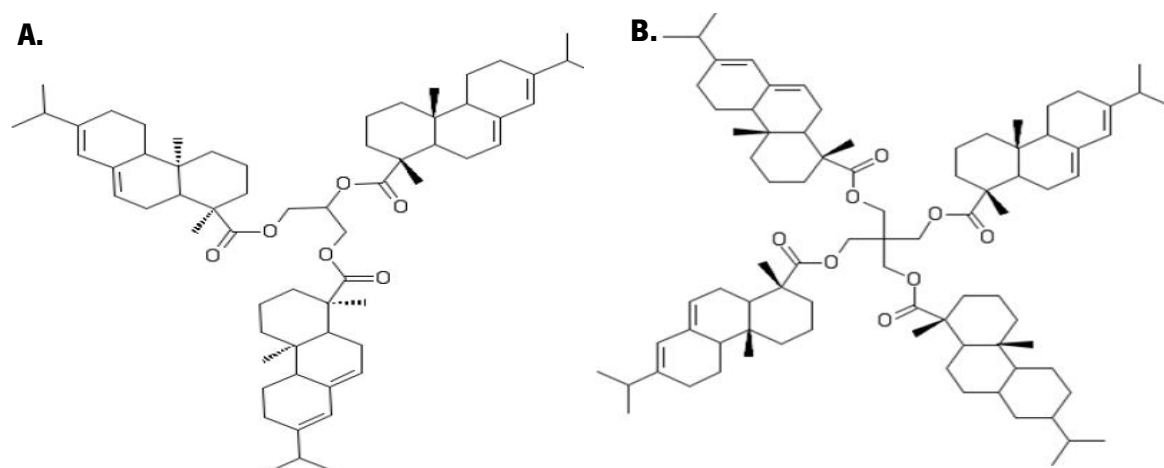


Figura 4.12 - Estrutura química: A – Éster de glicerina; B – Éster de pentaeritritol. Adaptado (Mota, 2016).

Na figura 4.13 observa-se o espectro de FTIR-ATR do éster de glicerina e de pentaeritritol na tabela 4.14 a respetiva atribuição das bandas de absorção.

Analisando a figura 4.12, constata-se que as principais bandas observadas no espectro de FTIR-ATR serão as bandas características dos ésteres (C=O e C-O) e dos alcanos, uma vez que estes são os grupos funcionais presentes nas estruturas químicas.

Tabela 4.14 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do éster de glicerina e pentaeritritol.

	Frequência (cm ⁻¹)		Atribuição das bandas de absorção
	Glicerina	Pentaeritritol	
1	2926	2928	Alongamento da ligação C-H – alcanos
2	1728	1728	Alongamento da ligação C=O – éster
3	1458	1458	Torção da ligação C-H; CH ₂ – alcanos
4	1384	1385	Torção da ligação CH ₃ – alcanos
5	1233	1236	Alongamento da ligação C-O – éster

4.1.2.2.1. Éster de glicerina modificado com anidrido maleico

O éster de glicerina modificado com o anidrido maleico é semelhante ao éster de glicerina, em termos de estrutura. A adição do anidrido maleico altera as propriedades químicas, originando derivados mais duros com aplicações nas tintas e vernizes (PR, s/data).

Na figura 4.13 está representado o espectro de FTIR–ATR deste produto final e na tabela 4.15 a respectiva atribuição das bandas de absorção.

Tabela 4.15 - Frequências e atribuição das bandas de absorção do éster de glicerina modificada com o anidrido maleico.

	Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição das bandas de absorção
1	2928	Alongamento da ligação C-H – alcanos
2	1780	Alongamento da ligação C=O – anidrido
3	1727	Alongamento da ligação C=O – éster
4	1447	Torção da ligação C-H; CH ₂ – alcanos
5	1386	Torção da ligação CH ₃ – alcanos
6	1230	Alongamento da ligação C-O – éster

4.1.2.3. Colofónia fumarada

O processo de produção da colofónia fumarada é diferente dos restantes derivados de resina apresentados. Este derivado é caracterizado por apresentar uma elevada resistência à cristalização, sendo aplicado, essencialmente, na indústria dos adesivos.

Na figura 4.13 está representado o espetro de FTIR-ATR obtido da análise da colofónia fumarada e na tabela 4.16 a respetiva atribuição das bandas de absorção.

Tabela 4.16 - Frequências e atribuição das bandas de absorção da colofónia fumarada.

	Frequência (cm⁻¹)	Atribuição das bandas de absorção
1	2928	Alongamento da ligação C-H – alcanos
2	1692	Alongamento da ligação C=O – anidrido
3	1461	Torção da ligação C-H; CH ₂ – alcanos
4	1385	Torção da ligação CH ₃ – alcanos
5	1275	Alongamento da ligação C-O – anidrido

Na figura 4.13 é possível identificar as bandas de absorção dos grupos funcionais presentes na estrutura química dos vários derivados apresentados anteriormente, ésteres e alcanos.

Relativamente aos alcanos, por volta 3000 cm⁻¹ observa-se uma banda resultante da vibração de alongamento da ligação C-H, aos 1450 e aos 1380 cm⁻¹ surgem duas bandas causadas pela vibração de torção da ligação C-H e CH₃, respetivamente.

Aos 1720 cm⁻¹ surge uma banda forte e bem definida característica da vibração de alongamento da ligação da C=O característica dos ácidos resínicos da colofónia. No espetro da colofónia fumarada (E) e do éster de glicerina modificada com anidrido (D), por volta 1690 cm⁻¹ (E) e dos 1780 cm⁻¹ (D), observa-se uma banda pouco intensa resultante da vibração de alongamento do carbonilo (C=O) presente na estrutura química do ácido fumárico e do anidrido maleico.

A frequências de 1230 - 1240 cm⁻¹ surge uma banda intensa característica da reação de esterificação (C-O), com exceção da colofónia fumarada (E), pois este derivado é produzido por outro tipo de reação química. A intensidade da banda da ligação C-O varia consoante o poliálcool utilizado, pois um poliálcool com uma estrutura química mais estável, com maior massa molecular irá realizar um maior número de ligações com os grupos carboxílicos e, conseqüentemente, apresentará uma banda mais intensa da

ligação C-O. Na figura 4.13, verifica-se que a ligação C-O é mais intensa no éster de trietilenoglicol, o que vai de encontro à afirmação anterior, visto que o trietilenoglicol é poliálcool com maior massa molecular do grupo das matérias-primas identificadas.

Na figura 4.13 estão apresentados os espectros de FTIR-ATR dos derivados de resina apresentados neste subcapítulo.

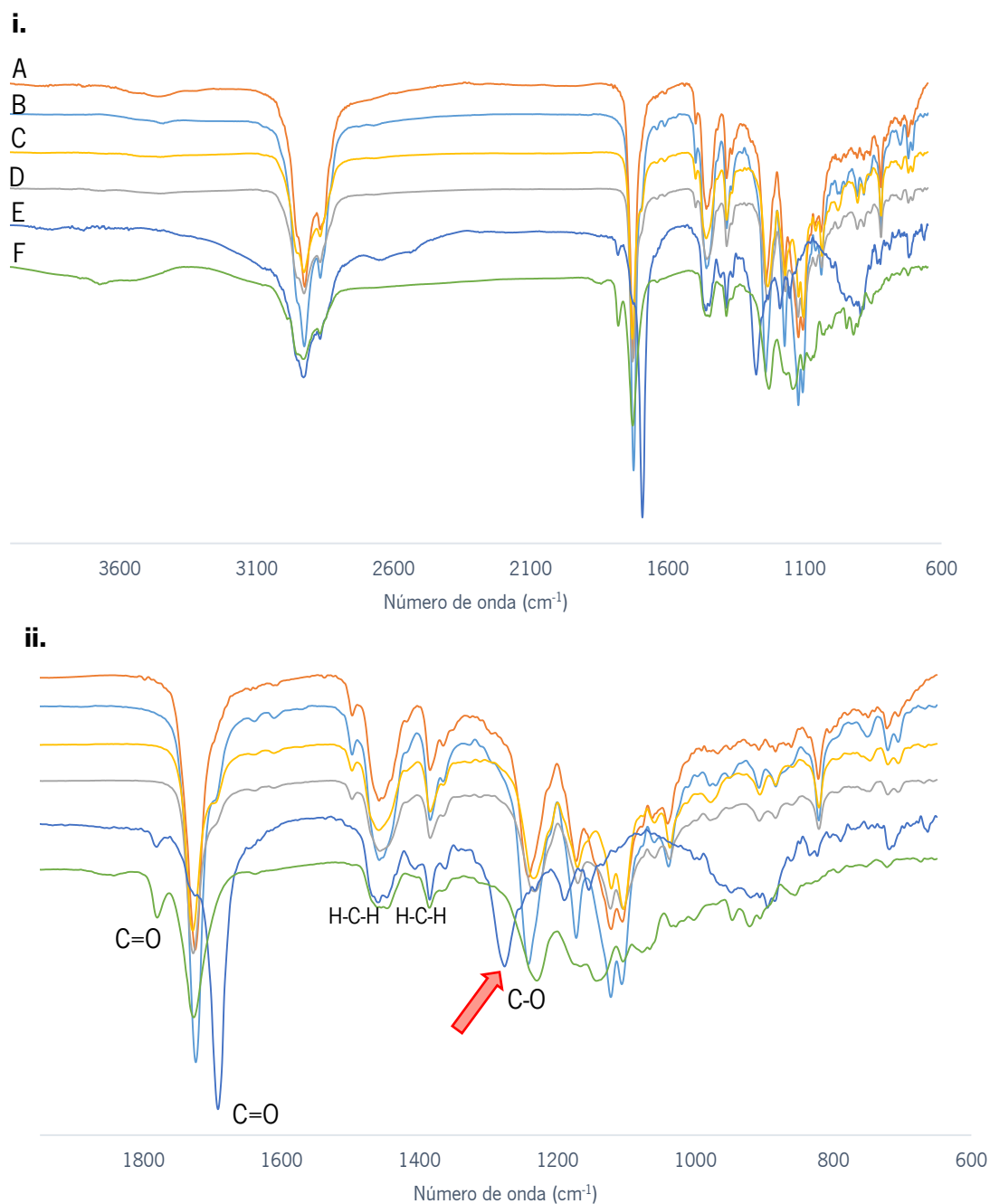


Figura 4.13 – Espectros de FTIR-ATR dos derivados de resina: i - Espectro total; ii - Expansão da zona 1800 cm^{-1} – 600 cm^{-1} . A - Éster de dietilenoglicol; B - Éster de trietilenoglicol; C - Éster de glicerina; D - Éster de pentaeritritol; E - Colofónia fumarada; F - Éster de glicerina modificada com anidrido.

Pela observação do espectro de FTIR-ATR é possível confirmar a ocorrência da reação de esterificação através da identificação da banda de absorção da ligação C-O. Além disso, esta técnica mostra-se ser expedita para monitorizar as reações de esterificação ao longo do tempo, uma vez que é possível observar a evolução da banda da ligação C-O (figura 4.14).

Na figura 4.14 está representada a sobreposição dos espectros de FTIR-ATR da colofónia (0h da esterificação), após 3h da esterificação e após a reação de esterificação.

Observando a figura 4.14 (B), verifica-se a diminuição da banda de alongamento da ligação C=O (indicada a vermelho) dos ácidos resínicos durante a esterificação, surgindo uma nova banda de absorção (indicada a preto) a frequência superior que se intensifica ao longo da reação, característica do grupo éster formado.

Na figura 4.14 (C), visualiza-se a diminuição da banda de alongamento da ligação C-O (indicada a preto), característica dos ácidos resínicos da colofónia, surgindo em simultâneo uma banda de alongamento da mesma ligação a menor frequência (indicada a vermelho), característica dos ésteres. Assim, pela visualização da banda de absorção da ligação C-O é possível confirmar a ocorrência da reação de esterificação.

