



Polímeros: Ciência e Tecnologia
E-ISSN: 1678-5169
abpol@abpol.org.br
Associação Brasileira de Polímeros
Brasil

Cristine Rodrigues, Viviane; Faria Diniz, Milton; da Costa Mattos, Elizabeth; de Cássia Lazzarini Dutra, Rita

Separação e identificação de aditivos em tinta por TLC-IR/ UATR e extração seletiva

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 26, 2016, pp. 68-74

Associação Brasileira de Polímeros

São Carlos, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47043582011>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc



Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Separação e identificação de aditivos em tinta por TLC-IR/ UATR e extração seletiva

Separation and identification of additives in paint by TLC-IR/ UATR and selective extraction

Viviane Cristine Rodrigues^{1,2}, Milton Faria Diniz³, Elizabeth da Costa Mattos^{1,3} e
Rita de Cássia Lazzarini Dutra^{1*}

¹*Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, São José dos Campos, SP, Brasil*

²*Flint Group Tintas de Impressão LTDA, Cotia, SP, Brasil*

³*Divisão de Química – AQI, Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE, São José dos Campos, SP, Brasil*

*ritalazzarini@yahoo.com.br

Resumo

Vários aditivos são incorporados nas formulações de tintas para evitar defeitos no revestimento e melhorar o desempenho nas aplicações, constituindo, desse modo, um sistema complexo. A caracterização de uma composição pode ser realizada por separações física/ química e técnicas analíticas instrumentais. A análise de multicomponentes é utilizada no estudo de não conformidades, investigação forense e pesquisa e desenvolvimento de novos produtos. As pesquisas correlatas, em geral, utilizam metodologias convencionais, encontrando algumas limitações, o que motiva a utilização de técnicas alternativas, incluindo acoplamentos, para a análise de aditivos em tintas. Nesse contexto, foi avaliada a aplicabilidade do acoplamento (indireto ou *off-line*) das técnicas de cromatografia de camada fina (TLC) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), denominado TLC-IR, e extração seletiva na análise de aditivos em tinta à base de resina poliuretânica (PU) e nitrocelulose (NC). Foi utilizada uma formulação, avaliados três sistemas de eluentes e um tipo de revelador, o de Gibbs. Os espectros FT-IR foram obtidos por Reflexão Total Atenuada Universal (UATR). Os principais resultados mostraram que o plastificante Acetyl Tributyl Citrate (ATBC), aditivo majoritário, foi facilmente identificado por TLC-IR. A metodologia permitiu detectar e diferenciar plastificantes do tipo ftalato, como dioctil ftalato (DOP) e dibutil ftalato (DBP), mesmo em pequena quantidade de amostra, e identificar a oleamide (aditivo promotor de deslize) por meio de extração seletiva e UATR.

Palavras-chave: *tintas, aditivos, TLC/IR, UATR, extração seletiva.*

Abstract

Various additives are incorporated into the paint formulations to prevent coating defects and improving the application performance, so it is a complex system. The characterization of the components present in this system can be performed by physical/ chemical separation and instrumental analytical techniques. Multi component analysis is used in the study of non-compliance, forensic investigation and research and development of new products. The related research generally uses conventional methodologies, finding some limitations, which motivates the use of alternative techniques, including couplings, for additive analysis in paints. In this context, has been reported the coupling (*off-line*) of thin layer chromatography (TLC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) (TLC-IR) and selective extraction in the analysis of additives in ink containing polyurethane (PU) and nitrocellulose (NC) resin. One formulation was evaluated, by using three eluting systems, and one type of developer, Gibbs. The FT-IR spectra were obtained by Universal Attenuated Total Reflection (UATR). The main results showed that the plasticizer Acetyl Tributyl Citrate (ATBC), as the majority additive was easily identified by TLC-IR. The methodology allowed even detect and differentiate phthalates like dioctyl phthalate (DOP) and dibutyl phthalate (DBP), even in small amount of sample, and identify oleamide (slip promoter) by means of selective extraction and UATR.

Keywords: *paints, additives, TLC-IR, UATR, selective extraction.*

1. Introdução

É conhecido que tintas constituem um sistema multicomponente. Sua composição básica contém polímeros, solventes, aditivos e pigmentos. Depois de aplicada sobre

uma superfície, a tinta passa por um processo de secagem formando um filme sólido. Este filme tem entre suas funcionalidades, decoração, acabamento e proteção. As tintas

encontram aplicação em diversos setores industriais, tais como imobiliário, automotivo, naval, aeronáutico, eletrodoméstico, gráficos entre outros^[1].

O setor de tintas gráficas (impressão em embalagens, jornais, e revistas), por exemplo, tem entre suas aplicações, impressões em embalagens do setor alimentício (filme polimérico, papelão, etc.), onde a tinta é impressa sobre a superfície exterior dos materiais de embalagem^[2].

