



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

GUILHERME AUGUSTO LISBOA NOGUEIRA

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM TINTAS PÓ E
ESPESSURA DA TINTA APLICADA SOBRE PLACAS DE
AÇO USANDO A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

GUILHERME AUGUSTO LISBOA NOGUEIRA

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM TINTAS PÓ E
ESPESSURA DA TINTA APLICADA SOBRE PLACAS DE
AÇO USANDO A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades

Londrina
2019

GUILHERME AUGUSTO LISBOA NOGUEIRA

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM TINTAS PÓ E ESPESSURA DA
TINTA APLICADA SOBRE PLACAS DE AÇO USANDO A
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. José Augusto da Col
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC

Prof. Dr. Avacir Casanova Andrello
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 22 de novembro de 2019

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, minha irmã Dani e irmão Vini, que sempre acreditaram em mim, me apoiando incondicionalmente.

À minha companheira, Drica Nunes, pelo apoio e parceira em todos as horas. E por me incentivar a terminar o mestrado.

Aos meu orientador, Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades pela paciência, dedicação, confiança e principalmente pelo apoio nos momentos turbulentos pelos quais passei durante o mestrado.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Paulo Sergio Parreira, que sempre esteve disposto a contribuir para o desenvolvimento do trabalho.

Aos Profs. Dr. José Augusto da Col e Dr. Avacir Casanova Andrello, que aceitaram participar da banca examinadora.

Aos meus amigos que sempre me ajudaram, principalmente ao Neusmar Junior Artico Cordeiro, Aline Renata Novais e Renan Alves de Oliveira.

Aos colegas de mestrado, Leonardo de Macedo e Guilherme Delfino que ajudaram a tornar os momentos nas matérias obrigatórias mais leves. Aos membros do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, que sempre estiveram dispostos a me ajudar e ensinar, Felipe Rodrigues dos Santos e os Prof. Dr. Fábio Lopes e Prof. Dr. Eduardo Inocente Jussiani. Em especial, à Cheila Sumenssi e Sandro Vanz Santos que compartilharam dos momentos difíceis vividos durante o mestrado e foram essenciais para essa conquista.

Ao Laboratório LARX, da Universidade Estadual de Londrina.

À CAPES pelo apoio financeiro.

“Não importa o quanto você bate, mas sim o quanto aguenta apanhar e continuar. O quanto pode suportar e seguir em frente. É assim que se ganha.”

Rocky Balboa

Nogueira, Guilherme Augusto Lisboa. **Determinação de Metais em Tintas Pó e Espessura da Tinta Aplicada Sobre Placas de Aço Usando a Fluorescência de Raios X**. 2019. 69 f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Física) - Universidade Estadual de Londrina.

RESUMO

A Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) é uma técnica bem estabelecida que pode ser usada em controle de qualidade em processos industriais. Nesse estudo, foi proposta uma análise de dois tipos de tintas, uma regular e outra especial, amplamente usadas na indústria. Os objetivos foram os de determinar a composição da tinta, quantificando os elementos inorgânicos com EDXRF, e checar se a quantidade de elementos tóxicos está de acordo com a normativa RoHS (Restriction of Hazardous Substances) e com a Norma Brasileira (NBR). Além disso realizar uma Análise de Componentes Principais (PCA) para agrupar as tintas de acordo com o tipo e construir modelos de Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) para fazer uma previsão da espessura da camada de tinta aplicada sobre placas de aço, usando os dados da EDXRF. Avaliando os resultados quantitativos, descobriu-se que algumas amostras de tinta apresentaram elementos tóxicos como o Cr e Pb. As análises de PCA resultaram em uma separação das placas, agrupando-as segundo as cores e os tipos de tinta utilizados na pintura. Os resultados dos modelos de PLSR indicaram espessura de camada entre 54 μm e 97 μm , com um desvio relativo médio de 1% comparado com o método convencional utilizado em medidas de espessuras de camadas de tinta (método magnético). Os resultados mostraram que a EDXRF é uma técnica alternativa confiável para determinar os metais presentes nas tintas em pó. Além disso, as análises de PCA e PLSR combinadas com a EDXRF trazem resultados significativos quanto a concordância com as normativas e informações sobre a espessura de camada de tinta.

Palavras-Chave: PLSR. EDXRF. RoHS.

Nogueira, Guilherme Augusto Lisboa. **Determination of metal content in industrial powder ink and paint thickness over iron plates using X-ray Fluorescence**. 2019. 69 p. Master of Science Thesis (Physics Postgraduate Program) – Universidade Estadual de Londrina.

ABSTRACT

The Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) is a well established technique that may be used in quality control of industrial processes. In this study, it was proposed an analysis of two commercial powder inks, one regular and one special, widely used in the industry. The goals were to determine the composition of the ink by quantifying its inorganics elements by EDXRF, and check if the amount of toxic elements matches with Restriction of Hazardous Substances (RoHS) and with “Norma Brasileira” (NBR) regulations. Moreover, to build Principal Component Analysis to group the inks according to their type and to build Partial Least Squares Regression (PLSR) models to predict the thickness of the inks applied over steel plates using EDXRF data. Evaluating the quantitative results, it was found that some samples presented toxic elements, such as Cr and Pb. The PLSR results ranged from 54 μm to 97 μm with an average relative deviation of 1 % compared to the conventional method used for thickness determination (magnetic method). The results show that EDXRF is a reliable alternative technique to determine the metal elements on the powder ink composition. Furthermore, the PCA analysis made grouped the inks and the (PLSR) model could be used to determine the thickness of the ink applied over steel plates.

Keywords: PLSR. EDXRF. RoHS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação dos efeitos Fotoelétrico, Rayleigh e Compton. (adaptado de https://efeitofotoeletricoecompton.webnode.com.br/efeito-compton/)	16
Figura 2 – Diagrama parcial dos níveis de energia do Mn e suas respectivas intensidades relativas. (Parreira, 2006)	18
Figura 3 – Rendimento da fluorescência de raios X (NASCIMENTO FILHO, 1999).	18
Figura 4 – Exemplo de espectros superpostos de EDXRF com picos característicos de Ti, Cr, Fe e Pb. No detalhe, os picos referentes aos espalhamentos Rayleigh e Compton.	19
Figura 5 – Espectro de EDXRF mostrando a região B considerada o ruído experimental .	25
Figura 6 – Visão superior das amostras de tintas em pó preparadas para medidas de EDXRF.....	30
Figura 7 – Placas de aço pintadas com a tinta pó e uma placa sem aplicação de tinta.....	31
Figura 8 – Placa pintada com tinta verde regular mostrando os pontos de medidas (corpos de prova 2 e 1, respectivamente).	31
Figura 9 – Equipamento EDX - 720 da Shimadzu no LARX-UEL.	35
Figura 10 – Equipamento SME–CII da Tecnomedicação. (http://www.tecnomedicao.com.br/produtos/camadas/images/manual.pdf)	35
Figura 11 – a) Espectro completo com os picos de raios X característicos de placas pintadas com cores diferentes (b) detalhe com os picos de espalhamento Rayleigh e Compton e intervalo de energia usado no modelo de calibração e cálculo das figuras de mérito.....	42
Figura 12 – Espectros sobrepostos das placas pintadas com tintas especiais.....	42
Figura 13 – Scores da PCA com as placas com tinta regular.	43
Figura 14 – Loadings da PCA para as placas com tinta regular.	43
Figura 15 – Scores para a PCA usando todas as placas.....	44
Figura 16 – Loadings para a PCA usando todas as placas.	45
Figura 17 – Scores com detalhe das placas pintadas com tinta verde especial	46
Figura 18 – RMSECV versus número de variáveis latentes para tinta Regular	51
Figura 19 – RMSECV versus número de variáveis latentes para tinta Especial.	51
Figura 20 – Vetor de regressão para modelo com tinta regular.....	52
Figura 21 – Vetor de regressão para modelo com tinta especial.	52
Figura 22 – Espessura Predita X Medida para as tintas regulares.	54
Figura 23 – Espessura Predita X Medida para as tintas especiais.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Faixa de concentração de compostos perigosos das tintas regulares e especiais	29
Tabela 2 – Intervalo de concentração dos elementos presentes nos padrões certificados da MicroMatter.	32
Tabela 3 – Valores da Concentração Certificada dos elementos das amostras NIST 2783.	33
Tabela 4 – Valores da Concentração dos elementos da amostra certificada IAEA09.	34
Tabela 5 – Valores finais de sensibilidade medidos e calculados para os elementos presentes nas tintas.	37
Tabela 6 – Concentração calculada para a membrana NIST 2783 amostra 1550a.	38
Tabela 7 – Concentração calculada para a membrana NIST 2783 amostra 1551.	38
Tabela 8 – Concentração calculada e recuperação dos elementos na amostra IAEA 09.	39
Tabela 9 – Quantificação das tintas Regulares. Valores em mg.kg ⁻¹ com o desvio padrão.	40
Tabela 10 – Quantificação das tintas Especiais. Valores em mg.kg ⁻¹ com o desvio padrão.	41
Tabela 11 – Espessura decrescente das placas com tinta verde especial.	46
Tabela 12 – Valores da espessura das Placas de aço sem tinta, obtidas com micrômetro.	47
Tabela 13 – Valor da espessura média das camadas de tintas nas placas utilizando o micrometro.	48
Tabela 14 – Valor da espessura média (n=5) da camada de tinta nas placas utilizando o método de indução eletromagnética.	49
Tabela 15 – Comparação entre os valores das espessuras obtidas por indução e por micrômetro.	50
Tabela 16 – Teste t pareado para os resultados de espessuras obtidas pelo método de indução magnética e com micrômetro, para as tintas Regulares e Especiais.	50
Tabela 17 – Parâmetros e figuras de mérito para os modelos de PLSR.	53
Tabela 18 – Estatística descritiva para os dados de espessura das placas com tinta Regular usando todas as placas e somente uma placa.	55
Tabela 19 – Estatística descritiva para os dados de espessura das placas com tinta Especial usando todas as placas e somente uma placa.	56
Tabela 20 – Teste t pareado para os resultados de validação para as tintas Regulares e Especiais.	57

Tabela A.1	–	Valores da massa de tinta pó depositada sobre o papel.	61
Tabela A.2	–	Resultados para as 4 medidas de sensibilidade.	61
Tabela A.3	–	Cálculo da concentração certificada do padrão NIST 2783 em ug.cm ⁻²	62
Tabela A.4	–	Concentração dos elementos da tinta Amarela regular.	62
Tabela A.5	–	Concentração dos elementos da tinta Azul regular.	63
Tabela A.6	–	Concentração dos elementos da tinta Alaranjada regular.	63
Tabela A.7	–	Concentração dos elementos da tinta Rosa regular.	63
Tabela A.8	–	Concentração dos elementos da tinta Roxa regular.	64
Tabela A.9	–	Concentração dos elementos da tinta Verde regular.	64
Tabela A.10	–	Concentração dos elementos da tinta Vermelha regular.	64
Tabela A.11	–	Concentração dos elementos da tinta Amarela especial.	65
Tabela A.12	–	Concentração dos elementos da tinta Azul especial.	65
Tabela A.13	–	Concentração dos elementos da tinta Alaranjada especial.	65
Tabela A.14	–	Concentração dos elementos da tinta Rosa especial.	66
Tabela A.15	–	Concentração dos elementos da tinta Roxa especial.	66
Tabela A.16	–	Concentração dos elementos da tinta Verde especial.	66
Tabela A.17	–	Concentração dos elementos da tinta Vermelha especial.	67
Tabela A.18	–	Valores de espessura das Placas pintadas com tintas Regulares, usando o micrômetro.	67
Tabela A.19	–	Valores de espessura das Placas pintadas com tintas Especiais, usando o micrômetro.	68
Tabela A.20	–	Medida de espessura para tintas Regulares pelo método de indução eletromagnética.	69
Tabela A.21	–	Medida de espessura para tintas Especiais pelo método de indução eletromagnética.	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RoHS	<i>Restriction of Certain Hazardous Substances</i>
NBR	<i>Norma Brasileira</i>
EDXRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i>
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>
PLSR	<i>Partial Least Square Regression</i>
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i>
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
RMSEC	<i>Root Mean Squared Error of Calibration</i>
RMSECV	<i>Root Mean Squared Error of Cross-Validation</i>
RMSEP	<i>Root Mean Squared Error of Prediction</i>
SÊN	<i>Sensibilidade</i>
SRM	<i>Standard Reference Material</i>
VL	Variável Latente
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA	16
3.2	QUANTIFICAÇÃO POR EDXRF	19
3.3	ANÁLISE MULTIVARIADA.....	22
3.3.1	Análise de Componentes Principais	22
3.3.2	Regressão Por Mínimos Quadrados Parciais.....	22
3.3.3	Figuras De Mérito	23
3.3.3.1	Exatidão.....	23
3.3.3.2	Sensibilidade	24
3.3.3.3	Sensibilidade analítica.....	24
3.3.3.4	Limite de detecção e quantificação	25
4	REVISÃO DA LITERATURA	26
5	MATERIAIS E MÉTODOS	28
5.1	AMOSTRAS DE TINTAS EM PÓ.....	28
5.2	AMOSTRAS DE TINTA APLICADA EM PLACA METÁLICA.....	30
5.3	PADRÕES CERTIFICADOS	31
5.3.1	Padrões Certificados MicroMatter	31
5.3.2	Padrões Certificados NIST.....	32
5.3.3	Padrão Certificado IAEA	33
5.4	EQUIPAMENTOS.....	34
5.5	ANÁLISE MULTIVARIADA.....	36
6	RESULTADOS	37
6.1	ANÁLISE QUANTITATIVA DAS TINTAS EM PÓ.....	37

6.1.1	Curva De Sensibilidade	37
6.1.2	Validação.....	38
6.1.3	Resultados Quantitativos Das Tintas.....	40
6.2	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	42
6.3	RESULTADOS DE VALORES DE ESPESSURAS	47
6.3.1	Resultados Da Espessura Com Micrômetro E Método Eletromagnético.....	47
6.3.2	Resultados Da Espessura Por PLSR.....	51
7	CONCLUSÕES	58
8	REFERÊNCIAS	59
9	APÊNDICE	61
9.1	CONCENTRAÇÃO DAS TINTAS REGULARES	62
9.2	CONCENTRAÇÃO DAS TINTAS ESPECIAIS	65
9.3	RESULTADOS DA ESPESSURA DAS CAMADAS DE TINTAS	67

1 INTRODUÇÃO

A história do recobrimento com tinta pó começou no final dos anos 40 e início dos 50 do século passado, no período em que polímeros orgânicos na forma de pó foram pulverizados em substratos metálicos. Subsequentes avanços na composição da tinta, bem como na tecnologia de aplicação, conduziram ao uso destes produtos em escala industrial no final da década de 1970. Hoje em dia, a pintura eletrostática com tinta pó para superfícies metálicas é amplamente aplicada em vários ramos da indústria aeroespacial, automotiva e de eletrodomésticos, por exemplo (“Desenvolvimento Tecnológico DT-13”).

Uma das propriedades avaliadas neste estudo é a composição da tinta, sendo relevante principalmente devido aos componentes inorgânicos usados como carga na composição da tinta, os quais conduzem a consequências ambientais e de saúde (Turner et al., 2016). Além disso, no caso de exportação, a composição é um ponto essencial devido a restrições contra elementos químicos tóxicos. Atualmente, existem fabricantes de tintas com linhas de produto que atendem regulamentações específicas, reduzindo ou eliminando os elementos tóxicos da composição das tintas.

Cada país tem sua própria regulamentação estipulando a concentração máxima de elementos tóxicos. Em vários países da Europa, a normativa RoHS (Restriction of Certain Hazardous Substances) é responsável por esta regulação (“Directive 2002/95/EC”, 2003). No Brasil, a NBR 16701-2 (“ABNT-CIT Dossiê Técnico Playground ABNT”, 2015) regula propriedades físicas, químicas e mecânicas de playgrounds metálicos. Nessa normativa existem restrições para Pb, Cd, Hg, Cr (VI) e compostos com Br (polibromobifenilo (PBBs), e éter de difenilo polibromado (PBEs)). Além disso, a lei federal 11.762/2008 permite 600 mg.kg⁻¹ de Pb em pinturas de parede e materiais escolares para crianças (“Lei Nº 11.762, de 1º de Agosto de 2008”, 2008).

Outra propriedade a ser avaliada é a espessura da camada de tinta sobre substratos metálicos, os quais tem consequência na eficiência e homogeneidade do processo de pintura. O método mais usado para medir recobrimentos não magnéticos aplicados a metais ferrosos, tais como aço, é o método de indução magnética com equipamento portátil eletrônico. Neste método vários fatores influenciam a leitura da espessura, como curvatura, correntes de fuga, o tipo de substrato, a espessura, a rugosidade da superfície, a permeabilidade e a condutividade. Sendo assim, a seleção da ponta de prova de medida adequada determinará a acurácia dos resultados (Lomax, 2006).

Um método alternativo para determinação da espessura é a Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) que, além de determinar a composição dos elementos inorgânicos, fornece informações a respeito da espessura da camada de tinta embutida implicitamente no espectro. O método de atenuação diferencial é uma das formas mais comuns de obter a espessura por EDXRF (Cesareo; Brunetti, 2008; Cesareo, 2014; Pessanha et al., 2014). Outra possibilidade é o uso de estatística multivariada para obter a correlação entre a espessura determinada por uma técnica convencional e a informação do espectro de EDXRF (Lopes et al., 2016). Além disso, ainda é possível obter a espessura fazendo uma calibração univariada com padrões de espessura, ou utilizar modelos com simulação Monte Carlo para prever a espessura a partir dos espectros de Fluorescência de Raios X (XRF) (Giurlani et al., 2019).