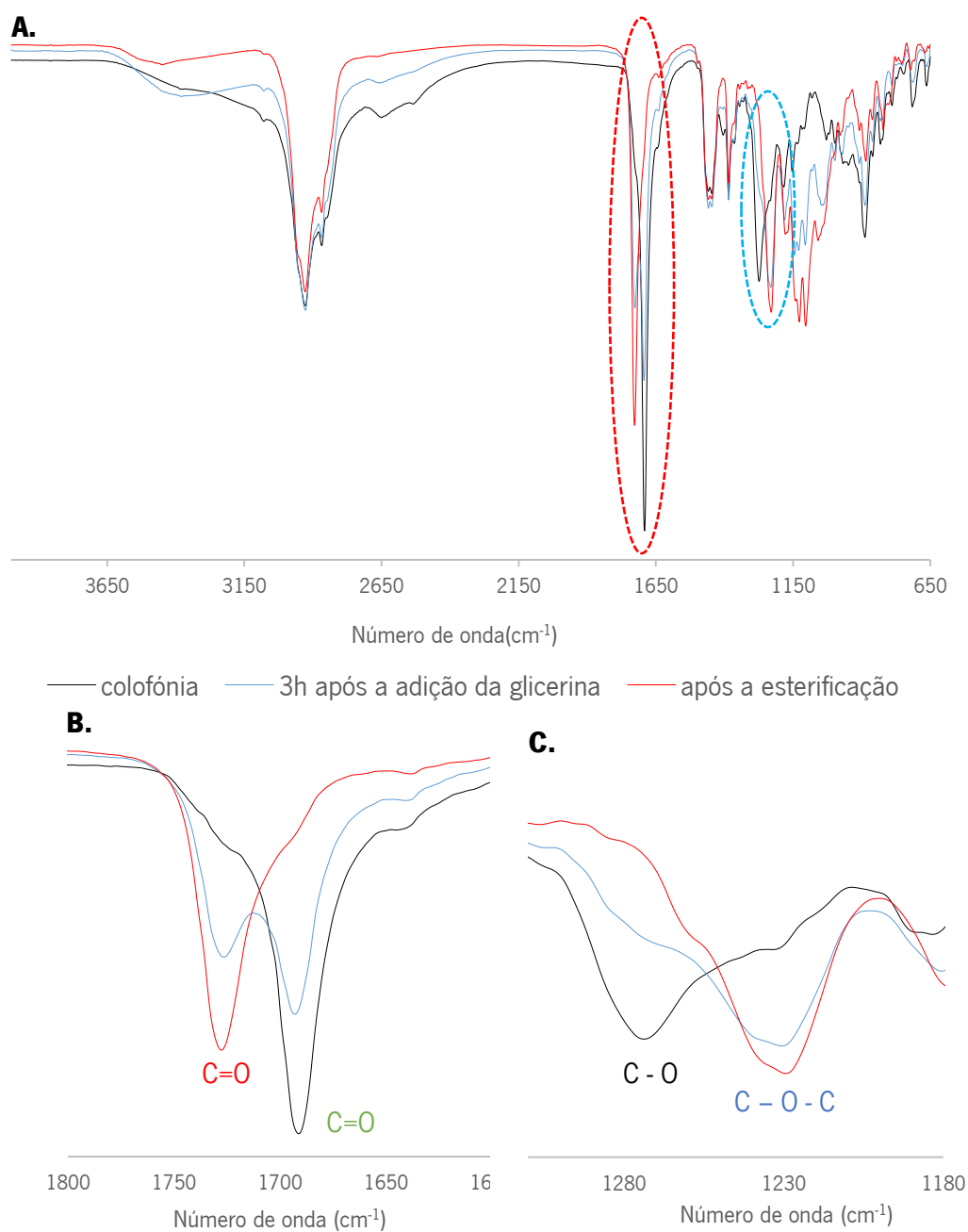


Figura 4.14 - Controlo da esterificação por espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR): A - Espectro de FTIR-ATR; B - Expansão da zona da banda de absorção da ligação C=O; C - Expansão da zona da banda de absorção da ligação C-O.

4.1.3. Aceitabilidade dos espetros

O laboratório de qualidade da Eurochemicals Pine Rosin Portugal S.A. tem como objetivo realizar o controlo de qualidade das matérias-primas pela análise de FTIR-ATR no ato de receção. Para facilitar o processo, construiu-se uma tabela em que se encontra especificado o critério de aceitabilidade dos

espetros. O critério de aceitação foi definido através da comparação do espectro obtido com o respectivo espectro padrão através do valor de correlação (calculado pelo software). Para apresentar um resultado mais preciso possível, realizou-se a comparação intra-análise (menor valor de correlação das três réplicas independentes da mesma amostra) e extra-análise (menor valor de correlação obtido entre diferentes amostras), e o menor valor da correlação obtido foi definido como o valor de aceitação do espectro. No entanto, os valores de especificação apresentados não devem ser o único critério de aceitabilidade, pois existem alguns fatores como o teor de humidade, o tipo de granulação da amostra que pode influenciar o valor de correlação obtido. Nestes casos, antes de rejeitar a amostra deve-se analisar com atenção, de modo a encontrar a principal razão da discrepância do valor de correlação apresentado pelo *software*.

Na tabela 4.17 apresenta-se o critério de aceitação para cada matéria-prima.

Tabela 4.17 – Especificação de aceitação dos espectros das matérias-primas obtidos por FTIR-ATR.

Matéria-prima	N° amostras	Intra-análise	Extra-análise	Especificação
Ácido fumárico	1	0,9949	-	≥ 0,99
Anidrido Maleico	1	0,9922	-	≥ 0,99
Dietilenoglicol	4	0,9983	0,9925	≥ 0,99
Glicerina	7	0,9927	0,9687	≥ 0,96
Trietilenoglicol	2	0,9977	0,9941	≥ 0,99
Pentaeritritol	4	0,9911	0,9795	≥ 0,97
Matéria-prima A	1	0,9897	-	≥ 0,98
Matéria-prima B	2	0,9419	0,9419	≥ 0,94
Matéria-prima C	2	0,9925	0,9679	≥ 0,96
Estabilizante A	1	0,9838	-	≥ 0,98
Estabilizante B	1	0,9794	-	≥ 0,97
Estabilizante C	4	0,9961	0,9754	≥ 0,97
Estabilizante D	4	0,9887	0,9655	≥ 0,96

Analisando a tabela 4.17, verifica-se que a especificação apresentada para cada matéria-prima é superior a 95%, logo poder-se-á utilizar a técnica de FTIR-ATR como um método de caracterização das

matérias-primas no ato de receção, garantindo por comparação com o espectro padrão a qualidade do produto.

O critério de aceitação de algumas matérias-primas é baseado em apenas uma amostra, pois existiam poucas amostras disponíveis. Futuramente, seria importante continuar este estudo, de modo a obter valores de especificação como uma base de dados mais completa.

4.2. Cromatografia Gasosa

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização dos ácidos resínicos da colofónia pela técnica de CG-EM e da quantificação relativa dos Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) dos principais derivados pela técnica de HS-CG/EM.

Para melhor interpretação e discussão dos resultados, este capítulo será dividido em dois subcapítulos principais: 1. Caracterização dos ácidos resínicos da colofónia e 2. Compostos orgânicos voláteis dos “derivados de resina”.

4.2.1. Caracterização dos ácidos resínicos da colofónia

A Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A. recebe diariamente colofónia de diferentes origens, como por exemplo Portugal, Espanha, Brasil, China, entre outros. Um dos objetivos da empresa é identificar as diferenças na composição dos ácidos resínicos das colofónias recebidas de diferentes origens.

Para isso, utilizou-se a técnica de CG-EM para identificar e quantificar relativamente (em área) os ácidos resínicos constituintes das colofónias. Neste estudo foram analisadas três cargas diferentes de cada fornecedor.

A colofónia corresponde a fração não volátil da resina, logo é necessário proceder à derivatização da amostra antes de injetar no sistema de cromatografia. Caso contrário, não é possível identificar os ácidos resínicos e, conseqüentemente, provocará danos na coluna capilar.

O método de derivatização transforma os ácidos carboxílicos em ésteres metílicos pela substituição do grupo hidroxilo (OH) pelo grupo metoxilo (OCH₃), logo os picos que surgem no cromatograma após a separação na coluna correspondem aos ésteres metílicos dos ácidos resínicos presentes na constituição da amostra injetada.

Na figura 4.15 apresenta-se o cromatograma representativo da colofónia e na tabela 4.19 a respetiva identificação dos ésteres metílicos numerados no cromatograma.

Observando a figura 4.15 é possível identificar alguns dos principais ácidos resínicos como o ácido abiético, isopimárico, neoabiético, dehidroabiético, sandaracopimárico e o ácido comúncio. Comparando a intensidade dos picos com o teor dos ácidos resínicos apresentados na tabela 4.18, verifica-se que existe uma relação direta entre o teor dos ácidos resínicos com a intensidade dos picos.

Tabela 4.18 - Composição típica dos ácidos resínicos de resinas Americanas. Adaptado (Zinkel e Soltes,1989).

Ácidos resínicos	Colofónia (%)
Pimárico	4,5
Sandaracopimárico	1,3
Comúncio	3,1
Levopimárico	1,8
Palústrico	21,2
Isopimárico	17,4
Abiético	23,7
Dehidroabiético	5,3
Neoabiético	19,1

No entanto, dos ácidos resínicos apresentados na tabela 4.18 não foi possível observar o ácido pimárico, levopimárico e o palústrico.

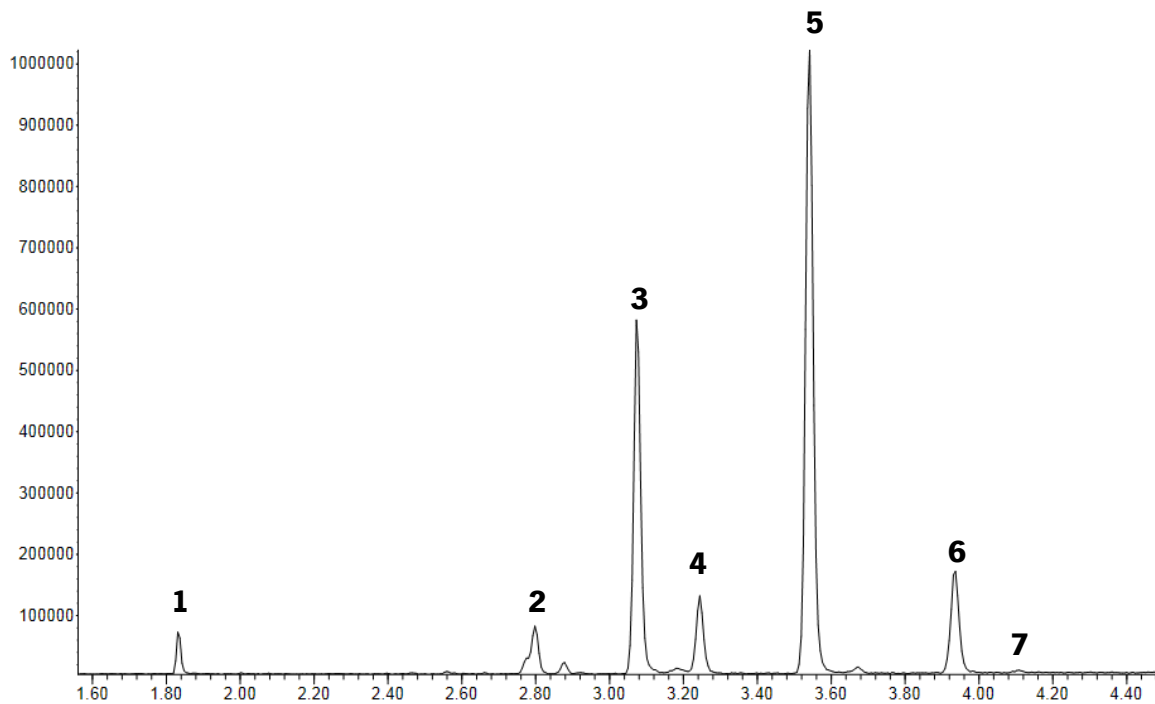


Figura 4.15 - Cromatograma obtido da análise por CG-EM de uma das colofónias recebidas.

Tabela 4.19 - Identificação dos picos numerados presentes no cromatograma.

Numeração	Identificação
1	Éster metílico do ácido heptadecanóico (padrão interno)
2	Éster metílico do ácido sandaracopimárico
3	Éster metílico do ácido isopimárico
4	Éster metílico do ácido dehidroabiético
5	Éster metílico do ácido abiético
6	Éster metílico do ácido neoabiético
7	Éster metílico do ácido comúncio

Os componentes identificados no cromatograma obtido (figura 4.15), após a separação cromatográfica foram analisados por espectrometria de massa e na figura 4.16 e 4.17 é possível observar os espectros de massa do éster metílico do ácido heptadecanóico (pico número 1) e do ácido abiético (pico

número 5), respetivamente. Só serão discutidos com mais detalhes estes componentes, pois o espectro de massa do ácido abiético é representativo dos espectros de massa dos restantes ácidos resínicos identificados na figura 4.15 (cromatograma), uma vez que as estruturas químicas são bastante semelhantes e também apresentam padrões de fragmentação semelhantes.