Geralmente, são adicionados às formulações, diversos aditivos, tais como, antiespumantes, silicones, coalescentes, espessantes, conservantes^[3], além de outros como, promotores de adesão, agentes que promovem deslize e plastificantes^[1].

Plastificantes fazem parte das formulações de tintas, para melhorar propriedades como flexibilidade e resistência ao enrugamento. Entre os principais plastificantes estão os ftalatos, como dioctil ftalato e dibutilftalato (DOP e DBP). A migração desses compostos em materiais de embalagens tornou-se uma fonte importante de contaminação para os alimentos. A exposição humana aos ftalatos tem sido uma preocupação crescente, devido aos resultados de estudos toxicológicos em animais^[2].

Castle e colaboradores investigaram a migração dos agentes plastificantes em alimentos como chocolate e batata, enrolando-os em filmes de polipropileno, previamente impressos e armazenando-os por até 180 dias a 20 °C, e considerou que, uma vez que o filme não continha plastificante, a única fonte de contaminação seria a tinta, os níveis de migração chegaram a 6,7 mg / kg no período estudado^[2].

Embora tenha custos mais elevados de produção, os citratos, atuam como plastificantes de grande aceitação, pois são considerados produtos naturais, sem riscos à saúde. O acetil tributil citrato (ATBC) é o mais conhecido, compatível com grande número de resinas, como as vinílicas e as celulósicas. No Brasil, os citratos são ingredientes em filmes poliméricos para embalagens, especialmente quando entram em contato direto com os alimentos^[4].

Com uma preocupação constante por fontes saudáveis de matérias primas por parte da indústria química, existem empresas que proíbem o uso de ftalatos, sendo o ATBC uma opção favorável. O desenvolvimento de métodos que separem e caracterizem os plastificantes em uma composição é de suma importância.

Outros aditivos são incorporados à formulação, por exemplo, titanatos orgânicos, agem como promotor de adesão entre a tinta e o substrato e agente de reticulação para o polímero, ele proporciona benefícios tais como, aderência, cura aprimorada, resistências químicas, térmicas e à água, tempo de secagem reduzido e aumento da resistência a laminação^[5].

Aditivos que promovem deslize são importantes na formulação de tintas gráficas para evitar o *blocking*, fenômeno que ocorre quando uma tinta impressa é transferida para o verso do substrato que está em contato na bobina. Vários fatores ocasionam esse efeito indesejável, como, excesso de solvente, temperatura alta, excesso de tinta transferida, viscosidade alta, umidade e pressão^[1].

Silicones reativos reagem com os polímeros por possuírem radicais livres e se fixam na superfície das tintas, melhorando o deslize superficial, resistência a solventes, ao intemperismo,

e retém menos sujeira. O silicone utilizado na formulação é descrito pelo fabricante como um “polidimetil polissiloxano poliéster modificado hidróxi funcional”^[6].

Desde que silicones são aditivos de alto custo, como alternativa, pode-se utilizar a oleamide, que é de custo mais baixo, porém tende ao amarelamento, desta forma, é comum fazer uma mistura desses compostos nas formulações. A oleamide reduz a fricção entre polímeros e equipamentos de processo e também entre polímero-polímero. Devido à sua migração, forma uma superfície de acabamento que fornece deslize, aderência e resistência ao risco^[7].

Multicomponentes podem ser separados por métodos físicos e químicos, por exemplo em tintas, as cargas inorgânicas e pigmentos podem ser separados, pela dissolução do polímero seguida de centrifugação e aditivos podem ser extraídos com solventes adequados^[8]. Souza avaliou diversos solventes para extração dos plastificantes em policloreto de vinila (PVC), os resultados indicaram que o hexano apresentou bom desempenho e menor impacto ambiental^[9].

Diversas técnicas cromatográficas e espectroscópicas são avaliadas para aplicações em análises de tintas^[10], Cromatografia de camada fina (TLC) é um método bem sucedido, usado para a separação e subsequente comparação de componentes na tinta, por ser rápido, de baixo custo e relativamente simples de ser utilizado.

É conhecido que a espectroscopia FT-IR é uma ferramenta útil para fornecer informações sobre a estrutura molecular orgânica e inorgânica de constituintes numa mistura multicomponente^[11]. Deste modo, produz dados importantes sobre a composição química de uma amostra de tinta, ou seja, sobre os polímeros, aditivos, cargas inorgânicas e pigmentos^[12].

Em certos casos, o acoplamento de técnicas é necessário quando se quer obter informações sobre a composição. Geralmente, a separação é feita por meio de técnicas cromatográficas, seguida por identificação espectroscópica, isto pode ser de forma *online* (direta) ou de forma *off-line* (indireta)^[13].

