



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**“POTENCIALIDADES DO USO DA ESPECTROMETRIA DE
RAIOS-X ALIADA À QUIMIOMETRIA NA ANÁLISE DAS
SUBSTÂNCIAS RESTRITAS PELA DIRETIVA EUROPÉIA
2002/95/EC - RoHS”**

LIDIANE DE OLIVEIRA

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Izabel Maretti Silveira Bueno

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Campinas – SP

Agosto de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

OL41p Oliveira, Lidiane de.
Potencialidades do uso da espectrometria de raios-X aliada à quimiometria na análise das substâncias restritas pela Diretiva Européia 2002/95/EC - RoHS / Lidiane de Oliveira. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.

Orientadora: Maria Izabel Maretti Silveira Bueno.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Fluorescência de raios-X. 2. Espalhamento de raios-X. 3. Quimiometria. 4. Diretiva RoHS. I. Bueno, Maria Izabel Maretti Silveira. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Potentialities of x-ray spectrometry combined to chemometrics to analyze the restricted substances by European Directive 2002/95/EC - RoHS

Palavras-chaves em inglês: X-ray fluorescence, X-ray scattering, Chemometrics, RoHS Directive

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora: Maria Izabel Maretti Silveira Bueno (orientadora), Jacinta Enzweiler (IG-UNICAMP), Ronei Jesus Poppi (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 15/08/2008

*A Deus,
pela minha existência.*

*Aos meus pais, Maria e José,
por estarem sempre ao meu lado,
por me darem força nos momentos mais difíceis,
por me amarem incondicionalmente.*

*À minha avó Elza,
por ser a luz que ilumina meu caminho.*

*À minha irmã Alessandra,
por todas as alegrias, sustos e preocupações.*

*Ao Adriano,
por todo amor e paciência.*

*“Ainda que eu tivesse o conhecimento de todos os mistérios e de toda a ciência,
se não tivesse amor, eu nada seria.”
(Adaptado de 1Cor 13,2)*

"Depois de algum tempo você aprende a diferença, a sutil diferença, entre dar a mão e acorrentar uma alma. E você aprende que amar não significa apoiar-se, e que companhia nem sempre significa segurança. E começa a aprender que beijos não são contratos e presentes não são promessas. E começa a aceitar suas derrotas com a cabeça erguida e olhos adiante, com a graça de um adulto e não com a tristeza de uma criança. E aprende a construir todas as suas estradas no hoje, porque o terreno do amanhã é incerto demais para os planos, e o futuro tem o costume de cair em meio ao vão. Depois de um tempo você aprende que o sol queima se ficar exposto por muito tempo. E aprende que não importa o quanto você se importe, algumas pessoas simplesmente não se importam... E aceita que não importa quão boa seja uma pessoa, ela vai feri-lo de vez em quando e você precisa perdoá-la por isso. Aprende que falar pode aliviar dores emocionais. Descobre que se leva anos para se construir confiança e apenas segundos para destruí-la, e que você pode fazer coisas em um instante, das quais se arrependerá pelo resto da vida. Aprende que verdadeiras amizades continuam a crescer mesmo a longas distâncias. E o que importa não é o que você tem na vida, mas quem você é na vida. E que bons amigos são a família que nos permitiram escolher. Aprende que não temos que mudar de amigos se compreendermos que os amigos mudam, percebe que seu melhor amigo e você podem fazer qualquer coisa, ou nada, e terem bons momentos juntos. Descobre que as pessoas com quem você mais se importa na vida são tomadas de você muito depressa, por isso sempre devemos deixar as pessoas que amamos com palavras amorosas, pode ser a última vez que as vejamos. Aprende que as circunstâncias e os ambientes têm influência sobre nós, mas nós somos responsáveis por nós mesmos. Começa a aprender que não se deve se comparar com os outros, mas com o melhor que você mesmo pode ser. Descobre que se leva muito tempo para se tornar a pessoa que quer ser, e que o tempo é curto. Aprende que não importa onde já chegou, mas onde está indo, mas se você não sabe para onde está indo, qualquer lugar serve. Aprende que, ou você controla seus atos ou eles o controlarão, e que ser flexível não significa ser fraco ou não ter personalidade, pois não importa quão delicada e frágil seja uma situação, sempre existem dois lados. Aprende que heróis são pessoas que fizeram o que era necessário fazer, enfrentando as conseqüências. Aprende que paciência requer muita prática. Descobre que algumas vezes a pessoa que você espera que o chute quando você cai é uma das poucas que o ajudam a levantar-se. Aprende que maturidade tem mais a ver com os tipos de experiência que se teve e o que você aprendeu com elas do que com quantos aniversários você celebrou. Aprende que há mais dos seus pais em você do que você supunha. Aprende que nunca se deve dizer a uma criança que sonhos são bobagens, poucas coisas são tão humilhantes e seria uma tragédia se ela acreditasse nisso. Aprende que quando está com raiva tem o direito de estar com raiva, mas isso não lhe dá o direito de ser cruel. Descobre que só porque alguém não o ama do jeito que você quer que ame, não significa que esse alguém não o ama, pois existem pessoas que nos amam, mas simplesmente não sabem como demonstrar isso. Aprende que nem sempre é suficiente ser perdoado por alguém, algumas vezes você tem que aprender a perdoar a si mesmo. Aprende que com a mesma severidade com que julga, você será em algum momento condenado. Aprende que não importa em quantos pedaços seu coração foi partido, o mundo não pára para que você o conserte. Aprende que o tempo não é algo que possa voltar para trás. Portanto, plante seu jardim e decore sua alma, ao invés de esperar que alguém lhe traga flores. E você aprende que realmente pode suportar... que realmente é forte, e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais. E que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida!

Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar, se não fosse o medo de tentar."

(William Shakespeare)

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof^a Dr^a Maria Izabel Maretti Silveira Bueno, por acreditar em mim sempre, até quando eu mesma deixei de acreditar.

Aos Prof.(s) Dr.(s) Ronei Jesus Poppi e Márcia Miguel Castro Ferreira, pelas importantes contribuições a esta tese.

Ao meu amigo Alexandre, pelos almoços na feirinha, por toda a ajuda (que foi de extrema importância) e pela grande amizade.

Aos meus queridos companheiros de laboratório, Juliana, Karen e Miguel, por toda a amizade e bom humor.

Às minhas grandes amigas Ariadne, Fabiana e Noris, por estarem sempre perto (mesmo longe fisicamente) e por compartilharem minhas alegrias e aflições.

Ao Paulo Branco, por me apoiar sempre que precisei e por ter me ensinado muito mais do que imagina.

Ao Jair Lopes, pelas amostras de fitas adesivas elétricas, ponto de partida desta tese.

À Unicamp, por fornecer toda a estrutura necessária ao desenvolvimento desse trabalho.

*"Quando o homem aprender a respeitar até o menor ser da criação, seja animal ou vegetal, ninguém precisará ensiná-lo a amar seu semelhante."
(Albert Schweitzer)*

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS

Nome: Lidiane de Oliveira

Nascimento: 04/07/1982 – Valinhos/SP – Brasil

Endereço eletrônico: lidi_oliveira@yahoo.com.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2002 – 2006 Bacharelado em Química
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas,
Brasil.

1997 – 2000 Técnico em Química
Escola Técnica Estadual “Conselheiro Antônio Prado”, ETECAP,
Campinas, Brasil.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Supervisora da Qualidade

Empresa: RVD Materiais Dielétricos Ltda., Valinhos, Brasil.

Período: 10/2000 – 07/2008

Estagiária Técnica em Química

Empresa: Rigesa – Celulose, Papel e Embalagem Ltda., Valinhos, Brasil.

Período: 03/1999 – 06/2000

RESUMO

“POTENCIALIDADES DO USO DA ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X ALIADA À QUIMIOMETRIA NA ANÁLISE DAS SUBSTÂNCIAS RESTRITAS PELA DIRETIVA EUROPÉIA 2002/95/EC – RoHS”

Esse trabalho representa uma inovação na área de química analítica, abordando novas potencialidades da técnica de fluorescência de raios-X e utilizando o espalhamento da radiação como medida analítica e a quimiometria para tratamento dos dados.

As potencialidades dessa técnica para análise das substâncias restritas pela Diretiva Européia 2002/95/EC – RoHS foram avaliadas a partir de estudos realizados com um equipamento de EDXRF, equipado com um tubo de ródio como fonte de raios-X. As amostras analisadas eram soluções contendo cinco diferentes elementos (cádmio, chumbo, mercúrio, bromo e cromo).

Além de adequado, o método proposto mostrou-se bastante rápido, simples e eficaz, bem como não destrutivo e de baixo custo, com grande potencial de substituir de forma eficiente as três técnicas analíticas usadas tradicionalmente. Os modelos de calibração apresentaram bons coeficientes de regressão ($> 0,99$), baixos valores de erros de previsão para amostras externas ($< 15\%$, exceto para especificação de cromo) e limites de detecção e quantificação abaixo dos limites de controle definidos pela norma.

Com esse mesmo método também foi possível a especificação direta de cromo utilizando um aparelho de raios-X convencional, fato inédito na literatura científica. Nesse caso os modelos de calibração também apresentaram bons coeficientes de regressão ($> 0,97$) e baixos valores de erros de previsão para amostras externas ($< 10\%$).

ABSTRACT

“POTENTIALITIES OF X-RAY SPECTROMETRY COMBINED TO CHEMOMETRICS TO ANALYZE THE RESTRICTED SUBSTANCES BY EUROPEAN DIRECTIVE 2002/95/EC – ROHS”

This work represents an innovation in analytical chemistry, dealing with new potentialities of X-ray fluorescence technique and using X-ray scattering effects and chemometrics for processing the data.