Portanto, verifica-se a potencialidade em propor um modelo que seja capaz de quantificar os elementos presentes em tintas pó comerciais para se verificar a presença de elementos tóxicos regulamentados pelos órgãos competentes. Além disso, não há na literatura um método que possa fazer um controle de qualidade acerca da espessura da camada de tinta aplicada e trazer, ao mesmo tempo, um indício da certificação com respeito às normativas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo foi desenvolver um método alternativo, com base na técnica de EDXRF combinada com análise multivariada de dados, que possa ser empregada para quantificar elementos tóxicos e determinar a espessura de camada de tintas industriais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos deste estudo, utilizando como base a técnica de EDXRF, foram: (a) quantificar os metais presentes em dois diferentes tipos de tintas em pó; (b) aplicar a técnica de Análise de Componentes Principais (PCA) para avaliar os agrupamentos das tintas de acordo com as normativas internacional e brasileira e; (c) determinar a espessura da camada de tinta aplicando o método de regressão multivariada por mínimos quadrados parciais (PLSR).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta uma síntese dos conceitos de EDXRF, da fundamentação do método utilizado na quantificação dos elementos químicos e dos métodos empregados nas análises multivariadas.

3.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

A técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF – *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) é uma técnica usada para determinar qualitativa e/ou quantitativamente os elementos químicos presentes nas amostras de interesse. Essa técnica baseia-se na interação dos raios X com a matéria, que no intervalo de energia dos fótons incidentes, pode acontecer através de três processos diferentes: o efeito fotoelétrico e os espalhamentos coerente (Rayleigh) e incoerente (Compton) (Wobrauschek et al., 2010). A Figura 1 mostra uma representação de como ocorrem os efeitos Fotoelétrico, Rayleigh e Compton.

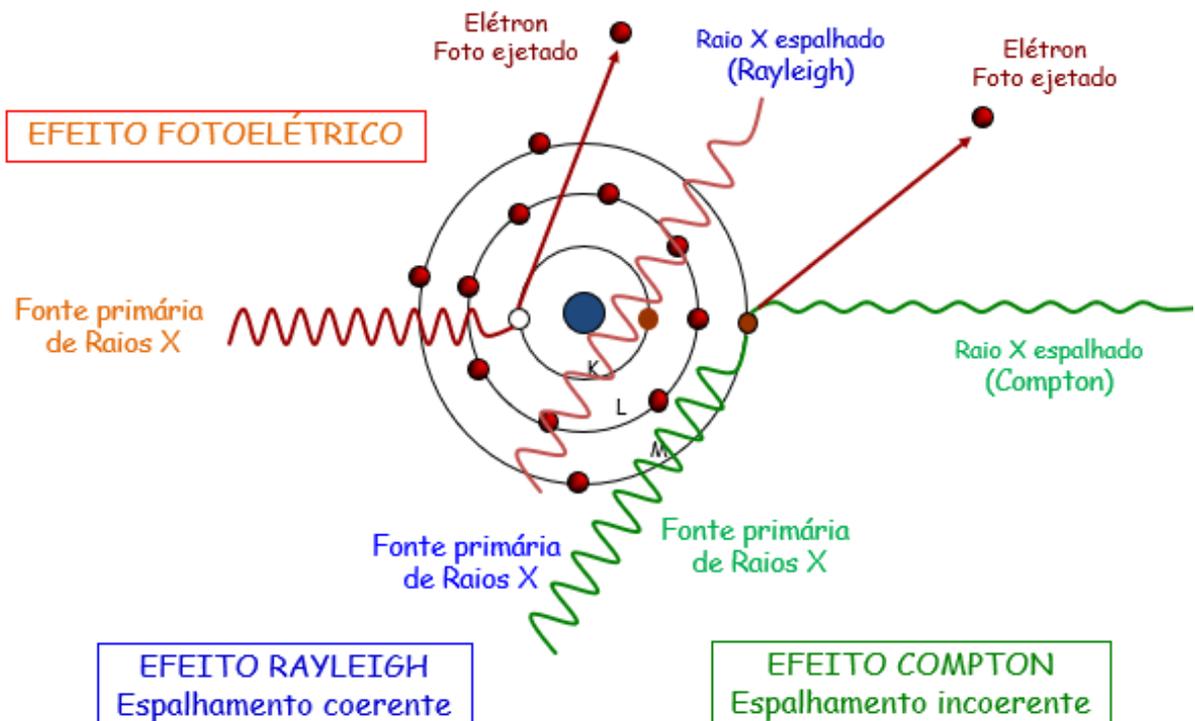


Figura 1 – Representação dos efeitos Fotoelétrico, Rayleigh e Compton. (adaptado de <https://efeitofotoeletricoecompton.webnode.com.br/efeito-compton/>)

Para que ocorram estes três efeitos, é necessária uma fonte de raios X incidindo sobre a amostra. Essa fonte primária pode ser uma fonte radioativa, luz síncrotron ou um tubo de raios X. Os espalhamentos (Rayleigh e Compton) que ocorrem na fluorescência de raios X (XRF) podem ser mais intensos ou menos intensos dependendo da composição da amostra. O espalhamento Rayleigh é um espalhamento elástico, cuja característica é a de não haver transferência de energia para o átomo. Nesse espalhamento, o fóton incidente é absorvido e faz com que os elétrons vibrem e emitam um fóton com a mesma energia inicial, mas com uma direção diferente, como mostrado na Figura 1. Já no espalhamento Compton (também mostrado na Figura 1), considerado um espalhamento inelástico, existe a transferência de energia para o átomo, fazendo com que elétrons de camadas mais exteriores do átomo seja ejetado. Como resultado final desse fenômeno, o fóton incidente sofre um desvio na sua trajetória final e o fotoelétron é ejetado com um certo momento (Jenkins et al., 1995).

No efeito fotoelétrico, a energia dos raios X incidentes deve ser suficiente para se criar uma vacância ao ejetar um elétron das camadas mais internas do átomo do elemento estudado. A energia de ligação eletrônica em cada nível pode ser calculada aproximadamente utilizando a equação (1) (Nascimento Filho, 1999).

$$E = 13,65 \frac{(Z-b)^2}{n^2} \quad (1)$$

onde:

E – energia de ligação eletrônica;

Z – número atômico do átomo emissor dos raios X;

b – constante de Mosley;

n – número quântico principal.

A diferença da energia de ligação dos elétrons pode ser descrita como:

$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad (10)$$

onde E_x é a energia dos raios X característicos e E_{ni} e E_{nf} são as energias do elétron nos níveis inicial e final. No caso do Mn, observa-se que quando ocorre um salto quântico da camada L para a camada K, há a emissão de raio X característico $K\alpha$ com energia de 5,89 keV. Se a transição é da camada M para a camada K, há a emissão do raio X característico $K\beta$ de 6,49 keV. O diagrama parcial de níveis de energia para o Mn é mostrado na Figura 2 (Parreira,

2006).

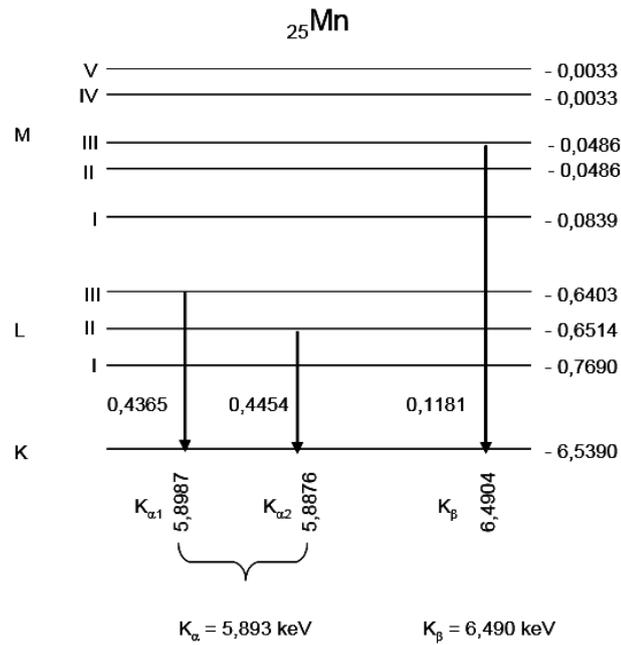


Figura 2 – Diagrama parcial dos níveis de energia do Mn e suas respectivas intensidades relativas. (Parreira, 2006)

O número efetivo de raios X que são emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas é definido como o rendimento de fluorescência. Elementos com número atômico muito baixo possuem baixo rendimento conforme mostrado na Figura 3.

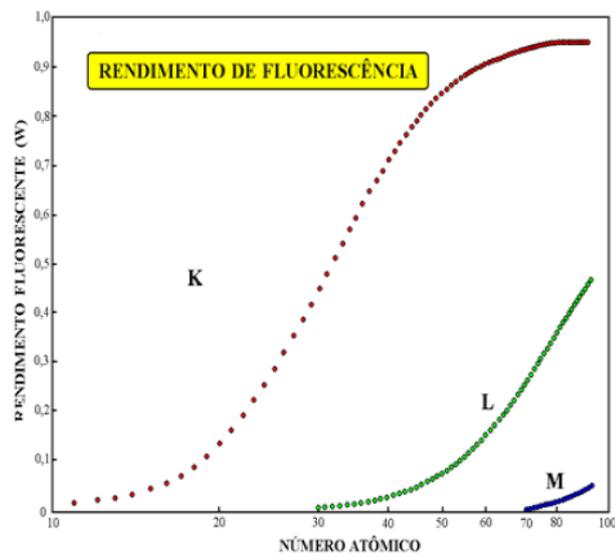


Figura 3 – Rendimento da fluorescência de raios X (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Após a interação do raio X com a matéria, é necessário um aparato experimental composto de detector e de uma parte eletrônica (amplificador, multicanais e computador) para transformar o resultado da interação raio X-matéria em um espectro. Os três fenômenos citados anteriormente, podem ser observados no espectro de EDXRF ao se identificar os picos de espalhamento (Rayleigh e Compton) e os picos relacionados aos raios X característicos de cada elemento. A Figura 44 mostra a superposição de alguns espectros utilizados nesse trabalho. É possível notar a presença dos picos característicos do Ti, Cr, Fe e Pb. No detalhe, são mostrados os picos referentes aos espalhamentos Compton e Rayleigh na energia do ródio (Rh), que compõe o alvo do tubo de raios X.

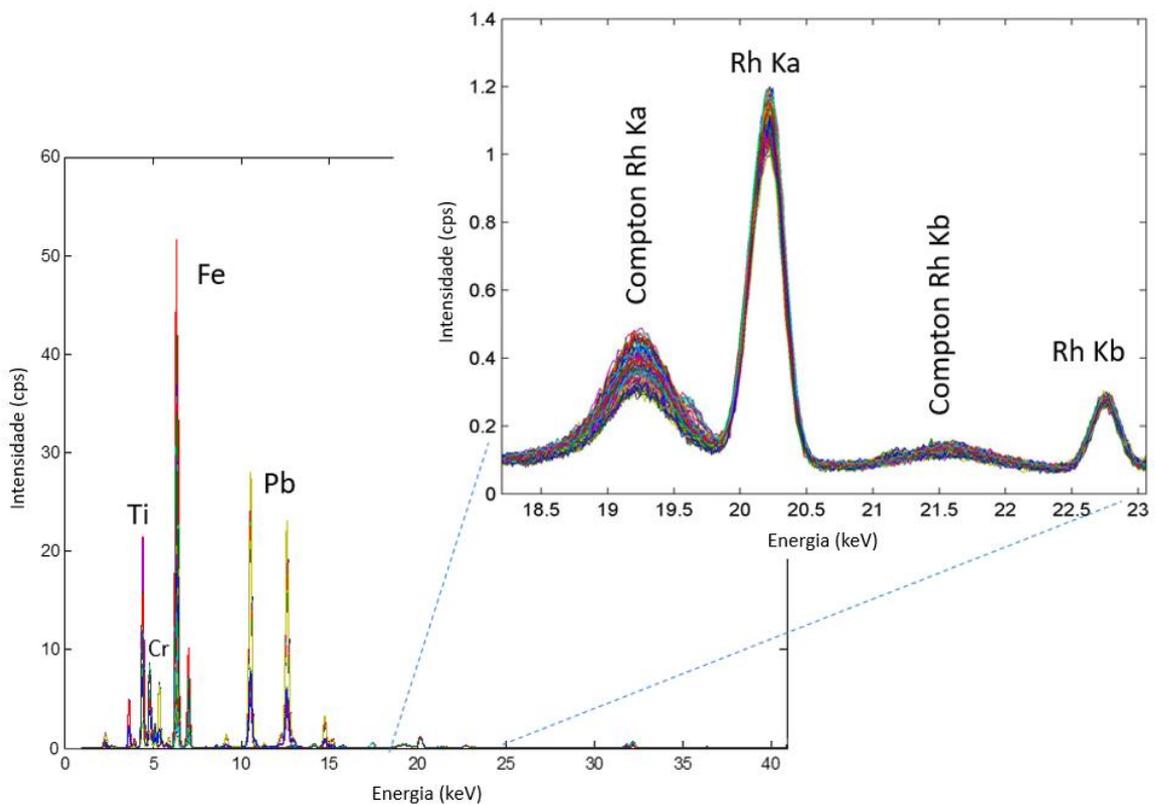


Figura 4 – Exemplo de espectros superpostos de EDXRF com picos característicos de Ti, Cr, Fe e Pb. No detalhe, os picos referentes aos espalhamentos Rayleigh e Compton.

3.2 QUANTIFICAÇÃO POR EDXRF

Em amostras analisadas por EDXRF, a intensidade de emissão dos raios X característicos (I_i) de um dado elemento com concentração (C_i) é dada por (Grieken; Markowicz, 2001):

$$I_i = C_i \cdot S_i \cdot A \quad (3)$$

Onde I_i é a intensidade do raio X característico emitido por cada elemento i (número total de fótons dividido pelo tempo de medida), C_i é a concentração do elemento i ($\mu\text{g/g}$), S_i é a sensibilidade analítica para cada elemento i ($\text{cps} \cdot (\mu\text{g/g})^{-1}$) e A é o fator de absorção da matriz (adimensional) para a energia do feixe de excitação E_0 e para a energia do raio X característico E_i .

A sensibilidade analítica, S_i , depende de diferentes fatores físicos e pode ser escrita como:

$$S_i = G \cdot \varepsilon \cdot \tau \cdot w \cdot f \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \quad (4)$$

Onde:

G – fator de geometria do sistema;

ε – Eficiência do detector;

τ – Coeficiente para o efeito fotoelétrico;

w – Rendimento de Fluorescência;

f – Intensidade de emissão para uma determinada linha, por exemplo, $K\alpha$;

$\left(1 - \frac{1}{j}\right)$ – Razão de salto – ionização de uma camada em relação às demais.

O fator de absorção da matriz, A (adimensional) que está associado tanto a absorção da radiação incidente para provocar a ionização do elemento i , quanto a não absorção do raio característico, para que o fóton deixe a amostra e seja detectado, é dado por:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \quad (5)$$

Onde:

ρ_0 – Densidade da matriz;

D – Espessura total da amostra;

χ – Coeficiente de absorção e vale:

$$\chi = \frac{\mu_0}{\text{sen } \theta_0} + \frac{\mu}{\text{sen } \theta} \quad (6)$$

Com:

μ_0 – Coeficiente de absorção de massa da matriz na energia dos fótons incidentes;

θ_0 – Ângulo de incidência dos raios X;

μ – Coeficiente de absorção de massa da matriz;

θ – Ângulo de emergência dos raios X;

Portanto, a aplicação da equação (3), conhecida como equação dos parâmetros fundamentais, não é simples e requer o conhecimento de vários parâmetros físicos envolvidos na produção e detecção dos raios X característicos, emitidos pelos diferentes elementos que compõe a amostra. Tais parâmetros possuem valores específicos para cada raio X característico associado à uma determinada energia de excitação, o mesmo ocorrendo com o fator de absorção (A).

Um método experimental, capaz de superar tais dificuldades, é obtido trabalhando com amostras suficientemente finas (i.e. sua densidade superficial é menor que $0,0135 \text{ g/cm}^2$) para as quais o fator de absorção (A) possa ser levado à unidade (Grieken; Markowicz, 2001) e tendo uma geometria fixa de excitação-deteção. Dessa forma, pode-se reescrever a equação (3) como:

$$I'_i = C_i \cdot S'_i \quad (7)$$

Com isso o conjunto de parâmetros fundamentais presentes na sensibilidade analítica (S_i) para o elemento i , pode ser obtido através de padrões certificados (cuja concentração já é conhecida).