Técnicas cromatográficas (líquida, gasosa, de camada fina entre outras) acopladas à espectrometria de massas ou espectroscopia FT-IR são eficazes, porque reúnem os benefícios, separação e identificação dos componentes, entretanto, TLC-IR é a mais econômica entre as técnicas descritas acima^[14].

Fuller e Griffiths utilizaram TLC-IR com Refletância Difusa (DRIFT) na identificação de um grande número de compostos, porém essa técnica FT-IR/ DRIFT, apresenta como desvantagem, a interferência das absorções da sílica, material usado como fase estacionária para o recobrimento da placa. Além disso, interações podem ocorrer resultando na mudança do número de onda das bandas de absorção, quando comparado aos espectros das mesmas amostras, analisadas diretamente por infravermelho^[15].

Muitos trabalhos, incluindo alguns recentes, citam a aplicação de TLC-IR na análise *in situ* de multicomponentes, fazendo uso de microscopia FT-IR^[14,16]. Entretanto este acessório é de uso restrito devido ao alto custo e tal qual a análise DRIFT, a fase estacionária pode interferir nas bandas de absorção do material. Para que isso não ocorra, estudos buscam materiais que sejam transparentes para compor a

fase estacionária, tais como, sais inorgânicos, porém alguns adsorvem água ou são de alto custo. Apesar da análise *in situ* ser rápida, a preparação de placas não convencionais de TLC demandam tempo na preparação.

Dutra^[17] demonstrou o uso de TLC-IR, na identificação de aditivos em composições elastoméricas, por meio de técnicas de Transmissão, utilizando pirâmides de KBr ou raspagem da sílica, seguida de filtração com solvente adequado e preparação de pastilhas. No entanto, pirâmides de KBr têm alto custo e as amostras separadas por TLC estão numa concentração muito pequena, desta forma, a preparação de pastilhas, como um método destrutivo, pode promover a perda de material e proporcionar espectros de baixa qualidade.

Uma técnica que têm encontrado destaque na análise de diferentes materiais, em comparação às técnicas de transmissão é a reflexão total atenuada universal (UATR)^[18]. UATR é capaz de realizar a análise não destrutiva de sólidos, pó, líquidos e géis, bem como no estudo de tintas, na análise qualitativa e quantitativa de polímeros^[19].

A identificação de aditivos numa composição de tintas é útil, seja para estudos de toxicologia, meio ambiente ou para previsão de propriedades e resistências. Na literatura consultada, não foram encontradas publicações de acoplamento TLC que é uma técnica acessível com espectroscopia FT-IR/ UATR, que é de última geração. Portanto, nesse trabalho, foi avaliado o acoplamento TLC-IR/ UATR na análise de aditivos em uma formulação de tinta contendo resinas poliuretânica (PU) e nitrocelulose (NC).

2. Materiais e Métodos

Os reagentes, solventes e matérias primas, foram, gentilmente, cedidos pela empresa Flint Group e pelo Instituto de Aeronáutica e Espaço, divisão de química IAE-AQI. A tinta utilizada, neste caso, pode também ser denominada como verniz, uma vez que é isenta de pigmentos e cargas, pois, ambos, quando presentes, podem ser separados por centrifugação^[8]. A composição é mostrada na Tabela 1.

2.1 Análise FT-IR/ UATR

Foi usado o espectrofotômetro FT-IR SPECTRUM ONE PERKINELMER para a obtenção dos espectros, nas seguintes condições: região do infravermelho médio (MIR 4000 a 400 cm⁻¹), resolução: 4 cm⁻¹, 20 varreduras, utilizando-se o acessório de reflexão UATR. As amostras foram colocadas em contato com a superfície do cristal de ZnSe com diamante, sem aplicação de torque.

Tabela 1. Composição da tinta (verniz) analisada.

Descrição	Função	%
Acetato de Etila	Solvente	26,5
Acetyl Tributil Citrato	Plastificante	4,0
Álcool Etílico	Solvente	20,0
Complexo de Fosfato a Base de Titânio	Promotor de adesão	2,0
Oleamida	Agente de Deslize	1,5
Silicone	Reativo de superfície	1,5
Resina Poliuretânica	Polímero	17,8
Resina Nitrocelulose	Polímero	26,7

Todas as matérias primas foram analisadas previamente por FT-IR/UATR. Embora não presentes na formulação, os plastificantes DOP e DBP também foram analisados, pois, conforme mencionado é importante que sejam caracterizados.