The potential of this technique to analyze the restricted substances by European Directive RoHS/2002/95/EC were evaluated from studies with an EDXRF equipment, fitted with a rhodium tube as an X-ray source. The samples evaluated were solutions containing five different elements (cadmium, lead, mercury, bromine and chromium).

Besides appropriate, the proposed method proved to be very fast, simple and effective, as well as not destructive and of low cost, with great potential to efficiently replace the three analytical techniques used traditionally. The calibration models present high values of regression coefficients ($> 0,99$), low values of prediction errors for external samples ($< 15\%$, except for speciation of chromium) and limits of detection and quantification below the RoHS control limits.

With this same method, it was possible the direct speciation of chromium using a conventional X-ray apparatus, an unprecedented fact in the scientific literature. In this case, the calibration models also present high values of regression coefficients ($> 0,97$) and low values of prediction errors for external samples ($< 10\%$).

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	xix
LISTA DE TABELAS.....	xxi
LISTA DE FIGURAS.....	xxiii
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
I.1. RAIOS-X.....	3
I. 2. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	4
I. 2. 1. FUNDAMENTOS.....	4
I. 2. 2. INTERFERÊNCIAS.....	14
I. 3. QUIMIOMETRIA.....	19
I. 3. 1. ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS.....	20
I. 3. 2. REGRESSÃO POR QUADRADOS MÍNIMOS PARCIAIS.....	21
I. 3. 3. VALIDAÇÃO CRUZADA.....	23
I. 3. 4. PRÉ-PROCESSAMENTO DE DADOS.....	23
I. 4. VALIDAÇÃO E FIGURAS DE MÉRITO.....	24
I. 5. DIRETIVA EUROPÉIA 2002/95/EC – RoHS.....	27
I. 6. ESPECIAÇÃO DE METAIS COM RAIOS-X.....	31
CAPÍTULO II – OBJETIVOS.....	33
II. 1. OBJETIVOS.....	35
CAPÍTULO III – EXPERIMENTAL.....	37
III. 1. REAGENTES.....	39
III. 2. MATERIAL VOLUMÉTRICO.....	39
III. 3. EQUIPAMENTOS.....	39
III. 4. PROGRAMAS COMPUTACIONAIS.....	40

III. 5. PREPARO DE SOLUÇÕES ESTOQUE.....	40
III. 6. AMOSTRAS DE FITAS ADESIVAS ELÉTRICAS.....	42
III. 7. AMOSTRAS PRODUZIDAS EM LABORATÓRIO.....	43
III. 8. ESPECIAÇÃO DE METAL (CROMO) UTILIZANDO XRF.....	46
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
IV.1. AMOSTRAS DE FITAS ADESIVAS ELÉTRICAS.....	51
IV. 2. AMOSTRAS PRODUZIDAS EM LABORATÓRIO.....	60
IV. 3. ESPECIAÇÃO DE METAL (CROMO) UTILIZANDO XFR.....	83
CAPÍTULO V – CONCLUSÃO.....	95
V. 1. CONCLUSÃO.....	97
CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
VI. 1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Descrição em Inglês	Descrição em Português
CV	<i>Cross Validation</i>	Validação Cruzada
EDXRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i>	Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>	Agência de Proteção Ambiental - EUA
GC-MS	<i>Gas Chromatography – Mass Spectrometry</i>	Espectrometria de Massa com Cromatografia Gasosa
GERX	---	Grupo de Espectrometria de Raios-X
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy</i>	Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma por Acoplamento Indutivo
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LOD	---	Limite de Detecção
LOQ	---	Limite de Quantificação
LV	<i>Latent Variable</i>	Variável Latente
PBB	<i>Polybrominated Biphenyls</i>	Polibromobifenil
PBDE	<i>Polybrominated Diphenyl Ethers</i>	Polibromo Difenil Éter
PC	<i>Principal Component</i>	Componente Principal
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>	Análise por Componentes Principais
PLS	<i>Partial Least Squares</i>	Regressão por Quadrados Mínimos Parciais

Abreviatura	Descrição em Inglês	Descrição em Português
RMSEC	<i>Root Mean Squares Error of Calibration</i>	Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Calibração
RMSECV	<i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i>	Raiz Quadrada da Soma dos Quadrados dos Resíduos
RMSEP	<i>Root Mean Squares Error of Prediction</i>	Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Previsão
RoHS	<i>Restriction of Hazardous Substances</i>	Restrição de Substâncias Perigosas
SDV	<i>Standard Deviation of Validation</i>	Desvio Padrão dos Erros de Validação
SËN	---	Sensibilidade
UV-VIS	---	Espectroscopia UV-visível
WEEE	<i>Waste of Electrical and Electronic Equipment</i>	Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>	Espectrometria de Absorção de Raios-X
XRF	<i>X-ray Fluorescence</i>	Fluorescência de Raios-X

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Substâncias restritas pela RoHS, limites estabelecidos pela norma e alguns exemplos de aplicações.....	29
Tabela 2. Substâncias restritas pela RoHS e os riscos para seres humanos e para o meio ambiente.....	29
Tabela 3. Métodos analíticos de referência para análise das substâncias restritas pela RoHS.....	30
Tabela 4. Amostras de fitas adesivas elétricas analisadas.....	43
Tabela 5. Limites determinados pela norma RoHS, bem como limites de detecção dos métodos de referência.....	44
Tabela 6. Amostras padrões preparadas em laboratório.....	45
Tabela 7. Amostras padrões (contendo somente Cr(III) e Cr(VI)) preparadas em laboratório.....	46
Tabela 8. Erros relativos para o valor previsto pela calibração e pela validação interna durante o processamento de PLS (com 3 variáveis latentes) para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo chumbo.....	55
Tabela 9. Erros relativos para o valor previsto pela calibração e pela validação interna durante o processamento de PLS (com 2 variáveis latentes) para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo PBDE.....	59
Tabela 10. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 6 variáveis latentes) para cádmio nas amostras produzidas em laboratório.....	65
Tabela 11. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para chumbo nas amostras produzidas em laboratório.....	68

Tabela 12. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para mercúrio nas amostras produzidas em laboratório.....	71
Tabela 13. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para bromo nas amostras produzidas em laboratório.....	74
Tabela 14. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para cromo trivalente nas amostras produzidas em laboratório.....	77
Tabela 15. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para cromo hexavalente nas amostras produzidas em laboratório.....	80
Tabela 16. Figuras de mérito calculadas para o modelo de calibração multivariada (PLS) obtido para os elementos de interesse.....	81
Tabela 17. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 3 variáveis latentes) para as amostras contendo Cr(III).....	88
Tabela 18. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 3 variáveis latentes) para as amostras contendo Cr(VI).....	91
Tabela 19. Figuras de mérito calculadas para o modelo de calibração multivariada (PLS) obtido para Cr(III) e Cr(VI).....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação do efeito fotoelétrico.....	5
Figura 2. Representação do efeito Auger.....	6
Figura 3. Diagrama de transições de raios-X e suas respectivas denominações.....	7
Figura 4. Rendimento da fluorescência como função do número atômico.....	8
Figura 5. Representação dos efeitos Rayleigh e Compton.....	10
Figura 6. Espectros de amostras de berílio contendo os picos Rayleigh, Compton e Raman, onde λ_0 representa o pico Rayleigh, λ_C o pico Compton e λ_R o pico Raman. O espalhamento Rayleigh não é exibido aqui para maior clareza das figuras.....	11
Figura 7. Espectros de amostras de berílio contendo os picos Rayleigh, Compton e Raman, onde λ_0 representa o pico Rayleigh, λ_C o pico Compton e λ_R o pico Raman.....	12
Figura 8. Espectros de amostras contendo os picos Rayleigh, Compton e Raman, onde λ_0 representa o pico Rayleigh, λ_C o pico Compton e λ_R o pico Raman.....	13
Figura 9. Representação dos efeitos de matriz em XRF.....	17
Figura 10. Representação do fenômeno de intensificação da fluorescência. (B: elemento de interesse; A: elemento(s) interferente(s); I: emissão do elemento de interesse; Ea: emissão do(s) elemento(s) interferente(s)).....	18
Figura 11. (a) Componentes da cela de polietileno específica para análise por EDXFR; (b) Cela pronta para ser irradiada.....	44
Figura 12. Exemplo de um espectro típico de Fluorescência de Raios-X obtido a partir de uma amostra de fita adesiva elétrica contendo chumbo.....	52

Figura 13. Gráfico de <i>scores</i> obtido durante o processamento de PLS para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo chumbo.....	53
Figura 14. Gráfico de <i>loadings</i> obtido durante o processamento de PLS para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo chumbo.....	53
Figura 15. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 3 variáveis latentes) para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo chumbo.....	54
Figura 16. Exemplo de um espectro típico de Fluorescência de Raios-X obtido a partir de uma amostra de fita adesiva elétrica contendo PBDE.....	56
Figura 17. Gráfico de <i>scores</i> obtido durante o processamento de PLS para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo PBDE.....	57
Figura 18. Gráfico de <i>loadings</i> obtido durante o processamento de PLS para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo PBDE.....	57
Figura 19. Curvas de calibração e validação interna (escala logarítmica) obtidas durante o processamento de PLS (com 2 variáveis latentes) para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo PDBE.....	58
Figura 20. Exemplo de um espectro típico de Fluorescência de Raios-X obtido a partir de uma amostra contendo as seis substâncias restritas pela Diretiva RoHS.....	61
Figura 21. Gráfico de <i>scores</i> obtido durante o processamento de PLS para cádmio nas amostras produzidas em laboratório.....	62
Figura 22. Gráfico de <i>loadings</i> obtido durante o processamento de PLS para cádmio nas amostras produzidas em laboratório.....	62
Figura 23. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para cádmio nas amostras produzidas em laboratório.....	62

