



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Bacharelado em Química

FELIPE EDUARDO DOS REIS

**Procedimento analítico para determinação espectrofotométrica de
TiO₂ em tintas decorativas**

Trabalho de Conclusão de Curso

Santo André – SP

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

**Procedimento analítico para determinação espectrofotométrica de
TiO₂ em tintas decorativas**

Trabalho apresentado à Universidade Federal do ABC como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Aluno: Felipe Eduardo dos Reis

Orientador: Diogo Librandi da Rocha

Santo André – SP

2018

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Alda Reis e Sebastião Reis, e irmãos Delvane, Jean e Tom, por todo apoio e, principalmente, por terem acreditado em mim. Sem vocês, não poderia ter chegado até aqui.

Ao meu orientador, Professor Diogo Librandi, pelo suporte, paciência e compreensão durante estes últimos anos de graduação. Agradeço por todo tempo cedido à orientação e ao seu empenho para que o trabalho fosse possível.

Ao Kleber Tammerik, da BASF, pelo consentimento para a realização deste trabalho, além do fornecimento das amostras. Ao meu gerente, Luiz Sérgio Morant, pela empatia e compreensão, além da disposição de tempo para que pudesse realizar uma parte do experimento na empresa. Também, aos meus colegas de trabalho Ederson Gualberto e Gleipson Vieira, pela amizade, conselhos e diversão.

Aos meus amigos Jair, Jessyca, Matheus e todos os membros do grupo 3 é P, pela empatia, pelos momentos memoráveis e, principalmente, por não me deixarem desistir.

Aos colegas de graduação Giselaine, Rodrigo, Fernanda, Larissa, Fabiana, que dividiram comigo experiências, risadas e ótimos momentos em laboratório.

RESUMO

As tintas são uma composição líquida de solventes, resinas, cargas, pigmentos e aditivos, com o objetivo de embelezar, proteger e dar acabamento a uma superfície. Os componentes de uma fórmula trazem determinadas características ao produto – cobertura, brilho, resistência à abrasão, entre outros. Uma matéria-prima muito importante é o dióxido de titânio, que é um pigmento branco de grande reflectância e opacidade. Por ter seu uso limitado devido ao custo de fórmula, a determinação de TiO_2 é importante para que o fabricante possa otimizar o seu teor no produto em relação aos existentes no mercado, evitando o uso em excesso deste material. Neste trabalho, foi proposto um procedimento analítico para determinação espectrofotométrica de TiO_2 em tintas decorativas, baseado na formação de complexo entre Ti(IV) e H_2O_2 . O procedimento foi otimizado de forma univariada buscando máxima frequência analítica e mínimo consumo de reagentes. Resposta linear foi observada entre 6 e 60 mg L^{-1} Ti, o limite de detecção foi estimado em 2,8 mg L^{-1} Ti e o limite de quantificação foi estimado em 9,4 mg L^{-1} Ti. As amostras de tintas foram submetidas à calcinação e as cinzas foram dissolvidas em ácido sulfúrico à quente. Em seguida, os digeridos foram analisados pelos métodos proposto e de referência (ABNT NBR 15438). Não foram observadas diferenças significativas com nível de confiança de 95 %. Por determinação, o procedimento exigiu menor quantidade de reagente (41 mg de H_2O_2), gerando menos resíduo e diminuindo o tempo das análises em relação ao procedimento de referência.

Palavras-chave: Dióxido de titânio; tintas decorativas; espectrofotometria; deformulação.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1. Tintas decorativas.....	9
1.2. Dióxido de titânio.....	12
1.3. Deformulação de tintas	14
1.4. Procedimentos para determinação de Ti em tintas	15
2. OBJETIVO	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1. Reagentes e soluções	18
3.2. Equipamentos e acessórios	18
3.3. Procedimento proposto	19
3.4. Procedimento de referência - ABNT NBR 15438	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
4.1. Otimização da determinação espectrofotométrica de Ti(IV)	22
4.2. Características analíticas	26
4.3. Análise de amostras	26
5. CONCLUSÃO.....	28
6. PERSPECTIVAS	29
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30

1. INTRODUÇÃO

1.1. Tintas decorativas

A primeira tinta foi composta há aproximadamente 40 mil anos. A princípio, as tintas possuíam o caráter estético, sendo também aplicadas posteriormente para proteção (MULLER; POTH, 2011). A definição de tintas é dada a seguir:

“Tintas são uma composição química formada por uma dispersão de pigmentos em uma solução ou emulsão de um ou mais polímeros, que, ao ser aplicada sobre uma superfície, transforma-se em um filme a ela aderente, com a finalidade de colorir, proteger ou embelezar.” (NBR 12554:2013).

A mistura heterogênea é um produto capaz de formar um filme seco que cobre o substrato, proporcionando acabamentos variados de acordo com o produto aplicado. As formulações das tintas apresentam bases comuns, sendo variados os parâmetros principais da fórmula – aditivos, resinas, pigmentos e cargas – para que sirva a propósitos específicos, tais como resistência à abrasão, maior rendimento e brilho. (MULLER; POTH, 2011). A formação do filme sobre o substrato está diretamente ligada aos fenômenos químicos e físicos que ocorrem após a aplicação, que dependem dos aditivos, solventes e pigmentos (CARRANQUINHA, 2011). A parte volátil da tinta (solvente) garante a integridade da mistura, dissolvendo alguns componentes e mantendo a distribuição de forma homogênea. O solvente também define a viscosidade do produto, o que influencia a sua estabilidade e desempenho. Além disso, dependendo do solvente, a taxa de evaporação é alterada, o que define como a película será formada após a secagem (FAZENDA, 2005).