2.2 Extração dos aditivos

Aproximadamente 50 mL de tinta foram colocadas sobre um vidro relógio e aguardou-se a evaporação total dos solventes à temperatura ambiente. O filme formado foi retirado com ajuda de uma espátula e cortado em pequenos pedaços, a fim de se aumentar a superfície de contato. Esse filme foi colocado em extrator Soxhlet com hexano e a amostra foi lavada por 4 horas, gerando um extrato, que foi analisado por TLC-IR/UATR.

2.3 Procedimento cromatográfico

Foram utilizadas placas cromatográficas da marca Merck, de vidro, medindo 20 × 20 cm e recoberta com Silica Gel D60. As placas foram reativadas, delimitadas, colocadas em cuba saturada com eluente apropriado e após corrida, foram secas e reveladas com reativo de Gibbs (2,6 dichloro-p-benzoquinone-4-chlorimine), conforme demonstrado por Dutra^[17].

Com o auxílio de uma microsseringa, foram depositados, lado a lado, aproximadamente 15 µL do extrato e dos aditivos puros para utilizá-los como referência de cor e fator de retenção (R_f). A oleamida, que é em pó, foi previamente solubilizada em tetrahidrofurano (THF). R_f é a razão entre a distância percorrida pela amostra em relação à distância percorrida pelo eluente no sistema^[20].

Foram utilizados três sistemas eluentes: o primeiro, proposto, foi baseado em uma pesquisa^[10] que cita diversos tipos de eluentes para análise de tintas, entre eles, uma mistura de acetato de etila/ álcool etílico e água nos seguintes volumes: 70/35/30. Optou-se por esse sistema, uma vez que, a formulação está numa mistura de acetato de etila e álcool etílico.

O segundo eluente, o qual faz uso somente de tolueno, foi baseado em um trabalho desenvolvido na análise qualitativa de aditivos em borrachas^[17]. O terceiro eluente teve como base, os resultados obtidos com os dois anteriores, foi proposto utilizar o tolueno com um solvente menos apolar, como o acetato de etila numa proporção 70/30 (tolueno/ acetato de etila).

2.4 Acoplamento TLC-IR/ UATR

Das manchas separadas nas placas (*spots*), provenientes do extrato e dos aditivos puros, foram anotados os valores de R_f . A sílica que as continha, foi raspada, lavada com hexano, e filtrada. Após evaporação do solvente, foram analisadas por UATR.

3. Resultados e Discussões

3.1 Caracterização por FT-IR/ UATR dos aditivos

Na Figura 1 são mostrados os espectros dos aditivos, analisados diretamente, tal qual recebidos, por UATR, e suas fórmulas estruturais.

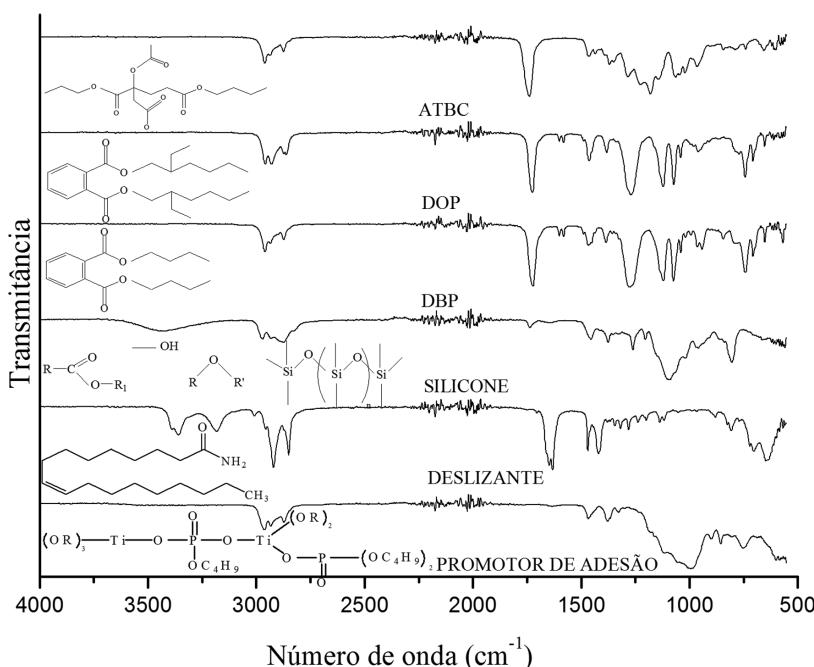


Figura 1. Espectros UATR dos aditivos puros e suas fórmulas estruturais.

Nos espectros do DOP e DBP, observa-se grande similaridade, como a maioria dos espectros de ftalatos, entretanto há uma pequena diferença na região entre 840-960 cm⁻¹, pois no DBP há um dublete e no DOP, há somente uma banda. Na literatura, não está estabelecida claramente a atribuição dessas bandas, provavelmente, por serem fracas. Desde que a única diferença de estrutura química é a presença de mais ligações C-C no DOP e bandas de ligações C-C são médias ou fracas, há indícios de que as bandas observadas nessa região possam estar associadas a esse tipo de ligação.