Figura 24. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 6 variáveis latentes) para cádmio nas amostras produzidas em laboratório.....	64
Figura 25. Gráfico de <i>scores</i> obtido durante o processamento de PLS para chumbo nas amostras produzidas em laboratório.....	66
Figura 26. Gráfico de <i>loadings</i> obtido durante o processamento de PLS para chumbo nas amostras produzidas em laboratório.....	66
Figura 27. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para chumbo nas amostras produzidas em laboratório.....	66
Figura 28. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para chumbo nas amostras produzidas em laboratório.....	67
Figura 29. Gráfico de <i>scores</i> obtido durante o processamento de PLS para mercúrio nas amostras produzidas em laboratório.....	69
Figura 30. Gráfico de <i>loadings</i> obtido durante o processamento de PLS para mercúrio nas amostras produzidas em laboratório.....	69
Figura 31. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para mercúrio nas amostras produzidas em laboratório.....	69
Figura 32. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para mercúrio nas amostras produzidas em laboratório.....	70
Figura 33. Gráfico de <i>scores</i> obtido durante o processamento de PLS para bromo nas amostras produzidas em laboratório.....	72
Figura 34. Gráfico de <i>loadings</i> obtido durante o processamento de PLS para bromo nas amostras produzidas em laboratório.....	72

Figura 35. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para bromo nas amostras produzidas em laboratório.....	72
Figura 36. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para bromo nas amostras produzidas em laboratório.....	73
Figura 37. Gráfico de <i>scores</i> obtido durante o processamento de PLS para cromo trivalente nas amostras produzidas em laboratório.....	75
Figura 38. Gráfico de <i>loadings</i> obtido durante o processamento de PLS para cromo trivalente nas amostras produzidas em laboratório.....	75
Figura 39. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para cromo trivalente nas amostras produzidas em laboratório.....	75
Figura 40. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para cromo trivalente nas amostras produzidas em laboratório.....	76
Figura 41. Gráfico de <i>scores</i> obtido durante o processamento de PLS para cromo hexavalente nas amostras produzidas em laboratório.....	78
Figura 42. Gráfico de <i>loadings</i> obtido durante o processamento de PLS para cromo hexavalente nas amostras produzidas em laboratório.....	78
Figura 43. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para cromo hexavalente nas amostras produzidas em laboratório.....	78
Figura 44. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para cromo hexavalente nas amostras produzidas em laboratório.....	79
Figura 45. Exemplo de um espectro típico de Fluorescência de Raios-X obtido a partir de uma amostra contendo somente Cr(III) e Cr(VI).....	84

Figura 46. Gráfico de <i>scores</i> obtido durante o processamento de PCA para as amostras contendo Cr(III) ou Cr(VI).....	85
Figura 47. Gráfico de <i>loadings</i> obtido durante o processamento de PCA para as amostras contendo Cr(III) ou Cr(VI).....	85
Figura 48. Gráfico de <i>scores</i> obtido durante o processamento de PLS para as amostras contendo Cr(III).....	86
Figura 49. Gráfico de <i>loadings</i> obtido durante o processamento de PLS para as amostras contendo Cr(III).....	86
Figura 50. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para as amostras contendo Cr(III).....	87
Figura 51. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 3 variáveis latentes) para as amostras contendo Cr(III).....	88
Figura 52. Gráfico de <i>scores</i> obtido durante o processamento de PLS para as amostras contendo Cr(VI).....	89
Figura 53. Gráfico de <i>loadings</i> obtido durante o processamento de PLS para as amostras contendo Cr(VI).....	89
Figura 54. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para as amostras contendo Cr(VI).....	90
Figura 55. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 3 variáveis latentes) para as amostras contendo Cr(VI).....	91



I – INTRODUÇÃO

*"A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original."
(Albert Einstein)*

I. 1. RAIOS-X

Os raios-X compõem uma forma de radiação eletromagnética de pequeno comprimento de onda, descoberta pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, em 1895 [1].

Em 08 de novembro de 1895, Röntgen estudava a condutividade dos gases [2], trabalhando com um tubo de Crookes coberto por uma blindagem de papelão preto. Um papel recoberto com platinocianeto de bário estava próximo dali. Ao passar uma corrente elétrica pelo tubo, ele notou uma linha preta peculiar no papel, que só poderia ser produzida pela passagem da luz. Mas, a princípio, nenhuma luz poderia provir do tubo, pois a blindagem que o cobria era opaca a qualquer radiação conhecida. Mesmo assim Röntgen assumiu que o efeito deveria vir dali e o investigou. Em poucos minutos descobriu que realmente estavam saindo raios “invisíveis” do tubo e que esses produziam um efeito luminescente no papel. Ele verificou também que objetos tornavam-se transparentes diante dos novos raios, que, por serem desconhecidos, foram chamados de raios-X [3-5]. Em 1901, Röntgen foi laureado com o Prêmio Nobel da Física [3] e, posteriormente, seu nome foi dado ao elemento 111 da tabela periódica [6].

Técnicas baseadas em raios-X foram importantes ferramentas para os físicos teóricos na primeira metade desse século e, desde a década de 50, têm sido amplamente empregadas na caracterização de materiais. Na Primeira Guerra Mundial, o emprego, em campo, de equipamentos rústicos de raios-X foi responsável por salvar dezenas de milhares de vidas. Hoje, a tecnologia tem avançado para um alto grau de sofisticação e alguns métodos tomográficos, também baseados em raios-X, fornecem uma visão tridimensional quase completa de qualquer seção transversal do corpo humano, sendo uma poderosa ferramenta na área médica. Além disso, as técnicas analíticas baseadas em difração de raios-X e espectrometria de raios-X têm se tornado indispensáveis na análise e estudo

de amostras orgânicas e inorgânicas, sendo amplamente utilizadas na área de pesquisa e na área industrial [1].

I. 2. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

I. 2. 1. Fundamentos

Breve histórico

Apesar das raízes dessa técnica datarem do início do século XX, foi somente nas últimas décadas que a mesma se disseminou entre a comunidade científica [1].

O primeiro uso da espectrometria de raios-X foi apresentado em um trabalho de Henry Moseley, em 1913 [7].

O método de fluorescência, por sua vez, foi empregado pela primeira vez por Glocker e Shreiber, em 1928. Mas alguns problemas relacionados à excitação de raios-X, detectores e analisadores fizeram a técnica não se mostrar muito promissora e a mesma teve que aguardar até a metade dos anos 40, quando foi redescoberta por Freidman e Birks [1, 8, 9].

Efeito fotoelétrico

A fluorescência de raios-X é classificada como uma técnica espectroscópica de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico [1, 10].

Se uma partícula com alta energia, como um fóton, atinge um elétron das camadas internas de um átomo, e a energia (E) dessa partícula é maior que a energia de ligação (E_0) do elétron no átomo, é possível que o elétron seja ejetado, com energia cinética ($E - E_0$) equivalente à diferença entre a energia inicial da partícula e a energia de ligação do elétron no átomo. O elétron ejetado é chamado fotoelétron e essa interação é denominada efeito fotoelétrico (Figura 1) [1].

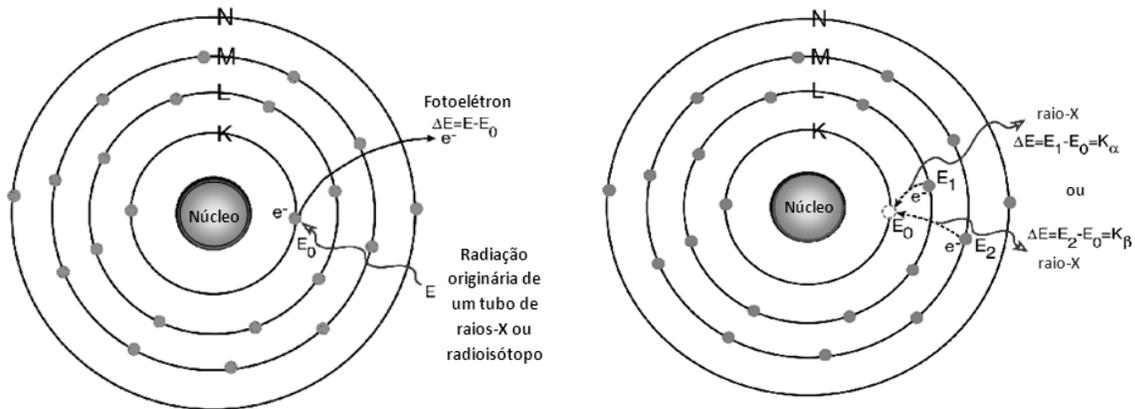


Figura 1. Representação do efeito fotoelétrico.

A partir do momento em que o elétron é ejetado, uma vacância é criada, deixando o átomo em um estado instável. Há dois processos para que o átomo retorne ao seu estado original: o primeiro deles envolve um rearranjo que não resulta na emissão de fótons de raios-X, mas em emissão de outros fotoelétrons. Esse efeito é conhecido como efeito Auger e os fotoelétrons emitidos são chamados de elétrons Auger (Figura 2). O segundo processo envolve a transferência de um elétron de uma camada mais externa para preenchimento da vacância, permitindo que o átomo recupere sua estabilidade. A diferença de energia entre o estado inicial e final do elétron transferido pode ser liberada na forma de fótons de raios-X. Como todos os fótons de raios-X emitidos têm energia proporcional à diferença entre os estados eletrônicos de um determinado átomo, as linhas emitidas por um determinado elemento serão características do mesmo [1].

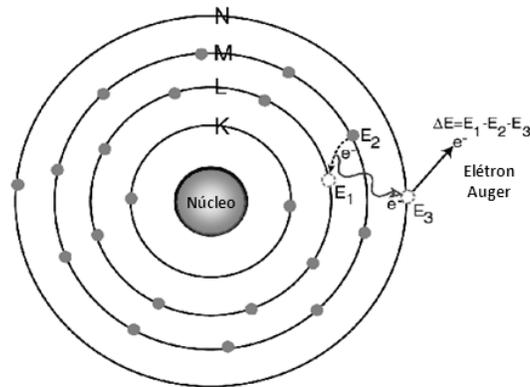


Figura 2. Representação do efeito Auger.