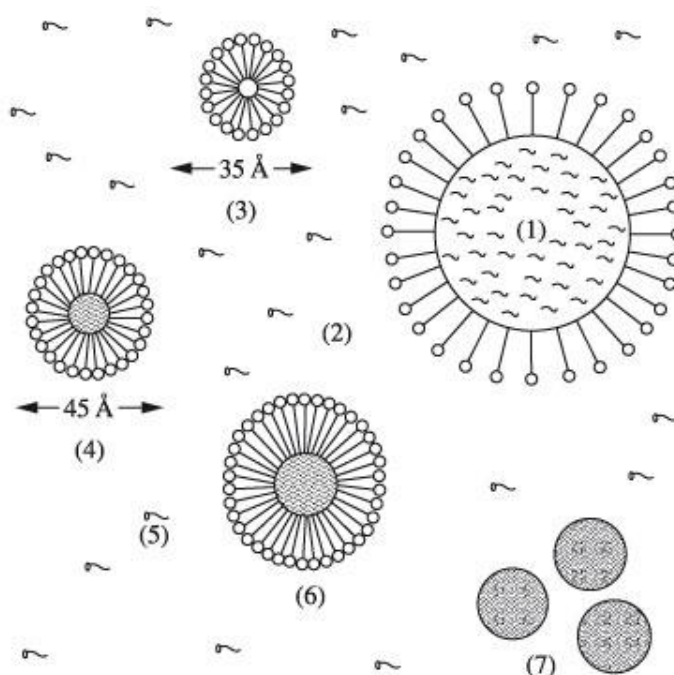
Os aditivos da tinta são componentes importantes porque aprimoram o processo de fabricação, a estabilidade e a aplicação do produto. Há uma variedade de aditivos que são utilizados como modificadores reológicos, extensores de titânio, anti-sedimentantes,

anti-espumantes, dispersantes, umectantes, entre outros. Dentro de uma formulação, o teor de aditivos raramente ultrapassa 5% (m/m). Esses compostos são divididos em quatro grupos, sendo classificados como aditivos de cinética (coalescência), de reologia, de processo de fabricação e de preservação. Considerando a complexidade das tintas, é de suma importância que os componentes da fórmula apresentem teores adequados (FAZENDA, 2005), tornando importante o controle de qualidade tanto do produto acabado quanto da matéria-prima.

Um outro componente essencial das tintas são as resinas, classificadas como materiais poliméricos responsáveis por agregar as cargas e pigmentos da tinta ao substrato. São obtidas a partir de reações lentas de polimerização, originando compostos com características únicas capazes de fornecer atributos como resistência e durabilidade. A denominação das resinas é feita de acordo com seus monômeros e grupos funcionais, como resina fenólica, epóxi e acrílica.

Visando à sustentabilidade, ao custo e à segurança, atualmente as tintas possuem produtos da polimerização em emulsão, nos quais a água é uma alternativa aos solventes orgânicos. Na polimerização em emulsão ocorre uma reação em cadeia via radicais livres, em que o monômero é polimerizado em um meio aquoso que contém tensoativos. Os monômeros são transferidos para o interior das micelas do tensoativo, onde ocorre o processo de polimerização (ZUCHINALI, 2017). O mecanismo de reação de polimerização está ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Representação do mecanismo de polimerização em emulsão. 1) Gotículas de monômero estabilizada por moléculas de tensoativos. 2) Fase aquosa. 3) Micela formada pelo surfactante. 4) Micela formada contendo monômeros. 5) Molécula de tensoativo. 6) Crescimento da cadeia polimérica na micela do tensoativo. 7) Polímero recém formado.



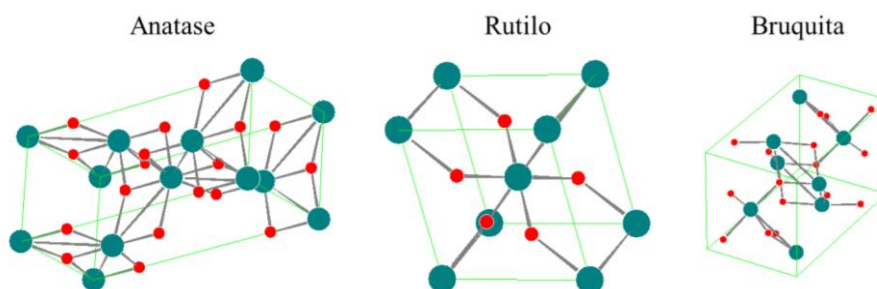
Fonte: Reproduzido de ZUCHINALI, 2017.

As tintas também apresentam pigmentos e cargas, que são materiais sólidos em suspensão que conferem cor, opacidade e resistência (mecânica, às intempéries, corrosão, etc.). O poder de cobertura está intrinsicamente ligado ao índice de refração das cargas e pigmentos. Outro exemplo da importância desses componentes é o desenvolvimento de brilho em tintas, onde a capacidade da partícula em refletir a luz incidente após aplicação e secagem pode influenciar o acabamento do material. O pigmento mais utilizado em tintas é o dióxido de titânio, que proporciona alvura e poder de cobertura (SEERIG, 2013).

1.2. Dióxido de titânio

O dióxido de titânio é o pigmento branco mais utilizado no mundo. Por sua estabilidade química, toxicidade¹, refletância e opacidade, torna-se extremamente atrativo para o mercado de tintas (FELTRIN, 2013). Pode ser encontrado naturalmente no minério ilmenita, um óxido natural de ferro e titânio (FeTiO_3) ou em três formas naturais de TiO_2 : anatase, rutilo e bruquita. A diferença entre as formas está nas estruturas cristalinas (Figura 2), que influenciam as propriedades do composto. A forma mais comum e termodinamicamente estável é a rutilo, sendo que as outras derivações podem ser obtidas através de processos químicos. (OLIVEIRA; SILVEIRA, 2011).

Figura 2 - Formas cristalinas do dióxido de titânio, sendo os átomos de Ti e de O representados por esferas verdes e vermelhas, respectivamente.

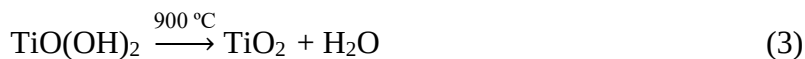
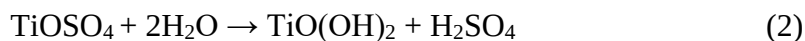


Fonte: Reproduzido de MONTROYA, 2014.