Assim, na figura 4.16 relativa ao éster metílico do ácido heptadecanóico foi possível associar a certos picos a estrutura de fragmentos resultantes de clivagens típicas dos ésteres, nomeadamente a fragmentação gama, o rearranjo de McLafferty e a perda do radical metoxilo (Silverstein *et al.*, 2005).

Na figura 4.17 apresenta-se o possível esquema de fragmentação do ácido abiético. A perda do grupo carboxílico dá origem ao pico base, que sofre perdas sucessivas de alguns grupos na forma de radicais originando os diferentes fragmentos propostos.

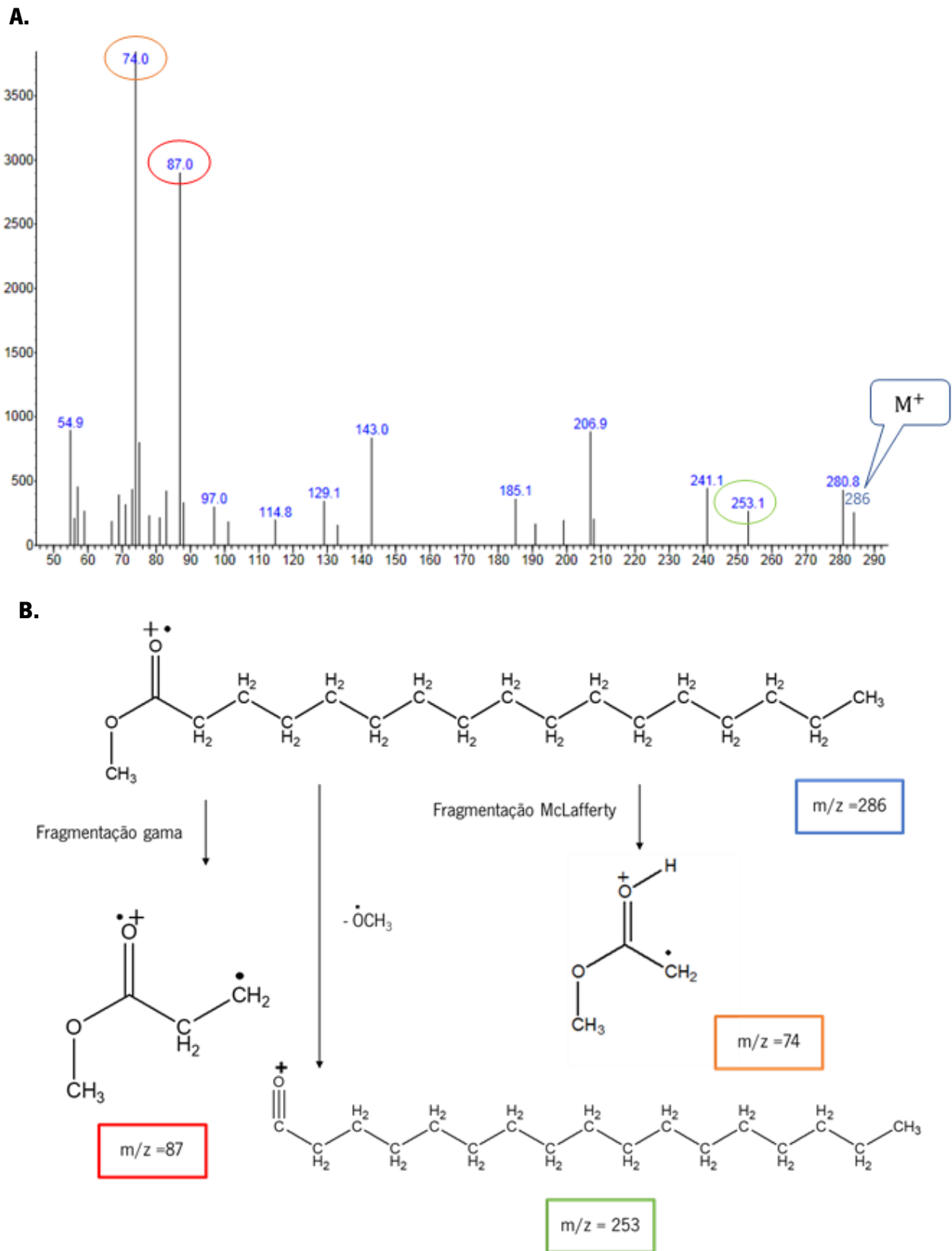
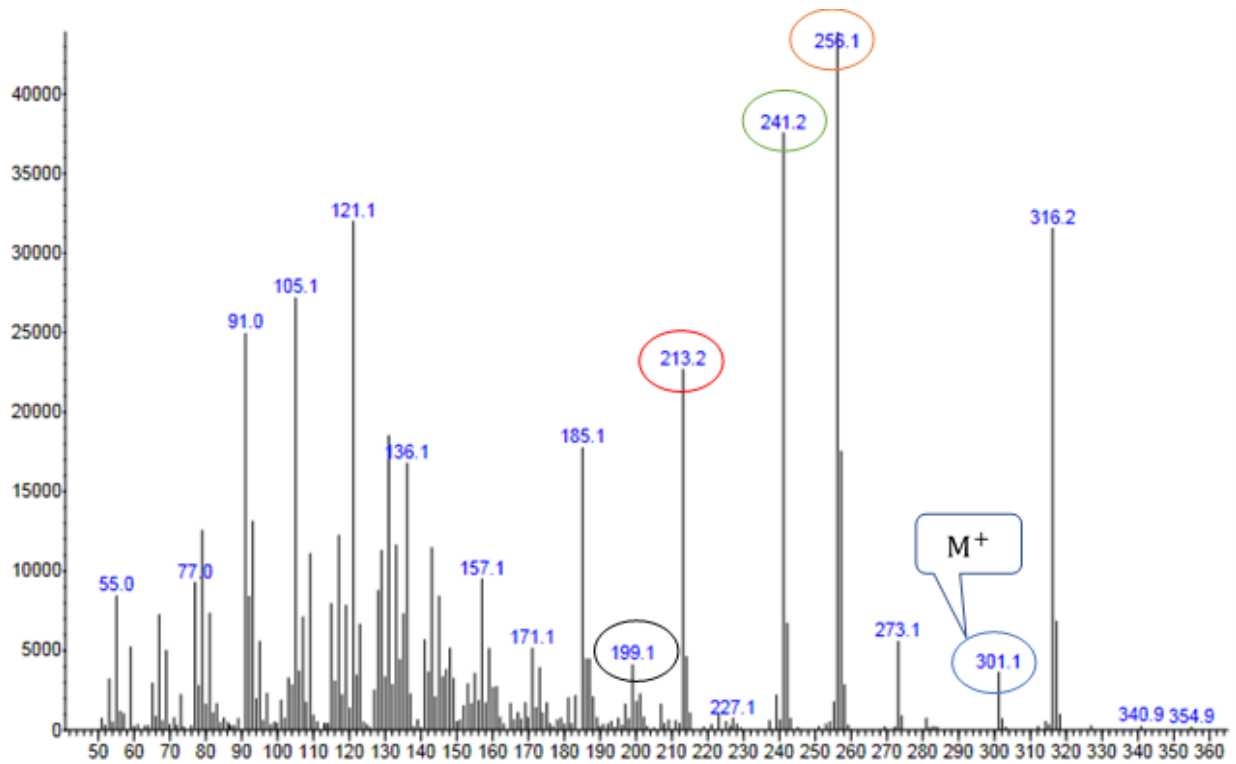


Figura 4.16 – A - Espectro de massa do ácido heptadecanóico; B - Proposta de fragmentação.

A.



B.

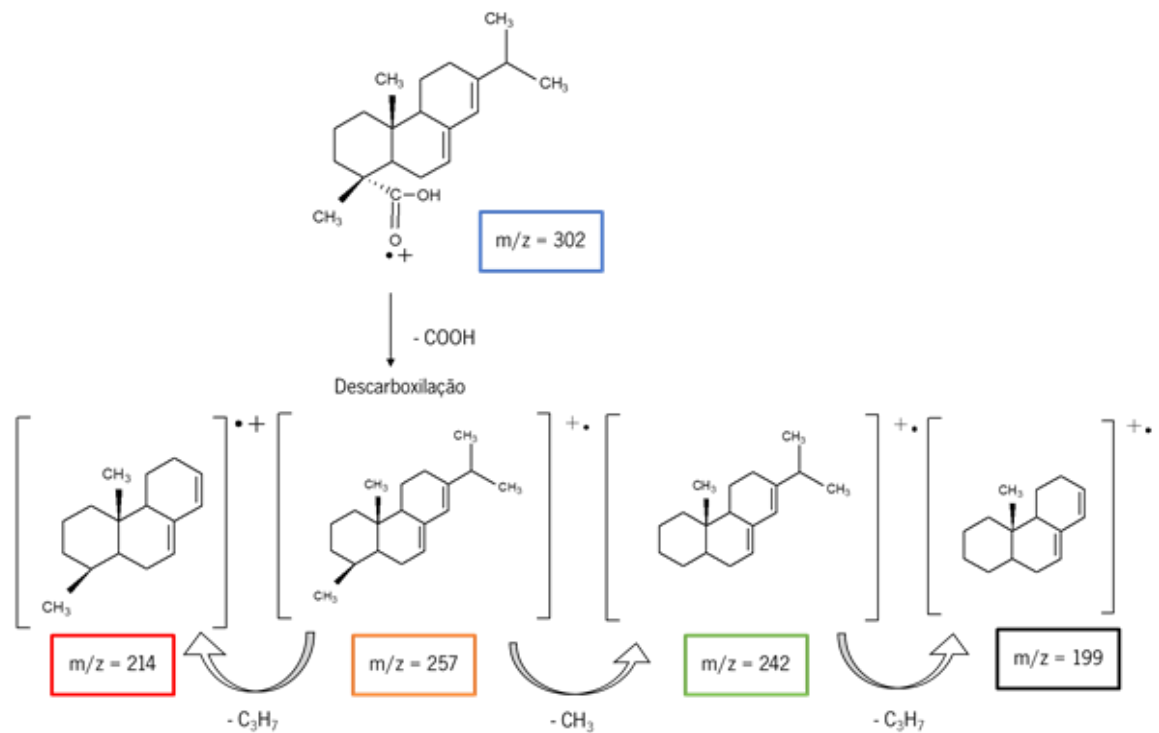


Figura 4.17 - A – Espetro de massa do ácido abiético; B – Proposta de fragmentação.

Na figura 4.18 estão apresentados os resultados obtidos após a análise de três cargas diferentes de cada fornecedor da Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A.

Antes de analisar os resultados é importante frisar que a colofónia brasileira provém da espécie *Pinus elliottii*, a portuguesa e espanhola da espécie *Pinus pinaster* e a chinesa da espécie *Pinus massaniana* (tabela 2.1, capítulo 2).

Na figura 4.18, verifica-se que independentemente da origem da colofónia os ácidos resínicos maioritários são o ácido abiético, isopimárico e o neoabiético, o que vai de encontro aos valores apresentados na tabela 4.18. Em algumas cargas de colofónia brasileira observa-se uma pequena percentagem de ácido comúnicico, como esperado. Pois, este ácido resínico é característico das colofónias provenientes das espécies *Pinus elliottii*.

De modo geral, as colofónias de diferentes origens possuem o mesmo tipo de ácidos resínicos, mas com percentagens diferentes. As oscilações observadas poderão ser provocadas por alguns fatores, como por exemplo a espécie, as condições climáticas, o próprio processo de destilação, as características do solo, entre outros. Mas atenção, este método apresenta um erro associado de 27 % (capítulo 4.2.1.2), logo a variação do teor dos ácidos resínicos observada poderá ser explicada pelas incertezas associadas à derivatização.

Ainda na figura 4.18, conclui-se que as colofónias extraídas das espécies resinosas, colofónia de gema, possuem uma composição semelhante. A colofónia proveniente de um subproduto do fabrico da pasta de papel, *Tall-oil*, apresenta uma composição química diferente da colofónia de gema, visto que contém alguns compostos (A, B, C) inexistentes na colofónia de gema.