A relação entre o comprimento de onda, λ , de um fóton de raios-X característico e o número atômico, Z , do elemento excitado foi estabelecida por Moseley. A lei de Moseley é escrita como:

$$1/\lambda = K [Z - \sigma]^2 \quad (\text{Equação 1})$$

onde K e σ são constantes que possuem diferentes valores, um para cada série espectral. O comprimento de onda do fóton de raios-X é inversamente relacionado com a energia E do fóton, de acordo com a relação:

$$\lambda = 12,4 / E \quad (\text{Equação 2})$$

Há algumas combinações diferentes de números quânticos para o estado inicial e final de um elétron e , por isso, raios-X de diferentes comprimentos de onda podem ser emitidos a partir de um dado átomo. Para o preenchimento da vacância gerada pela emissão de um fotoelétron, uma série de regras de seleção deve ser utilizada para se determinar quais elétrons podem ser transferidos. Resumidamente, as transições permitidas são definidas por três regras:

$$\Delta n > 1,$$

$$\Delta l = \pm 1,$$

$$\Delta j = \pm 1 \text{ ou } 0,$$

onde n , l e j correspondem, respectivamente, ao número quântico principal, ao número quântico de momento angular (ou azimutal) e ao momento angular total. Isso significa que para uma série K somente transições $p \rightarrow s$ são permitidas, rendendo duas linhas para cada mudança de nível principal. Vacâncias no nível L seguem regras similares e geram a série de linhas L. Existem mais linhas L que K, visto que no primeiro caso as transições $p \rightarrow s$, $s \rightarrow p$ e $d \rightarrow p$ são permitidas pelas regras de seleção. Em geral, transições de elétrons para a camada K geram de duas a seis linhas, enquanto transições para a camada L geram cerca de doze linhas [1].

O sistema de nomenclatura associado às emissões de raios-X é definido a partir das seguintes regras: a camada final ocupada pelo elétron transferido é quem determina a série da radiação associada. Por exemplo, a ionização da camada K, acompanhada do preenchimento da vacância gerada nessa mesma camada, leva à produção das emissões da série K. Além disso, a linha mais intensa de uma dada série é chamada de linha α e as linhas menos intensas são denominadas, sucessivamente, de linhas β , γ , δ , etc, como é mostrado na Figura 3 [1].

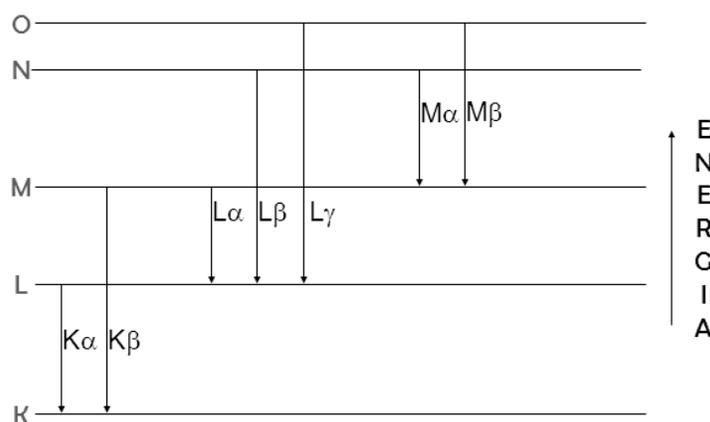


Figura 3. Diagrama de transições de raios-X e suas respectivas denominações.

Além disso, como existem dois efeitos diferentes (emissão de elétrons Auger e emissão de raios-X) competindo entre si para que o átomo possa retornar ao seu estado inicial, e porque somente um desses efeitos irá resultar na produção de fótons característicos de raios-X, a intensidade do feixe emitido será dependente da efetividade desses dois processos para um dado átomo. Por exemplo, o número de linhas da série K emitidas para um dado átomo ionizado é uma razão fixa para aquele número atômico e essa razão é chamada de rendimento da fluorescência [1].

A Figura 4 mostra as curvas de rendimento da fluorescência em função do número atômico. Analisando a curva K podemos observar que enquanto o rendimento da fluorescência é quase igual à unidade para números atômicos altos, ele diminui várias ordens de magnitude para números atômicos muito baixos. Também podemos observar que a curva L possui um rendimento da fluorescência sempre menor que a correspondente curva K.

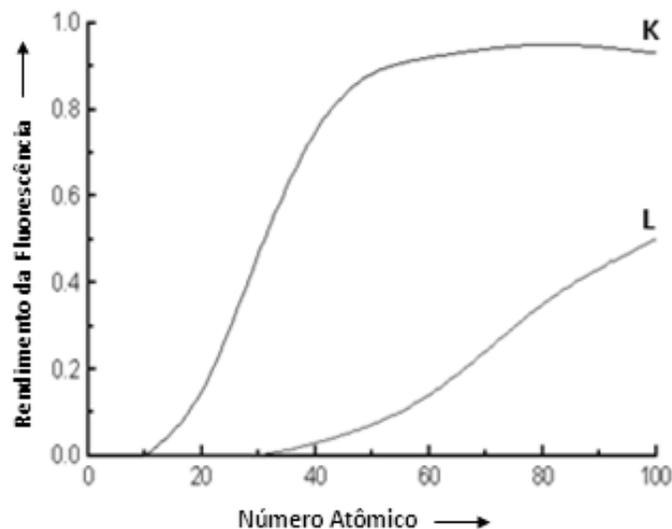


Figura 4. Rendimento da fluorescência como função do número atômico.

Espalhamento de Raios-X

Dependendo da composição da amostra e do valor de energia utilizado, nem toda a energia incidente é utilizada para fotoejetar elétrons. Nesses casos, a interação da energia com a matéria resultará também nos seguintes efeitos: espalhamentos Rayleigh, Compton e Raman.

O efeito fotoelétrico é mais intenso para números atômicos maiores, enquanto os demais efeitos citados (espalhamentos Rayleigh, Compton e Raman) são mais acentuados para elementos com baixo coeficiente de absorção para a radiação X. As intensidades relativas dos fenômenos de espalhamento dependem também da composição da matriz da amostra e aumentam proporcionalmente com a diminuição da massa molar média da amostra.

O espalhamento Rayleigh (ou espalhamento coerente) ocorre quando a interação entre o fóton de raios-X e o elemento alvo é elástica. Como não há perda de energia, a radiação espalhada coerentemente retém exatamente o mesmo comprimento de onda do feixe incidente. A origem desse espalhamento é mais bem descrita quando analisamos o fóton primário como uma onda eletromagnética: quando a onda interage com um elétron, o mesmo é oscilado pelo campo elétrico da onda e, então, emite comprimentos de onda de mesma frequência da radiação incidente [1].

O espalhamento Compton (ou espalhamento incoerente), observado por Arthur Compton, em 1929, [11] ocorre quando o fóton espalhado perde uma pequena parte de sua energia durante a colisão, especialmente quando o elétron com o qual colide está fracamente ligado ao átomo. Esse espalhamento é mais bem representado em termos da natureza corpuscular do fóton: um fóton de raios-X colide com um elétron das camadas mais externas do átomo, o elétron retrocede sob o impacto, removendo uma parte da energia do fóton primário, então defletido com a correspondente perda de energia, ou aumento do comprimento de onda [1, 12].

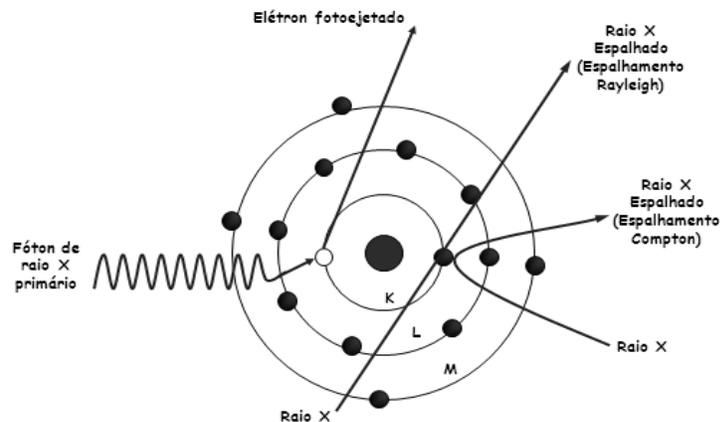


Figura 5. Representação dos espalhamentos Rayleigh e Compton.

O espalhamento Raman de raios-X (ou espalhamento eletrônico) é aquele referente à perda de energia do fóton durante sua interação com um átomo, caracterizada como a energia de ionização de elétrons de camadas internas (K, L ou mesmo M) do átomo em questão [13, 14]. O perfil do espectro obtido para o espalhamento Raman é similar ao espectro de absorção de raios-X para um mesmo material.

A teoria do espalhamento Raman de raios-X foi aceita pelo meio científico somente após a publicação do trabalho de Mizuno & Ohmura, em 1967 [15], que continha considerações teóricas a respeito desse efeito, considerações essas que foram demonstradas experimentalmente no mesmo ano, por um trabalho publicado por Suzuki [16].

Suzuki trabalhou com amostras puras de lítio, berílio, boro e carbono. O autor variou o ângulo de incidência da radiação X e observou que, apesar das posições dos picos Raman e Rayleigh não sofrerem alterações, o pico Compton apresentava grande variação dependendo do ângulo de incidência utilizado, podendo até mesmo encobrir totalmente o pico Raman (Figura 6).

Nos espectros obtidos por EDXRF (Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia) o espalhamento Raman não é observado, pois nesse equipamento o ângulo fonte-amostra-detector é de 90° e então o pico Compton sobrepõe totalmente o pico Raman.