Com os valores de concentração e intensidade, obtém-se o valor da sensibilidade. Quando não há padrões de todos os elementos presentes na amostra, é possível elaborar uma curva de S_i versus o número atômico (Z) e através dela, obter a equação da sensibilidade em função do número atômico. Assim, pode-se obter a concentração dos elementos presentes nas amostras de interesse a partir da intensidade dos picos característicos obtidos nos espectros de EDXRF através da equação:

$$C_i = \frac{S'_i}{I'_i} \quad (8)$$

3.3 ANÁLISE MULTIVARIADA

3.3.1 Análise de Componentes Principais

A análise de Componentes Principais (PCA – *Principal Component Analysis*) é uma análise que busca diminuir a dimensionalidade dos dados sem perder informações. Seu objetivo é o de agrupar objetos que possuem uma mesma característica. Em uma PCA, os dados são agrupados em uma matriz $\mathbf{X}(n \times m)$ do tipo:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & \cdots & X_{1m} \\ X_{21} & X_{22} & \cdots & X_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{n1} & X_{n2} & \cdots & X_{nm} \end{pmatrix}$$

onde as linhas n representam as amostras e as colunas m representam as respectivas respostas para cada amostra. Essa matriz \mathbf{X} é então decomposta em duas matrizes menores \mathbf{T} e \mathbf{P}' , que conseguem expressar a essência da matriz X . Essa decomposição é da forma:

$$X = T \cdot P' + E \quad (9)$$

Onde \mathbf{T} é chamada matriz de *Scores*, \mathbf{P}' é a matriz transposta de *Loadings* e \mathbf{E} é a matriz de resíduos.

3.3.2 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

Em uma Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR – *Partial Least Square Regression*) o objetivo é fazer uma calibração multivariada dos dados, obtendo assim, uma relação linear entre uma matriz de dados e algum parâmetro que está sendo estudado (Wold et al., 2001). Um modelo de PLSR é construído para estabelecer uma relação linear entre os *scores* da matriz \mathbf{X} e do vetor \mathbf{y} . Para tanto, é realizada uma decomposição de matrizes que produz uma soma de componentes ranque–um de matrizes, da forma (Dumancas et al., 2019):

$$\mathbf{X} = \mathbf{S}_A \mathbf{L}_A^T + \mathbf{E} \quad (10)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{S}_A \mathbf{q}^T + \mathbf{e} \quad (11)$$

onde \mathbf{S} são os *scores* para \mathbf{X} e \mathbf{y} , \mathbf{L} e \mathbf{q} são os *loadings*, \mathbf{E} e \mathbf{e} são os resíduos e \mathbf{A} é o número de variáveis latentes. O objetivo da PLSR é o de extrair a máxima covariância entre os scores de \mathbf{X} e o parâmetro \mathbf{y} de interesse. A relação entre o valor previsto de \mathbf{y} a partir dos dados de \mathbf{X} é escrita da forma:

$$\mathbf{y}_{\text{pred}} = \mathbf{X} \mathbf{b} \quad (12)$$

onde \mathbf{b} é o vetor de regressão (Wold et al., 2001).

3.3.3 Figuras de Mérito

Para a validação de calibrações univariadas e multivariadas, são propostos cálculos de figuras de mérito que avaliam a confiabilidade do modelo em estudo. Em calibrações univariadas, as figuras de mérito e seus cálculos já são bem estabelecidos e regulados por órgãos nacionais e internacionais de acordo com a área de estudo. No caso de calibrações multivariadas, os trabalhos científicos tornaram-se mais intensos nas últimas décadas, mas ainda existe a necessidade de se estabelecerem protocolos para o cálculo das figuras de mérito (Valderrama et al., 2009). Algumas figuras de mérito são discutidas com mais detalhes a seguir. São elas: exatidão, sensibilidade, limites de detecção e quantificação e sensibilidade analítica.

3.3.3.1 Exatidão

A exatidão expressa a concordância entre o valor estimado ou medido e o valor tido como valor de referência. São utilizados materiais de referência, comparação de métodos, ensaios de recuperação, entre outros para realizar a avaliação da exatidão de um método. Em calibrações multivariadas, a exatidão é calculada através do erro quadrático médio de previsão (RMSEP – *Root Mean Square Error of Prediction*), o erro quadrático médio de calibração (RMSEC – *Root Mean Square Error of Calibration*), o erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV – *Root Mean Square Error of Cross Validation*), o cálculo do desvio relativo (DR) e a comparação entre metodologias através de testes estatísticos, como o teste t de Student (Valderrama et al., 2009). As equações 13, 14, 15 e 16 mostram como são calculados o RMSEP, RMSECV, RMSEC e DR.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_v}} \quad (13)$$

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1-1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (14)$$

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_c - A - 1}} \quad (15)$$

$$DR (\%) = \frac{x_{med} - x_{ref}}{x_{ref}} 100\% \quad (16)$$

Onde y_i e \hat{y}_i são respectivamente os valores de referência e previstos pelo modelo, n_v é o número de amostras de validação, n é o número total de amostras, n_c é o número de amostras de calibração, A é o número de variáveis latentes e x_{med} e x_{ref} são os valores medidos e os valores de referência, respectivamente.

3.3.3.2 Sensibilidade

A sensibilidade do modelo corresponde à fração do sinal que é responsável pelo acréscimo de uma unidade à propriedade de interesse. A sensibilidade ($\hat{S}EN$) pode ser obtida através das equações (18) e (19).

$$S_{k,A}^* = \frac{x_{k,A}^*}{y_i} \quad (17)$$

$$\hat{S}EN = \|S_{k,A}^*\| \quad (18)$$

$$\hat{S}EN = \frac{1}{\|b\|} \quad (19)$$

Onde $S_{k,A}^*$ é o vetor de sensibilidades, $x_{k,A}^*$ é o vetor de sinal analítico líquido para a espécie k com A variáveis latentes e b é o vetor de regressão do modelo (Valderrama et al., 2009).

3.3.3.3 Sensibilidade Analítica

A sensibilidade analítica apresenta a sensibilidade em termos da unidade de concentração que é utilizada pelo modelo. Ela representa qual seria o melhor valor que poderia ser obtido caso houvesse um ajuste perfeito do modelo de calibração. A sensibilidade analítica é definida como a razão entre a sensibilidade ($\hat{S}EN$) e o desvio padrão do sinal de referência δ_x e é calculada pela equação (20) (Valderrama et al., 2009).

$$y = \frac{\hat{S}EN}{\|\delta_x\|} \quad (20)$$

O desvio padrão do sinal de referência é obtido através do cálculo do desvio padrão da média das informações referentes ao ruído. Em um espectro de EDXRF, esse desvio padrão de referência pode ser obtido utilizando a região “B” mostrada na Figura 5.

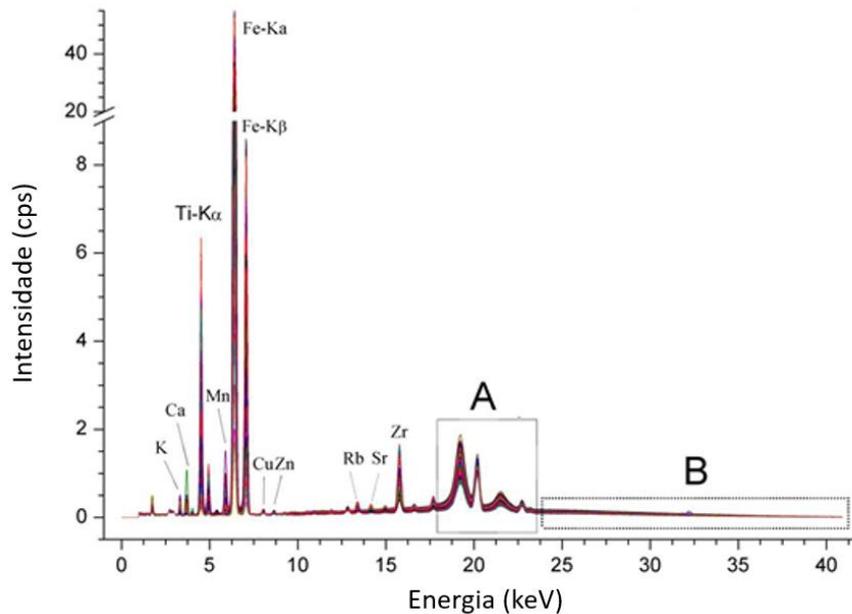


Figura 5 – Espectro de EDXRF mostrando a região B considerada o ruído experimental

3.3.3.4 Limite de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LD) é definido como a menor concentração da substância ou elemento químico de interesse que pode ser detectada e depende das condições experimentais. Existe também o limite de quantificação (LQ) que é a menor concentração da substância ou elemento químico de interesse que pode ser quantificado com uma incerteza máxima de 10% (Valderrama et al., 2009). Os cálculos de LD e LQ levam em conta o ruído experimental δ_x e a sensibilidade do modelo e são realizados utilizando as equações (21) e (22).

$$LD = 3,29 \frac{\delta_x}{S\hat{E}N} \quad (21)$$

$$LQ = 10 \frac{\delta_x}{S\hat{E}N} \quad (22)$$

4 REVISÃO DA LITERATURA

A técnica de EDXRF vêm sendo amplamente usada para o estudo quantitativo de diversos tipos de amostras. A metodologia de quantificar utilizando o método analítico com padrão certificado para obtenção da sensibilidade elementar é bem estabelecida e diversos trabalhos apresentam resultados nessa área.

Da-Col et al. (2013) realizaram uma análise exploratória, utilizando a EDXRF, de materiais escolares como giz de cera, massa de modelar e tinta guache para verificar a presença de elementos tóxicos em sua composição. Além disso, fizeram uso de análise multivariada (PCA) que possibilitou realizar um *screening* das amostras. No caso das tintas guache, os elementos quantificados foram Br, Ca, Cu, Fe, Nb, Sr, Ti e Zr. De forma geral, puderam concluir que a metodologia empregada produziu resultados satisfatórios e chamaram a atenção para a presença de Br e Ba, elementos possivelmente tóxicos.

Turner et al. (2016) estudaram a composição da tinta de brinquedos de 47 *playgrounds* na Inglaterra, para verificar a presença de elementos tóxicos como Pb, Cr, Sb e Cd. Utilizaram um equipamento portátil de XRF, para medidas *in-situ*, e um equipamento de bancada com amostras retiradas dos parquinhos. Com as medidas, puderam determinar a presença de Pb em um grande número de medidas (102 de 242 análises) com concentração maior que $8 \mu\text{g.g}^{-1}$. Foram ainda detectados Cr e Sb em medidas dos equipamentos do parquinho. Um levantamento feito pelos autores mostra que a presença do chumbo nos parquinhos foi reportada por outros artigos em países diferentes. O trabalho sugere algumas medidas, já que a fiscalização muitas vezes não é realizada, como por exemplo, a manutenção de tintas velhas que começam a descascar e podem ser facilmente ingeridas por crianças que frequentam os lugares.

Alguns trabalhos vêm propondo metodologias para e determinar a espessura da camada de recobrimento de diferentes materiais. Lopes et al. (2016) usou um modelo de PLSR para estimar a concentração da camada de ouro de objetos histórico-culturais. No trabalho, foi possível comparar os valores obtidos com a metodologia de atenuação diferencial e a metodologia utilizando a calibração multivariada por meio de PLSR. Os desvios relativos das espessuras obtidas com os modelos PLSR e o método de atenuação diferencial variaram de 6 a 16% no estudo da moldura de uma pintura. Puderam então afirmar que ambas as metodologias são similares, podendo-se aplicar qualquer uma das duas no estudo de espessuras de camadas de ouro.

Giurlani et al. (2019) propuseram uma metodologia utilizando simulações Monte Carlo como alternativa à metodologia que faz uso de padrões preparados para a determinação de

espessura de materiais. A proposta do trabalho foi a de construir as curvas de calibração com os dados obtidos pela simulação. Para isso, realizaram as simulações dos espectros de XRF por Monte Carlo (MC) e compararam os resultados com espectros reais de amostras padrões. A diferença para os valores obtidos com a simulação MC e os valores reais variou de $-5,1\%$ até $5,4\%$. Como conclusão, puderam alegar que a metodologia MC é uma boa alternativa quando não se dispõe de padrões para se construir as curvas de calibração.

Szwedowski–Rammert et al. (2019) propuseram uma metodologia combinando dados obtidos com XRR (X Ray Reflectometry) e com as técnicas de GIXRF e GEXRF (Grazing incidence/emission X Ray Fluorescence), onde o ângulo de varredura usualmente começa antes do ângulo de reflexão total e ultrapassa o mesmo. Um material padrão com multicamadas de Ni e C foi medido com as técnicas e simulado para a obtenção da espessura das camadas. Os resultados foram equivalentes para as medidas em laboratório e as simulações e assim, a combinação das metodologias é viável para a determinação da espessura de camadas.

Portanto, existe uma demanda de estudos para que a determinação da composição e espessura em uma única medida possa ser aplicada às situações do dia-a-dia.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e os procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento da metodologia proposta por esse estudo.

5.1 AMOSTRAS DE TINTAS EM PÓ

Foram analisados dois conjuntos de tintas comerciais, sendo um deles classificado como “tinta Regular” e o outro como “tinta Especial”. O conjunto com tinta regular apresenta em sua composição o Pb e o Cr, que são elementos tóxicos e possuem restrições de uso. Já o conjunto contendo tinta especial foi fabricado justamente para ser comercializado internacionalmente e por isso, teve sua composição alterada. Cada conjunto apresenta 7 diferentes cores, sendo elas: amarela, azul, alaranjada, rosa, roxa, verde e vermelha, totalizando 14 amostras de tinta pó. O fabricante das tintas, a WEG tintas Ltda, possibilita o acesso à Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) e dessa forma é possível saber qual a faixa de concentração de alguns compostos considerados perigosos. A Tabela 1 mostra a indicação dos compostos perigosos presentes nas tintas e suas respectivas faixas de concentração.

Tabela 1 – Faixa de concentração de compostos perigosos das tintas regulares e especiais.

Tinta Regular			Tinta Especial	
Cor	Composto	Concentração	Composto	Concentração
Amarela	TRIGLICIDILISO- CIANURATO	De 1% a 5%	TRIGLICIDILISO- CIANURATO	De 5% a 10%
	PIGMENTO INORGANICO CROMATO DE CHUMBO AMARELO	De 30% a 50%	—	—
Azul	TRIGLICIDILISO- CIANURATO	De 5% a 10%	TRIGLICIDILISO- CIANURATO	De 5% a 10%
Alaranjada	TRIGLICIDILISO- CIANURATO	De 1% a 5%	TRIGLICIDILISO- CIANURATO	De 1% a 5%
	PIGMENTO INORGANICO MOLIBDATO CROMATO DE CHUMBO LARANJA	De 5% a 10%	—	—
Rosa	TRIGLICIDILISO- CIANURATO	De 1% a 5%	TRIGLICIDILISO- CIANURATO	De 5% a 10%
Roxa	TRIGLICIDILISO- CIANURATO	De 5% a 10%	TRIGLICIDILISO- CIANURATO	De 5% a 10%
Verde	TRIGLICIDILISO- CIANURATO	De 1% a 5%	TRIGLICIDILISO- CIANURATO	De 5% a 10%
	PIGMENTO INORGANICO CROMATO DE CHUMBO AMARELO	De 5% a 10%	—	—
Vermelha	TRIGLICIDILISO- CIANURATO	De 1% a 5%	TRIGLICIDILISO- CIANURATO	De 5% a 10%

Para a determinação da concentração dos elementos presentes nas tintas, optou-se por fazer a deposição do pó sobre um papel fixado em um recipiente específico para XRF, para assim, criar uma espécie de filme fino, fazendo com que os efeitos de matriz fossem minimizados. Foram realizados alguns testes com papel manteiga, um papel filtro e um papel poroso que é utilizado para separar os filmes Mylar da marca Chemplex. Com o último papel foi obtida uma melhor aderência da tinta pó e optou-se por utilizar o mesmo. Com o auxílio de uma haste flexível, espalhou-se a tinta pó exercendo uma certa pressão contra o papel já fixado no recipiente para a XRF. A massa de pó depositada sobre o papel foi medida para se determinar

posteriormente a concentração em partes por milhão (mg.kg^{-1}). Os dados encontram-se no apêndice na Tabela A.1. A Figura 6 mostra como ficaram as amostras depois de preparadas conforme a descrição anterior.



Figura 6 – Visão superior das amostras de tintas em pó preparadas para medidas de EDXRF.

As amostras foram analisadas em triplicata para se obter um valor médio da intensidade dos picos dos elementos presentes nas tintas.

5.2 AMOSTRAS DE TINTA APLICADA EM PLACA METÁLICA

Além das amostras em pó, foram analisadas as tintas aplicadas através de pintura eletrostática sobre placas de aço (corpos de prova) para que fossem determinadas as espessuras da camada aplicada. O total de placas de aço pintadas foi de 28, sendo 14 placas com tinta regular e 14 placas com tinta especial (2 corpos de prova de cada cor). Um conjunto de placas sem tintas também estava à disposição para esse estudo. A Figura 77 mostra algumas placas pintadas com a tinta regular e uma placa sem pintura.



Figura 7 – Placas de aço pintadas com a tinta pó e uma placa sem aplicação de tinta.

Para a determinação da espessura da camada de tinta aplicada, foram realizadas 5 diferentes medidas em cada face de cada placa, tanto com o equipamento de EDXRF quanto com o equipamento de indução eletromagnética. Numa mesma placa, a espessura foi diferente em cada ponto, possibilitando assim o número total de 140 medidas independentes. Com esse número de medidas, foi possível construir o modelo PLSR. Os pontos medidos em cada uma das placas são mostrados na Figura 8.



Figura 8 – Placa pintada com tinta verde regular mostrando os pontos de medidas (corpos de prova 2 e 1, respectivamente).

5.3 PADRÕES CERTIFICADOS

5.3.1 Padrões certificados MicroMatter

Para a determinação das curvas de sensibilidade, utilizadas para o cálculo da concentração elementar, foram utilizados 21 padrões monoelementares depositados em filmes de policarbonato fabricados pela empresa MicroMatter. Estes padrões pertencem ao Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UEL. A Tabela 2 mostra os elementos químicos presentes em cada amostra, bem como o intervalo de concentração de cada um.