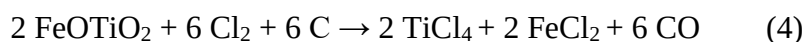
O dióxido de titânio pode ser obtido utilizando ácido sulfúrico ou cloro gasoso. O processo clássico envolve a adição de H_2SO_4 à ilmenita (reação 1), seguida da hidrólise do produto (reação 2). O aquecimento a altas temperaturas do óxido hidratado obtido na reação 2 gera o dióxido de titânio (reação 3). Em seguida, o sólido é moído e embalado ou levado para tratamento de superfície, onde as modificações podem envolver adição de

¹ Um recente estudo classifica o dióxido de titânio como suspeito de causa de câncer ao entrar em contato com o corpo através das vias respiratórias (categoria 2, na CLP regulation). O comitê classificou que o estudo possui pouca evidência para classificá-lo como material presumido a causa do câncer. Ref: <<https://echa.europa.eu/-/titanium-dioxide-proposed-to-be-classified-as-suspected-of-causing-cancer-when-inhaled>> - Acesso em 25/08/2017.

óxidos de silício. O tratamento melhora o desempenho do produto, modificando suas propriedades e agregando valor à matéria-prima. (FAZENDA, 2005)

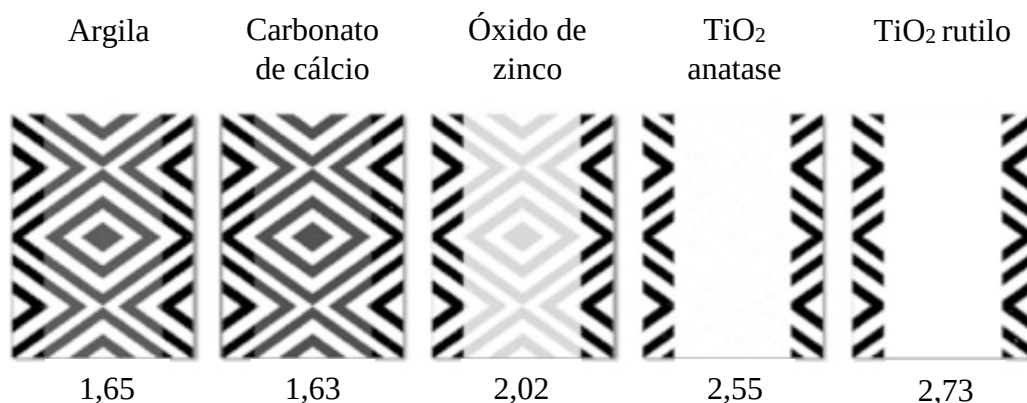


A obtenção com gás cloro foi proposta mais recentemente. Suas etapas consistem em reagir os componentes do minério com Cl_2 na presença de coque (reação 4), formando o tetracloreto de titânio líquido, que é destilado e oxidado (reação 5) a dióxido de titânio. (FELTRIN, 2013).



O dióxido de titânio é usado em tintas para aumentar a opacidade e a alvura do material. A opacidade é relacionada com índice de refração e com o tamanho de partícula responsável pelo espalhamento da luz. A Figura 3 representa a influência do índice de refração sobre a cobertura visual da tinta utilizando diferentes pigmentos (FAZENDA, 2005).

Figura 3 - Índices de refração de alguns materiais (número abaixo das ilustrações), sendo respectivamente, argila, carbonato de cálcio, óxido de zinco, TiO_2 anatase e rutilo, atrelados ao poder de cobertura.



Fonte: Reproduzido de DUPONT, 2007.

O dióxido de titânio é um pigmento que proporciona excelentes propriedades às tintas. Entretanto, seu uso geralmente é limitado por conta de seu custo. Para que a formulação seja viável, existem substituintes parciais deste material que são mais baratos e capazes de agregarem outras propriedades ao produto. Sendo assim, estrategicamente, é de interesse estudar o mercado do ramo em busca da otimização do desempenho, sendo a deformulação de tintas bastante importante para esses estudos.

1.3. Deformulação de tintas

A deformulação consiste na decomposição de uma amostra com o intuito de identificar e caracterizar a sua composição. A engenharia reversa é utilizada tanto como uma ferramenta de *marketing* (estudo de mercado, levantamento de preços) quanto um meio de estudo da área técnica (materiais utilizados e estratégia de formulação) (CARRANQUINHA, 2011).

Um procedimento bastante comum para deformulação é a decomposição térmica, que consiste em submeter a amostra a faixas estipuladas de temperaturas, sendo cada intervalo de aquecimento relacionado com a perda de uma classe de compostos (voláteis,

orgânicos, inorgânicos, etc.). Após cada tratamento, a massa da amostra é obtida para o cálculo do percentual de perda de determinado componente (SILVA; VERONEZI, 2000; FAZENDA, 2005). Após o aquecimento a 900°C, restam as cinzas contendo silicatos, óxidos e o dióxido de titânio. Em seguida, o teor de Ti pode ser determinado por um procedimento analítico adequado. (CARRANQUINHA, 2011).

1.4. Procedimentos para determinação de Ti em tintas

A norma para métodos de ensaio para tintas de sinalização horizontal viária recomenda um procedimento oficial para análise de titânio em tintas baseado na volumetria indireta empregando reações de óxido-redução e de complexação (ABNT NBR 15438:2013). Após a secagem da amostra, o material seco passa por uma digestão ácida à quente. Após aferrecimento, o Ti(IV) é reduzido a Ti(III) através da reação de óxido-redução com alumínio metálico (reação 6). O Ti(III) gerado é titulado com uma solução de íons Fe(III) que são reduzidos a Fe(II) pelo analito (reação 7). O ponto final é visualizado com a presença do indicador NH₄SCN, que forma um complexo avermelhado com o excesso de íons Fe(III). O ponto final é de difícil visibilidade, considerando a solução acinzentada pelo alumínio. Este procedimento é laborioso, uma vez que é exigido o tratamento prévio para conversão do Ti(IV) a Ti(III), sendo este último altamente instável na presença de O₂. Isto exige a saturação da atmosfera em que ocorre a reação com um gás inerte (CO₂, por exemplo). Além disso, a baixa frequência analítica das titulações volumétricas não é adequada para uma rotina laboratorial de deformulação (DOS SANTOS, 2016).