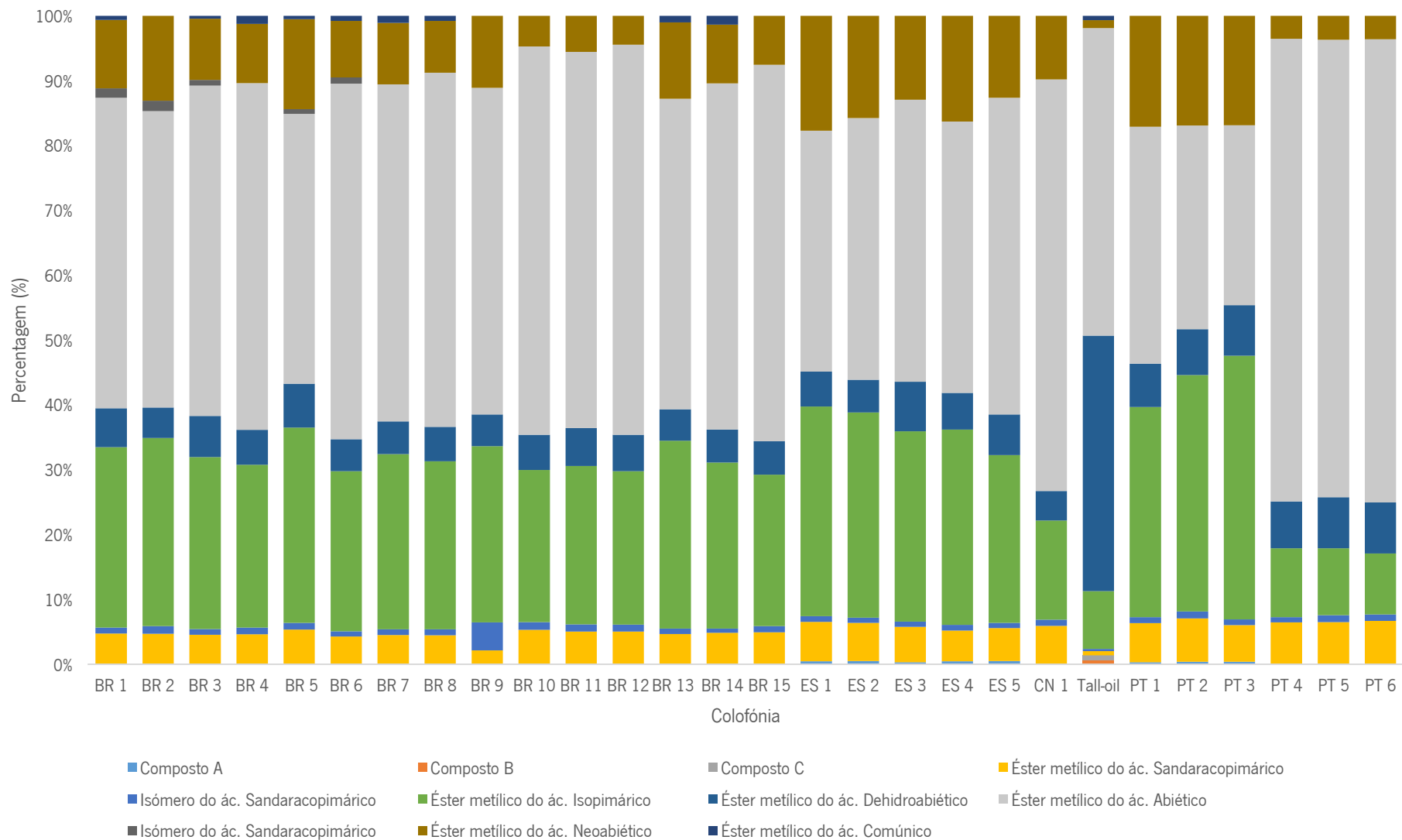


Figura 4.18 - Caracterização das colofónias de diferentes origens: BR – Brasileira; ES – Espanhola; PT – Portuguesa; CN – Chinesa.

4.2.1.1. Análise de Componente Principal

Análise de Componente Principal (PCA) é dos métodos estatísticos mais aplicados para analisar dados multivariados. O PCA permite transformar um conjunto de variáveis intercorrelacionadas, num conjunto de novas variáveis não correlacionadas, as componentes principais. O objetivo deste tratamento estatístico é determinar um pequeno número de componentes principais que seja responsável por explicar uma proporção elevada da variância total relacionada com o conjunto original. A primeira componente principal (PC1) explica a maior proporção de variância nas variáveis estudadas. A segunda componente principal (PC2) explica a maior proporção de variância não explicada pelo PC1 (Brereton, 2003).

Na figura 4.19 apresenta-se o gráfico dos “scores” obtido pela análise de PCA. Este gráfico explica a variabilidade entre amostras com base nas duas componentes principais, PC1 e PC2. Na figura 4.19 as cargas de colofónia rodeadas a vermelho são de origem brasileira, a verde de origem portuguesa e espanhola e a azul de origem chinesa.

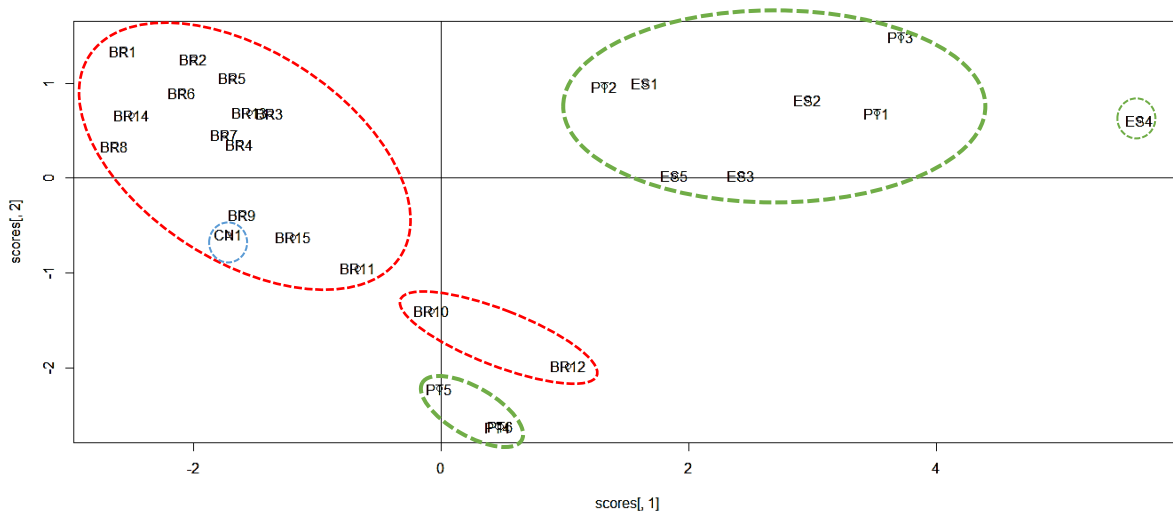


Figura 4.19 - Gráfico dos “scores” obtido da análise de componente principal.

Observando o gráfico dos “scores” (figura 4.19), conclui-se que as colofónias de diferentes origens apresentam uma composição diferente, com a exceção da colofónia portuguesa e espanhola, uma vez que se encontram agrupadas na mesma área. O facto de a composição da colofónia portuguesa e espanhola serem similares já era esperado, uma vez que provém da mesma espécie.

Na figura 4.19 é possível observar que algumas das colofónias surgem fora da área característica. Esta diferença poderá dever-se a fatores como a época da resinagem, o clima, a espécie, o tipo de solo, a

Tabela 4.20 - Designação das letras apresentadas no gráfico dos “Loadings”.

Letra	Composto
A	Composto A
B	Composto B
C	Ácido sandaracopimárico
D	Ácido isopimárico
E	Ácido dehidroabiético
F	Ácido abiético
G	Composto C
H	Ácido neoabiético
I	Ácido comúncio

Na figura 4.20 verifica-se que os vetores com dimensões maiores correspondem ao ácido abiético (letra F), ao ácido neoabiético (letra H) e ao ácido isopimárico (letra D). Logo, estes são compostos que explicam a principal variabilidade entre amostras.

Na figura 4.20, constata-se que o ângulo entre o vetor do ácido neoabiético (letra H) e do ácido isopimárico (letra D), ou entre o composto B e o ácido sandaracopimárico (letra C) é quase nulo (0°), o que significa que estes compostos explicam a mesma variabilidade.

Como o ângulo entre o vetor do composto C (letra G) e do ácido abiético (letra F), do ácido comúncio (letra I) e o composto B é aproximadamente de 180° , significa que estes compostos são inversamente proporcionais, isto é quando um aumenta o outro diminui.

Os vetores do composto C (letra G) e o ácido neoabiético (letra H), como o ácido isopimárico (letra D) e ácido abiético (letra F) formam um ângulo de 90° , o que significa que estes componentes são independentes, ou seja, cada um vai definir uma propriedade diferente.

Ainda na figura 4.20, verifica-se que o ácido comúncio (letra I) e o composto C (letra G) são os compostos responsáveis da variância das amostras de colofónia brasileira, ou seja, estes compostos são característicos da colofónia proveniente da espécie *Pinus elliotii*. O ácido isopimárico (letra D), ácido neoabiético (H) e o composto A (letra A) são os compostos característicos da colofónia portuguesa e espanhola, ou seja, os compostos que permitem definir estas colofónias.

4.2.1.2. Precisão do método

Para avaliar a precisão em condições de repetibilidade do método utilizado para caracterizar os ácidos resínicos da colofônia analisou-se três réplicas independentes em três dias diferentes da mesma amostra. Na tabela 4.21 estão apresentados os valores das áreas totais obtidos dos compostos separados pela técnica CG-EM após as análises referidas. Os valores apresentados na tabela 4.21 foram utilizados para calcular a média, desvio-padrão e coeficiente de variação de repetibilidade presentes na tabela 4.22.

Tabela 4.21 - Área total dos compostos separados pela técnica de CG-EM em condições de repetibilidade.

Réplicas	1º dia	2º dia	3º dia
1	45,50	51,21	45,61
2	46,46	69,35	36,37
3	31,16	36,61	32,79

Tabela 4.22 - Valores de desvio-padrão e coeficiente de variação em condições de repetibilidade para o método CG-EM.

Média (U.A)	Sr (U.A)	CVr (%)
43,90	11,77	26,82

Observando a tabela 4.22, verifica-se que o método utilizado apresenta um erro associado de 27 %. Cada laboratório define o grau de exigência em termos de precisão do método, ou seja, o coeficiente de variação (CV) permitido. Geralmente, considera-se que um $CV < 10\%$ é satisfatório. Atualmente, Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A. utiliza este método para identificar e quantificar de forma relativa os componentes separados, logo poder-se-á aceitar e continuar a utilizar este método, tendo sempre em atenção o erro associado.

Uma das incertezas associadas ao erro do método é o erro do volume injetado. Para avaliar o erro do volume injetado realizou-se várias injeções da mesma amostra e determinou-se a área total dos

compostos separados. Os resultados obtidos (tabela 4.23) foram utilizados para calcular a média, desvio-padrão e coeficiente de variação do volume injetado apresentados na tabela 4.24.

Tabela 4.23 - Área total dos compostos separados pela técnica de CG-EM após várias injeções da mesma amostra.

Injeção	Área total
1	46,55
2	48,07
3	45,95
4	43,67
5	44,58
6	53,61

Tabela 4.24 - Valores de desvio-padrão e coeficiente de variação das várias injeções no CG da mesma amostra.

Média (U.A)	Sr (U.A)	CVr (%)
47,07	3,55	7,54

Na tabela 4.24, constata-se que o erro associado ao volume injetado é aproximadamente de 8 %, como este valor é inferior a 10 %, assume-se que o erro associado ao volume de injeção é aceitável. O facto do erro do método e do volume injetado serem 27 % e 8 %, respetivamente, conclui-se que o método de derivatização não é o mais indicado para este tipo de amostras. Futuramente, seria importante explorar o método de derivatização, de modo, a aumentar a reprodutibilidade dos resultados.

4.2.2. Compostos Orgânicos Voláteis

Os compostos químicos que contém átomos de carbono (C) e hidrogénio (H) são designados de compostos orgânicos. Os compostos orgânicos que apresentem pontos de ebulição entre 50 – 250 °C são denominados de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs).

A classificação dos COVs pode ser realizada com base nas características químicas (alcanos, aromáticos, aldeídos, entre outros), nas propriedades físicas (ponto de ebulição, pressão de vapor, número de átomos de carbono, entre outros) e no potencial risco para a saúde (irritantes, neurotóxicos, carcinogênicos, entre outros). No entanto, o mais usual é classificar os COVs de acordo com as gamas do ponto de ebulição (tabela 4.25) (APA, 2009).