A Tabela 2 mostra as principais bandas de absorção dos aditivos (cm⁻¹), bem como modos vibracionais e grupos funcionais característicos na região MIR.

As moléculas estão basicamente sujeitas a dois tipos de vibrações, deformação (δ) e estiramento (ν). Para descrever as vibrações, algumas abreviações são utilizadas: estiramento assimétrico (ν_a), estiramento simétrico (ν_s), deformação assimétrica (δ_a), deformação simétrica (δ_s), do tipo rocking (ρ) e do tipo wagging (ω)^[21].

3.2 Análise UATR do extrato da tinta

O extrato, após evaporação do hexano, foi analisado diretamente por UATR. As principais bandas observadas (cm⁻¹), Figura 2, revelam a presença dos seguintes grupos funcionais: 3359 e 3182 (N-H); 2961, 2875, 1468 e 1369 (CH₃); 2934 e 1468 (CH₂); 1738 (C=O); 1660 (C=O); 1632 (NH₂ e/ ou C=C); 1226, 1180 e 1062 (C-O) e 703 (NH₂)^[21].

As absorções estão em acordo com alguns compostos presentes na formulação, tais como, ATBC e oleamida, porém, pode haver sobreposição de bandas, havendo necessidade

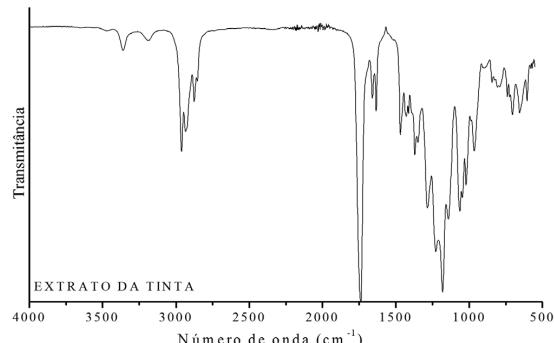


Figura 2. Espectro FT-IR/UATR do extrato da tinta.

de uma técnica prévia de separação, tal como TLC, seguida de identificação por meio de FT-IR.

A análise do extrato constitui uma primeira informação, auxiliando na identificação dos grupos funcionais, por exemplo, numa amostra desconhecida.

3.3 Análise TLC-IR/ UATR - Sistemas Eluentes

Nos sistemas analisados, não houve alterações significativas de cores, apenas oscilação em tons de marrom, portanto realizou-se somente o estudo de valores de R_f, que são mostrados na Tabela 3.

O primeiro sistema apresentou somente uma mancha, o segundo duas e o terceiro, quatro manchas distintas. Na primeira placa, todas as amostras percorreram o sistema chegando muito próximo ao topo e resultou em valores próximos de R_f.

Tabela 2. Atribuição das bandas principais dos aditivos.

Grupo Funcional	DOP	DBP	ATBC	SILICONE	OLEAMIDA	PROM. ADESÃO
$\text{CH}_3(v_a, v_s, \delta_a \text{ e } \delta_s)$	2960	2960	2962	2970	2958	2963
	2874	2874	2875	2877	2852	2874
	1463	1466	1466	1458	1469	1466
	1381	1384	1369	1375	1380	1377
$\text{CH}_2(v_a, \delta_s, p)$	2931	2931	2937	2932	2923	2933
	2861					
	1463	1466	1466	1458	1466	1466
$\text{C=O}(v)$	743	744			722	754
	1729	1728	1747	1735	1659	
$\text{C-O}(v)$	1072	1287	1286	1261		
		1123	1229	1102		
		1074	1183			
			1065			
$\text{ArC-H}(v \text{ e } \delta)$	3070	3090				
	743	744				
$\text{ArC-C}(v);$	1274	1600				
	1123	1580				
		1495				
$\text{O-H}(v)$			3436			
$\text{Si-C}(\delta)$			1261			
$\text{Si-O-Si}(\delta)$			1102			
			1019			
			804			
$\text{N-H}(v);$			3362			
			3191			
$\text{NH}_2(\delta)$			1633			
C=C			1633			
$\text{NH}_2(\omega)$			702			
PO_4			1125			
			1060			
			1011			
Ti-O			598			
			552			
			519			

Tabela 3. Valores de R_f para os três sistemas eluentes.