De forma geral, existem diversas alternativas para a determinação de Ti. As mais utilizadas são baseadas na determinação através da espectrometria de absorção atômica (AAS) (ZHANG, 2005), da espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (HIRATA, 1986) e da espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP MS) (PACKER, 2007). Os equipamentos utilizados para estas técnicas podem ser multielementares, permitindo a quantificação de outros elementos além do Ti. Porém, os custos de aquisição e de manutenção (todos exigem o constante uso de grandes volumes de gases especiais) tornam os procedimentos pouco viáveis para a determinação de Ti na indústria de tintas. Alternativamente, procedimentos mais baratos, como a espectrofotometria UV-Vis, podem ser utilizados de forma eficiente dentro de uma rotina industrial (DU; XU, 2014).

Para as determinações espectrofotométricas de Ti, necessariamente uma derivação química² é necessária, sendo possível utilizar alguns reagentes colorimétricos. Geralmente, são utilizados reagentes orgânicos para esse fim, como o ponceau S (MASTOI, 2011), 3,5,7,2',4'-pentahidroxiflavona (SAFAVI, 2003) e 4'-dimetilfenilazo-6-hidroxipirimidina-2,4-diona (AMIN, 2002), que apesar de adequados para determinação de Ti são difíceis de se obter e apresentam alta toxicidade (DU; XU, 2014). Por conta deste problema, um reagente alternativo para derivação química do Ti é o peróxido de hidrogênio, que é barato e facilmente removido dos resíduos por processos oxidativos avançados (BRITO, 2012). Além disso, o reagente é seletivo³ e pode apresentar sensibilidade adequada para a determinação de Ti(IV) em tintas (EISENBERG, 1943).

² Formação de um composto para determinação indireta do analito.

³ Capacidade de tornar analito detectável a uma certa concentração e na presença de concomitantes.

2. OBJETIVO

Neste trabalho, foi desenvolvido um procedimento analítico espectrofotométrico para determinação de Ti(IV) em tintas decorativas utilizando a formação do complexo entre os íons titânio e peróxido de hidrogênio

3. MATERIAIS E METODOS

3.1. Reagentes e soluções

Neste trabalho, foram utilizados reagentes de grau analítico e as soluções foram preparadas com água desionizada.

A solução estoque de Ti(IV) foi preparada a partir da mistura de 200 mg de sulfato de amônio (Synth), 100 mg de dióxido de titânio (99,8%, Synth) e 10 mL de H₂SO₄ concentrado (95%-97%, Merck). A mistura foi aquecida até o aparecimento de fumos brancos, sendo mantida sob aquecimento por 30 minutos. Após o resfriamento em temperatura ambiente por 10 min sob capela, foi obtida uma solução que foi cuidadosamente diluída com 70 mL de água desionizada em um béquer e transferida para um balão volumétrico de 100 mL, sendo adicionado água desionizada até a marca. A partir desse estoque, foram preparadas as soluções de Ti(IV) de 6 a 60 mg L⁻¹ com as diluições apropriadas. O reagente para derivação química foi preparado com diluição adequada de H₂O₂ (Merck) a partir do estoque comercial (30% v/v), de forma a se obter uma concentração igual a 0,3% (v/v).

3.2. Equipamentos e acessórios

Para as medidas espectrofotométricas, foi utilizado um espectrofotômetro modular composto por uma fonte de radiação de tungstênio halogenada (StellarNet), uma unidade para conter uma cubeta de 10 mm de caminho óptico e um espectrômetro do tipo CCD (*charge-coupled devices*, Ocean Optics) que permite obtenção de espectros entre 200 e 800 nm. Cabos de fibra óptica foram utilizados para transportar a radiação da fonte até o compartimento da amostra e até o espectrômetro. Um microcomputador Intel Pentium IV (Hewlett-Packard) foi utilizado para aquisição de dados através da conexão

do espectrômetro por uma das entradas USB utilizando o software SpectraSuite. Para as medidas, foi utilizada uma cubeta em acrílico com 10 mm de caminho óptico (Ocean Optics).

3.3. Procedimento proposto

Inicialmente, *ca.* 4 g de amostra foi pesada em cadinho de porcelana e submetida ao aquecimento a 900°C em mufla por 2h. Ao resfriar, as cinzas foram pesadas novamente e maceradas em um almofariz com um pistilo até obtenção de um pó fino. Em seguida, foi pesado com exatidão cerca de 100 mg de amostra tratada e transferida para um Erlenmeyer, onde foram adicionados 10 mL de H₂SO₄ concentrado e 100 mg de (NH₄)₂SO₄. A mistura foi aquecida e, após levantar fumos brancos, o aquecimento se prolongou por mais 30 minutos. Após resfriamento, foi adicionado *ca.* 50 mL de água e a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL após filtração simples com papel de filtro qualitativo para eliminar o material não dissolvido. Em seguida, foi adicionada água ao balão até a marca e a solução foi homogeneizada.

Para a determinação espectrofotométrica, 1,0 mL do digerido diluído foi transferido para um balão volumétrico de 10 mL, seguido pela adição de 300 µL de H₂O₂ 0,3% (v/v). Foi adicionada água até a marca e as medidas espectrofotométricas ($\lambda_{MAX} = 435$ nm) foram realizadas em seguida.

O teor de TiO₂ é dado pela equação 8:

$$\% \text{TiO}_2 = \left(\frac{\text{Concentração de Ti(IV)}}{0,6 (\%(\text{m/m}) \text{ Ti em TiO}_2) \times \text{Massa da amostra (mg)}} \right) \times \text{Teor de cinzas} \quad (8)$$

3.4. Procedimento de referência - ABNT NBR 15438

A determinação de Ti pelo procedimento de referência consistiu na utilização do mesmo tratamento térmico empregado na seção 3.3 para obtenção das cinzas. Em seguida,

200 mg de amostra tratada foi pesado e transferido para um Erlenmeyer de 500 mL. Foram adicionados 20 mL de H_2SO_4 concentrado e 8 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. A mistura foi aquecida à ebulição até a aparição de fumos brancos. A partir daí o aquecimento foi mantido por 20 minutos. Em seguida, foi adicionado 120 mL de água desionizada cautelosamente, seguidos de 20 mL de HCl . A solução foi levada à ebulição novamente.