Tabela 4.25 - Classificação dos compostos orgânicos voláteis de acordo com o ponto de ebulição. Adaptado (APA, 2009).

Sigla	Descrição	Ponto de ebulição (°C)
COMV	Compostos orgânicos muito voláteis	< 0 a 5 – 100
COV	Compostos orgânicos voláteis	50 – 100 a 240 – 260
COSV	Compostos orgânicos semi-voláteis	240 – 260 a 380 – 400
MOP	Compostos orgânicos associados a matéria particulada ou matéria orgânica particulada	> 380

Os derivados de resina possuem aplicações em tintas, vernizes, colas para carpetes, agentes de limpeza, ou seja, em produtos utilizados em espaços interiores.

Atualmente, existe uma preocupação crescente com a quantidade de COVs existentes nesses produtos, pois a sua utilização em espaços interiores poderá diminuir a qualidade do ar. A preocupação é maior nos Compostos Orgânicos Voláteis (COV) e nos Compostos Orgânicos Semi-voláteis (COSV), visto que possuem pontos de ebulição superiores, sendo libertados de forma prolongada ao longo do tempo.

Para avaliar a quantidade de COVs existentes nos derivados de resina produzidos na empresa, utilizou-se a técnica de HS-CG/EM para uma quantificação relativa (área) dos COVs ao longo do processo de produção dos principais derivados de resina e nos respectivos testemunhos A e B.

Para uma melhor interpretação dos resultados, classificou-se os COVs de acordo com os tempos de retenção. Os COVs com tempos de retenção entre 0 – 6 min são designados de Compostos Orgânicos Muito Voláteis (COMV), dos 9 -14 min de COV e dos 14 -19, 5 min de COSV. Esta divisão foi baseada nos cromatogramas obtidos, como se pode observar na figura 4.21.

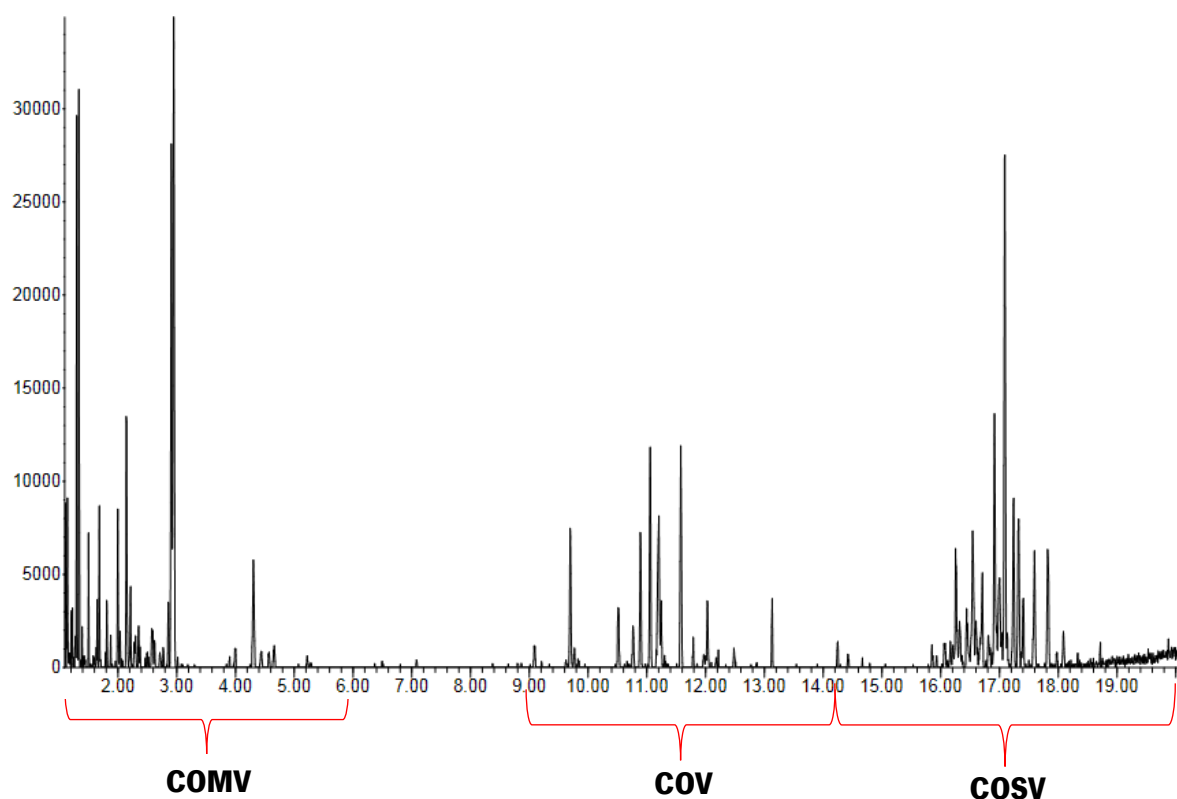


Figura 4.21 - Classificação dos COVs realizada neste estudo.

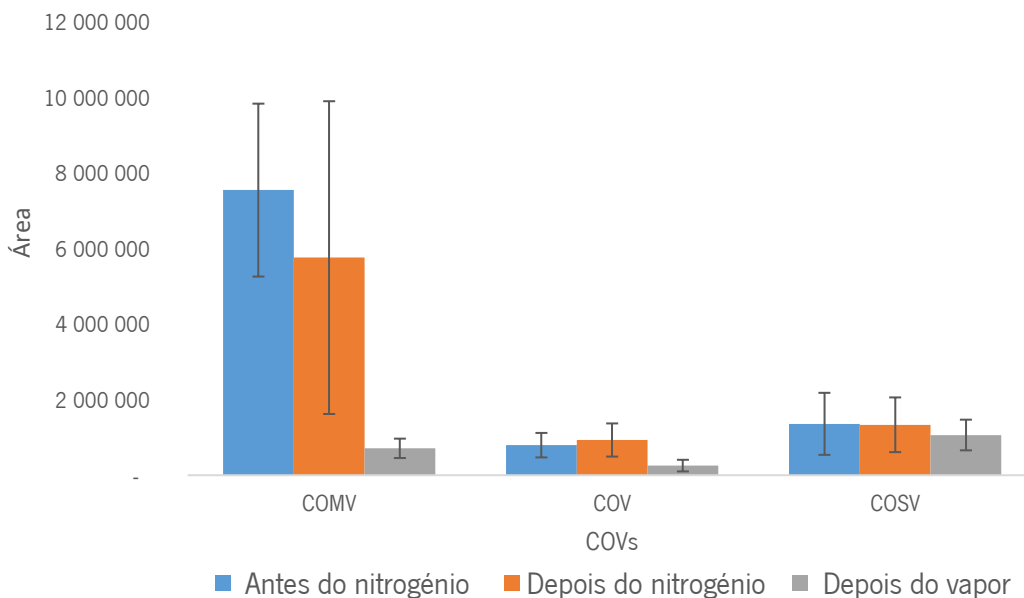
4.2.2.1. Durante o processo de produção

Durante a produção dos derivados de resina ocorrem duas etapas cruciais, a passagem de nitrogénio e de vapor de água. O nitrogénio tem como função arrastar as moléculas de água, produzidas durante o processo de esterificação, deslocando o sentido da reação. Quando o derivado de resina atinge as especificações exigidas pelo cliente, número de ácido, viscosidade, ponte de amolecimento, inicia-se a passagem do vapor que tem como função remover os COVs ainda presentes no produto.

Neste subcapítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos da análise de três amostras do éster de glicerina e do éster de pentaeritritol nas etapas antes e depois do nitrogénio e do vapor de água. Obtidos os cromatogramas quantificou-se as áreas dos picos e calculou-se a média e o desvio-padrão. Com os resultados obtidos elaborou-se os gráficos apresentados na figura 4.22.

Na figura 4.22 estão representados os valores dos COMV, COV e dos COSV antes e depois do nitrogénio e do vapor do éster de glicerina (A) e do éster de pentaeritritol (B).

A.



B.

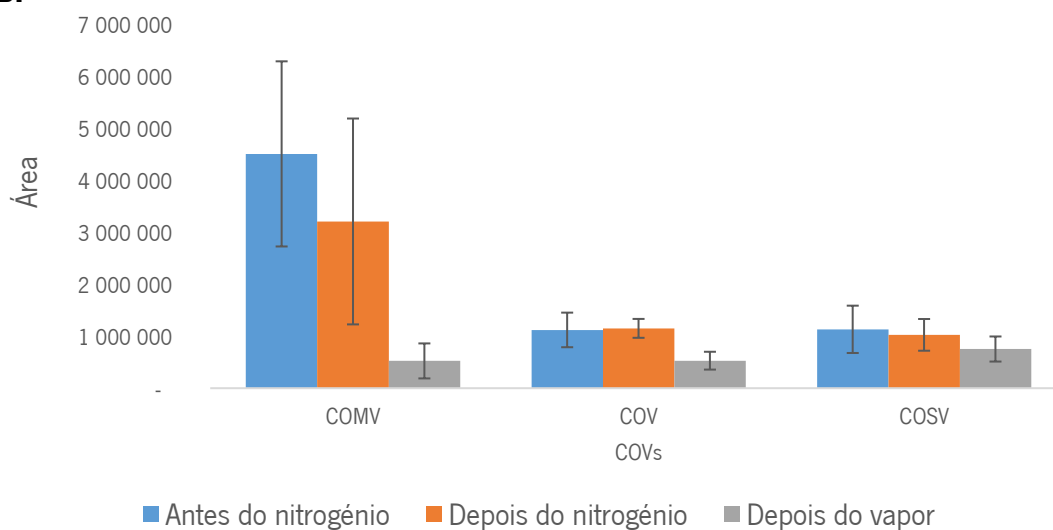


Figura 4.22 - Compostos orgânicos voláteis ao longo do processo de produção: A - Éster de glicerina; B – Éster de pentaeritritol.

Observando a figura 4.22, constata-se que a aplicação de nitrogénio e vapor de água apresentam o mesmo comportamento sob os COVs tanto no éster de glicerina como no éster de pentaeritritol, ou seja, a passagem do nitrogénio não altera a quantidade dos COVs, como esperado.

Por outro lado, o vapor de água é bastante eficiente na remoção dos COMV e dos COV. No entanto, a passagem do nitrogénio não é suficiente para remover os COSV, mantendo-se constantes deste do início até ao fim da reação.

O facto de o vapor de água ser mais eficiente do que o nitrogénio já era esperado, uma vez que a massa molecular do nitrogénio (N_2) é superior à do vapor de água (H_2O), logo para o mesmo caudal no mesmo reator vão ser introduzidos uma quantidade superior de moléculas de água comparativamente às de nitrogénio.

Ainda na figura 4.22 A e B, observa-se uma grande variabilidade na área dos COVs entre amostras. Esta variação pode ser causada pelo tipo acondicionamento na amostra, pela homogeneidade da amostra, diferentes matérias-primas, entre outros.

Futuramente, seria importante analisar os COVs num conjunto de amostras mais alargado, de forma a reduzir o desvio-padrão.

4.2.2.2. Testemunho A e B

Um dos objetivos para este estudo era quantificar relativamente os COVs do éster de glicerina e de pentaeritritol nos testemunhos A e B. O testemunho A e B são a mesma amostra, mas em momentos diferentes, o testemunho A é amostra retirada no início do embalamento. O testemunho B corresponde à amostra retirada no fim do embalamento.

Analisou-se três amostras diferentes do testemunho A e B do éster de glicerina e do éster de pentaeritritol. Obtidos os cromatogramas quantificou-se as áreas dos COMV, COV e COSV. De seguida, utilizou-se os valores das áreas para calcular a média e o desvio-padrão. Com estes valores elaborou-se os gráficos apresentados na figura 4.23.