Tabela 2 – Intervalo de concentração dos elementos presentes no padrões certificados da MicroMatter.

Padrão	Elemento 1	Concentração $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	Elemento 2	Concentração $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$
Al	Al	46,3 – 51,1		
CuS _x	Cu	13,5 – 14,9	S	39,2 – 43,4
KCl	K	24,1 – 26,7	Cl	21,82 – 24,22
CaF ₂	Ca	23,4 – 24,8	F	22,4 – 24,8
Ti	Ti	45,5 – 50,1		
Cr	Cr	42,8 – 47,4		
Fe	Fe	45,5 – 50,3		
Co	Co	48,0 – 53,0		
Cu	Cu	41,8 – 46,2		
ZnTe	Zn	16,0 – 17,6	Te	31,2 – 34,4
GaAs	Ga	5,3 – 5,9	As	36,4 – 40,2
Se	Se	46,5 – 51,5		
CsBr	Cs	27,5 – 30,5	Br	16,6 – 18,4
SrF ₂	Sr	31,9 – 35,3	F	13,8 – 15,2
MoO ₃	Mo	32,2 – 35,6	O	16,1 – 17,9
CdSe	Cd	26,8 – 29,6	Se	18,8 – 20,8
BaF ₂	Ba	32,7 – 36,1	F	9,0 – 10,0
WO ₃	W	36,7 – 40,5	O	9,6 – 10,6
Au	Au	43,7 – 48,3		
Pb	Pb	40,3 – 44,5		
Bi	Bi	42,7 – 47,3		

*O desvio de cada elemento é de 5%, conforme o certificado fornecido pelo fabricante.

Foram realizadas 4 medidas na região central de cada padrão da MicroMatter de forma a se obter um valor médio da sensibilidade para cada elemento.

5.3.2 Padrões certificados NIST

Para verificar a acurácia da metodologia utilizada na quantificação dos elementos presentes nas tintas, foram utilizadas amostras padrões certificadas (SRM). Utilizando-se dos valores de sensibilidade, é possível se obter o valor de concentração desses padrões e assim fazer uma comparação com seu valor certificado.

Foram utilizadas amostras produzidas pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos (NIST). As amostras são finas membranas de policarbonato depositadas com particulados do ar com tamanho de partícula menor que 2,5 micrometros (μm) de diâmetro. Foi utilizado um conjunto NIST SRM 2783 que possui duas membranas sem material (blank) e outras duas membranas (1550 e 1551). A Tabela 3 mostra os valores certificados dos elementos químicos presentes nas amostras 1550 e 1551. As medidas em cada membrana foram repetidas cinco vezes, cada uma em uma posição diferente.

Tabela 3 – Valores da concentração certificada dos elementos das amostras NIST 2783.

Nº Atômico	Elemento	Valor Ref. (ng)	Desvio
14	Si	58600	1600
19	K	5300	500
20	Ca	13200	1700
22	Ti	1500	200
26	Fe	26500	1600
29	Cu	400	40
30	Zn	1800	100

*Desvios com 95% de confiança.

5.3.3 Padrão certificado IAEA

Foi utilizada também uma amostra de solo pertencente ao Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UEL. A amostra utilizada foi a IAEA09 e foram preparadas 4 diferentes amostras seguindo a mesma metodologia utilizada na preparação das amostras com a tinta pó. As amostras tiveram as massas medidas e foram submetidas à análise de EDXRF. O certificado da amostra IAEA09 é mostrado na Tabela 4.

Como não se dispunha de um padrão certificado de tinta, optou-se por usar o padrão de solo pois este possui uma base orgânica e diversos elementos inorgânicos. Além disso, está numa granulometria semelhante às tintas pó e puderam ser preparados na mesma geometria de filme fino usado para as tintas pó.

Tabela 4 – Valores da concentração dos elementos da amostra certificada IAEA09.

Nº Atômico	Elemento	Valor Ref. (mg.kg ⁻¹)	Desvio
13	Al	59400	2990
14	Si	322000	4500
15	P	1100	180
16	S	330	120
19	K	19500	300
20	Ca	13800	300
22	Ti	4300	160
25	Mn	1000	30
26	Fe	29700	1000
29	Cu	20,1	1,7

*Desvios com 95% de confiança.

5.4 EQUIPAMENTOS

O equipamento de bancada da Shimadzu e modelo EDX-720 (Figura 9), pertencente ao Laboratório de Análises por Raios X da Universidade Estadual de Londrina (LARX - UEL), foi utilizado durante todo o trabalho no qual foram realizadas as medidas das tinta pó, das placas de aço, padrões MicroMatter e também dos padrões certificados NIST 2783 e IAEA. O equipamento possui um tubo de raios X de Rh e um detector de Si (Li). As medidas para a parte de quantificação dos elementos presentes nas tintas foram realizadas com um tempo total de 200 s em duas faixas de análise. A tensão do equipamento para os elementos na faixa de análise de Ti a U foi de 50 kV e corrente 783 μ A. Para os elementos na faixa de Na a Sc a tensão foi de 15 kV e corrente de 1000 μ A. Em todas as medidas foi utilizado o colimador de 10 mm e nenhum filtro foi aplicado. Para a determinação da espessura da camada de tinta aplicada sobre a placa, optou-se por medidas somente com a faixa mais abrangente de Ti a U, por 100 s.



Figura 9 – Equipamento EDX - 720 da Shimadzu no LARX-UEL.

Como método convencional de determinação de espessura foi utilizado um equipamento de indução magnética SME-CII plus da Tecnomedicação com uma ponta de prova para o intervalo de 0 a 1000 μm , com $\pm 2 \mu\text{m}$ de precisão (mostrado na Figura 10). As medidas foram realizadas nos mesmos pontos de irradiação indicados na Figura 8.



Figura 10 – Equipamento SME-CII da Tecnomedicação.
(<http://www.tecnomedicao.com.br/produtos/camadas/images/manual.pdf>)

As medidas da espessura das placas foram realizadas com um micrômetro da marca MARBERG, com precisão de $\pm 0,001 \text{ mm}$, pertencente ao Laboratório Integrado de Física do Departamento de Física da UEL. As massas de tintas depositadas no papel foram aferidas utilizando-se uma balança Marconi A1200C, com sensibilidade de 0,001 gramas.

5.5 ANÁLISE MULTIVARIADA

As PCAs foram realizadas a partir dos espectros completos obtidos pela EDXRF na faixa de energia do Ti-U. As análises foram realizadas com o intuito de verificar se a metodologia seria capaz de agrupar as tintas de mesma cor ou mesmo conjunto.

Uma primeira análise foi realizada com as 140 medidas realizadas nas placas de tinta regular resultando em uma matriz de 140x2048 onde foi aplicado o pré-processamento de centragem na média. A segunda análise foi feita com todas as 280 medidas de ambos conjuntos de tintas (regular e especial), resultando em uma matriz de 280x2048. Também foi utilizada a centragem na média como pré-processamento.

Para os modelos PLSR foi utilizando apenas a região de espalhamento (18-23 keV, totalizando 244 valores de intensidade de raios X) dos espectros obtidos pela EDXRF na faixa do Ti-U. Optou-se por utilizar essa faixa pois as diferentes placas apresentam diferentes interferentes que influenciaram negativamente no modelo. Além disso, a mudança na espessura é observada especificamente nos picos de espalhamento. Foram utilizadas 100 medidas para fazer a calibração e 40 para a validação. Para a escolha de quais medidas entrariam na validação ou calibração, foi utilizada a rotina Kennard-Stone (Kennard; Stone., 1969), que busca fazer uma separação aleatória das amostras, garantindo que não exista uma tendência em um dos conjuntos.

No primeiro modelo foi utilizado o conjunto de dados pertencente às tintas regulares. Foi utilizada uma matriz 100x244 para a calibração e 40x244 para a validação do modelo. Foram testadas algumas combinações de pré-processamento e a que resultou mais apropriada foram alisamento seguido de centragem na média. O alisamento foi aplicado com 15 canais de janela e ordem 1. No segundo modelo foram utilizadas as amostras do conjunto de dados pertencente às tintas especiais. Foi utilizada uma matriz 100x244 para a calibração e 40x244 para a validação do modelo. Foram utilizados alisamento (com 15 canais da janela e ordem 1) e centragem na média como pré-processamento.

Nos modelos, foram consideradas outliers as amostras que ultrapassavam o limite de 2,5 no gráfico de Resíduos de Student. Além disso, amostras que ultrapassaram o limite de 3 vezes o número de variáveis latentes, dividido pelo número de amostras, no gráfico de Leverage também foram excluídas do modelo. Todas as análises multivariadas foram realizadas com o software Matlab.

6 RESULTADOS

6.1 ANÁLISE QUANTITATIVA DAS TINTAS EM PÓ

Nesta seção são apresentados os resultados dos procedimentos utilizados para o desenvolvimento da metodologia que foi empregada para se obter a concentração dos elementos químicos inorgânicos presentes nas amostras de tinta pó.

6.1.1 Curva de Sensibilidade

A partir das medidas dos padrões MicroMatter foram construídas curvas de sensibilidade para abranger toda a faixa de elementos de interesse. Para as linhas L, não foi necessário a construção da curva de sensibilidade e foram utilizados os valores experimentais obtidos diretamente da medida dos respectivos padrões MicroMatter.

A partir das curvas, foi possível obter a sensibilidade de todos os elementos que foram detectados nas amostras de tintas, e com isso, realizar os cálculos para se determinar a concentração de cada um deles. Cada curva foi feita com quatro diferentes medidas de intensidade dos padrões da MicroMatter. As quatro sensibilidades obtidas a partir das repetições, bem como o valor médio e seu respectivo desvio padrão da média são mostrados na Tabela A.2, que se encontra no Apêndice. A Tabela 5 mostra os valores finais das sensibilidades.

Tabela 5 – Valores finais de sensibilidade medidos e calculados para os elementos presentes nas tintas.

Z	Elemento	Sensibilidade ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Z	Elemento	Sensibilidade ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)
13	Al*	0,0021±0,0001	29	Cu*	0,471±0,011
14	Si#	0,021±0,001	30	Zn*	0,436±0,002
15	P#	0,043±0,002	35	Br*	0,381±0,006
16	S*	0,072±0,001	37	Rb#	0,339±0,002
17	Cl#	0,099±0,002	38	Sr*	0,312±0,001
19	K*	0,064±0,001	40	Zr#	0,261±0,003
20	Ca*	0,084±0,001	42	Mo#	0,200±0,002
22	Ti*	0,271±0,002	51	Sb#	0,010±0,001
23	V#	0,317±0,003	56	Ba*	0,103±0,001
24	Cr*	0,367±0,006	82	Pb*	0,119±0,002
28	Ni#	0,465±0,003	83	Bi*	0,163±0,001

(* valores experimentais; # valores calculados com a curva de sensibilidade)

Para os elementos S, K, Ca, Ti, Cr, Cu, Zn, Br, Sr, Ba, Pb e Bi utilizou-se o valor da sensibilidade experimental. Para os demais elementos, (marcados com #) utilizou-se o valor calculado através das curvas de sensibilidades.

6.1.2 Validação

O resultado da concentração calculada para as membranas NIST 2783 são apresentados nas Tabelas 6 e 7. Para uma melhor avaliação dos resultados, um cálculo simples foi realizado para transformar as informações da concentração certificada em $\mu\text{g.cm}^{-2}$. O valor de cada concentração elementar foi dividido pela área total da membrana ($9,96 \text{ cm}^2$), obtendo-se o valor em ng.cm^{-2} . A seguir, dividiu-se o resultado por mil, para obter a informação em $\mu\text{g.cm}^{-2}$. A Tabela A.3 apresenta em detalhes os resultados descritos.

Tabela 6 – Concentração calculada para a membrana NIST 2783 amostra 1550a.

Elem.	Concentração Certificada ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)			Concentração medida ($\mu\text{g.cm}^{-2}$) n=4, 4 repetições			
	L.D. ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)	L.Q ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)	Média \pm erro	Média \pm DP	Valor Mínimo	Valor Máximo	Recuperação (%)
Si	0,001	0,003	5,88 \pm 0,04	2,03 \pm 0,04	1,96	2,15	34 \pm 7
K	0,003	0,010	0,53 \pm 0,05	0,40 \pm 0,04	0,35	0,43	75 \pm 19
Ca	0,006	0,021	1,3 \pm 0,2	0,99 \pm 0,04	0,97	1,05	75 \pm 18
Ti	0,014	0,047	0,15 \pm 0,04	0,123 \pm 0,007	0,119	0,135	82 \pm 22
Fe	0,039	0,130	2,66 \pm 0,10	2,31 \pm 0,08	2,25	2,43	87 \pm 19
Cu	0,042	0,141	0,041 \pm 0,004	0,035 \pm 0,004	0,031	0,039	87 \pm 22
Zn	0,035	0,118	0,180 \pm 0,009	0,150 \pm 0,006	0,144	0,156	84 \pm 19

Tabela 7 – Concentração calculada para a membrana NIST 2783 amostra 1551.

Elem.	Concentração Certificada ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)			Concentração medida ($\mu\text{g.cm}^{-2}$) n=4, 4 repetições			
	L.D. ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)	L.Q ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)	Média \pm erro	Média \pm DP	Valor Mínimo	Valor Máximo	Recuperação (%)
Si	0,001	0,003	5,88 \pm 0,04	2,1 \pm 0,8	1,7	3,6	36 \pm 7
K	0,003	0,010	0,53 \pm 0,05	0,37 \pm 0,04	0,32	0,41	69 \pm 19
Ca	0,006	0,021	1,3 \pm 0,2	0,93 \pm 0,03	0,88	0,96	70 \pm 18
Ti	0,014	0,047	0,15 \pm 0,04	0,108 \pm 0,005	0,099	0,111	72 \pm 22
Fe	0,039	0,130	2,66 \pm 0,10	1,96 \pm 0,06	1,92	2,06	74 \pm 19
Cu	0,042	0,141	0,041 \pm 0,004	0,084 \pm 0,003	0,079	0,086	69 \pm 22
Zn	0,035	0,118	0,180 \pm 0,009	0,132 \pm 0,012	0,113	0,142	75 \pm 19

A recuperação para o Si foi baixa (aproximadamente 30%) nas amostras padrões NIST. Isso pode ser explicado pelo fato da energia do raio X característico do Si ser baixa e por consequência, ser absorvida pelo Argônio (Ar), presente nas medidas realizadas em atmosfera e temperatura ambiente. Além disso, o detector do equipamento é de Si, o que dificulta na detecção dele na faixa de concentração em que se encontra no padrão. Um melhor resultado poderia ter sido obtido se as medidas fossem realizadas em atmosfera de vácuo, mas a preparação das amostras não permitiu o uso da atmosfera de vácuo no equipamento. Para os elementos restantes, a recuperação ficou na faixa entre 69% e 87%, considerados resultados satisfatórios em relação às condições de medida do equipamento (potência do tubo, atmosfera normal e tempo de medida, por exemplo). Uma recuperação melhor seria obtida utilizando um equipamento com uma potência maior (Utilizando por exemplo Luz Síncrotron como fonte de excitação), utilizando atmosfera de vácuo nas medidas e aumentando o tempo de irradiação das amostras.

Os resultados da média dos 4 valores da concentração dos elementos presentes na amostra IAEA09 são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Concentração calculada e recuperação dos elementos na amostra IAEA 09.

Elem.	Concentração Certificada (mg.kg ⁻¹)		Concentração medida (mg.kg ⁻¹) n=4, 4 repetições			
	L.D. (mg.kg ⁻¹)	Média ± Desvio Padrão	Média ± Desvio Padrão	Valor Mínimo	Valor Máximo	Recuperação (%)
Si	10	322000 ± 5000	30500 ± 4000	27426	35379	9 ± 1
K	20	19500 ± 300	11600 ± 1300	10300	13100	59 ± 6
Ca	12	13800 ± 300	22400 ± 1000	21543	23701	162 ± 11
Ti	65	4300 ± 200	3500 ± 400	3079	3987	80 ± 28
Mn	105	1000 ± 30	860 ± 110	780	1022	86 ± 31
Fe	183	29700 ± 1000	32000 ± 4000	28650	37172	108 ± 38

Para a amostra de solo da IAEA um problema foi em relação à homogeneidade da amostra final. No geral, a sensibilidade elementar é maior no intervalo entre 4 e 15 keV, e a recuperação foi satisfatória nesse intervalo que englobam os elementos de Ti, Mn e Fe, considerando-se os desvios. Além disso, o rendimento da fluorescência também é maior para os elementos citados acima, corroborando para o resultado.

6.1.3 Resultados Quantitativos das tintas

Os resultados da quantificação para as amostras das tintas pó regulares são apresentados na Tabela 9. Pode-se observar a presença de Pb e Cr na composição das tintas amarela, verde e alaranjada.

Tabela 9 – Quantificação das tintas Regulares. Valores em mg.kg⁻¹ com o desvio padrão.