Composição	Sistemas Eluentes		
	1	2	3
Extrato (spot 1)	0,87	0,04	0,03
Extrato (spot 2)		0,41	0,11
Extrato (spot 3)			0,16
Extrato (spot 4)			0,31
Acetil tributil citrato (ATBC)	0,97	0,41	0,46
Diocetyl Ftalato (DOP)	0,94	0,47	0,46
Dibutil Ftalato (DBP)	0,96	0,45	0,46
Silicone reativo de superfície	0,89	0,34	0,38
Promotor de adesão	0,94	0,06	0,31
Oleamida	0,92	0,16	0,21

No segundo e terceiro sistema, as amostras não percorreram mais que 50% da altura da placa. É possível notar que nos dois últimos sistemas, os plastificantes percorreram mais o sistema, ou seja, possuem os menores valores de R_f .

Somente o ATBC foi separado e caracterizado nos três sistemas, os demais aditivos em menor concentração não foram identificados.

3.3.1 1º Sistema eluente: acetato de etila/ álcool etílico e água

O tempo de eluição foi de 180 minutos, não sendo observada uma boa separação. Na análise qualitativa por TLC, o valor de R_f do extrato ($R_f: 0,87$) sugere que o silicone ($R_f: 0,89$) seja o componente contido na mancha formada, no espectro obtido, por UATR, Figura 3, foram observadas as bandas características do ATBC, aditivo majoritário na formulação. Os demais aditivos em menor concentração nesse sistema, não foram separados por TLC.

3.3.2 2º Sistema eluente: tolueno

No segundo eluente, o tempo de eluição foi de 40 minutos e apresentou maior distinção entre os valores de R_f . O extrato apresentou duas manchas: spot 1 ($R_f: 0,04$), que está próximo ao do promotor de adesão ($R_f: 0,06$) sugerindo que esta seja a constituição da mancha, e o spot 2 ($R_f: 0,41$), sugere a presença de ATBC ($R_f: 0,41$).

Na caracterização por UATR, o spot 1 apresentou as bandas de absorção características da resina poliuretânica, concluindo que parte do polímero foi extraída por hexano. O spot 2 apresentou as absorções do plastificante ATBC.

Nesse sistema, a análise TLC se mostrou eficaz em relação aos valores de R_f . Foi possível também, diferenciar por R_p os plastificantes do tipo ftalato (R_f : 0,45 e 0,47) em relação ao citrato (R_f : 0,41). Os espectros são mostrados na Figura 4.

3.3.3 3º Sistema eluente: acetato de etila e tolueno

O tempo de eluição total da placa foi de 55 minutos e apresentou distinção entre os valores de R_p , a separação foi melhor quando comparada a segunda placa. O extrato apresentou quatro manchas distintas.

Analizando-se os resultados de R_f obtidos, observa-se que o spot 1 (R_f : 0,03) e o spot 2 (R_f : 0,11) não coincidem com nenhum valor de R_f dos aditivos. O spot 3 (R_f : 0,16) está próximo a oleamida (R_f : 0,21), e o spot 4 (R_f : 0,31) está próximo ao promotor de adesão (R_f : 0,31), sugerindo que estes sejam, respectivamente, a constituição das manchas formadas.

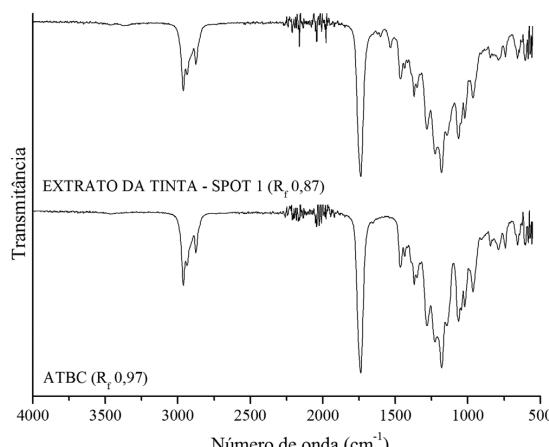


Figura 3. 1º sistema eluente: Espectros FT-IR/UATR do extrato da tinta: spot 1 (R_f : 0,87) versus ATBC (R_f : 0,97) apóis TLC.

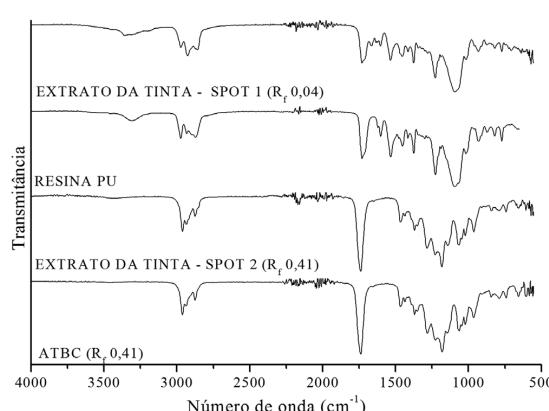


Figura 4. 2º sistema eluente: Espectros FT-IR/UATR do extrato da tinta: spot 1 (R_f : 0,04) versus resina poliuretânica e spot 2 (R_f : 0,41) versus ATBC (R_f : 0,41) apóis TLC.