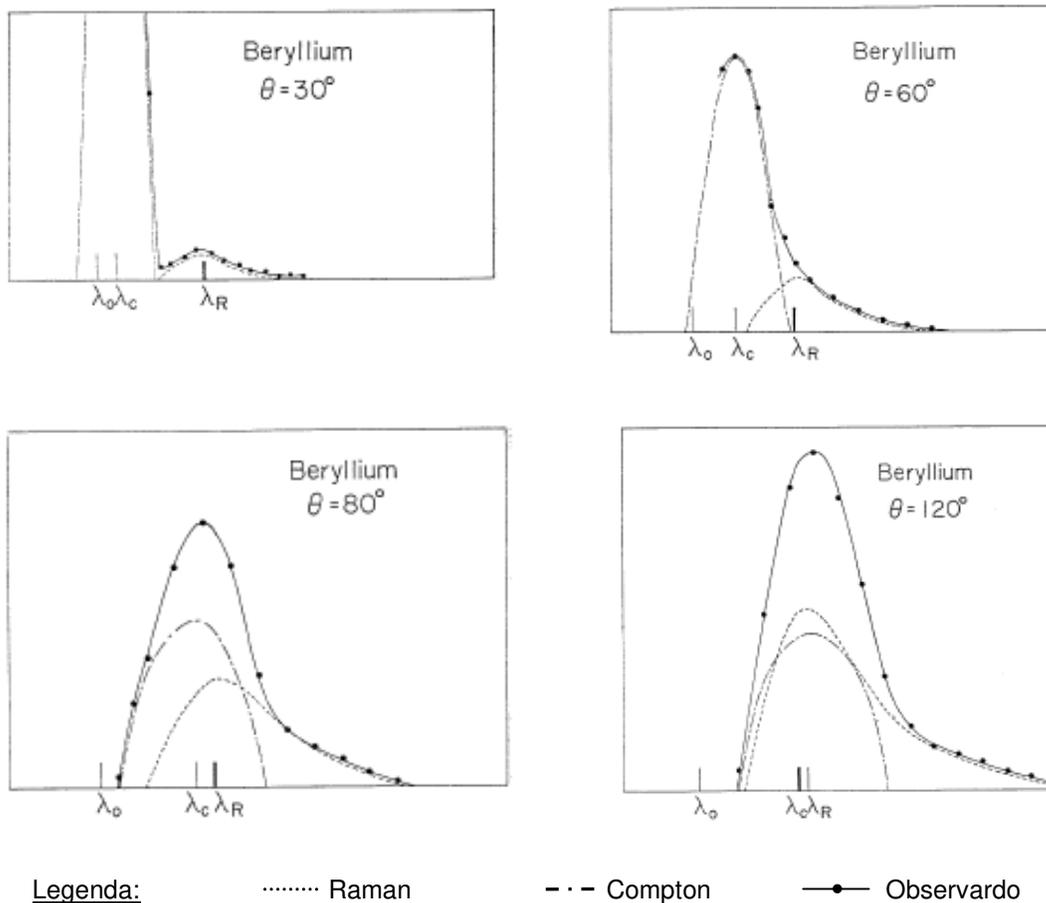


Figura 6. Espectros de amostras de berílio contendo os picos Rayleigh, Compton e Raman, onde λ_0 representa o pico Rayleigh, λ_C o pico Compton e λ_R o pico Raman. O espalhamento Rayleigh não é exibido aqui para maior clareza das figuras [16].

Em 1970, Suzuki e colaboradores publicaram outro trabalho [17] a respeito e verificaram que o pico Compton variava seu perfil e sua posição no espectro dependendo do ângulo utilizado entre a fonte e o detector (Figura 7). Por outro lado, o pico Raman era alterado de acordo com a composição da amostra (Figura 8).

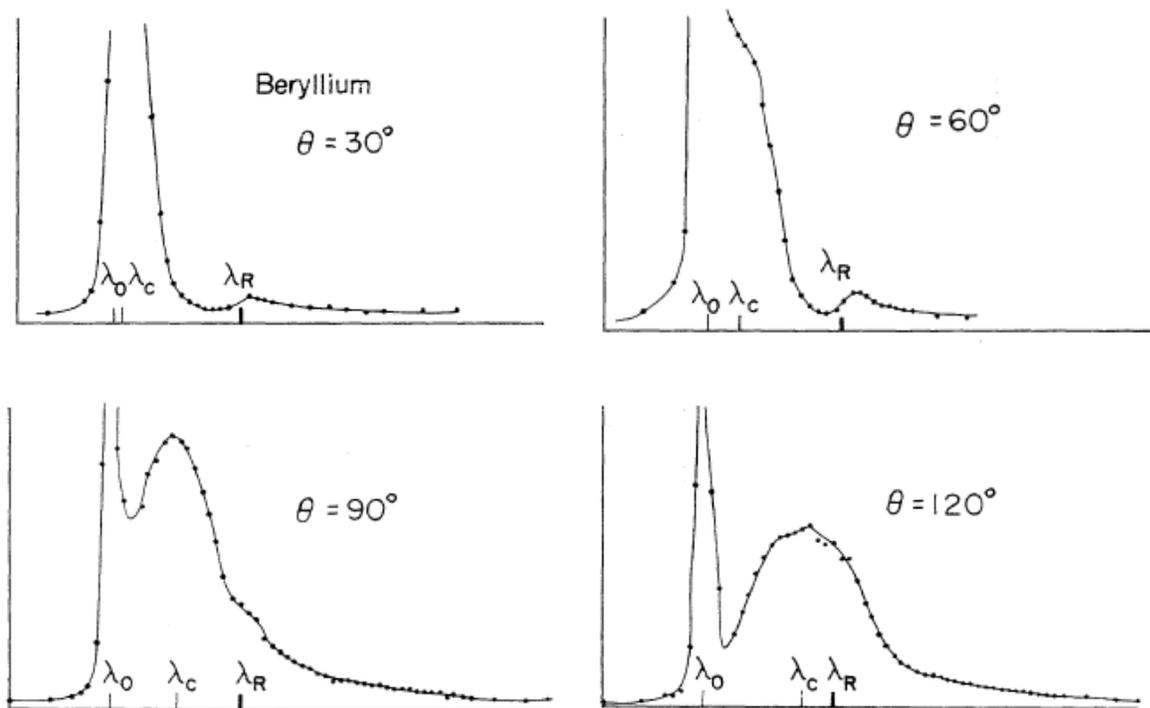


Figura 7. Espectros de amostras de berílio contendo os picos Rayleigh, Compton e Raman, onde λ_0 representa o pico Rayleigh, λ_C o pico Compton e λ_R o pico Raman [17].

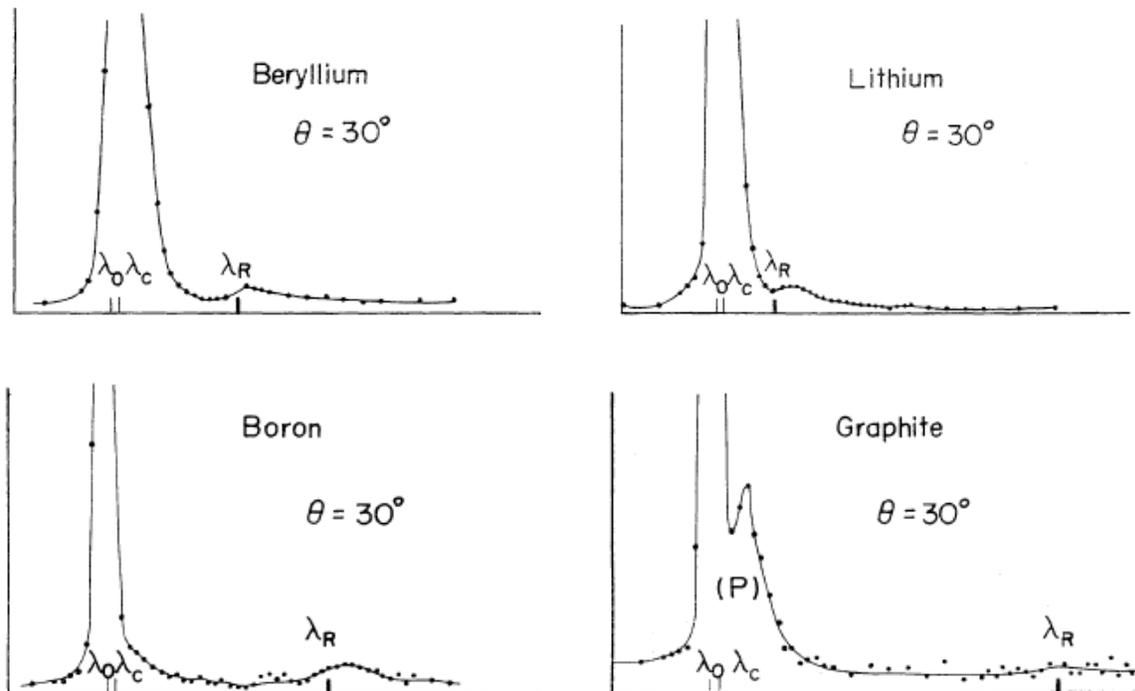


Figura 8. Espectros de amostras contendo os picos Rayleigh, Compton e Raman, onde λ_0 representa o pico Rayleigh, λ_C o pico Compton e λ_R o pico Raman [17].

Todos esses trabalhos permitiram concluir que:

- o espalhamento Compton não depende da composição da amostra, mas sim da geometria do equipamento;
- o espalhamento Raman se desloca em função da variação da composição da amostra, sendo possível associar esse efeito aos sinais analíticos obtidos para certas amostras.

Ainda assim, a região do espectro de raios-X referente ao espalhamento da radiação foi, por muitos anos, desprezada pelos analistas, visto que se considerava que a mesma não apresentava nenhuma informação relevante.