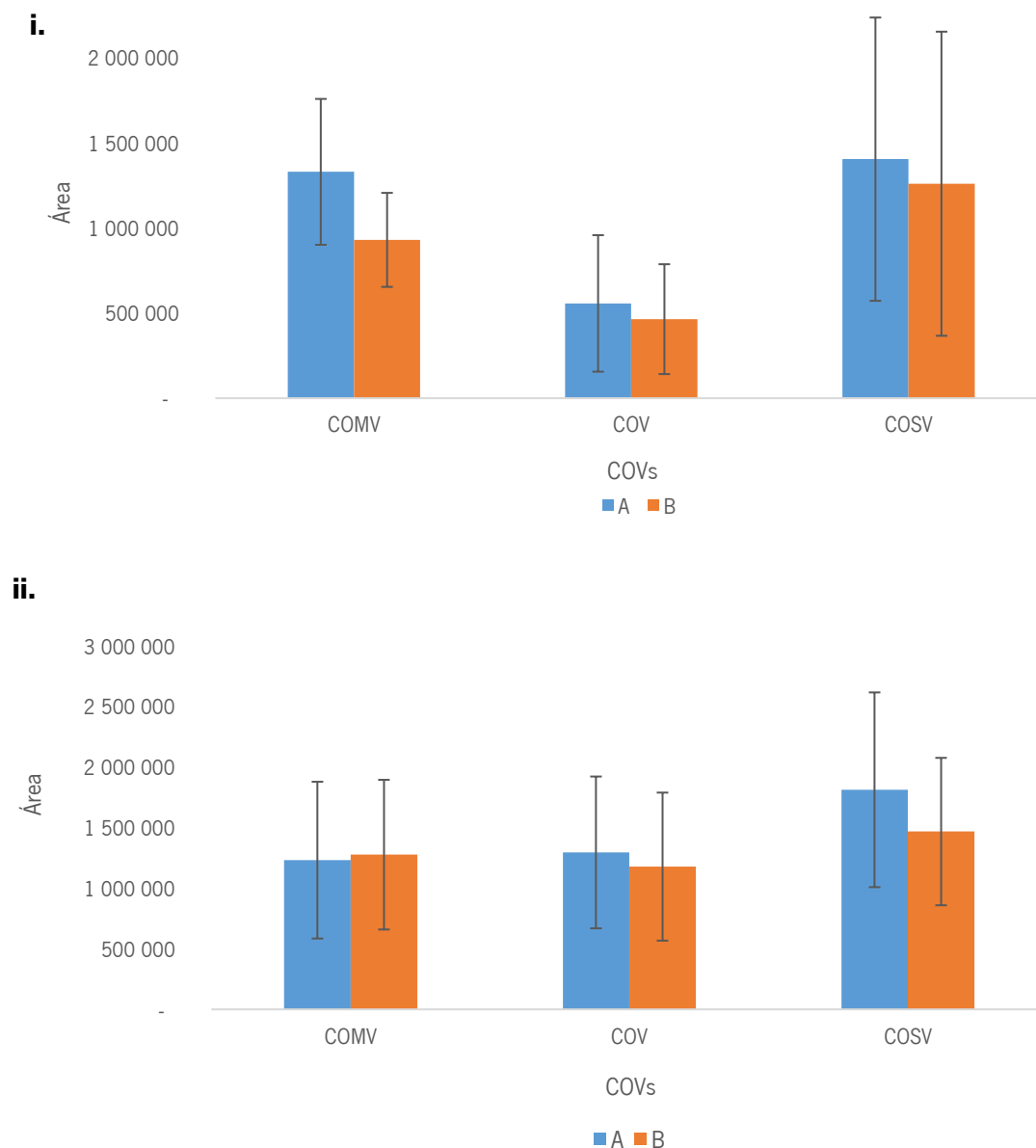


Figura 4.23 - Compostos orgânicos voláteis do testemunho A e B: i. – Éster de glicerina; ii. – Éster de pentaeritritol.

Na figura 4.23, verifica-se que não há alteração dos COVs do testemunho A para o testemunho B, como esperado, pois o testemunho A e B são a mesma amostra, mas em tempos diferentes. No entanto, seria possível observar a diminuição dos COMV, uma vez que estes compostos volatilizam rapidamente, devido ao baixo ponto de ebulição.

A variabilidade das amostras observada na figura 4.23 poderá ser explicada pela forma como se realizou este estudo, pois executou-se a análise individual de três amostras provenientes de três reações diferentes com diferentes matérias-primas.

Futuramente, seria importante repetir este estudo, mas analisar a mesma amostra ao longo do processo de embalamento e também num conjunto de amostras mais alargado de forma a reduzir a variabilidade das amostras.

4.2.2.3. Precisão do método

Para avaliar a precisão em condições de repetibilidade do método de HS-CG/EM analisou-se três réplicas independentes em três dias diferentes da mesma amostra. As amostras foram armazenadas em frascos com tampa roscada devidamente identificados, numa sala com temperatura controlada de 21°C. Todas as amostras analisadas foram acondicionadas deste modo.

Na tabela 4.26 estão apresentados os valores das áreas totais dos COMV (0 – 6 min), COV (9 – 14 min) e COSV (14 -19,5 min) separados após as análises referidas. Os valores apresentados na tabela 4.26 foram utilizados para calcular a média, desvio-padrão e coeficiente de variação de repetibilidade presentes na tabela 4.27.

Tabela 4.26 - Área total dos COVs em condições de repetibilidade.

	COMV	COV	COSV
1º Dia	1 827 663	1 004 752	2 685 437
	1 657 068	870 632	2 235 273
	1 638 217	859 363	2 828 798
2º Dia	1 928 880	1 074 894	2 637 786
	2 009 156	1 029 834	2 402 469
	1 771 129	896 296	2 190 121
3º Dia	2 268 789	1 047 568	2 395 607
	1 794 606	943 076	2 632 431
	1 506 627	784 930	1 861 127

Tabela 4.27 - Valores de desvio-padrão e coeficiente de variação em condições de repetibilidade para o método HS-CG/EM.

	Média (U.A)	Sr (U.A)	CVr (%)
COMV	1 822 459	226 351	12,42
COV	945 705	99 384	10,51
COSM	2 429 894	301 964	12,43

Observando a tabela 4.27, constata-se que o método de HS-CG/EM (descrito no capítulo 3.2) apresenta um erro associado de 12 %. De acordo com os objetivos da Eurochemicals Pine Rosin S.A. considera-se que este erro é satisfatório.

Inicialmente, este método apresentava erros na ordem dos 60 %, sendo impossível obter resultados confiáveis e reprodutíveis. Para diminuir o erro do método alterou-se a massa pesada, de 1 g para 0,5000 g, e aumentou-se o tempo de equilíbrio no forno de amostragem do Headspace, de 30 min para 45 min. O ajuste destas variáveis permitiu diminuir o erro do método, melhorando, significativamente, a reprodutibilidade dos resultados.

Capítulo 5

CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

Os objetivos propostos pela Eurochemicals Pine Rosins Portugal S.A. para este estágio curricular foram focados em dois métodos instrumentais, a espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR) e a cromatografia gasosa com detetor de espectrometria de massa acoplada com o Headspace (HS-CG/EM), de forma a proporcionar uma análise e caracterização avançada das matérias-primas e do produto acabado, operando em simultâneo com o laboratório de qualidade e com a investigação e desenvolvimento de novos produtos.

A técnica de espectroscopia de FTIR-ATR foi aplicada no sentido de operar como uma técnica rápida e eficaz no controlo de qualidade das matérias-primas no ato de receção. Criou-se uma biblioteca de espectros de infravermelho de todas as matérias-primas recebidas na empresa e definiu-se critérios de aceitação das mesmas. Este método mostrou ser expedito no controlo de qualidade, essencialmente, das matérias-primas. Atualmente, esta técnica está a ser executada com êxito e totalmente implementada. Relativamente ao produto acabado, técnica de FTIR-ATR poderá ser utilizada para avaliar a evolução das reações de esterificação entre os grupos carboxílicos dos ácidos resínicos e os grupos hidroxilos, por observação das bandas absorção resultantes da esterificação (C=O; C-O-C). Deste modo, esta técnica poderá complementar outras técnicas de monitorização da esterificação.

Na parte da cromatografia gasosa, a técnica HS-CG/EM foi utilizada para quantificar relativamente os COVs nos principais derivados de resina em diferentes etapas do processo de produção e no produto acabado. Esta análise demonstrou que o vapor é mais eficiente que o azoto, principalmente, na remoção dos COMV.

A técnica de CG/EM foi aplicada para caracterizar os ácidos resínicos presentes na constituição da colofónia, permitindo identificar diferenças na composição química das mesmas. Comprovou-se que as colofónias de gema de diferentes origens apresentam uma constituição relativamente diferente, observando-se uma oscilação nas percentagens dos ácidos resínicos. No caso da colofónia de gema e o *Tall-oil* verificou-se que a composição química é distinta. Estas conclusões foram corroboradas pela análise de componente principal que permitiu identificar as variáveis que explicam a variabilidade entre amostras.

Assim, os objetivos propostos para esta dissertação foram cumpridos; a técnica de FTIR-ATR foi implementada com sucesso na empresa para o controlo de qualidade das matérias-primas e a técnica de cromatografia gasosa foi desenvolvida no sentido de auxiliar a investigação e Desenvolvimento de novos produtos. Além disso, esta técnica também pode ser aplicada no controlo de qualidade de

matérias-primas, por exemplo a colofónia, permitindo identificar os compostos presentes na sua constituição, o grau de pureza e a sua origem.

5.1. Recomendações para trabalho futuro

Como sugestões para trabalhos futuros ou continuação do presente trabalho, seria interessante abordar os seguintes aspetos:

- Otimizar o método de derivatização para os ácidos resínicos, de forma a aumentar a reprodutibilidade dos resultados;
- Desenvolver o método de PCA, até mesmo implementar no Laboratório de Qualidade, pois permitirá um controlo e rigoroso das matérias-primas, possibilitando a classificação das mesmas de acordo com a origem.
- Desenvolver um método para quantificar de forma absoluta os COVs dos derivados de resina.
- Otimizar os critérios de aceitabilidade dos espetros de IV das matérias-primas.

Capítulo 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, O, L., s/data. Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier: Feliz combinação de velhos conhecimentos de ótica, matemática e informática. Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, pp. 21.
- APA: Agência Portuguesa do Ambiente., 2009. Qualidade do Ar em espaços interiores - Guia técnico, pp. 56.
- ASTM: ASTM D36 / D36M-14e1, Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)., 2014a. Site disponível: ASTM International, West Conshohocken (Última atualização: s/data), URL: <https://www.astm.org/Standards/D36>. Consultado em 19 jan. 2018.
- ASTM: ASTM D5478-13, Standard Test Methods for Viscosity of Materials by a Falling Needle Viscometer., 2013. Site disponível: ASTM International, West Conshohocken. URL: <https://www.astm.org/Standards/D5478.htm>. Consultado em 19 jan. 2018.
- ASTM: ASTM D974-14e2, Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration., 2014b. Site disponível: ASTM International, West Conshohocken (Última atualização: s/data). URL: <https://www.astm.org/Standards/D974.htm>. Consultado em 19 jan. 2018.
- Baugh, P, J., 1993. Gas Chromatography A Practical Approach. Oxford: Oxford University Press, 133, pp. 426.
- Beesley, T, E., Buglio, B., Scott, R, P, W., 2001. Quantitative chromatographic analysis. Marcel Dekker, Inc, New York, 85, pp. 373.
- Berthier, S., Kokutse, A, D., Stokes, A., Fourcaud, T., 2001. Irregular heartwood formation in maritime pine (*Pinus pinaster Ait*): Consequences for biomechanical and hydraulic tree functioning. *Annals of Botany*, 87, pp. 19 - 25.
- Brereton, R, G., 2003. Pattern Recognition. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. John Wiley & Sons, Ltd pp. 185 - 269.
- Bruker: Bruker Optics., 2011. Attenuated Total Reflection (ATR) – a versatile tool for FT-IR spectroscopy. Site disponível: Bruker Optics Inc. (Última atualização: s/data). URL: https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectroscopy/FT-IR/ALPHA/AN/AN79_ATR-Basics_EN.pdf. Consultado em: 22 jan. 2018.
- Chiaradia, M, C., Collins, C, H., Jardim, I, C, S, F., 2008. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. *Química Nova*, 31, 3, 623-636, pp. 14.