Ao realizar a análise UATR, Figura 5, nos spots 1, 2 e 3, observaram-se bandas características da resina PU. O spot 4 apresentou as absorções do plastificante ATBC (R_f : 0,46). A análise UATR forneceu essa informação, que pode ser verificada por meio da similaridade dos espectros. Não foi possível fazer uso dos valores de R_f nesse sistema.

3.4 Nova metodologia de extração

No terceiro sistema eluente, o extrato foi deixado em temperatura ambiente por 24 horas, e posteriormente analisado. Observou-se a formação de um precipitado branco, que, após filtragem e lavagem com hexano a frio, foi analisado por UATR. Na caracterização, foram observadas as bandas de absorção da oleamida, Figura 6. Conclui-se que a oleamida é solúvel à quente em hexano e insolúvel a frio, constituindo dessa forma, numa nova metodologia de separação deste composto na formulação.

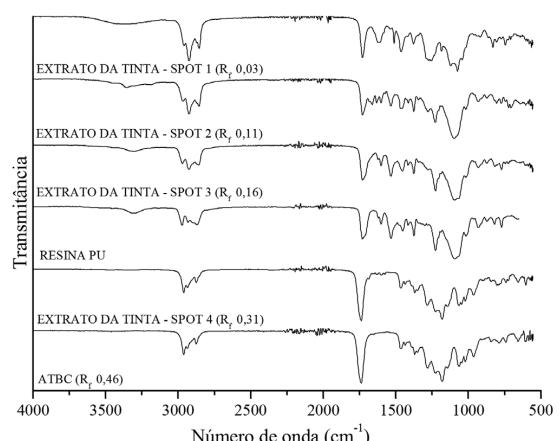


Figura 5. 3º sistema eluente: Espectros FT-IR/ UATR do extrato da tinta: spot 1, 2 e 3 versus resina poliuretânica e spot 4 (R_f : 0,31) versus ATBC (R_f : 0,46) apóis TLC.

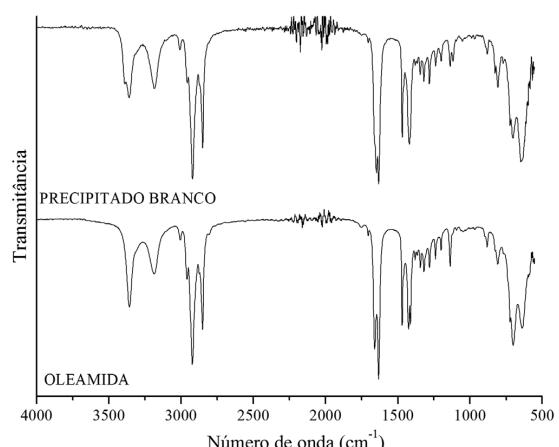


Figura 6. Espectros FT-IR/ UATR do precipitado branco versus a oleamida.

4. Conclusões

Na análise de aditivos em uma formulação de tintas, o reagente de Gibbs não se mostrou um bom revelador. No acoplamento de técnicas não foi observada a interferência de sílica, constituindo uma nova forma de separação e identificação. A análise UATR se mostrou útil, uma vez que requer uma quantidade mínima de amostra.

Foi verificado que o uso de sistema de eluentes não adequados e/ou uma pequena variação de condições experimentais, pode fornecer resultados imprecisos de valores de R_f no TLC. Desta forma, uma técnica de identificação como infravermelho se faz necessária.

Entre os aditivos presentes, foi possível identificar o plastificante do tipo citrato, aditivo majoritário, nos três sistemas eluentes. A metodologia TLC-IR permitiu diferenciar citratos de ftalatos. Uma nova técnica de separação e caracterização da oleamida foi desenvolvida com formação de precipitado.

Bandas características da resina PU foram caracterizadas nos dois sistemas que continham tolueno como eluente. Foi possível observá-los em valores mais baixos de R_f . Não estava prevista a separação do polímero, no entanto, essa pode ser uma boa alternativa na separação e caracterização de polímeros em tintas.

Dentro da metodologia apresentada, fazendo uso de FT-IR/UATR, TLC e técnicas de extração, numa formulação contendo quatro aditivos, foi possível realizar a caracterização de dois aditivos (plastificante ATBC e deslizante oleamida).