Até poucos anos atrás, a técnica de espectrometria de raios-X era utilizada somente na análise de constituintes inorgânicos, como por exemplo, determinações de chumbo e arsênio (em presença de brometo) [18], titânio modificado em sílica [19], composição de tangas indígenas [20], metais em madeiras, besouros e artefatos pré-históricos [21-23], elementos de terras raras [24], metais pesados em cogumelos selvagens comestíveis [25], cobre adsorvido em carvão ativo [26], além de controle de qualidade [27] e análises em medicina [28, 29], geologia [30, 31], arqueologia [32], artes [33, 34] e ciência dos materiais [35, 36].

Recentemente, porém, alguns trabalhos na área utilizaram justamente a região de espalhamento para obter informações orgânicas de amostras. Em 1999, Molt e Schramm [37] determinaram carbono, oxigênio e hidrogênio em matrizes orgânicas líquidas, considerando o espalhamento da radiação X como medida analítica. Em continuidade ao estudo, Schramm, em 2000 [38], determinou zinco nas mesmas matrizes orgânicas, novamente empregando o espalhamento de raios-X. Vázquez *et al.*, em 2002 e 2004 [39, 40], também utilizaram o espalhamento para análise de polímeros.

No Brasil, o grupo de pesquisas GERX (Grupo de Espectrometria de Raios-X) publicou, a partir de 2005, diversos trabalhos fundamentados no estudo do espalhamento de raios-X, mostrando resultados bastante inovadores [41-47].

I. 2. 2. Interferências

Em geral a técnica de XRF é susceptível a três tipos de interferências:

a) Interferência física da matriz: como em toda técnica analítica, grande parte dos problemas de interferência desse tipo resulta de amostras pouco homogêneas. Apesar de ser um problema inerente às amostras sólidas, este efeito pode ser minimizado por etapas prévias de trituração e moagem [48];

b) Interferência espectral: representada pela sobreposição de linhas de emissão no espectro de XRF. Os problemas mais graves envolvem a interferência da linha principal de emissão do elemento de interesse e outra linha de emissão principal, de outro elemento presente na matriz (ex.: As-K α : 10,530 keV e Pb-L α : 10,550 keV).

Em função da relativa simplicidade do espectro de emissão de raios-X e de características do sistema instrumental, os problemas desse tipo não são muito numerosos.

Quando a interferência espectral ocorre, várias alternativas podem ser utilizadas para contornar seus efeitos, como por exemplo, escolha de uma linha espectral alternativa, filtração do sinal interferente, utilização de um detector que apresente eficiência máxima na linha de interesse (ou mínima nas linhas interferentes), processos de separação química ou métodos matemáticos (calibração multivariada, deconvolução espectral, etc) [49];

c) Efeito de matriz: este tipo de interferência, conhecido também como efeito interelementar, pode ser dividido em duas categorias – fenômenos de absorção e fenômenos de intensificação - e é causado por outros elementos que compõem a matriz amostral.

O fenômeno de absorção diminui o sinal de emissão do elemento de interesse e pode ser dividido em absorção primária e secundária. A absorção primária ocorre porque todos os átomos constituintes da matriz irão absorver fótons da fonte primária. Como os diferentes átomos competem pelos fótons primários, a distribuição de intensidade/comprimento de onda dos fótons disponíveis para a excitação de um dado elemento de interesse pode ser modificada pelos outros elementos da matriz. Por exemplo, a Figura 9 mostra três distribuições de intensidade/comprimento de onda de fótons da fonte primária sendo usadas para excitação da matriz de elementos A e B. A parte superior da

figura ilustra a distribuição de fótons primários disponíveis para excitação (área destacada), bem como as curvas de absorção (linhas contínuas) e linhas de emissão características (linhas onduladas) de A e B. A parte central da figura representa a porção da radiação primária disponível para excitação da espécie A, quando na presença de B. Como há absorção por parte da espécie B, a radiação disponível para excitação de A é menor que o contínuo fornecido originalmente pela fonte primária. A situação análoga para B é apresentada na parte inferior da figura. Assim, o processo de absorção primária reduz a quantidade de radiação disponível para excitação do elemento de interesse e, conseqüentemente, o processo de emissão pelo mesmo também tem sua intensidade reduzida [48, 50].

O efeito de absorção secundária refere-se ao efeito de absorção da radiação emitida pelo elemento de interesse por parte de outros elementos presentes na amostra. Como exemplo, podemos observar novamente a parte superior da Figura 9. Considerando que A seja o elemento de interesse e B o interferente, é possível verificar que grande parte da emissão de A será absorvida pela espécie B, inviabilizando completamente a determinação. Na situação inversa, ou seja, B sendo o elemento de interesse e A o interferente, a interferência já não é muito significativa, uma vez que a absorção de A é praticamente desprezível no comprimento de onda de emissão de B [48, 50].

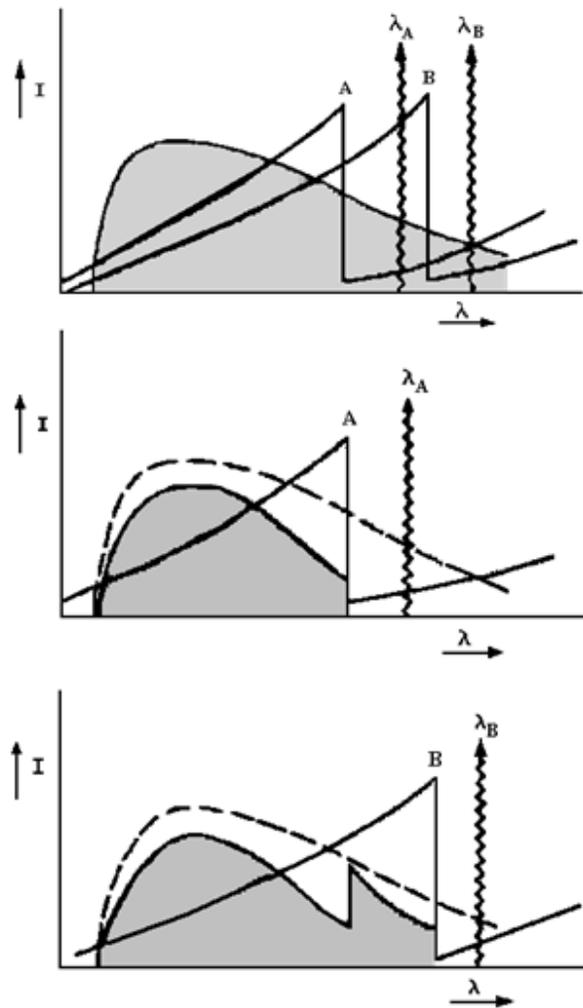


Figura 9. Representação dos efeitos de matriz em XRF.

Diferente do fenômeno de absorção, o efeito de intensificação causa um aumento no sinal de emissão do elemento de interesse. Esse fenômeno ocorre quando elementos presentes na matriz amostral podem emitir radiação de energia igual ou superior à necessária para excitação do elemento de interesse. Ainda em relação à Figura 9, podemos observar que a emissão do elemento A pode contribuir significativamente para a excitação do elemento B, visto que

corresponde a uma energia muito próxima ao máximo de absorção desse elemento. Assim, deve ocorrer uma intensificação (ou incremento) no sinal de emissão de B, em relação a sua emissão na ausência de A. Interferências desse tipo podem envolver mais que um elemento interferente, como representado na Figura 10 [48, 50].

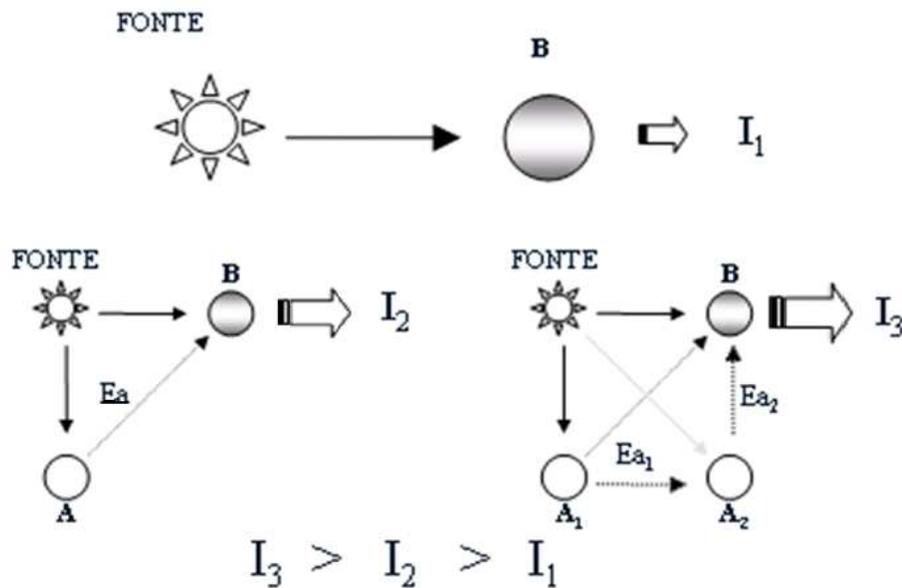


Figura 10. Representação do fenômeno de intensificação da fluorescência.

(B: elemento de interesse; A: elemento(s) interferente(s); I: emissão do elemento de interesse; Ea: emissão do(s) elemento(s) interferente(s)).

Diante de todos esses efeitos de matriz citados, é muito comum que a medida da intensidade de emissão de raios-X característicos de um dado elemento de interesse não se correlacione linearmente com a sua concentração. Como esses efeitos são sistemáticos e previsíveis na análise por XRF [51], inúmeros métodos para correção podem ser empregados, sendo que as mais importantes são: adição e diluição de padrão [52], padronização interna [53],

métodos baseados no espalhamento da radiação [54], calibração com padrões certificados de composição similar a amostra e métodos matemáticos de correção (coeficientes de influência, parâmetros fundamentais, calibração multivariada, etc).