Após resfriamento, 1,0 g de folha de papel alumínio foi adicionado ao Erlenmeyer contendo o digerido. O frasco foi imediatamente tampado com uma rolha contendo um tubo de vidro em forma de “U”. A outra extremidade do tubo foi posicionada sobre um Erlenmeyer contendo solução de NaHCO_3 em ebulição. Dessa forma, o CO_2 gerado foi transferido para o recipiente contendo o digerido a fim de se obter uma atmosfera com pequena quantidade de O_2 . Após a dissolução da folha de alumínio, o frasco contendo o analito foi levado à ebulição por 5 minutos e resfriado a 60°C . Após retirada da rolha, o tubo foi lavado com água desionizada e 2,0 mL de solução indicadora de NH_4SCN foi adicionado e, imediatamente, iniciou-se a titulação com solução padrão de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. A quantidade de dióxido de titânio foi calculada de acordo com as equações 9 e 10:

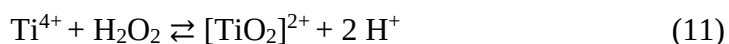
$$\% \text{TiO}_2 = \frac{(\text{mL de titulante} \times \text{fator} \times 100)}{\text{massa da amostra}} \quad (9)$$

O fator do titulante é descrito em (7):

$$\text{Fator} = \frac{(\text{g de TiO}_2 \text{ padrão} \times \text{pureza})}{(\text{mL de titulante} \times 100)} \quad (10)$$

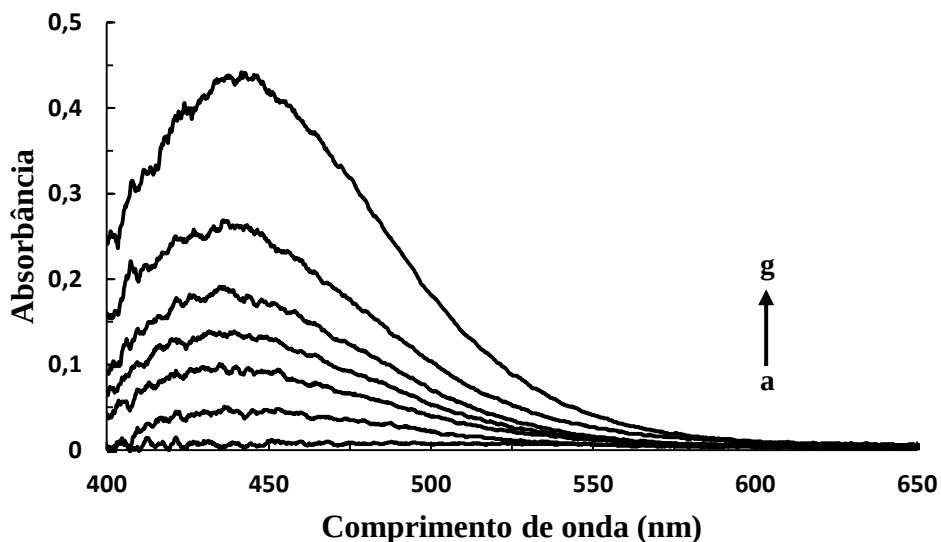
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A metodologia para determinação de Ti(IV) em tintas decorativas foi baseada na reação entre o analito e o peróxido de hidrogênio em meio ácido, formando um composto de coloração amarela com uma banda de absorção entre 380 e 440 nm (EISENBERG, 1943; MARCZENKO; BALCERZAK, 2000; CAI, 2006). A reação 11 é uma das propostas existentes na literatura quanto à formação do íon complexo resultante da reação entre Ti(IV) e H₂O₂. Seguindo esta reação, neste trabalho o produto amarelo da reação será considerado um íon complexo formado. A reação com o peróxido de hidrogênio é rápida e seletiva e o pH tem influência na formação do complexo. (CAI, 2005)



Inicialmente, foi avaliado o comportamento espectral do complexo. Foi preparada uma solução contendo H₂O₂ 0,3% (v/v) e obtidos os espectros de absorção após a adição de concentrações de Ti(IV) de 5 a 50 mg L⁻¹ após tempo de reação de 10 minutos (DU; XU, 2014) (Figura 3).

Figura 3 - Espectros de absorção de soluções contendo H_2O_2 4 mmol L^{-1} e H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência (a) e presença de Ti(IV) $0,10$ (b), $0,20$ (c), $0,30$ (d), $0,40$ (e), $0,50$ (f) e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (g) ($5\text{-}50 \text{ mg L}^{-1}$). Detecção realizada após 10 minutos de reação.



Fonte: Autoria própria.

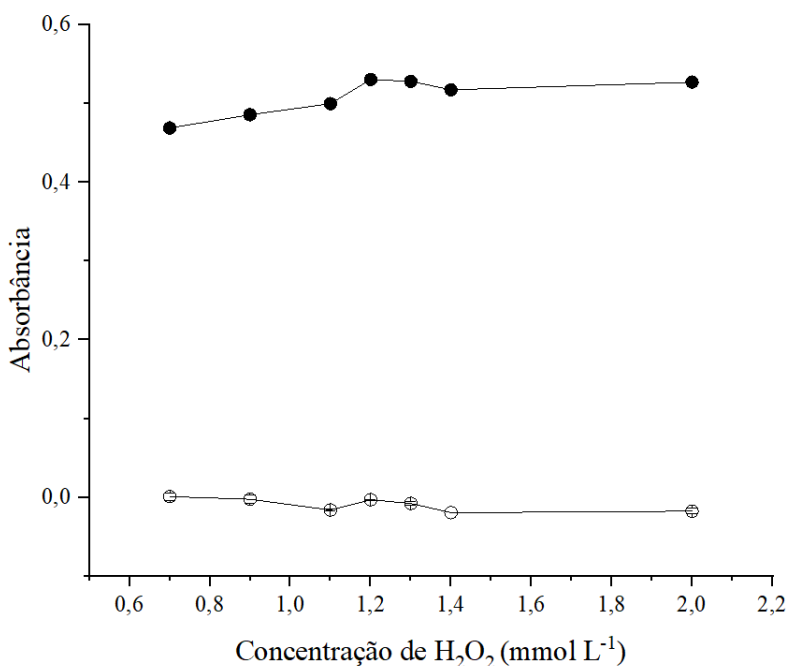
De acordo com a Figura 3, foi observado máximo de absorção em 435 nm, que está de acordo com estudos da literatura (EISENBERG, 1943). Em seguida, a otimização do procedimento foi realizada levando em consideração a influência da concentração dos reagentes sobre o sinal analítico, partindo de valores prescritos na literatura (DU; XU, 2014).