- Chupin, L., Motillon, C., Bouhtoury, C., Pizzi, A., Charrier, B., 2013. Characterisation of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannin extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC. *Industrial Crops and Products*, 49, pp. 897 - 903.
- Coppen, J, J, W., Hone, G, A., 1995. Gum Naval Stores: Turpentine and rosin from pine resin. *Natural Resources Institute*, pp. 62.
- Coskun, O., 2016. Separation techniques: Chromatography. *North Clin Istanbul*, 2, pp. 156 – 160.
- DAPF: Divisão de apoio à produção florestal e valorização de recursos silvestres, 2016. Regime Jurídico da resinagem e da circulação de resina. Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas, pp. 15.
- Dass, Chhabil., 2007. *Fundamentals of contemporary mass spectrometry*. Wiley – Interscience, John Wiley & Sons, Inc., pp. 591.
- Derrick, M., 1989. Fourier transform infrared spectral analysis of natural resins used in furniture finishes. *Journal of the American Institute for Conservation*, pp. 15.
- Donker, C., s/data. The chemistry of tackfying resins, *Product Application Manager*, pp. 149 - 164.
- Field, L, D., Sternhell, S., Kalman, J, R., 2008. *Organic structures from spectra*. 4 Ed. John Wiley & Sons, pp. 466.
- Gaillard, Y., Mija, A., Burr, A., Ceretti, E., Felder, E., Sbirrazzuoli, N., 2011. Green material composites from renewable resources: Polymorphic transitions and phase diagram of beeswax/rosin resin. *Termochimica Acta*, 512, pp. 90 - 97.
- Gonçalves, C, N, P., 2010. Contributos para uma maior e melhor utilização da madeira de Pinho bravo em Portugal, *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal, pp. 145.
- Grob, R, L., Barry, E, F., 2004. *Modern practice of gas chromatography*. John Wiley & Sons, Inc., 4ª Ed, pp. 1045.
- ICNF: Instituto da Conservação da natureza e da Floresta, s/ data. Site Disponível: *Pinus pinaster – pinheiro bravo* (Última atualização: s/data). URL: <http://www.icnf.pt/portal/florestas/gf/ps/rp/p-pinaster?searchterm=pinus+pinaster+>. Consultado em 13 dez. 2017.
- ICNF: Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas., 2016. Resinagem. Site disponível: ICNF (Última atualização: 02 jul. 2017), URL: <http://www.icnf.pt/portal/agir/resource/doc/sabma/florest/resin-cartazes-2016>. Consultado em 12 nov. 2017.
- IFN: Inventário Florestal Nacional., 2013. Áreas dos usos do solo e das espécies florestais de Portugal continental. Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas, pp. 35.

- INE: Instituto Nacional de Estatística., 2017. Dados estatísticos - Produção de resina nacional à entrada da fábrica (t) por Localização geográfica. Site disponível: Instituto Nacional de Estatística (Última atualização: 13 jul. 2017). URL: www.ine.pt. Consultado em 26 jan. 2018.
- Ladero, M., Gracia, M., Tamayo, J, J., Ahumada, I, L., Trujillo, F., Garcia-Ochoa, F., 2011. Kinetic modelling of the esterification of rosin and glycerol: Application to industrial operation. *Chemical Engineering Journal*, 169, pp. 319 - 328.
- Ladero, M., Gracia, M., Trujillo, F., Garcia-Ochoa, F., 2012. Phenomenological kinetic modelling of the esterification of rosin and polyols. *Chemical Engineering Journal*, 197, pp. 387 - 397.
- LC: LC/GC`s Chromacademy., s/data. CHROMacademy. Site disponível:Electron Ionization for CG-EM (última atualização: s/data). URL: https://www.chromacademy.com/Electron_Ionization_for_CG-EM_Essential_Guide.html. Consultado em 18 fev. 2018.
- Leite, J, G., 2008. Aplicação das técnicas de espectroscopia FTIR e de micro espectroscopia confocal raman à preservação do património. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal, pp. 76.
- McMaster, M, C., 2008. CG/EM: A practical user`s guide. John Wiley & Sons, Inc., 2ª Ed., pp. 180.
- Monteiro, G, M, M., 2007. Análise de revestimento orgânicos por espectroscopia de infravermelho. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal, pp. 113.
- Mota, R, F, G., 2016. Aumento do tempo de vida de um éster de colofónia. Dissertação de Mestrado, Instituto superior Técnico de Lisboa, Portugal, pp. 134.
- Neves, G, A., Martins, C, A., Miyasava, J., Moura, A, F., 2001. Análise económico-financeira da exploração de *Pinus resinifera* em pequenos módulos rurais. MBA de especialização em Agribusiness, Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade, Universidade de São Paulo, Brasil, pp. 57.
- NIST: National Institute of Standards and Technology., 2017. NIST Livro de Química na Web, SRD 69. Site disponível: NIST (Última atualização: s/data). URL: <http://webbook.nist.gov/>. Consultado em 11 jan. 2018.
- Pathak, Y, V., Nikore, R, L., Dorle, A, K., 1985. Study of rosin and rosin esters as coating materials. *International Journal of Pharmaceutics*, 24, pp. 351-354.
- Pereira, J, M, R., 2015 a. Estimativa do potencial produtivo de resina em pinheiro-bravo no concelho de Castro Daire. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Portugal, pp. 62.

- Pereira, M, M., 2015 b. Desenvolvimento de ligandos e processos para reações de hidrogenação. Dissertação de Mestrado. Universidade de Coimbra, Portugal, pp. 84.
- Perkinelmer, 2004. ATR accessories – An overview. Site disponível: Perkinelmer (Última atualização: s/data), URL: <http://www.perkinelmer.com/>. Consultado em 12 jan. 2018.
- Poole C, F., Schuette, S, A., 1984. Contemporary practice of chromatography. Perkinelmer, 2004. ATR accessories – Na overview. Technical. Note FT-IR spectroscopy, pp. 3.
- Departamento de química, Universidade de Wayne State., 1ª Ed, Elsevier Science Publishers B.V, pp. 708.
- Poole, C, F., Poole, S, K., 1997. Chromatography today. Elsevier, pp. 1025.
- PR: Pine Rosins Portugal., s/data. Produtos. Site disponível: Pine Rosins Portugal (Última atualização: s/data). URL: <http://dev.pinerosins.com/pr-257/>. Consultado em 05 dez. 2017.
- Restek., 2000. Technical Guide for Static Headspace Analysis Using GC. Restek Chromatography Products and Solutions, pp. 20.
- Rosa, M, J, S., 2014. Caracterização de amostras de resina por CG-EM, RMN e análise quimiométrica. Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra, Portugal, pp. 85.
- RP: Resipinus., 2018. Resina & Resinagem. Site disponível: Resipinus Associação de destiladores e exploradores de resina (Última atualização: s/dat). URL: <http://resipinus.pt/resinagem/resina/>. Consultado em 16 jan. 2018.
- SA: Sigma-Aldrich., 2018. SDS & CofA Search. Site disponível: Sigma-Aldrich. (Última atualização: s/data), URL: <https://www.sigmaaldrich.com/portugal.html>. Consultado em 11 jan. 2018.
- Scalarone, D., Lazzari, M., Chiantore, O., 2002. Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials: colophony and Venice turpentine. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 64, pp. 345-361.
- Silverstein, R, M., Webster, F, X., Kiemle, D, J., 2005. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons, Inc. 7ª Ed, pp. 550.
- Sousa, C., 2015. Resina e Design. Contributo para o aumento da extração da resina do pinheiro. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Belas Artes, Universidade do Porto, Portugal, pp. 141.
- Souto, J, C., Yustos, P., Ladero, M., Garcia-Ochoa, Felix., 2011. Disproportionation of rosin on na industrial Pd/C catalyst: Reaction pathway and kinetic model discrimination. Bioresource Technology, 102, pp. 3504 - 3511.
- Stuart, B, H., 2005. Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications. Analytical Techniques in the Sciences, pp. 224.

- Vasco, I, C., 2016. Espécies arbóreas indígenas em Portugal continental. Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas, I. P., pp. 44.
- Wakamiya, I., Newton, R, J., Johnston, J, S., Price, H, J., 2015. Genome size and environmental factors in the genus *Pinus*. *American Journal of Botany*, 80, 11, pp. 1235 - 1241.
- Wilbon, P, A., Chu, F., Tang, C., 2013. Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. *Macromolecular Rapid Communications*, 34, pp. 8 - 37.
- Zinkel, D, F., Soltes, J, D., 1989. Naval Stores: Production Chemistry and Utilization. Pulp Chemical Association pp. 1060.
- Zuo, H., Yang, F., Huang, Q., Xia, Z., 2013. Preparative gas chromatography and its applications. *Journal of chromatographic*, 51, pp. 704 – 715.

ANEXOS

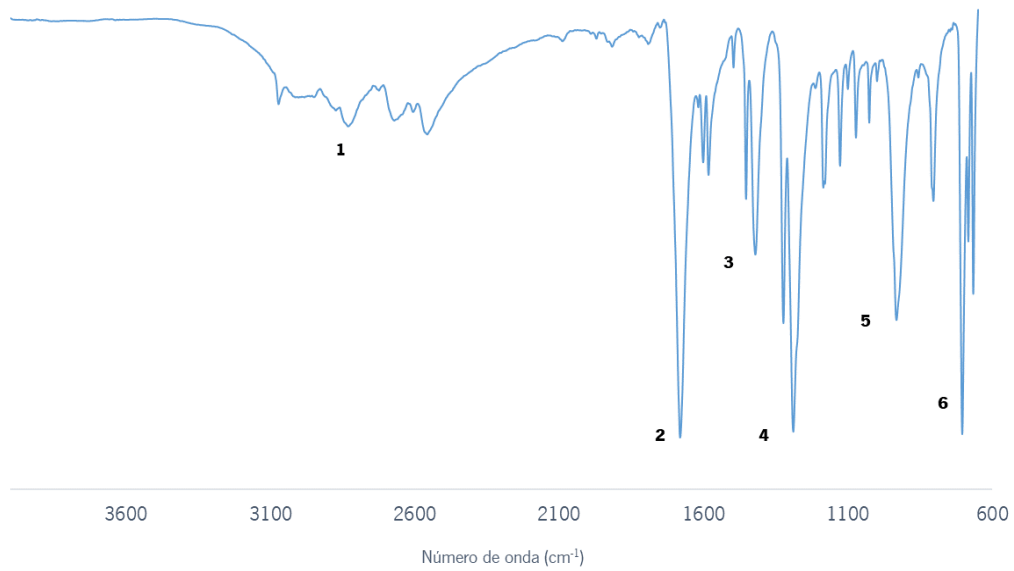
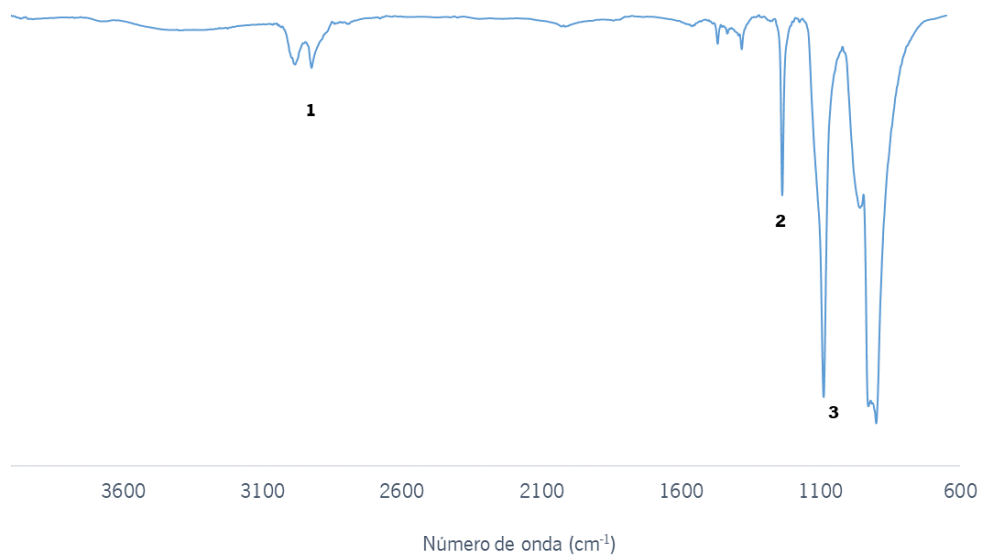
ANEXOS

ANEXO I - Bandas de absorção dos grupos funcionais no infravermelho

Tabela 0.1 - Características dos grupos funcionais na zona do infravermelho médio (MIR). Adaptado (Stuart, 2005).