I. 3. QUIMIOMETRIA

A quimiometria pode ser definida como a pesquisa e utilização de métodos matemáticos e estatísticos para o tratamento de dados químicos, de forma a extrair uma maior quantidade de informações e obter melhores resultados analíticos [55].

Até os anos 60 os químicos baseavam suas decisões em uma pequena quantidade de dados, obtidos, na maior parte das vezes, de forma lenta e dispendiosa. Com o advento dos métodos instrumentais computadorizados, os químicos passaram a trabalhar com uma grande quantidade de dados, sendo necessária a análise dos mesmos para a extração de informações relevantes. Foi durante a pesquisa de novos métodos matemáticos e estatísticos para tratamento desses dados que surgiu essa nova área denominada quimiometria [55, 56].

De todos os ramos da química clássica, talvez a química analítica tenha sido a mais afetada pelo desenvolvimento recente da instrumentação química associada a computadores. De fato, a *Chemometrics Society*, organização internacional dedicada ao uso e desenvolvimento de métodos em quimiometria, é composta principalmente por químicos interessados em problemas analíticos. Atualmente é muito raro encontrar qualquer periódico respeitável sobre pesquisas em química analítica que não traga artigos reportando dados obtidos com o auxílio de microcomputadores, ou tratados por matemática multivariada ou métodos estatísticos, sempre com o objetivo de melhorar a qualidade dos resultados ou facilitar a sua interpretação [57].

No caso da espectrometria de raios-X, embora a quimiometria venha sendo aplicada desde o início da década de 90 [58-60], o sucesso poderia ser ainda maior se estudos nessa área fossem conduzidos na mesma proporção que em outras áreas espectrométricas [61].

I. 3. 1. Análise por Componentes Principais

A análise de componentes principais ou PCA (*Principal Component Analysis*) é a base fundamental da maioria dos métodos modernos para tratamento de dados multivariados. Trata-se de uma importante ferramenta de compressão de dados que permite a redução da dimensionalidade original, sem perda de informação relevante [62].

O conjunto de dados a ser analisado é organizado em uma matriz de dados \mathbf{X} ($n \times p$), onde n são as linhas e p as colunas. As linhas correspondem às amostras e as colunas às variáveis (ou valores de energia dos espectros de cada amostra, no caso desse trabalho). O objetivo da análise de componentes principais na matriz \mathbf{X} é, em geral, simplificar, reduzir a dimensão original dos dados, modelar, detectar amostras anômalas (*outliers*), selecionar as variáveis de maior importância, classificar e prever dados [63].

Quando essa análise é aplicada, a matriz \mathbf{X} é representada como o produto de duas matrizes menores, \mathbf{T} ($n \times F$) e \mathbf{P} ($F \times p$), que contêm informações essenciais da matriz original, além de uma matriz de resíduos, \mathbf{E} . Isso corresponde a projetar \mathbf{X} em um novo espaço de poucas dimensões. Quando o número de componentes principais, PC (*Principal Component*), ou fatores, F , é pequeno quando comparado a n e p , essa modelagem possibilita uma considerável redução da dimensionalidade e simplificação dos dados. E quando os resíduos, \mathbf{E} , são pequenos, quando comparados com a variação em \mathbf{X} , o modelo criado é uma boa representação de \mathbf{X} [64].

Assim, a matriz \mathbf{X} é decomposta em:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}' + \mathbf{E} \quad (\text{Equação 3})$$

onde a matriz \mathbf{T} ($n \times F$) é a matriz de *scores* e descreve a projeção das n amostras no novo espaço de F dimensões, definido pela matriz de *loadings* \mathbf{P} ($F \times p$), e o símbolo ' representa a transposta de uma dada matriz. Os *scores* são as novas coordenadas das amostras, no novo sistema de eixos das componentes principais, enquanto os *loadings* expressam o peso ou contribuição de cada variável original na obtenção do novo sistema de eixos [64-66].

Além disso, a primeira componente principal, PC1, é a combinação linear de máxima variância (isto é, de máxima informação) das variáveis originais. A segunda componente, PC2, é ortogonal a PC1 e contém a segunda maior variância. A terceira, PC3, apresenta a terceira maior variância e é ortogonal às duas primeiras PC's, e assim sucessivamente. Como esses eixos são calculados em ordem decrescente de importância, a informação relevante fica concentrada nas primeiras PC's [64].

I. 3. 2. Regressão por Quadrados Mínimos Parciais

A regressão por quadrados mínimos parciais ou PLS (*Partial Least Squares*) é considerada o método de regressão mais utilizado para construção de modelos de calibração multivariada a partir de dados de primeira ordem. Este método não requer um conhecimento exato de todos os componentes presentes nas amostras, podendo realizar previsões de amostras mesmo na presença de interferentes, desde que eles também estejam presentes durante a construção do modelo [67].

Para o método de regressão PLS a decomposição da matriz \mathbf{X} é feita de forma dependente ao vetor \mathbf{y} e, por isso, toda PC do modelo sofre uma pequena modificação para buscar a máxima covariância entre \mathbf{X} e \mathbf{y} . Nesse caso, as

componentes principais passam a receber a denominação de variáveis latentes, LV (*Latent Variable*) [55].

O modelo PLS é obtido através de um processo iterativo, no qual se otimiza ao mesmo tempo a projeção das amostras sobre os *loadings*, para a determinação dos *scores*, e o ajuste, por uma função linear, dos *scores* da matriz **X** aos *scores* da matriz **Y**, de forma a minimizar os desvios. Essa otimização simultânea ocasiona pequenas distorções nas direções dos *loadings*, de modo que, rigorosamente, eles perdem a ortogonalidade, levando a pequenas redundâncias nas informações [68].

Considerando **Y** uma matriz de dimensão ($n \times z$), onde z é o número de colunas, tem-se a decomposição de ambas as matrizes, **X** e **Y**, em suas matrizes de *scores* e *loadings*:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}' + \mathbf{E}_x \quad (\text{Equação 4})$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{Q}' + \mathbf{E}_y \quad (\text{Equação 5})$$

em que **X** é a matriz das respostas instrumentais, **Y** é a matriz das respostas da propriedade de interesse obtidas por metodologia padrão (valor de referência), **T** e **U** são os *scores* de **X** e **Y**, respectivamente, **P** e **Q** são os *loadings* de **X** e **Y**, respectivamente, **E_x** e **E_y** as matrizes de resíduos e o símbolo ' representa a transposta de uma dada matriz [68].

Entre os *scores* das matrizes **X** e **Y** uma relação linear é então estabelecida:

$$\mathbf{u}_A = \mathbf{b}_A \mathbf{t}_A \quad (\text{Equação 6})$$

$$\mathbf{U} = \mathbf{bT} \quad (\text{Equação 7})$$

em que **b_A** é o vetor de coeficientes de regressão do modelo linear para cada variável latente, A [68].

I. 3. 3. Validação Cruzada

Um dos métodos quimiométricos mais utilizados para a determinação do número ideal de componentes principais (ou variáveis latentes) a ser utilizado é o método de validação cruzada, CV (*Cross Validation*), ou método *leave-one-out*.

Resumidamente, a validação cruzada consiste em retirar uma amostra do conjunto e construir um modelo para as $(n - 1)$ amostras restantes. Esse modelo é então utilizado para prever a amostra que havia sido retirada e o valor previsto é armazenado. A primeira amostra retirada volta para o conjunto e outra é retirada. Novamente um modelo é construído, contendo $(n - 1)$ amostras, e esse é utilizado para prever a nova amostra retirada. O valor previsto é novamente armazenado. Esse processo continua até que cada amostra do conjunto tenha sido deixada de fora do modelo e utilizada como amostra externa para previsão [69]. Finalmente calcula-se a raiz quadrada da soma dos quadrados dos resíduos, RMSECV (*Root Mean Square Error of Cross Validation*). O cálculo é feito para as componentes principais (ou variáveis latentes) de 1 até F e os resultados obtidos são plotados em um gráfico (Dimensionalidade do modelo *versus* RMSECV). O comportamento típico para esse gráfico é a existência de um mínimo ou um patamar e essa região é que indica a melhor dimensionalidade F do modelo de regressão, ou seja, o menor número de componentes principais (ou variáveis latentes) capaz de produzir o menor erro de previsão sem perda significativa da variância dos dados [68].

I. 3. 4. Pré-Processamento de Dados

O pré-processamento mais simples e comum, bem como amplamente utilizado nos dados de espectrometria, consiste em centrar os dados na média. Basicamente, subtrai-se o elemento de cada coluna pelo valor médio dos elementos dessa coluna, obtendo-se como resultado uma matriz onde todos têm

média zero. Esse procedimento facilita a visualização dos dados, pois translada o sistema de origem até o centro do conjunto de dados.

I. 4. VALIDAÇÃO E FIGURAS DE MÉRITO

A validação consiste em um processo de averiguação, utilizado sempre que um procedimento analítico é proposto ou desenvolvido, e seu objetivo é avaliar se o procedimento apresenta um desempenho adequado para as condições em que será aplicado. A validação de um método estabelece, por estudos sistemáticos realizados em laboratório, se o mesmo atende ao seu propósito e às normas impostas por agências e órgãos reguladores [68-70] e pode ser atestada através da determinação de parâmetros que são conhecidos como figuras de mérito [71].