Elem.	Amarela Regular	Rosa Regular	Vermelha Regular	Verde Regular	Azul Regular	Roxa Regular	Alaranjada Regular
Si	3100 ± 170	–	510 ± 20	–	–	–	–
P	980 ± 40	1030±40	600 ± 30	760 ± 50	227 ± 6	430 ± 30	2450 ± 70
S	–	11100±1200	12420 ± 80	230 ± 10	4180 ± 30	11900 ± 300	6500 ± 400
K	–	–	–	–	–	270 ± 30	–
Ca	–	30000 ± 5000	1450 ± 70	19140 ± 130	140 ± 20	860 ± 60	18000 ± 400
Ti	–	60500 ± 1600	–	8900 ± 90	32900 ± 500	–	–
Cr	25000 ± 1000	–	710 ± 20	7300 ± 500	–	840 ± 20	9900 ± 600
Fe	–	–	–	–	–	240 ± 10	181 ± 5
Cu	20600 ± 800	–	90 ± 2	210 ± 10	251 ± 4	104 ± 5	–
Sr	1300 ± 50	3230 ± 60	1370 ± 20	730 ± 10	431 ± 9	910 ± 30	–
Zr	–	476 ± 3	–	–	–	–	–
Sb	–	–	–	270 ± 30	–	–	–
Mo	–	–	–	–	–	–	3300 ± 200
Ba	33500 ± 1100	81100 ± 1000	91100 ± 1400	74700 ± 800	31900 ± 900	107100 ± 800	172000 ± 5000
Pb	100000 ± 4000	–	–	33800 ± 500	140 ± 7	–	36800 ± 1000
Bi	–	–	–	4480 ± 60	–	–	–

Olhando para os valores mostrados pelas FISPQ (Tabela 1), constata-se uma possível concentração entre 30 e 50% do pigmento inorgânico Cromato de Chumbo Amarelo, na tinta amarela regular. O resultado na Tabela 9 mostra 10% de Pb e 2,5% de Cr. A FISPQ da tinta alaranjada apresenta uma possível concentração entre 5 e 10% do pigmento inorgânico Molibdato Cromato de Chumbo laranja. Como resultado, observa-se a presença de 3,7% Pb, 1,0% de Cr e 0,4% de Mo. Para a tinta verde, a FISPQ apresenta a concentração entre 5 e 10% do pigmento inorgânico Cromato de Chumbo, e o resultado obtido foi de 3,4% de Pb e 0,7% de Cr. Desta forma, o resultado encontrado está em concordância com as FISPQs. Contudo, estas três cores estão em desacordo com as normas reguladoras e não atendem às

regulamentações nacional (NBR 16701-2) e internacional (RoHS). A normativa RoHS, por exemplo, estabelece um limite para a quantidade do cromo Hexavalente, mas a técnica de EDXRF não consegue distinguir a forma com que o Cr está ligado. Assim, quando se detecta o Cr avalia-se seu resultado em comparação com o limite estabelecido pelas regulamentações e pode-se tomar uma decisão sobre a necessidade de uma análise mais detalhada (Hua et al., 2007).

A Tabela 10 mostra os resultados quantitativos das tintas especiais. Para que as tintas passassem nas normativas, o fabricante trocou ou reduziu os pigmentos a base de Cr e Pb. Como observado na Tabela 10, a concentração de Cr foi reduzida em algumas cores e totalmente removida em outras como por exemplo na tinta amarela. O pigmento a base de Pb foi totalmente trocado por um pigmento a base de Bi. O apêndice traz as informações das concentrações em tabelas separadas para cada cor.

Tabela 10 – Quantificação das tintas Especiais. Valores em mg.kg^{-1} com o desvio padrão.

Elem.	Amarela Especial	Rosa Especial	Vermelha Especial	Verde Especial	Azul Especial	Roxa Especial	Alaranjada Especial
Si	–	980 ± 40	–	–	260 ± 10	1020 ± 20	1380 ± 60
P	1290 ± 40	630 ± 20	1200 ± 200	680 ± 10	570 ± 20	480 ± 60	620 ± 20
S	–	460 ± 40	940 ± 110	–	480 ± 50	–	300 ± 4
Cl	17200 ± 200	–	–	10200 ± 20	–	–	–
Ca	2500 v 300	19100 ± 300	35400 ± 500	26000 ± 300	24200 ± 900	52000 ± 1000	22300 ± 900
Ti	37000 ± 900	38100 ± 400	20600 ± 300	9420 ± 110	34600 ± 1300	1900 ± 30	7400 ± 200
V	7440 ± 500	–	–	–	–	–	–
Cr	–	–	–	320 ± 10	–	–	130 ± 20
Fe	170 ± 10	150 ± 20	2190 ± 10	3240 ± 40	72 ± 7	–	90 ± 20
Ni	1530 ± 10	–	1960 ± 30	–	–	–	–
Cu	–	–	–	–	340 ± 30	120 ± 20	–
Zn	–	390 ± 30	–	740 ± 50	–	–	–
Br	–	–	80 ± 10	–	–	–	–
Rb	630 ± 10	–	–	320 ± 10	–	–	–
Zr	–	320 ± 30	–	–	220 ± 20	–	–
Sb	740 ± 20	–	850 ± 10	–	–	–	–
Ba	18600 ± 1600	–	–	–	–	–	–
Bi	32700 ± 200	–	270 ± 10	17100 ± 200	–	–	–

6.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A PCA foi realizada para verificar a existência de alguma similaridade entre as amostras e ainda, tentar propor uma metodologia para verificar o agrupamento das tintas conforme a normativa RoHS.

A Figura 11 mostra os espectros sobrepostos das placas de aço pintadas com a tinta regular. Pode-se observar os picos característicos de Cr, Ti, Fe, e Pb, além da região de espalhamento no detalhe.

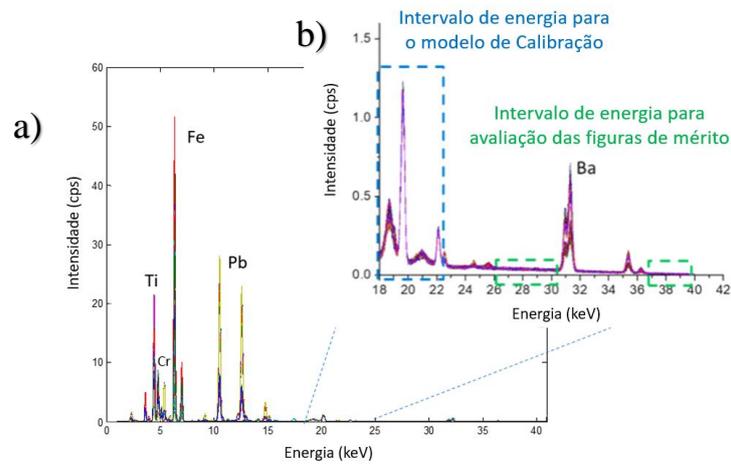


Figura 11 – a) Espectro completo com os picos de raios X característicos de placas pintadas com cores diferentes (b) detalhe com os picos de espalhamento Rayleigh e Compton e intervalo de energia usado no modelo de calibração e cálculo das figuras de mérito.

A Figura 12 mostra os espectros sobrepostos das placas de aço pintadas com a tinta especial. Pode-se observar os picos característicos de Ca, Ti, Fe e Bi.

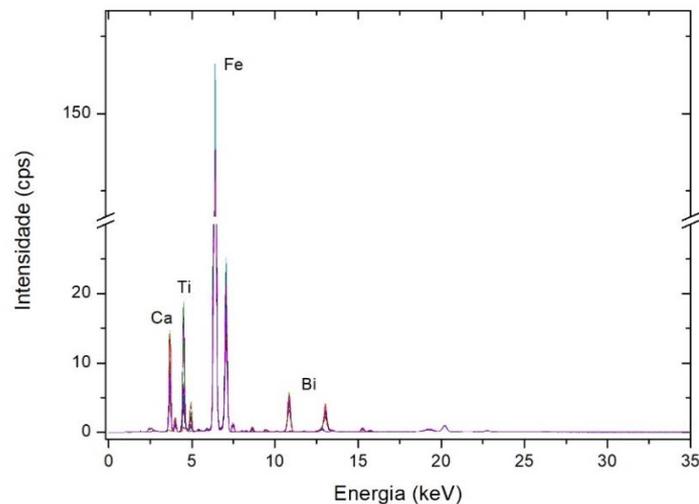


Figura 12 – Espectros sobrepostos das placas pintadas com tintas especiais.

Um primeiro resultado da PCA realizada com o conjunto de placas pintadas com tintas regulares é mostrado na Figura 13. Essa PCA foi feita com as amostras de tintas regulares, utilizando-se do espectro inteiro. O gráfico de Scores (Figura 13) mostra as 3 componentes principais que explicam 98,72% da variância. Nota-se uma separação evidente das tintas amarelas e verdes, devido à presença de Pb nas mesmas. Isso é confirmado pelos Loadings (Figura 14), onde se observa a energia $L\alpha$ do Pb (10,5 keV). Além disso, o Ti é responsável por uma segunda separação evidente. No geral, a PCA agrupou as placas pintadas com as mesmas cores de tinta.

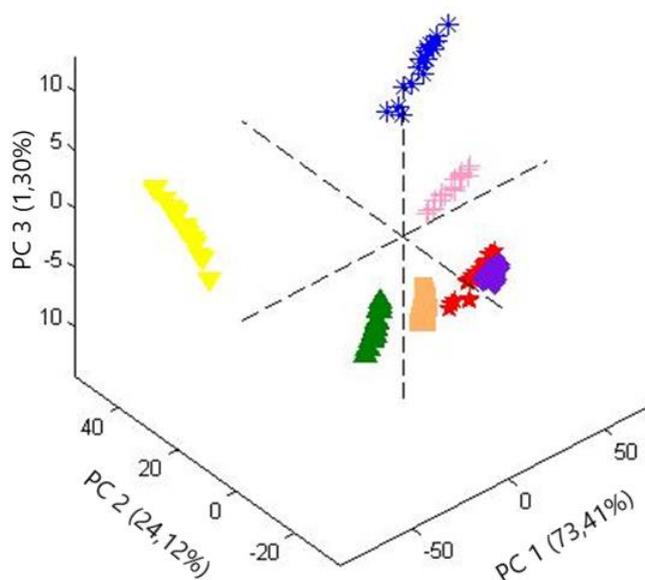


Figura 13 – Scores da PCA com as placas com tinta regular.

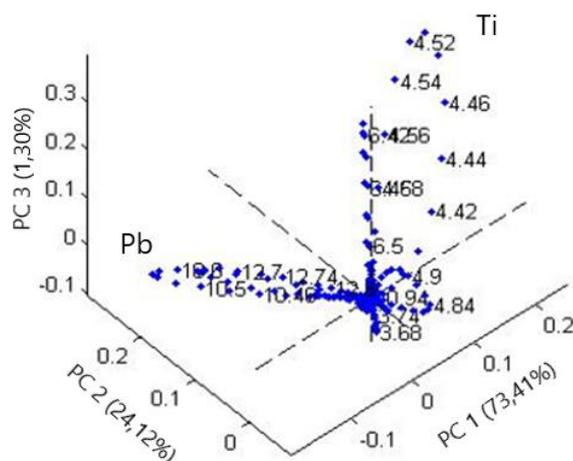


Figura 14 – Loadings da PCA para as placas com tinta regular.

Uma segunda análise foi realizada com ambos conjuntos de tintas. A PCA possibilitou uma separação significativa das amostras. Avaliando para os Scores (Figura 15), pode-se verificar que a direção positiva do eixo X (à direita da linha vermelha) contém todas as placas que foram pintadas com tintas Especiais. A parte à esquerda contém as placas pintadas com tintas regulares. Dentro de uma mesma categoria de tinta, especial ou regular, é possível se observar uma separação entre as cores. A partir dessa metodologia, uma amostra desconhecida pode ser agrupada de acordo com o tipo de tinta utilizada (especial ou regular).

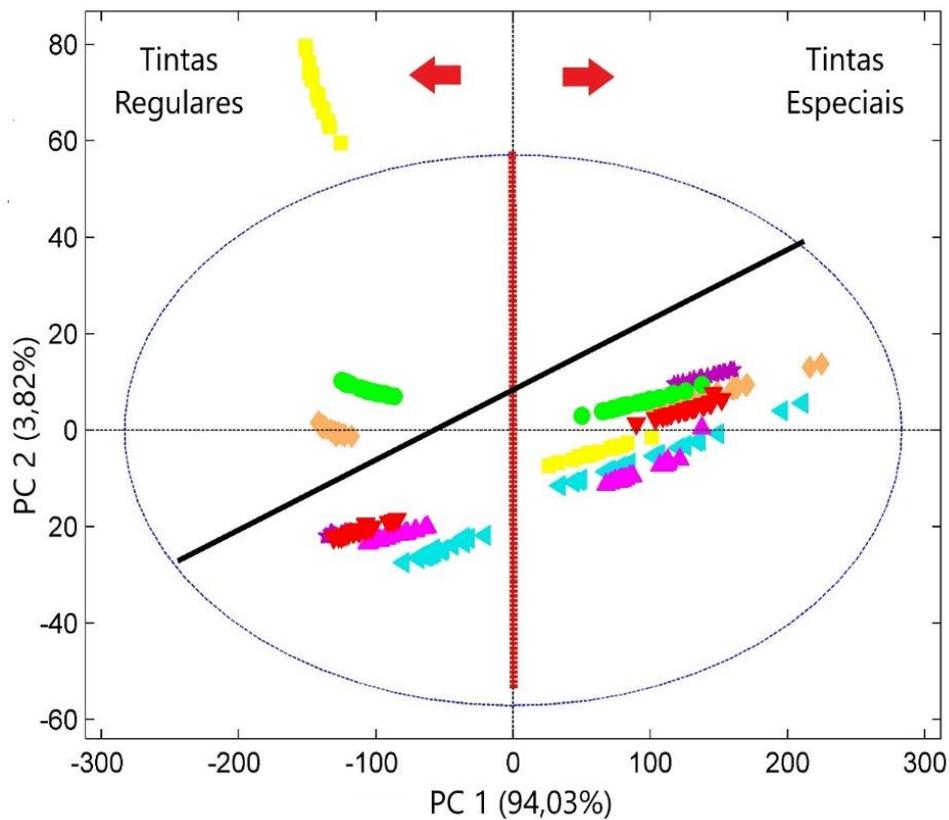


Figura 15 – Scores para a PCA usando todas as placas.

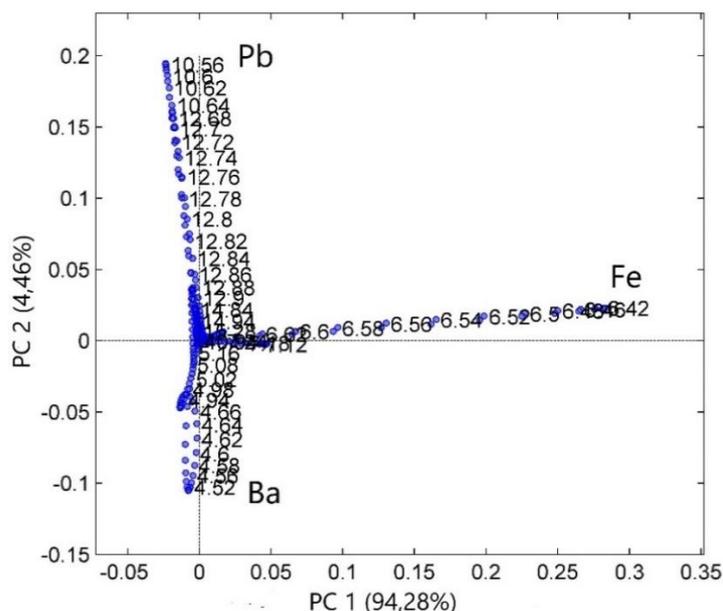


Figura 16 – Loadings para a PCA usando todas as placas.

Outra observação é que todas as amostras no segundo quadrante, situadas acima da linha preta, possuem Pb em sua composição. Essa informação pode ser confirmada a partir do gráfico de Loadings (Figura 16), onde a energia $L\alpha$ do Pb (10,5 keV) é a responsável pela separação das amostras na direção positiva de PC2.

O limite de detecção para Cr e Pb nas placas foi estimado da seguinte forma: primeiro calcula-se a concentração do elemento utilizando a montagem experimental de filme fino. Esse resultado será então, considerado o valor de referência da concentração do elemento na placa pintada. Calcula-se então, a sensibilidade combinando essa concentração com a área líquida do pico do respectivo elemento na placa pintada. Estima-se a área do branco na geometria de placa pintada (placa sem tinta) para o elemento de interesse e utilizando a equação para o LD determina-se assim, o valor utilizado na análise. O limite de detecção estimado para o Pb e Cr foram 1400 mg.kg^{-1} e 4300 mg.kg^{-1} , respectivamente. Pode-se então verificar que as quantidades de Pb e Cr permitidas pela normativa RoHS são inferiores a esses limites de detecção. Isso significa que se há a detecção de Pb e Cr na placa com tinta, por essa metodologia, ela automaticamente não passa na normativa RoHS pois estão acima do limite de isenção. Neste caso para o Cr seria necessária uma análise complementar para verificar seu estado de oxidação, visto que a norma restringe o uso de Cr VI.

É possível observar que existe um padrão relacionado com a espessura no agrupamento das amostras. Ao observar as placas com tintas verde especial, pode-se relacionar o crescimento

no eixo da PC1 com o decréscimo da espessura. A relação indica um padrão em alguns intervalos. Como exemplo, entre as amostras Verde_Especial_2_V_D e Verde_Especial_1_F_E (Tabela 11) há um decréscimo na espessura. A Figura 17 mostra o alinhamento crescente geral, como mencionado anteriormente. A PC1 está relacionada com a intensidade do pico de Fe proveniente da placa de aço. Assim, quanto maior a intensidade de Fe, menor a espessura, pois a camada de tinta atenua os raios X de Fe.