A abertura de composição de sistemas multicomponentes é uma tarefa complexa, que exige técnicas sofisticadas, tempo de análise e alto custo. Com a metodologia desenvolvida foi possível identificar dois aditivos, entre os quatro. Com o desenvolvimento de novos reveladores e sistemas eluentes é possível trazer grandes resultados no futuro. A técnica desenvolvida possui o mérito de ser simples, de baixo custo e relativamente rápida, em comparação às usuais e ainda permite a separação e identificação de componentes que estão em baixo teor, na formulação.

5. Referências

1. Fazenda, J. M. R. (2009). *Tintas e vernizes: ciência e tecnologia*. São Paulo: Edgard Blucher.
2. Cão, X. L. (2010). Phthalate esters in foods: sources, occurrence, and analytical methods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(21), 21-43. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1541-4337.2009.00093.x>
3. Golton, W. C. (1992). *Analysis of paints and related materials: current techniques for solving coatings problems*. West Conshohocken: ASTM International. <http://dx.doi.org/10.1520/STP1119-EB>
4. Santos, R. P. O. (2012). *Compósitos baseados em PET reciclado, fibras de sisal e plasticizantes oriundos de fontes renováveis* (Dissertação de mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
5. Product Bulletin – DorfKetal. (2014). Recuperado em 04 de novembro de 2014, de <http://www.dorfketal.com/including/PDF%20Files/>.
6. Altana. *Technical data sheet: BYK chemie GMBH literature*. (2014). Recuperado em 04 de novembro 2014, de <http://www.byk.com/en/support/additives/literature/>.
7. AkzoNobel. *Our Products*. (2014). Recuperado em 04 de novembro 2014, de https://www.akzonobel.com/polymeradditives/our_products.
8. Dutra, R. C. L., Takahashi, M. F. K., & Diniz, M. D. (1995). Importância da preparação de amostras em espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) na investigação de constituintes em materiais compostos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 5(1), 41-47.
9. Souza, M., Corio, P., Temperini, M. L. A. (2009). Aplicação de espectroscopias Raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de PVC esticável. *Química Nova*, 32(6), 1452-1456. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000600017>.
10. Chen, H. S., Meng, H. H., & Cheng, K. C. (2002). A survey of methods used for the identification and characterization of inks. *Forensic Science Journal*, 1(1), 1-14.
11. Yang, S.-H., Shen, J. Y., Chang, M. S., & Wu, G. J. (2012). Quantification of vehicle paint components containing polystyrene using pyrolysis: gas chromatography/mass spectrometry. *Analytical Methods*, 4(7), 1989-1995. <http://dx.doi.org/10.1039/c2ay05809j>.
12. Palus, J. Z., Michalska, A., & Birczynska, A. W. (2011). Characterization of paint samples by infrared and Raman spectroscopy for criminalistic purposes. *Journal of molecular structure*, 993,(1-3), 134-141.
13. Schernau, W., Hueser, B., & Weber, K. (1992). *Modern analytical techniques for coating and coating material*. In: W. C. Golton, *Analysis of paints and related materials: current techniques for solving coatings problems* (pp. 3-21). Philadelphia: ASTM.
14. He, W., Cheng, G., Zao, F., Lin, Y., Huang, J., & Shanks, R. (2005). Separation and identification of multicomponent mixture by thin-layer chromatography coupled with Fourier transform-infrared microscopy. *Spectrochimica Acta*, 61(8), 1965-1970.
15. Wall, P. E. (2005). *Thin-layer chromatography: a modern practical approach*. London: The Royal Society of Chemistry.
16. Fan, X., Guo, R., Shi, J., Wu, H., He, A., Wei, Y., Liu, C., Weng, S., Yang, Z., Xu, Y., Noda, I., Wu, J. (2013). Analysis of a benzamide mixture by TLC-FTIR. *Journal of Spectroscopy*, 2013, 1-5. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/976360>.
17. Dutra, R. C. L. (1996). Aplicação de técnica TLC-IR em estudos de separação, identificação e quantificação de aditivos em borrachas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 6(2), 26-31.
18. Sanches, N. B., Santos, R. P., Cassu, S. N., Mattos, E. C., Diniz, M. F., & Dutra, R. C. L. (2013). Infrared spectroscopy applied to materials used as thermal insulation and coatings. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 5(4), 421-430.
19. Rodrigues, V. C., Mattos, E. C., Diniz, M. F., Dutra, R. C. L. (2013). Quantificação por NIR/MIR de resina poliuretânica em misturas binárias com nitrocelulose, utilizadas em tintas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 24(2), 367-372. <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.027>.
20. Bauer, K., Gros, L., & Sauer, W. (1991). *Thin layer chromatography: an introduction*. New York: Taylor & Francis.
21. Smith, A. L. (1979). *Applied infrared spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons.

Enviado: Ago. 21, 2014

Revisado: Maio 18, 2015

Aceito: Jul. 10, 2015