4.1. Otimização da determinação espectrofotométrica de Ti(IV)

A otimização do procedimento foi realizada de forma univariada, visando máxima sensibilidade e precisão, e mínima geração de resíduos. As quantidades iniciais foram definidas a partir de outros trabalhos (ABNT NBR 15438; DOS SANTOS, 2016) sendo H_2O_2 $0,3\% \text{ v/v}$ (40 mmol L^{-1}) e $\text{pH } 1,0$ ajustado com ácido sulfúrico. Em todos os ensaios, a concentração de Ti(IV) foi mantida em 60 mg L^{-1} ($1,2 \text{ mmol L}^{-1}$) e as leituras foram realizadas em triplicata no comprimento de onda em 435 nm.

O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sobre o sinal analítico foi avaliado de 0,70 a 2,0 mmol L⁻¹ (Figura 4). O maior sinal analítico foi observado a partir de 1,2 mmol L⁻¹ de H₂O₂, indicando a reação quantitativa dos íons Ti(IV) obedecendo a estequiometria 1:1 proposta na reação 11. Quantidades maiores de ligante não aumentaram o sinal de forma significativa porque não havia mais íon metálico livre. Sendo assim, essa concentração foi escolhida para estudos posteriores. Quantidades maiores de reagente também podem ser empregadas para garantir o excesso do ligante no meio.

Figura 4 – Efeito da concentração de H₂O₂ sobre os sinais de referência (-●-) e do branco (-○-). Condições experimentais (n=3): Ti(IV) 1,2 mmol L⁻¹ (60 mg L⁻¹), pH = 1 e tempo de reação de 10 minutos.

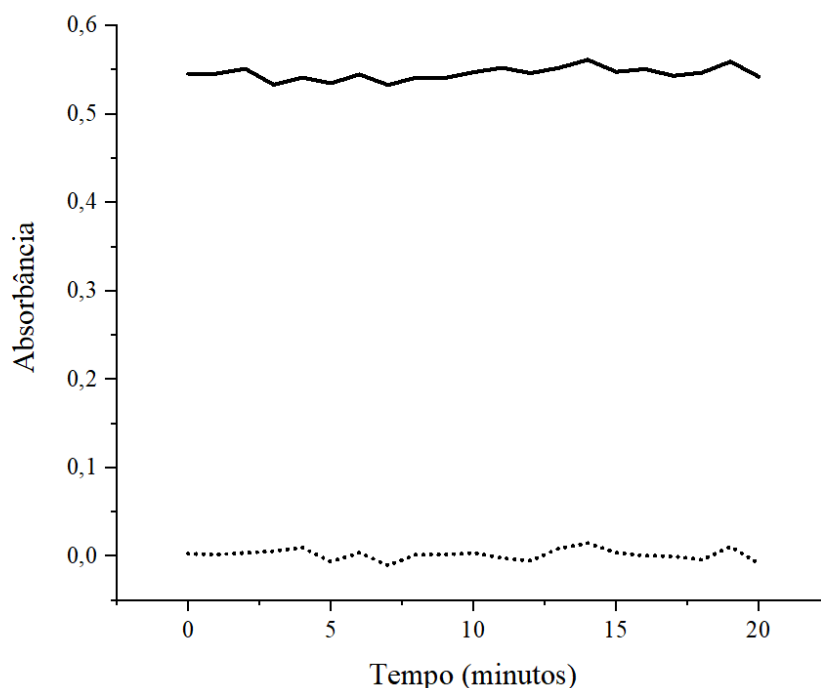


Fonte: Autoria própria.

Para garantir o total desenvolvimento de cor do complexo, anteriormente o tempo de reação foi determinado em 10 min (DU; XU, 2014). Para verificar a influência do tempo, o estudo cinético foi realizado por 20 min. Como não foi observada variação

significativa de sinal analítico (Figura 5), a formação do complexo é rápida e não ocorre decomposição nas condições avaliadas. Sendo assim, os sinais foram obtidos imediatamente após o preparo das soluções.

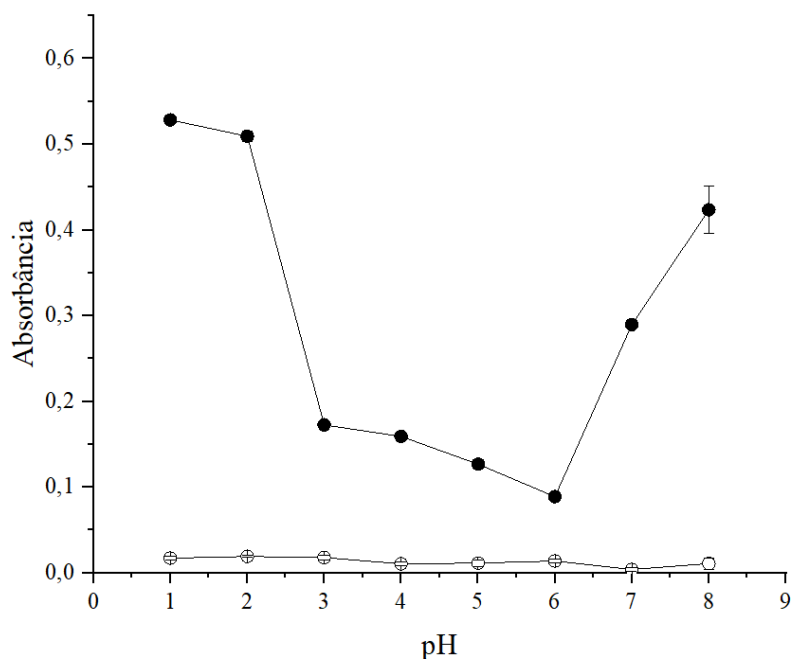
Figura 5 – Estudo cinético do complexo Ti(IV)/H₂O₂. Sinal de referência (—) e branco (---). Condições experimentais (n=3): Ti(IV) 1,2 mmol L⁻¹ (60 mg L⁻¹), H₂O₂ 1,2 mmol L⁻¹ (41 mg L⁻¹) e pH = 1. As medidas foram realizadas em 435 nm.