Tabela 11 – Espessura decrescente das placas com tinta verde especial

	Amostra Verde especial	Espessura (μm)		Amostra Verde especial	Espessura (μm)
1ª	2_V_B	104	11ª	2_V_D	84
2ª	1_V_E	88	12ª	2_V_A	73
3ª	1_V_A	88	13ª	1_F_D	68
4ª	2_F_E	66	14ª	2_F_C	67
5ª	2_V_E	80	15ª	1_F_E	66
6ª	1_V_C	84	16ª	2_F_B	68
7ª	1_V_B	76	17ª	1_F_B	69
8ª	2_F_D	82	18ª	2_F_A	56
9ª	2_V_C	71	19ª	1_F_C	67
10ª	1_V_D	77	20ª	1_F_A	56

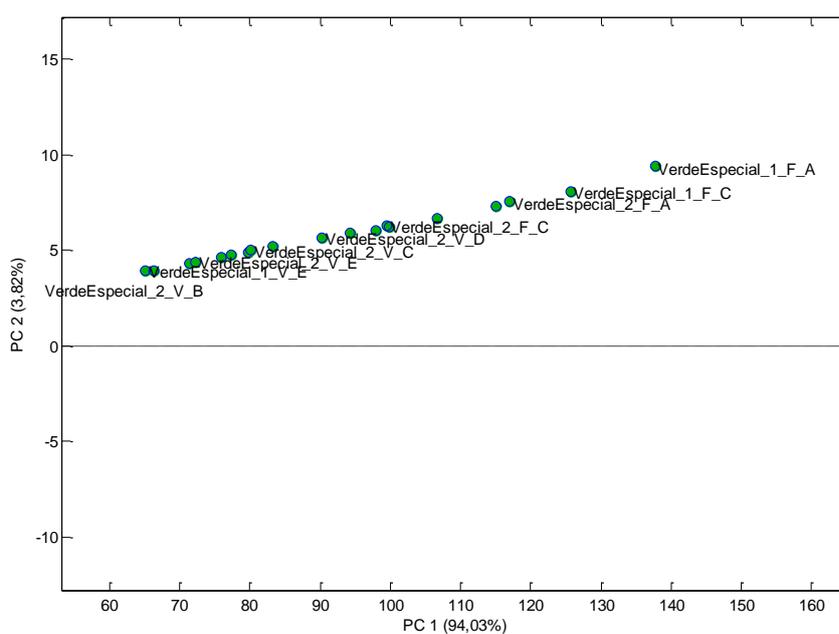


Figura 17 – Scores com detalhe das placas pintadas com tinta verde especial

6.3 RESULTADOS DE VALORES DE ESPESSURAS

Foram utilizadas três diferentes metodologias para se determinar a espessura da camada de tinta aplicada sobre as placas de aço. A primeira metodologia foi utilizando um micrômetro, visto que a geometria dos corpos de prova permitia esta medida. A segunda foi utilizando um equipamento comercial que tem como princípio a técnica de indução eletromagnética. Por fim, e como principal intuito deste estudo, a terceira metodologia foi utilizando dados espectrais de EDXRF combinado com uma calibração multivariada.

6.3.1 Resultados da espessura com micrômetro e método eletromagnético

Para se determinar a espessura da tinta aplicada nas placas através do uso de um micrômetro foram realizadas 5 medidas no centro da placa. Inicialmente foi obtido um valor médio da espessura da tinta somado à espessura da placa (espessura total). A seguir, se obteve um valor médio da espessura somente da placa. A Tabela 12 mostra o resultado das 5 medidas de espessura de 5 diferentes placas que não receberam a pintura.

Tabela 12 – Valores da espessura das Placas de aço sem tinta, obtidas com micrômetro.

Número das Placas	1	2	3	4	5
	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)
Placa 1	0,905	0,905	0,908	0,910	0,908
Placa 2	0,910	0,911	0,910	0,909	0,908
Placa 3	0,908	0,910	0,907	0,909	0,902
Placa 4	0,919	0,911	0,909	0,907	0,908
Placa 5	0,901	0,918	0,920	0,900	0,901

*As medidas realizadas com o micrômetro possuem um erro de $\pm 0,001$ milímetros.

Com essas medidas, chegou-se à um valor médio da espessura da placa de aço igual à $0,909 \pm 0,003$ mm. Por fim, subtraiu-se o valor médio da espessura da placa do valor da espessura total. O valor encontrado refere-se então ao valor da espessura somente da tinta aplicada durante o processo de pintura (frente e verso). O valor médio da espessura para cada cor de tinta, obtida através do processo descrito acima é apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 – Valor da espessura média das camadas de tintas nas placas utilizando o micrometro.

Cor	Tinta Regular (μm)	Tinta Especial (μm)
Amarela 1	162 \pm 16	143 \pm 19
Amarela 2	183 \pm 51	147 \pm 39
Azul 1	186 \pm 11	140 \pm 70
Azul 2	176 \pm 26	139 \pm 32
Alaranjada 1	123 \pm 31	148 \pm 32
Alaranjada 2	146 \pm 31	134 \pm 14
Rosa 1	147 \pm 11	120 \pm 30
Rosa 2	136 \pm 27	148 \pm 27
Roxa 1	162 \pm 24	142 \pm 32
Roxa 2	171 \pm 31	128 \pm 25
Verde 1	139 \pm 14	135 \pm 23
Verde 2	146 \pm 12	147 \pm 43
Vermelha 1	139 \pm 47	142 \pm 26
Vermelha 2	100 \pm 12	151 \pm 6

Os valores de cada medida da placa + tinta, sem descontar o valor apenas da placa, a média, o desvio padrão e o desvio com 95% de confiança são apresentados no Apêndice (Tabela A.18 e Tabela A.19). Para o cálculo do intervalo de confiança, utilizou-se a distribuição t de Student.

Os valores médios das espessuras da tinta aplicada sobre a placa, utilizando o método de indução eletromagnética são mostrados na Tabela 14. Foram feitas cinco medidas no centro de cada lado das placas (frente e verso). Com as cinco medidas foi obtido um valor médio de espessura e então os valores foram somados (frente + verso) para que obtivéssemos o valor da espessura total de tinta aplicada na placa. No apêndice, encontram-se as tabelas com as informações em detalhe (Tabela A.20 e Tabela A.21).

Tabela 14 – Valor da espessura média (n=5) da camada de tinta nas placas utilizando o método de indução eletromagnética.

Cor	Tinta Regular (μm)	Tinta Especial (μm)
Amarela 1	162 \pm 3	135 \pm 2
Amarela 2	197 \pm 4	130 \pm 3
Azul 1	181 \pm 3	140 \pm 3
Azul 2	191 \pm 4	131 \pm 6
Alaranjada 1	132 \pm 4	142 \pm 2
Alaranjada 2	156 \pm 3	156 \pm 6
Rosa 1	141 \pm 5	123 \pm 2
Rosa 2	130 \pm 7	148 \pm 3
Roxa 1	172 \pm 3	145 \pm 3
Roxa 2	159 \pm 3	125 \pm 3
Verde 1	139 \pm 5	148 \pm 3
Verde 2	146 \pm 4	163 \pm 2
Vermelha 1	155 \pm 3	153 \pm 3
Vermelha 2	114 \pm 2	151 \pm 3

A Tabela 14 apresenta a comparação dos resultados com o equipamento de indução e com o micrômetro, para os dois conjuntos de tintas. Os valores da recuperação, considerando o valor obtido com a técnica de indução magnética como o valor de referência, variaram entre 86 \pm 14 % e 107 \pm 17% para as tintas regulares e entre 84 \pm 13 % e 111 \pm 24 % para as tintas especial. O resultado do teste t de Student está na Tabela 16, que mostra que para ambos os conjuntos de tintas, os resultados para a espessura da camada da tinta são equivalentes, uma vez que o valor de t calculado (1,69 e 0,66 para tintas regulares e especiais, respectivamente) é menor que o t crítico para ambos os casos (2,16 para ambos). A correlação foi de 0,924 para o conjunto de tintas regulares e de 0,525 para o conjunto de tintas especiais.

Tabela 15 – Comparação entre os valores das espessuras obtidas por indução e por micrômetro.

Cores	Tinta Regular			Tinta Especial		
	Indução (μm)	Micrômetro (μm)	Recuperação (%)	Indução (μm)	Micrômetro (μm)	Recuperação (%)
Amarela 1	162 \pm 3	162 \pm 16	100 \pm 10	135 \pm 2	143 \pm 19	105 \pm 13
Amarela 2	197 \pm 4	183 \pm 51	92 \pm 30	130 \pm 3	147 \pm 39	111 \pm 24
Azul 1	181 \pm 3	186 \pm 11	103 \pm 6	140 \pm 3	140 \pm 70	100 \pm 25
Azul 2	191 \pm 4	176 \pm 26	92 \pm 16	131 \pm 6	139 \pm 32	106 \pm 22
Alaranjada 1	132 \pm 4	123 \pm 31	93 \pm 27	142 \pm 2	148 \pm 32	104 \pm 21
Alaranjada 2	156 \pm 3	146 \pm 31	93 \pm 23	156 \pm 6	134 \pm 14	84 \pm 13
Rosa 1	141 \pm 5	147 \pm 11	104 \pm 8	123 \pm 2	120 \pm 30	97 \pm 26
Rosa 2	130 \pm 7	136 \pm 27	105 \pm 20	148 \pm 3	148 \pm 27	100 \pm 18
Roxa 1	172 \pm 3	162 \pm 24	94 \pm 16	145 \pm 3	142 \pm 32	98 \pm 23
Roxa 2	159 \pm 3	171 \pm 31	107 \pm 17	125 \pm 3	128 \pm 25	103 \pm 19
Verde 1	139 \pm 5	139 \pm 14	100 \pm 11	148 \pm 3	135 \pm 23	90 \pm 19
Verde 2	146 \pm 4	146 \pm 12	100 \pm 9	163 \pm 2	147 \pm 43	89 \pm 33
Vermelha 1	155 \pm 3	139 \pm 47	88 \pm 38	153 \pm 3	142 \pm 26	93 \pm 20
Vermelha 2	114 \pm 2	100 \pm 12	86 \pm 14	151 \pm 3	151 \pm 6	100 \pm 4

Tabela 16 – Teste t pareado para os resultados de espessuras obtidas pelo método de indução magnética e com micrômetro, para as tintas Regulares e Especiais.

	<i>Tinta regular</i>		<i>Tinta especial</i>	
	<i>Indução</i>	<i>Micrômetro</i>	<i>Indução</i>	<i>Micrômetro</i>
Média	151	155	140	142
Desvio Padrão	22	24	13	9
N	14	14	14	14
Correlação		0,924		0,525
GL		13		13
Stat t		1,69		0,66
t crítico		2,16		2,16

6.3.2 Resultados da espessura por PLSR

Os modelos PLSR foram construídos com os dados pré-processados usando a região espectral referente aos espalhamentos (

Figura 11) de 18 a 23 keV. O número de variáveis latentes foi definido em 5 para as placas com tintas regulares e 3 para as placas com tintas especiais, ambos baseados no menor valor de RMSECV, de acordo com a Figura 18 e 19, respectivamente.

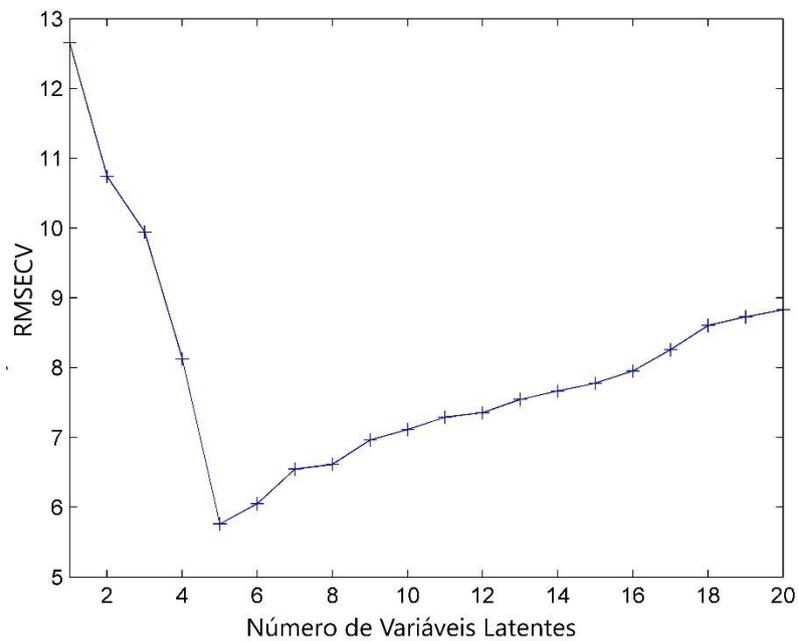


Figura 18– RMSECV versus número de variáveis latentes para tinta Regular

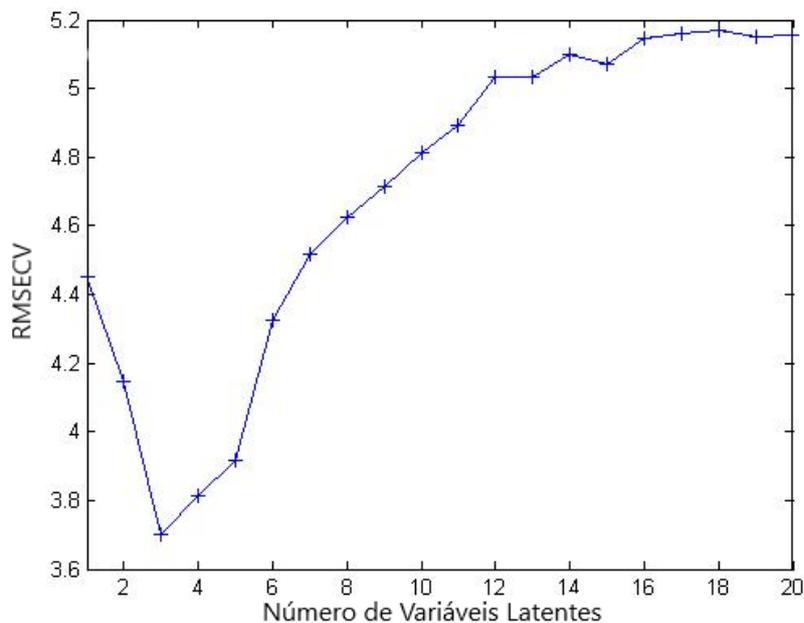


Figura 19 – RMSECV versus número de variáveis latentes para tinta Especial.

As Figuras 20 e 21 mostram o vetor de regressão para os modelos com tintas regulares e especiais, respectivamente. Na Figura 20 é apresentado o vetor de regressão para a tinta regular e pode ser visto que existe uma contribuição do pico soma do Pb $L\alpha$ ($10,5 + 10,5 = 21,0$ keV). Isso acontece devido à presença do Pb em uma quantidade considerável em algumas amostras. O vetor de regressão para a tinta especial (Figura 21) mostra que a maior contribuição é do pico do espalhamento Compton do Rh. A diferença entre os dois vetores de regressão tornou difícil a construção de um modelo PLSR com todos os dados, fazendo com que os modelos tivessem que ser construídos separadamente.

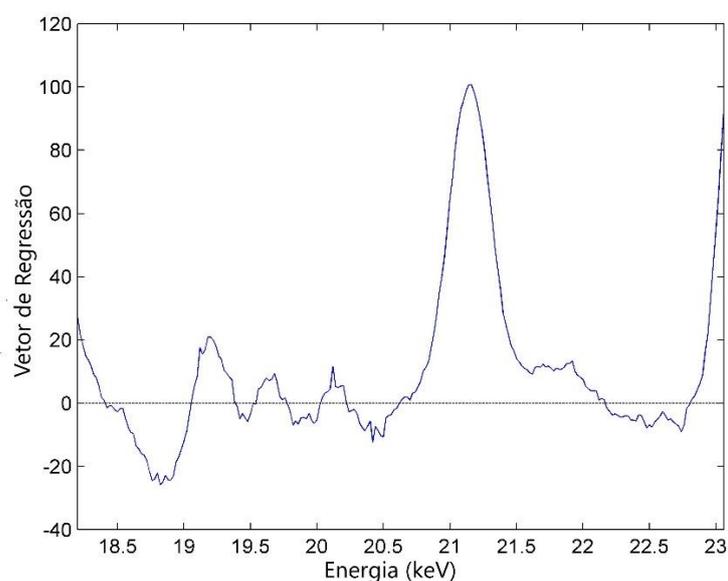


Figura 20 – Vetor de regressão para modelo com tinta regular

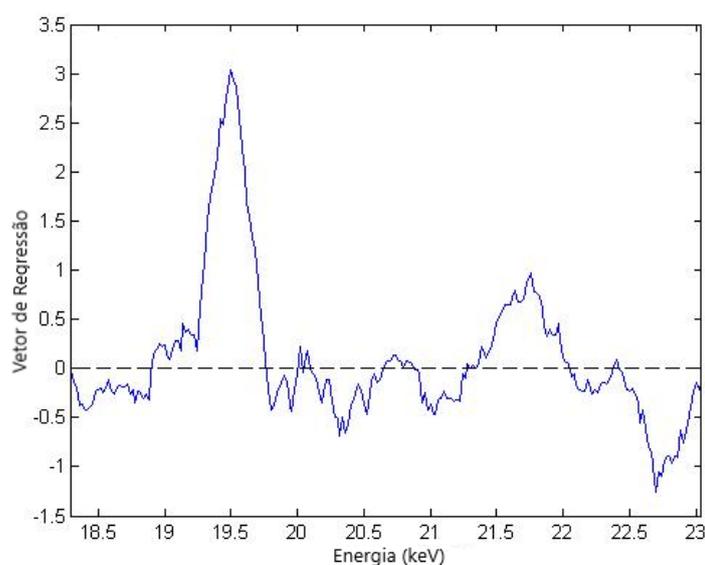


Figura 21 – Vetor de regressão para modelo com tinta especial.