	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
Compostos alifáticos	Alcanos - Metil (CH₃)	
	2960	Alongamento simétrico da ligação C-H
	2870	Alongamento assimétrico da ligação C-H
	1470	Torção assimétrico da ligação C-H
	1380	Torção simétrico da ligação C-H
	Alcanos - Metilo (CH₂)	
	2930	Alongamento assimétrico da ligação C-H
	2850	Alongamento simétrico da ligação C-H
	1465	Torção (scissoring) da ligação C-H
	1300	Torção (twisting) da ligação C-H
	Alquenos	
	3100-3000	Alongamento da ligação =C-H
	1680-1600	Alongamento da ligação C=C
	1400	Torção no plano da ligação =C-H
Alquinos		
3100-3000	Alongamento da ligação =C-H	
1600-1430	Alongamento da ligação C=C	
1275-1000	Torção no plano da ligação C-H	
900-690	Torção fora do plano da ligação C-H	
Compostos aromáticos	3100-3000	Alongamento da ligação C-H
	1650-1430	Alongamento da ligação C=C
	1275-1000	Torção no plano da ligação C-H
	900-690	Torção fora do plano da ligação C-H
Álcoois e fenóis	3600	Alongamento da ligação O-H - álcoois

	3550-3500	Alongamento da ligação O-H - fenóis
	1300-1000	Torção da ligação C-O
Éteres	1100	Alongamento da ligação C-O-C
	2900-2700	Alongamento da ligação C-H
Aldeídos	1740-1720	Alongamento da ligação C=O - aldeído alifático
	1720-1680	Alongamento da ligação C=O - aldeído aromático
Cetonas	1730-1700	Alongamento da ligação C=O - cetona alifática
	1700-1680	Alongamento da ligação C=O - cetona aromática
Ésteres	1750-1730	Alongamento da ligação C=O - alifática
	1730-1705	Alongamento da ligação C=O - aromática
	1310-1250	Alongamento da ligação C-O - aromática
	1300-1100	Alongamento da ligação C-O - alifática
Anidridos	1840-1800	Alongamento da ligação C=O
	1780-174	Alongamento da ligação C=O
	1300-1100	Alongamento da ligação C-O
Aminas	3355	Alongamento da ligação N-H (duas bandas afiadas para a amina primária (NH ₂) e uma banda para a amina secundária (NH)).
	2780	Alongamento da ligação N-CH ₂
	1615	Torção da ligação N-H, Torção (scissoring) NH ₂
	1360-1250	Alongamento da ligação C-N - aromática
	1220-1020	Alongamento da ligação N-H - alifática
	850-750	Torção (wagging and twisting) da ligação NH ₂
	715	Torção da ligação N-H (wagging)

ANEXO II - Espetros de FTIR-ATR**Figura 0.1** - Espetro de FTIR-ATR da matéria-prima A.**Figura 0.2** – Espetro de FTIR-ATR da matéria-prima B.

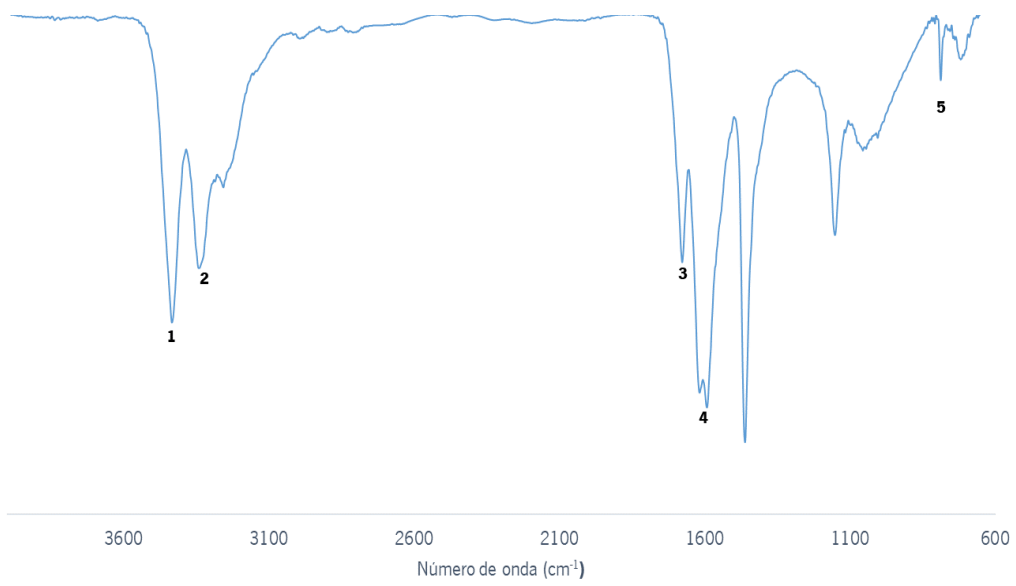


Figura 0.3 - Espectro de FTIR-ATR da matéria-prima C.

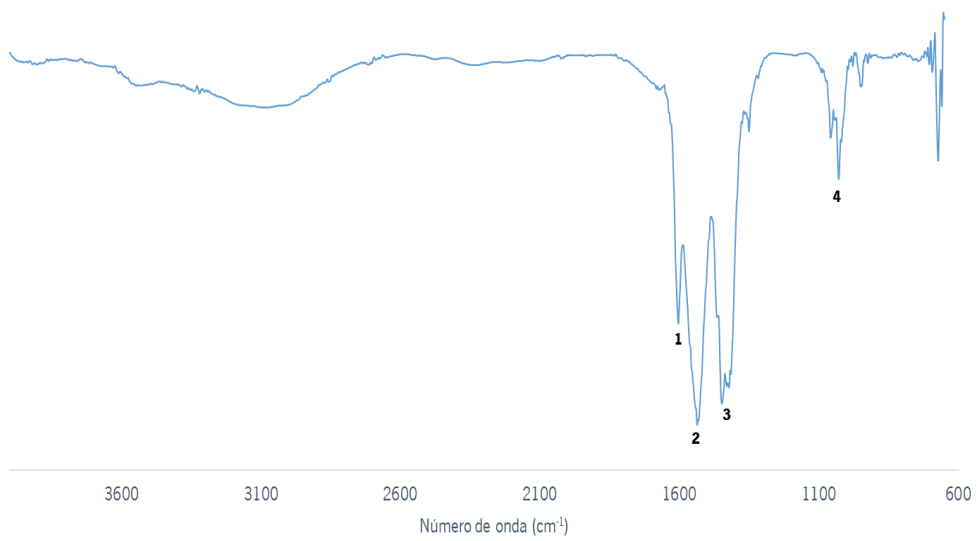


Figura 0.4 – Espectro de FTIR-ATR do estabilizante A.

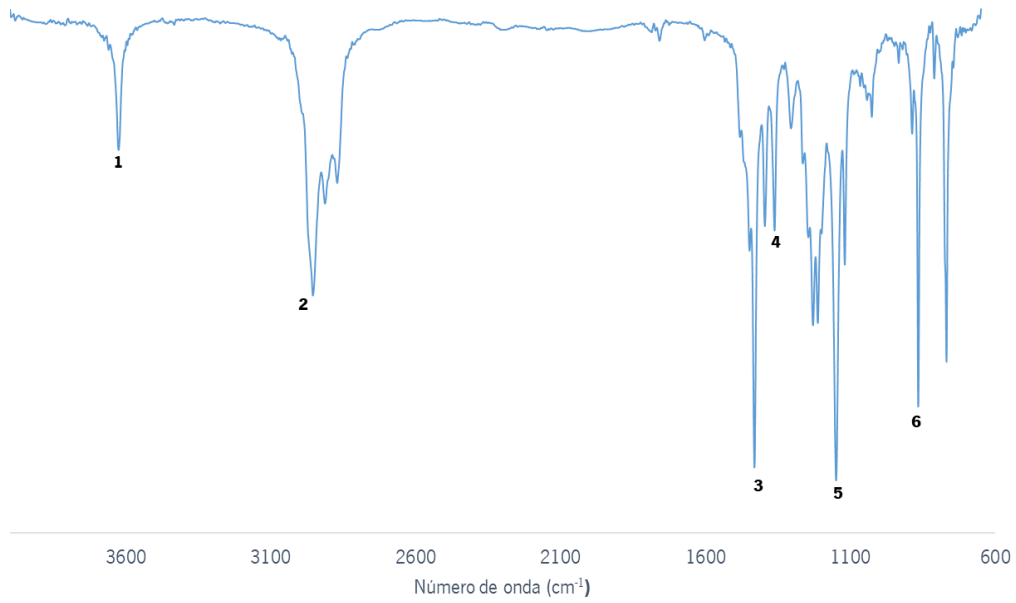


Figura 0.5 – Espectro de FTIR–ATR do estabilizante B.

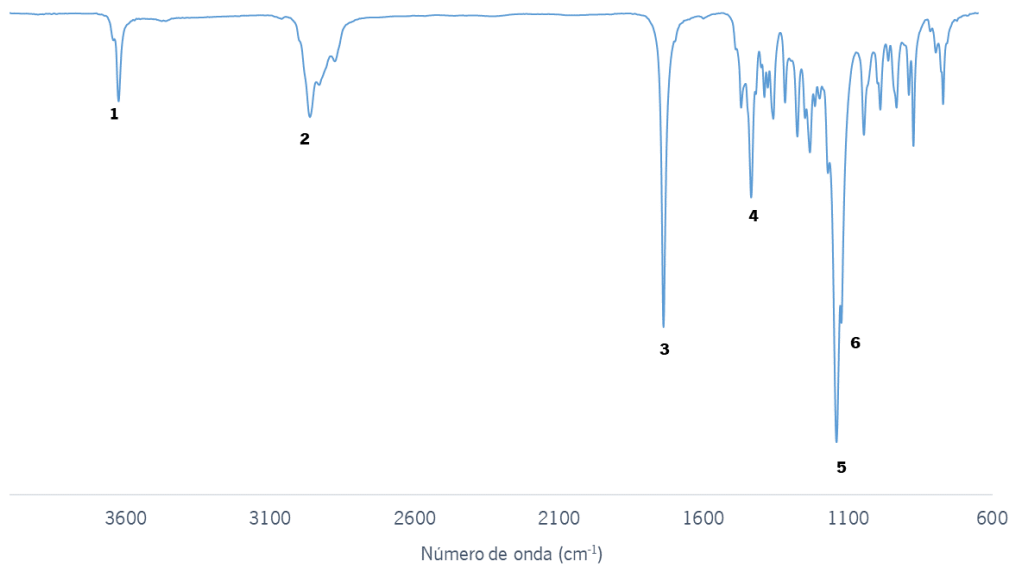


Figura 0.6 – Espectro FTIR–ATR do estabilizante C.

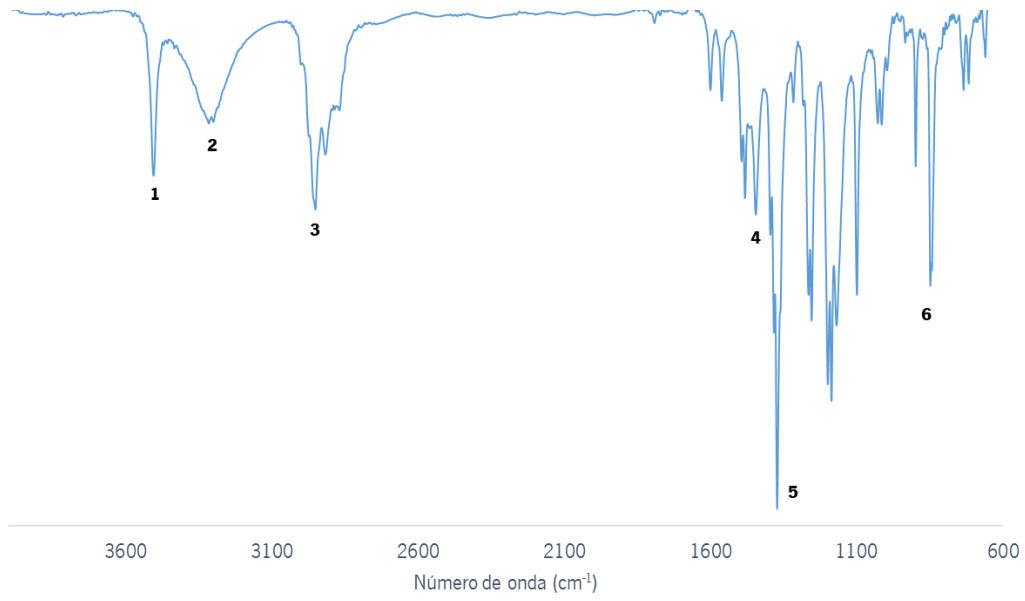


Figura 0.7 – Espectro FTIR-ATR do estabilizante D.