Fonte: Autoria própria.

Para verificar a influência do pH sobre a estabilidade do complexo, este parâmetro foi variado de 1 a 8 (Figura 6), utilizando uma solução de NaOH 2,0 mol L⁻¹ para alcalinizar o meio e monitoramento com peagâmetro. O pH 1,0 foi escolhido porque gerou maior sinal analítico. Pequenas variações na concentração de H₂SO₄ não causaram variação significativa do sinal. Adicionalmente, o ácido presente no digerido diluído já seria suficiente para atingir o pH desejado, evitando a adição de outros reagentes.

Figura 6 – Efeito do pH sobre os sinais de referência (-●-) e do branco (-○-). Condições experimentais (n=3): Ti(IV) e H₂O₂ 1,2 mmol L⁻¹. As medidas foram realizadas em 435 nm.



Fonte: Autoria própria.

Para valores de pH abaixo de 1, o sinal analítico não varia significativamente. Entre os valores de pH 3 e 6, a reação é desfavorecida devido à formação de outras espécies, inclusive dinucleares, alterando a estequiometria e as características cinéticas e termodinâmicas da reação. Além disso, a concentração de HO₂⁻ aumenta com o pH e essa espécie apresenta potencial de redução menor que o seu ácido conjugado, diminuindo a concentração do complexo baseado na formação de Ti(VI). No intervalo de pH entre 7 e 8, TiO₂ é formado (CAI, 2006) devido à baixa acidez do meio, sendo visualmente observada a formação de uma suspensão. O sinal aumentou, portanto, devido ao espalhamento de radiação causado pelo sólido formado.

Resumidamente, os valores dos parâmetros selecionados durante a otimização foram: H₂O₂ 1,2 mmol L⁻¹, pH 1,0 e detecção realizada em 435 nm.

4.2. Características analíticas

Após otimização do procedimento, foi obtida uma resposta linear entre 6 e 60 mg L⁻¹ (0,12 a 1,2 mmol L⁻¹ Ti), descrita pela equação $A = 0,0082 C_{Ti} + 0,053$, com coeficiente de determinação de 0,999, onde A é a absorbância e C_{Ti} é a concentração de Ti(IV) em mg L⁻¹. Após 20 medidas utilizando solução de 30 mg L⁻¹ Ti (0,60 mmol L⁻¹), a média dos sinais foi (0,301 ± 0,004), resultando em um coeficiente de variação de 1,2 %. O limite de detecção (LD) foi estimado em 2,8 mg L⁻¹, calculado a partir de 20 medidas do branco e o limite de quantificação (LOQ) foi estimado em 9,4 mg L⁻¹ (99,7 % de confiança).

4.3. Análise de amostras

Para avaliar a exatidão do procedimento desenvolvido, as amostras foram analisadas pelos métodos proposto e de referência (ABNT NBR 15438), conforme descrito na seção 3.4. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Teores médios e incertezas (n = 3) de TiO₂ obtidos em amostras de tintas pelos procedimentos proposto e de referência (ABNT NBR 15438).

Amostras	Teor de TiO ₂ % (m/m)	
	Proposto	Referência
Tinta 1	12,5 ± 0,2	12,6 ± 0,3
Tinta 2	12,8 ± 0,2	12,7 ± 0,2
Tinta 3	11,0 ± 0,5	11,3 ± 0,2

Os resultados das análises por ambos os procedimentos foram satisfatórios, não apresentando diferenças significativas com 95 % de confiança. As etapas de preparo de amostras são cruciais para a exatidão do procedimento. A diferença ligeiramente maior

observada na amostra de tinta 3 pode ser atrelada à etapa de calcinação ter sido realizada de forma incompleta, visto que a maior quantidade de material ficou retida no papel filtro após filtração.

O procedimento proposto apresentou vantagens com relação aos procedimentos propostos na literatura. Em um procedimento desenvolvido utilizando análises por injeção em fluxo para determinação de Ti em amostras ambientais (SÁNCHEZ-QUILES, 2013), o limite de detecção obtido foi *ca.* 300 vezes menor em relação ao procedimento proposto neste trabalho. Entretanto, o procedimento permite apenas 5 determinações por hora, sendo empregado um reagente colorimétrico orgânico com maior toxicidade. Além disso, o procedimento não foi aplicado a amostras de tintas, o que exige preparo de amostras diferente em relação às análises ambientais. Reagentes adicionais também foram empregados em outras etapas, aumentando a geração de resíduos.

Em procedimentos empregando ICP OES e FAAS para a determinação de Ti em amostras de cimento (FRANCO-JR, 2001), o preparo de amostras foi similar, empregando a digestão ácida à quente para solubilização do analito. Em relação do procedimento proposto, os limites de detecção foram *ca.* 250 vezes menor para o método por ICP OES e *ca.* 1,5 vezes maior para FAAS. Apesar de alguns valores de LD menores, análises possuem custos mais elevados por conta de consumíveis exigidos em cada técnica, como o consumo de gases. Sendo assim, os procedimentos se tornam dispendiosos considerando a concentração de Ti(IV) nas amostras e os limites de detecção apresentados.

Diferentemente do método de referência, o procedimento proposto utilizou apenas um reagente para as determinações e gerou *ca.* 3 vezes menos resíduos. A frequência analítica também foi drasticamente aumentada, demonstrando que o procedimento desenvolvido neste trabalho é adequado para uma rotina industrial de análise de tintas.