A Tabela 17 mostra os parâmetros utilizados em cada modelo PLSR, além de suas respectivas figuras de mérito.

Tabela 17 – Parâmetros e figuras de mérito para os modelos de PLSR.

Parâmetro	Modelo para tinta Regular	Modelo para tinta Especial
Pré-processamento	alisamento + centragem na média	alisamento + centragem na média
Amostras de calibração	95	95
Amostras de validação externa	36	37
Variáveis Latentes	5	3
Variância explicada na matriz X	83,9%	92,4%
RMSEC	5,3 μm	3,4 μm
RMSECV	5,8 μm	3,7 μm
RMSEP	5,2 μm	5,0 μm
R² Calibração	0,839	0,929
R² Cross-Validação	0,808	0,918
R² Predição	0,810	0,585
Sensibilidade	0,0023	0,0023
Sensibilidade analítica	0,696	0,004
Limite de detecção	4,7 μm	3,6 μm
Limite de quantificação	14,4 μm	11,0 μm

As Figuras 22 e 23 apresentam os gráficos da correlação entre os valores medidos e previstos de espessura para os modelos usando as tintas regulares e especiais, respectivamente.

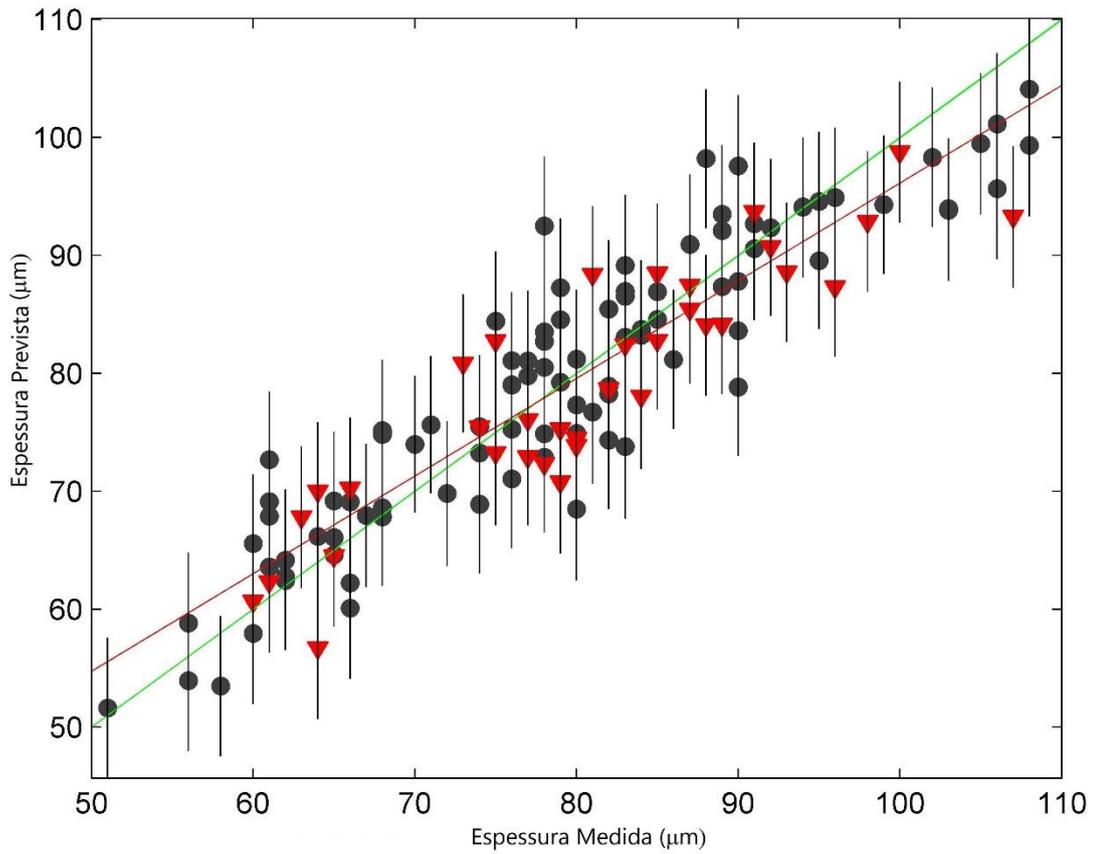


Figura 22 – Espessura Prevista X Medida para as tintas regulares.

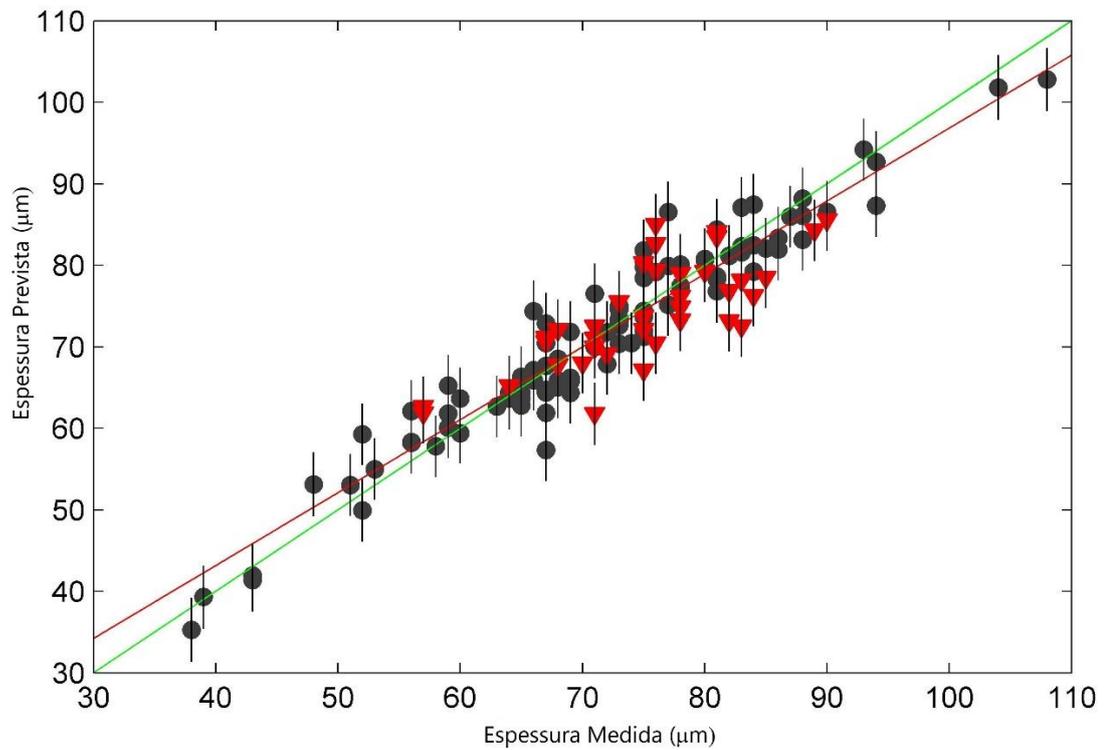


Figura 23 – Espessura Prevista X Medida para as tintas especiais.

Pode-se observar que o modelo para as tintas especiais apresenta uma menor dispersão do que o modelo para as tintas regulares. Ao executar a rotina para a obtenção do modelo com as tintas regulares, observou-se que as placas de tinta amarela (tinta com maior concentração de Pb), influenciavam negativamente no modelo, causando uma maior dispersão e conseqüentemente, um modelo de qualidade inferior ao obtido com as tintas regulares. Pode-se observar ainda, que as figuras de mérito do modelo para as tintas regulares foram piores que o das tintas especiais.

As Tabelas 18 e 19 apresentam as estatísticas descritivas nos dados de espessura para as tintas regulares e especiais usando inicialmente todas as placas de cada conjunto, e depois apenas uma placa.

Tabela 18 – Estatística descritiva para os dados de espessura das placas com tinta Regular usando todas as placas e somente uma placa.

		Espessura da tinta Regular– Todas as placas (μm)		Espessura da tinta Regular – Uma placa (Verde) (μm)	
		Indução magnética	EDXRF +PLSR	Indução magnética	EDXRF +PLSR
Calibração	Média	79	79	75	75
	Desvio Padrão	13	12	9	9
	Máximo	108 ± 2	104 ± 5	90 ± 2	92 ± 5
	Mínimo	51 ± 2	52 ± 5	61 ± 2	62 ± 5
Predição	Média	81	79	78	77
	Desvio Padrão	11	10	9	6
	Máximo	107 ± 2	99 ± 5	95 ± 2	88 ± 5
	Mínimo	60 ± 2	57 ± 5	65 ± 2	67 ± 5

Tabela 19 – Estatística descritiva para os dados de espessura das placas com tinta Especial usando todas as placas e somente uma placa.

		Espessura da tinta Especial – Todas as placas (μm)		Espessura da tinta Especial – Uma placa (Verde) (μm)	
		Indução magnética	EDXRF+ PLSR	Indução magnética	EDXRF+ PLSR
Calibração	Média	72	72	76	76
	Desvio Padrão	13	13	10	10
	Máximo	108 ± 2	103 ± 5	88 ± 2	88 ± 5
	Mínimo	38 ± 2	35 ± 5	56 ± 2	56 ± 5
Predição	Média	76	75	75	76
	Desvio Padrão	8	6	16	12
	Máximo	90 ± 2	86 ± 5	104 ± 2	97 ± 5
	Mínimo	57 ± 2	62 ± 5	53 ± 2	55 ± 5

Optou-se por fazer um estudo com apenas uma placa para mostrar que a metodologia utilizada para a determinação da espessura é válida para um conjunto de medidas pequeno, i.e. em um conjunto de medidas realizadas numa mesma placa. Esse conjunto de medidas possui os mesmos interferentes (mesma composição química da tinta). Pôde-se então mostrar que os modelos são robustos e funcionam para amostras individuais ou para o resultado médio de um conjunto de amostras. A limitação apareceu quando tentou-se construir um modelo global com ambos conjuntos de placas (regulares e especiais), como já citado anteriormente.

Pode-se observar uma grande similaridade entre o método usando o equipamento por indução eletromagnética e o método aplicando PLSR, o que é confirmado pelo teste t pareado de Student, mostrado na Tabela 20. A correlação de 0,899 e 0,754 (para as tintas regulares e especiais, respectivamente) é muito boa e o resultado do teste t mostra que ambas as metodologias, indução magnética e modelo PLSR, são estatisticamente equivalentes

Tabela 20 – Teste t pareado para os resultados de validação para as tintas Regulares e Especiais.

	<i>Tinta regular</i>		<i>Tinta especial</i>	
	<i>Medido</i>	<i>Previsto</i>	<i>Medido</i>	<i>Previsto</i>
Média	81	79	76	75
Variância	132	104	58	41
N	36	36	37	37
Correlação	0,899		0,754	
GL	35		43	
Stat t	0,11		1,81	
t crítico	2,03		2,02	

7 CONCLUSÕES

A EDXRF é uma alternativa eficaz para quantificar os metais em amostras de tinta pó. O método proposto teve uma recuperação satisfatória para o K, Ca, Ti, Fe, Cu e Zn em amostras certificadas. A recuperação nessas amostras variou de $60 \pm 19 \%$ até $87 \pm 22 \%$. Além disso, o intervalo de concentração calculado das tintas ficou abaixo da concentração máxima informada pelo fabricante, mas com valores que reprovam nas normativas.

O método aplicado na quantificação permitiu por meio da PCA separar as tintas de acordo com regulamentações internacionais que dizem respeito à presença de elementos tóxicos. A PCA agrupou e separou as placas com tintas regulares e especiais e separou as tintas que possuem o chumbo em sua composição.

A informação contida nos espectros de EDXRF combinada com PLSR permitiu estimar a espessura da camada de tinta aplicada sobre as placas, com a mesma precisão que a metodologia de indução eletromagnética usualmente aplicada. Foi possível ainda, verificar em uma mesma medida, a espessura da camada de tinta e avaliar se a tinta está de acordo com normativa RoHS. Para esse fim, utilizou-se métodos de análise multivariada.

O método proposto por esse trabalho pode ser aplicado na indústria e nas áreas ambiental e forense e tem como diferencial, a possibilidade de se realizar a medida da espessura da camada de tinta aplicada em substratos metálicos e determinar se a tinta está de acordo com a normativa quanto a concentração e presença de elementos tóxicos. Além disso, oferece menor custo e é ambientalmente amigável quando comparada às técnicas que exigem digestão de amostras para realizar quantificação elementar.

8 REFERÊNCIAS

- ABNT-CIT Dossiê Técnico Playground ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. ., 2015.
- CESAREO, R. Thickness and composition of gold and silver alloys determined by combining EDXRF-analysis and transmission measurements. **X-Ray Spectrometry**, v. 43, n. 6, p. 312–315, 2014.
- CESAREO, R.; BRUNETTI, A. Metal sheets thickness determined by energy-dispersive X-ray fluorescence analysis. **Journal of X-Ray Science and Technology**, v. 16, n. 2, p. 119–130, 2008. EBSCO Publishing.
- DA-COL, J. A.; SANCHEZ, R. O.; TERRA, J.; BUENO, M. I. M. S. Análise exploratória rápida e não destrutiva (Screening) da presença de elementos químicos tóxicos em material escolar por fluorescência de raios X. **Química Nova**, v. 36, n. 6, p. 874–879, 2013.
- Desenvolvimento Tecnológico DT-13 - Pintura industrial com tintas em pó. .
- Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the concil of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. ., 2003.
- DUMANCAS, G. G.; BELLO, G.; HUGHES, J.; et al. Chemometrics. **International Journal of Fog Computing**, v. 2, n. 1, p. 1–42, 2019.
- GIURLANI, W.; BERRETTI, E.; INNOCENTI, M.; LAVACCHI, A. Coating thickness determination using X-ray Fluorescence spectroscopy: Monte Carlo simulations as an alternative to the use of standards. **Coatings**, v. 9, n. 2, 2019.
- GRIEKEN, R. VAN (RENÉ); MARKOWICZ, A. **Handbook of X-ray spectrometry**. 2001.
- HUA, L.; CHAN, Y. C.; WU, Y. P.; et al. **A highly selective technique to determine hexavalent chromium in electronic and electrical products for RoHS compliance**. 2007.
- JENKINS, R.; GOULD, R. W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-Ray Spectrometry**. 1995.
- KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer aided design of experiments. **Technometrics**, v. 11, n. 1, p. 137–148, 1969.
- Lei N° 11.762, de 1° de Agosto de 2008. .Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2008/Lei/L11762.htm>. Acesso em: 10/12/2019.
- LOMAX, B. P. Selecting the Right Coating Thickness Measurement Probe For the Job. , 2006.
- LOPES, F.; MELQUIADES, L.; APPOLONI, R.; CESAREO, R.; SILVA, T. F. Thickness determination of gold layer on pre- Columbian objects and a gilding frame , combining pXRF

and PLS regression. , , n. August, p. 344–351, 2016.

NASCIMENTO FILHO, V. L. Técnicas Analíticas Nucleares De Fluorescência De Raios X Por Dispersão De Energia (ED-XRF) E Por Reflexão Total (TXRF). , v. 0, n. 016, p. 11–13, 1999.

PARREIRA, P. S. Metodologia De Edxrf E Aplicações Com Um Sistema Portátil. **Lfnatec: Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada**, v. 10, p. 1–16, 2006.

PESSANHA, S.; GUERRA, M.; LONGELIN, S.; et al. Determination of gold leaf thickness in a Renaissance illumination using a nondestructive approach. **X-Ray Spectrometry**, v. 43, n. 2, p. 79–82, 2014.

SZWEDOWSKI-RAMMERT, V.; BAUMANN, J.; SCHLESIGER, C.; et al. Laboratory based GIXRF and GEXRF spectrometers for multilayer structure investigations. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 34, n. 5, p. 922–929, 2019.

TURNER, A.; KEARL, E. R.; SOLMAN, K. R. Lead and other toxic metals in playground paints from South West England. **Science of the Total Environment**, v. 544, p. 460–466, 2016. Elsevier B.V.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da Arte de Figuras de Mérito em Calibração Multivariada. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1278–1287, 2009.

WOBRAUSCHEK, P.; STRELI, C.; SELIN LINDGREN, E. Energy Dispersive, X-Ray Fluorescence Analysis X-Ray Spectrometry. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, p. 1–17, 2010.

WOLD, S.; SJOSTROM, M.; ERIKSSON, L.; SWEDEN°, S. PLS-regression, a basic tool of chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 58, p. 2001–109, 2001.

9 APÊNDICE

Tabela A.1 – Valores da massa de tinta pó depositada sobre o papel.

Cor da Tinta	Especiais (g)	Regulares (g)
Amarela	0,005	0,008
Rosa	0,004	0,005
Vermelha	0,006	0,006
Verde	0,007	0,007
Azul	0,008	0,011
Roxo	0,005	0,009
Alaranja	0,004	0,007

*As medidas possuem um erro de $\pm 0,001$ gramas.

Tabela A.2 – Resultados para as 4 medidas de sensibilidade.