5. CONCLUSÃO

O procedimento para determinação espectrofotométrica de TiO_2 em tintas decorativas foi desenvolvido visando uma rotina laboratorial de uma indústria. Em relação ao método de referência, foram reduzidos o custo, a geração de efluentes, e o consumo de reagentes, mantendo a exatidão das análises.

Outras técnicas normalmente utilizadas baseadas na absorção e emissão atômica podem ser utilizadas para a determinação de Ti em tintas. Entretanto, o alto custo de aquisição e manutenção é uma desvantagem para laboratórios de controle de qualidade e de deformulação de tintas. O procedimento proposto utiliza um espectrofotômetro com menor custo de manutenção. Além disso, a detecção pode ser realizada em fotômetros de baixo custo construídos em laboratório.

A utilização de apenas um reagente também é uma vantagem adicional, o que minimiza custos tanto para a aquisição de reagentes quanto para o tratamento de efluentes. Adicionalmente, o H_2O_2 pode ser facilmente padronizado periodicamente por métodos espectrofotométricos visando avaliar a sua pureza caso o reagente seja armazenado por longos períodos.

Resumidamente, o procedimento desenvolvido é uma alternativa rápida, confiável e barata para a determinação de TiO_2 em tintas, atendendo às necessidades de laboratórios com grande demanda por análises.

6. PERSPECTIVAS

O preparo de amostras poderá ser reavaliado visando minimizar o uso de ácido sulfúrico, além de verificar a possibilidade de utilizar microdigestão para decomposição da amostra visando à determinação de dióxido de titânio. O efeito da presença de alguns concomitantes, como ferro e vanádio poderá ser avaliado para garantir a ausência de interferência dessas espécies que são concomitantes em algumas amostras.

A possibilidade de se desenvolver a determinação de Ti em sistemas de análises em fluxo também é uma alternativa para aumentar ainda mais a frequência de analítica e minimizar o consumo de reagentes e a geração de resíduos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12554: Tintas para edificações não industriais – Terminologia**. Rio de Janeiro, 2013.

AMIN, A. S., Spectrophotometric Method for the Determination of Titanium in Soil, Geo-Chemical, Silicates Rock and Paint Samples. **Química Analítica (Barcelona)**, V. 20, No. 4, p. 217-222, 2002.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, n. 1, 2012.

CAI, R. et al. Effect of pH on the optical properties of peroxo titanium complex. **Mater. Res. Soc Sym. Pro**, v. 900, p. 476-483, 2005.

CARRANQUINHA, A. C. **Implementação de Novos Métodos para Quantificação dos Constituintes de Tintas Aquosas**. Tese de mestrado. Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, 2011.

DOS SANTOS, E. J., et al. Rapid determination of Ti in TiO₂ by ICP OES. **Anal. Methods**, v. 8, p. 6463-6467, 2016.

DU, X. et al. Simple and Rapid Spectrophotometric Determination of Titanium on Etched Aluminum Foils. **American Journal of Analytical Chemistry**. V. 5 No. 3, p. 149-156, 2014.

DUPONT. **Titanium dioxide for coating**. 28p, 2007.

FAZENDA, J. **Tintas & Vernizes – Ciências e Tecnologia, Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas**, 3a ed. São Paulo, Edgard Blücher, 2005.

FELTRIN, J. et al. Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates: Part I: Synthesis, structure and photoactivity. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 620-632, 2013.

FRANCO JR., J. et al. Alternativas analíticas para determinação de ferro e titânio em cimento Portland. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 195-199, 2001.

HIRATA, S.; et al. Determination of Chromium(III), Titanium, Vanadium, Iron(III), and Aluminum by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with an Online Preconcentrating Ion-Exchange Column. **Analytical Chemistry**, V. 58, No. 13, p. 2602-2606, 1986.

MARCZENKO, Z.; BALCERZAK, M. **Separation, Preconcentration, and Spectrophotometry in Inorganic Analysis**. Amsterdam. Ed. Elsevier, 2001.

MASTOI, G. et al. Development of New Spectrophotometric Determination of Titanium in Homeopathic Pharmacy Using Ponceau S as a Reagent. **African Journal of Pharmacy and Pharmacology**, V. 5, No. 8, p. 1179-1181, 2011.

MONTOYA, A. C. A.; **Produção de filmes de Dióxido de titânio para aplicações fotovoltaicas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, 2014.

MÜLLER, B.; POTH, U.; **Coatings formulation: An International Textbook**. 2ª ed revista. Editora Vincentz Network, 2011.

OLIVEIRA, J.; SILVEIRA, L. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. **Vivências: Revista Eletrônica de Extensão da URI**, V. 7, p. 91-104, 2011.

PACKER, P.; et al. Validation of an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) Method for the Determination of Cerium, Strontium, and Titanium in Ceramic Materials Used in Radiological Dispersal Devices (RDDs). **Analytica Chimica Acta**, V. 588, No. 2, p. 166- 172, 2007.

SAFAVI, A. et al. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron, Titanium, and Aluminum by Partial Least-Squares Calibration Method in Micellar Medium. **Analytical Letters**, V. 36, No. 3, p. 699-712, 2003,

SÁNCHEZ-QUILES, D.; TOVAR-SÁNCHEZ, A.; HORSTKOTTE, B. Titanium determination by multisyringe flow injection analysis system and a liquid waveguide capillary cell in solid and liquid environmental samples. **Marine pollution bulletin**, V. 76, n. 1-2, p. 89-94, 2013.

SEERIG, R. **Estudo da influência de cargas minerais utilizadas em tintas imobiliárias**. Trabalho de Conclusão de Curso. UFRGS. Porto Alegre, 2013.

SILVA, A. et al. Identificação e quantificação de resinas, cargas e pigmentos em tintas látex branca. **Eclet. Quím.** São Paulo, V. 25, p. 109-122, 2000.

ZHANG, L.; et al. Simultaneous Multi-Element Analysis of Total As, Se and Sb on Titanium Dioxide by Slurry Sampling-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Talanta**, V. 68, No. 2, 2005, pp. 336-342.

ZUCHINALI, F. **Otimização do processo produtivo de emulsão acrílica estirenada para a produção de tintas base água**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2017.