Z	Elem.	1	2	3	4	Média	Desvio
13	Al	0,0019	0,0022	0,0022	0,0022	0,0021	0,0001
14	Si	0,019	0,020	0,021	0,022	0,021	0,001
15	P	0,040	0,043	0,043	0,045	0,043	0,002
16	S	0,071	0,072	0,072	0,074	0,072	0,001
17	Cl	0,097	0,100	0,099	0,102	0,099	0,002
19	K	0,166	0,169	0,167	0,169	0,168	0,001
20	Ca	0,204	0,206	0,204	0,205	0,205	0,001
22	Ti	0,268	0,273	0,269	0,272	0,271	0,002
23	V	0,319	0,319	0,314	0,315	0,317	0,003
24	Cr	0,374	0,367	0,365	0,360	0,367	0,006
28	Ni	0,467	0,460	0,465	0,466	0,465	0,003
29	Cu	0,462	0,460	0,479	0,481	0,471	0,011
30	Zn	0,438	0,435	0,438	0,435	0,436	0,002
35	Br	0,375	0,383	0,388	0,378	0,381	0,006
37	Rb	0,338	0,339	0,341	0,337	0,339	0,002
38	Sr	0,314	0,312	0,312	0,311	0,312	0,001
40	Zr	0,257	0,261	0,264	0,261	0,261	0,003
42	Mo	0,311	0,312	0,312	0,313	0,312	0,001
51	Sb	0,011	0,009	0,009	0,010	0,010	0,001
56	Ba	0,104	0,102	0,104	0,102	0,103	0,001
82	Pb	0,120	0,120	0,118	0,117	0,119	0,002
83	Bi	0,162	0,164	0,163	0,163	0,163	0,001

Tabela A.3 – Cálculo da concentração certificada do padrão NIST 2783 em $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

	Valor certificado informado		Valor certificado calculado			
	ng	Desvio	$\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	desvio	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	Desvio
Si	58600	1600	5883,534	44,16	5,88	0,04
K	5280	520	530,120	51,25	0,53	0,05
Ca	13200	1700	1325,301	219,05	1,3	0,2
Ti	1490	240	149,598	38,67	0,15	0,04
Fe	26500	1600	2660,643	96,82	2,66	0,10
Cu	404	42	40,562	4,37	0,041	0,004
Zn	1790	130	179,719	9,46	0,180	0,009

9.1 Concentração das Tintas Regulares

Nas tabelas A.4 – A.17, que trazem os resultados para a concentração dos elementos nas tintas em pó, os desvios foram calculados pelo desvio padrão da média.

Tabela A.4 – Concentração dos elementos da tinta Amarela regular.

Z	Elemento	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	Desvio	(mg kg^{-1})	Desvio
14	Si	2,9	0,7	3110	160
15	P	1,0	0,2	980	30
24	Cr	34,3	1,3	25000	1000
29	Cu	28,8	1,1	20600	800
38	Sr	1,82	0,06	1300	40
56	Ba	46,8	1,6	33500	1100
82	Pb	140	5	100000	4000

Tabela A.5 – Concentração dos elementos da tinta Azul regular.

Z	Elemento	$\mu\text{g.cm}^{-2}$	Desvio	(mg.kg^{-1})	Desvio
15	P	0,437	0,011	227	5
16	S	7,750	0,058	4030	30
20	Ca	0,40	0,11	142	16
22	Ti	63,3	1,0	32900	500
29	Cu	0,482	0,007	251	3
38	Sr	0,771	0,016	401	8
56	Ba	61,5	1,7	32000	900
82	Pb	0,269	0,013	140	6

Tabela A.6 – Concentração dos elementos da tinta Alaranjada regular.

Z	Elemento	$\mu\text{g.cm}^{-2}$	Desvio	(mg.kg^{-1})	Desvio
15	P	2,9935	0,0889	2450	70
16	S	7,7170	0,4620	6300	400
20	Ca	9,0447	0,1773	7400	140
24	Cr	12,1022	0,6946	9900	600
26	Fe	0,3318	0,0964	180	4
42	Mo	81,8974	2,1689	67000	1800
56	Ba	209,8140	6,1572	172000	5000
82	Pb	44,9974	1,2066	36800	1000

Tabela A.7 – Concentração dos elementos da tinta Rosa regular.

Z	Elemento	$\mu\text{g.cm}^{-2}$	Desvio	(mg.kg^{-1})	Desvio
15	P	1,2422	0,2978	1030	30
16	S	9,4488	0,0904	10820	100
20	Ca	12,6787	0,2198	14500	250
22	Ti	52,8303	1,3896	60500	1600
38	Sr	2,8226	0,0528	3230	60
40	Zr	0,4157	0,0026	476	2
56	Ba	70,8671	0,8890	81100	1000

Tabela A.8 – Concentração dos elementos da tinta Roxa regular.

Z	Elemento	$\mu\text{g.cm}^{-2}$	Desvio	(mg.kg^{-1})	Desvio
15	P	0,6682	0,0416	430	30
16	S	18,0125	0,4113	11500	300
19	K	0,1224	0,0234	103	10
20	Ca	0,5518	0,0395	350	30
24	Cr	1,3242	0,0289	842	18
26	Fe	0,3849	0,0152	245	9
29	Cu	0,1642	0,0072	104	4
38	Sr	1,4250	0,0519	910	30
56	Ba	161,7613	5,8394	103000	4000

Tabela A.9 – Concentração dos elementos da tinta Verde regular.

Z	Elemento	$\mu\text{g.cm}^{-2}$	Desvio	(mg.kg^{-1})	Desvio
15	P	0,9327	0,0563	760	50
16	S	2,5176	1,8268	222	7
20	Ca	15,6629	5,2464	7860	50
22	Ti	9,9905	0,7741	8900	90
24	Cr	8,9878	0,5993	7400	500
29	Cu	0,2543	0,0103	208	8
38	Sr	0,8075	0,0759	660	60
51	Sb	0,3840	0,0539	270	30
56	Ba	94,2702	2,6998	77000	2000
82	Pb	41,2992	0,5715	33800	500
83	Bi	5,4728	0,0703	4480	60

Tabela A.10 – Concentração dos elementos da tinta Vermelha regular.

Z	Elemento	$\mu\text{g.cm}^{-2}$	Desvio	(mg.kg^{-1})	Desvio
14	Si	0,5311	0,0217	510	20
15	P	0,6343	0,0288	610	30
16	S	12,5512	0,0780	11980	70
20	Ca	0,6228	0,0293	590	30
24	Cr	0,7456	0,0182	711	17
29	Cu	0,0955	0,0020	91	1
38	Sr	1,4318	0,0252	1370	20
56	Ba	95,5146	1,4543	91100	1400

9.2 Concentração das Tintas Especiais

Tabela A.11 – Concentração dos elementos da tinta Amarela especial.

Z	Elemento	$\mu\text{g.cm}^{-2}$	Desvio	(mg.kg^{-1})	Desvio
15	P	1,0489	0,0355	1110	40
17	Cl	13,9846	0,1756	14750	180
20	Ca	0,8312	0,0884	880	90
22	Ti	30,0705	0,6955	31720	730
23	V	6,0478	0,4028	6380	420
26	Fe	0,1412	0,0033	148	3
28	Ni	1,2419	0,0062	1310	10
37	Rb	0,5130	0,0071	541	7
51	Sb	0,5995	0,0167	630	20
56	Ba	15,1492	1,3356	16000	1400
83	Bi	26,5889	0,1667	28050	180

Tabela A.12 – Concentração dos elementos da tinta Azul especial.

Z	Elemento	$\mu\text{g.cm}^{-2}$	Desvio	(mg.kg^{-1})	Desvio
14	Si	0,4023	0,0191	265	13
15	P	0,8660	0,0248	571	16
16	S	0,6962	0,0714	460	50
20	Ca	15,0593	0,5822	9900	400
22	Ti	54,6103	2,4933	36000	1600
26	Fe	0,1104	0,0111	73	7
29	Cu	0,5159	0,0434	340	30
40	Zr	0,3335	0,0209	220	14

Tabela A.13 – Concentração dos elementos da tinta Alaranjada especial.

Z	Elemento	$\mu\text{g.cm}^{-2}$	Desvio	(mg.kg^{-1})	Desvio
14	Si	1,0513	0,0493	1400	100
15	P	0,4704	0,0117	640	30
16	S	0,2201	0,0010	289	1
20	Ca	6,9556	0,2927	9500	600
22	Ti	5,6652	0,1494	7900	500
24	Cr	0,1008	0,0115	146	15
26	Fe	0,0931	0,0268	70	10

Tabela A.14 – Concentração dos elementos da tinta Rosa especial.

Z	Elemento	$\mu\text{g.cm}^{-2}$	Desvio	(mg.kg^{-1})	Desvio
14	Si	0,7463	0,0294	980	40
15	P	0,4792	0,0165	630	20
16	S	0,3391	0,0280	450	40
20	Ca	5,9324	0,0916	7820	120
22	Ti	28,9552	0,3218	38200	400
26	Fe	0,1109	0,0138	146	18
30	Zn	0,2963	0,0245	390	30
40	Zr	0,2438	0,0231	320	30

Tabela A.15 – Concentração dos elementos da tinta Roxa especial.

Z	Elemento	$\mu\text{g.cm}^{-2}$	Desvio	(mg.kg^{-1})	Desvio
14	Si	0,96	0,02	1020	20
16	S	0,4434	0,0527	470	60
20	Ca	20,2	0,4	21300	400
22	Ti	1,8023	0,0294	1900	30
29	Cu	0,1108	0,0158	117	17

Tabela A.16 – Concentração dos elementos da tinta Verde especial.

Z	Elemento	$\mu\text{g.cm}^{-2}$	Desvio	(mg.kg^{-1})	Desvio
15	P	0,9089	0,0178	685	13
17	Cl	13,5525	0,0239	10212	18
20	Ca	14,1417	0,1713	10660	130
22	Ti	12,5021	0,1506	9420	110
24	Cr	0,4248	0,0105	380	50
26	Fe	4,3064	0,0523	3240	40
30	Zn	0,9884	0,0678	740	50
37	Rb	0,4217	0,0114	317	8
83	Bi	22,6557	0,2403	13000	3000

Tabela A.17 – Concentração dos elementos da tinta Vermelha especial.

Z	Elemento	$\mu\text{g.cm}^{-2}$	Desvio	(mg.kg^{-1})	Desvio
15	P	1,3821	0,2508	1200	200
16	S	1,0332	0,1166	910	100
20	Ca	16,5202	0,2384	14500	200
22	Ti	23,4787	0,3849	20600	300
26	Fe	2,4984	0,0107	2197	9
28	Ni	2,2257	0,0369	1960	30
35	Br	0,0965	0,0080	85	7
51	Sb	0,9686	0,0155	852	14
83	Bi	0,3124	0,0116	275	10

9.3 Resultados da espessura das camadas de tintas

Tabela A.18 – Valores de espessura das Placas pintadas com tintas Regulares, usando o micrômetro.

Cores	1	2	3	4	5	Média	Desvio	Desvio
	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	Padrão	95%
Amarela 1	1,069	1,079	1,069	1,074	1,064	1,071	0,006	0,016
Amarela 2	1,108	1,091	1,061	1,099	1,101	1,092	0,018	0,051
Azul 1	1,100	1,092	1,094	1,098	1,091	1,095	0,004	0,011
Azul 2	1,091	1,079	1,071	1,091	1,091	1,085	0,009	0,026
Laranja 1	1,048	1,022	1,021	1,035	1,034	1,032	0,011	0,031
Laranja 2	1,042	1,049	1,052	1,072	1,058	1,055	0,011	0,031
Rosa 1	1,051	1,058	1,054	1,053	1,061	1,055	0,004	0,011
Rosa 2	1,038	1,047	1,061	1,038	1,040	1,045	0,010	0,027
Roxa 1	1,066	1,084	1,070	1,061	1,071	1,070	0,009	0,024
Roxa 2	1,069	1,093	1,078	1,090	1,070	1,080	0,011	0,031
Verde 1	1,046	1,052	1,050	1,051	1,040	1,048	0,005	0,014
Verde 2	1,055	1,061	1,051	1,056	1,050	1,055	0,004	0,012
Vermelha 1	1,042	1,070	1,030	1,041	1,049	1,048	0,017	0,047
Vermelha 2	1,013	1,012	1,005	1,009	1,003	1,008	0,004	0,012

*As medidas realizadas com o micrômetro possuem um erro de $\pm 0,001$ milímetros.

Tabela A.19 – Valores de espessura das Placas pintadas com tintas Especiais, usando o micrômetro.

Cores	1 (mm)	2 (mm)	3 (mm)	4 (mm)	5 (mm)	Média (mm)	Desvio Padrão	Desvio 95%
Amarela 1	1,061	1,056	1,048	1,043	1,052	1,052	0,007	0,019
Amarela 2	1,033	1,060	1,056	1,057	1,072	1,056	0,014	0,039
Azul 1	1,076	1,042	1,010	1,051	1,065	1,049	0,025	0,070
Azul 2	1,054	1,050	1,063	1,038	1,035	1,048	0,012	0,032
Alaranjada 1	1,058	1,038	1,069	1,061	1,057	1,057	0,011	0,032
Alaranjada 2	1,049	1,046	1,037	1,040	1,040	1,042	0,005	0,014
Rosa 1	1,021	1,033	1,022	1,046	1,023	1,029	0,011	0,030
Rosa 2	1,062	1,064	1,053	1,041	1,062	1,056	0,010	0,027
Roxa 1	1,051	1,059	1,031	1,059	1,051	1,050	0,012	0,032
Roxa 2	1,033	1,031	1,029	1,051	1,039	1,037	0,009	0,025
Verde 1	1,042	1,044	1,051	1,030	1,049	1,043	0,008	0,023
Verde 2	1,040	1,052	1,081	1,049	1,057	1,056	0,015	0,043
Vermelha 1	1,036	1,052	1,051	1,054	1,062	1,051	0,009	0,026
Vermelha 2	1,061	1,058	1,057	1,058	1,062	1,059	0,002	0,006

*As medidas realizadas com o micrômetro possuem um erro de $\pm 0,001$ milímetros.

Tabela A.20 – Medida de espessura para tintas Regulares pelo método de indução eletromagnética.

Cores	Medida por Indução		Medida por Indução
	Frente (μm)	Verso (μm)	Total (μm)
Amarela 1	$83,0 \pm 2,2$	$78,8 \pm 1,7$	$161,8 \pm 2,8$
Amarela 2	$88,4 \pm 2,2$	$109,0 \pm 3,0$	$197,4 \pm 3,7$
Azul 1	$78,8 \pm 2,4$	$101,8 \pm 1,5$	$180,6 \pm 2,8$
Azul 2	$91,5 \pm 1,5$	$99,2 \pm 3,7$	$190,7 \pm 4,0$
Alaranjada 1	$62,0 \pm 1,9$	$69,6 \pm 3,0$	$131,6 \pm 3,5$
Alaranjada 2	$72,6 \pm 1,3$	$83,2 \pm 2,6$	$155,8 \pm 2,9$
Rosa 1	$68,2 \pm 3,3$	$73,0 \pm 3,6$	$141,2 \pm 4,9$
Rosa 2	$61,4 \pm 1,3$	$68,4 \pm 6,9$	$129,8 \pm 7,0$
Roxa 1	$84,2 \pm 2,2$	$87,8 \pm 2,1$	$172,0 \pm 3,0$
Roxa 2	$73,0 \pm 1,7$	$86,4 \pm 2,6$	$159,4 \pm 3,1$
Verde 1	$66,4 \pm 3,2$	$73,0 \pm 4,0$	$139,4 \pm 5,1$
Verde 2	$61,8 \pm 3,5$	$84,4 \pm 1,7$	$146,2 \pm 3,9$
Vermelha 1	$75,8 \pm 0,6$	$79,4 \pm 3,1$	$155,2 \pm 3,2$
Vermelha 2	$61,6 \pm 1,8$	$52,4 \pm 1,0$	$114,0 \pm 2,1$

Tabela A.21 – Medida de espessura para tintas Especiais pelo método de indução eletromagnética.

Cores	Medida por Indução		Medida por Indução
	Frente (μm)	Verso (μm)	Total (μm)
Amarela 1	$75,0 \pm 1,8$	$67,2 \pm 1,3$	$142,2 \pm 2,2$
Amarela 2	$82,2 \pm 1,4$	$93,3 \pm 2,3$	$175,5 \pm 2,7$
Azul 1	$68,0 \pm 2,2$	$72,4 \pm 2,1$	$140,4 \pm 3,0$
Azul 2	$62,6 \pm 1,3$	$72,2 \pm 5,8$	$134,8 \pm 5,9$
Alaranjada 1	$63,2 \pm 0,8$	$81,8 \pm 1,7$	$145,0 \pm 1,9$
Alaranjada 2	$78,8 \pm 5,7$	$84,2 \pm 1,7$	$163,0 \pm 6,0$
Rosa 1	$57,4 \pm 1,7$	$65,6 \pm 1,7$	$123,0 \pm 2,4$
Rosa 2	$67,4 \pm 1,3$	$76,6 \pm 2,6$	$144,0 \pm 2,9$
Roxa 1	$70,4 \pm 2,6$	$76,2 \pm 1,3$	$144,6 \pm 2,9$
Roxa 2	$67,6 \pm 3,0$	$57,0 \pm 1,4$	$124,6 \pm 3,3$
Verde 1	$64,2 \pm 1,7$	$87,8 \pm 1,9$	$152,0 \pm 2,5$
Verde 2	$77,6 \pm 1,9$	$83,0 \pm 1,0$	$160,6 \pm 2,1$
Vermelha 1	$74,8 \pm 1,3$	$81,0 \pm 4,3$	$155,8 \pm 4,5$
Vermelha 2	$81,0 \pm 2,9$	$80,0 \pm 1,0$	$161,0 \pm 3,1$