As principais figuras de mérito são:

Exatidão. Esse parâmetro expressa o grau de concordância entre o valor estimado pelo modelo multivariado e o valor tido como verdadeiro ou de referência [72]. Em calibração multivariada, a exatidão é geralmente expressa através da raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão, RMSEP (*Root Mean Squares Error of Prediction*) [73]:

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{I_v} (y_i - \hat{y}_i)^2}{I_v}} \quad (\text{Equação 8})$$

onde I_v é o número de amostras do conjunto de validação e y_i e \hat{y}_i correspondem aos valores de referências e aos valores previstos pelo modelo, respectivamente. RMSEP é um parâmetro global e incorpora tantos os erros sistemáticos quanto os aleatórios [74, 75].

Sensibilidade (SÊN). É definida como a fração do sinal responsável pelo acréscimo de uma unidade de concentração à propriedade de interesse. Em modelos de calibração multivariada é definida como:

$$S\hat{E}N = \frac{1}{\|b_k\|} \quad (\text{Equação 9})$$

onde b_k é o vetor dos coeficientes de regressão estimados pelo PLS [74, 75].

Sensibilidade Analítica. Esse parâmetro apresenta a sensibilidade do método em termos da unidade de concentração que é utilizada, sendo definido como a razão entre a sensibilidade e o ruído instrumental.

$$Y = \frac{S\hat{E}N}{\|\delta_x\|} \quad (\text{Equação 10})$$

onde SÊN pode ser calculado pela equação 9 e δ_x é uma estimativa do desvio padrão da flutuação do sinal analítico [74, 75].

O inverso desse parâmetro (Y^{-1}) permite estabelecer qual a menor diferença de concentração entre duas amostras que pode ser determinada pelo método [74, 75].

Limite de Detecção (LOD). De acordo com recomendações da IUPAC, o LOD pode ser definido como o menor valor de sinal líquido (ou concentração) detectável para que as probabilidades de um falso negativo (α) e um falso positivo (β) sejam iguais a 0,05. Em calibração multivariada pode ser determinado de maneira análoga à calibração univariada:

$$LOD = 3\delta_x \|b_k\| = 3\delta_x \frac{1}{S\hat{E}N} \quad (\text{Equação 11})$$

onde b_k é o vetor dos coeficientes de regressão estimados pelo PLS, δ_x é uma estimativa do desvio padrão da flutuação do sinal analítico e SÊN pode ser calculado pela equação 9 [74, 75].

Limite de Quantificação (LOQ). A habilidade de quantificação é geralmente expressa em termos do valor de concentração analítica (ou sinal) que irá produzir estimativas com um determinado desvio padrão, usualmente 10%. Seguindo a mesma aproximação feita anteriormente para LOD, o LOQ pode ser determinado por:

$$\text{LOQ} = 10\bar{\delta}_x \|\mathbf{b}_k\| = 10\bar{\delta}_x \frac{1}{\text{S}\hat{\text{E}}\text{N}} \quad (\text{Equação 12})$$

onde \mathbf{b}_k é o vetor dos coeficientes de regressão estimados pelo PLS, $\bar{\delta}_x$ é uma estimativa do desvio padrão da flutuação do sinal analítico e $\text{S}\hat{\text{E}}\text{N}$ pode ser calculado pela equação 9 [74, 75].

Bias (ou viés). As análises químicas são afetadas por pelo menos dois tipos de erros. O primeiro deles, erros aleatórios (ou indeterminados), afeta a precisão da medida. O segundo, erros sistemáticos (ou determinados), afeta a exatidão dos resultados. Os erros sistemáticos possuem um valor definido e a mesma magnitude para todas as medidas efetuadas de uma mesma maneira. Erros sistemáticos levam ao *bias* [74, 76]. De acordo com a definição da IUPAC, o termo *bias* é a diferença entre a média populacional e o seu valor verdadeiro. Um teste *t* pode ser utilizado para se avaliar, quantitativamente, se o *bias* incluso no modelo é ou não significativo. Primeiro, o erro médio (*bias*) é calculado:

$$\text{bias} = \frac{\sum_{i=1}^{l_v} (y_i - \hat{y}_i)}{l_v} \quad (\text{Equação 13})$$

onde l_v é o número de amostras do conjunto de validação e y_i e \hat{y}_i correspondem aos valores de referências e aos valores previstos pelo modelo, respectivamente.

Então, o desvio padrão dos erros de validação, SVD (*Standard Deviation of Validation*), é obtido por:

$$SDV = \sqrt{\frac{\sum [(y_i - \hat{y}_i) - bias]^2}{l_v - 1}} \quad (\text{Equação 14})$$

onde l_v é o número de amostras do conjunto de validação, y_i e \hat{y}_i correspondem aos valores de referências e aos valores previstos pelo modelo, respectivamente, e *bias* pode ser calculado pela equação 13.

Finalmente, o valor de t é dado por:

$$t_{bias} = \frac{|bias| \sqrt{l_v}}{SDV} \quad (\text{Equação 15})$$

onde *bias* pode ser calculado pela equação 13, l_v é o número de amostras do conjunto de validação e SDV pode ser calculado pela equação 14.

Se o valor de t calculado (t_{bias}) é maior que o valor de t crítico, para $l_v - 1$ graus de liberdade (onde l_v é o número de amostras do conjunto de validação), com nível de confiança de 95%, há evidência que os erros sistemáticos presentes no modelo multivariado são significativos. No entanto, se o valor de t calculado é menor que o valor de t crítico, os erros sistemáticos incluídos no modelo podem ser considerados insignificantes e desprezados [72].

I. 5. DIRETIVA EUROPÉIA 2002/95/EC - RoHS

A diretiva RoHS (*Restriction of Hazardous Substances* ou Restrição de Substâncias Perigosas) ou Diretiva Européia 2002/95/EC entrou em vigor em julho de 2006 e visa controlar a entrada, na União Européia, de produtos eletroeletrônicos que contenham elementos que possam colocar em risco a saúde humana e o meio ambiente [77-79].

A implementação dessa diretiva por parte do Parlamento e do Conselho Europeu deve-se basicamente à dimensão que a problemática ambiental tomou nesse continente. Em 2004, os países da União Européia produziram 9,7 milhões

de toneladas de lixo eletrônico e as quantidades do chamado WEEE (*Waste of Electrical and Electronic Equipment* ou Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos) dobram a cada dez anos [77].

O objetivo da RoHS é justamente reduzir a quantidade de produtos tóxicos que lá ingressam. A legislação impõe especificamente limites para o uso de seis substâncias – chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), cromo hexavalente (Cr(VI)), polibromobifenil (PBB) e polibromo difenil éter (PBDE) – em eletrodomésticos, equipamentos de informática e telecomunicações, ferramentas elétricas e eletrônicas, brinquedos e equipamentos de esporte e lazer, entre outros [78, 79]. A Tabela 1 mostra as substâncias restritas, o limite estabelecido pela norma e alguns exemplos de aplicações das mesmas [77-80]. A Tabela 2 mostra os principais riscos das substâncias restritas pela RoHS aos seres humanos e ao meio ambiente [77, 81].

Por ora, como não há perspectiva de adoção obrigatória de uma diretriz como essa internamente, o Brasil passa a ser afetado principalmente enquanto exportador.

Adequar-se à diretiva proporciona uma série de vantagens para as empresas. Primeiro, porque se trata de uma demonstração de respeito para com o consumidor final e, tal qual uma certificação, agrega valor ao produto. E também porque representa a eliminação de uma barreira técnica de exportação, permitindo ao Brasil se igualar (pelo menos nesse aspecto) aos países tecnologicamente mais desenvolvidos.

Tabela 1. Substâncias restritas pela RoHS, limites estabelecidos pela norma e alguns exemplos de aplicações.

Substância	Limite ¹	Aplicações
Chumbo (Pb)	0,1% (1000µg.g ⁻¹)	Soldas, cabos elétricos, fios, plásticos, componentes
Mercúrio (Hg)	0,1% (1000µg.g ⁻¹)	Chaves, monitor LCD, <i>relays</i>
Cádmio (Cd)	0,01% (100µg.g ⁻¹)	Cabos elétricos, fios, pontos de contato
Cromo Hexavalente (Cr(VI))	0,1% (1000µg.g ⁻¹)	Tratamentos de superfície
Polibromobifenil (PBB)	0,1% (1000µg.g ⁻¹)	Plásticos, placas de circuito impresso
Polibromo difenil éter (PBDE)	0,1% (1000µg.g ⁻¹)	Plásticos, placas de circuito impresso, borrachas

¹ Valor máximo de contaminação por material homogêneo.

Tabela 2. Substâncias restritas pela RoHS e os riscos para seres humanos e para o meio ambiente.

Substância	Riscos para os seres humanos	Riscos para o meio ambiente
Chumbo (Pb)	Atinge o sistema nervoso e o sistema cardiovascular	Tem efeito acumulativo e efeitos altamente tóxicos em animais, plantas e microorganismos
Mercúrio (Hg)	Causa danos ao cérebro e tem características cumulativas	É acumulado por organismos vivos
Cádmio (Cd)	Cancerígeno, ataca os rins e causa dismineralização óssea	Bioacumulativo, tóxico e resistente à decomposição
Cromo Hexavalente (Cr(VI))	Genotóxico e alérgico	Facilmente absorvido pelas células. Tem efeito alérgico e tóxico
Bromo fenilas (PBB e PBDE)	Cancerígenos e neurotóxicos	Solúveis, bioacumulativos e resistentes à decomposição

A confirmação de que uma indústria está alinhada à RoHS é feita por meio de uma auto declaração, ou seja, a própria empresa informa que está de acordo com a legislação. Ciente dos riscos que corre, o importador pode exigir um laudo de conformidade que lhe garanta um respaldo maior. Dessa forma, a tendência é de haver um movimento crescente, no Brasil, de empresas buscando a certificação RoHS junto aos chamados organismos de terceira parte [77].

A fiscalização do cumprimento da diretiva é feita por órgãos específicos dentro de cada país. Como a quantidade de produtos que entram na União Européia é grande, a verificação é feita por amostragem. Os riscos de desrespeito são muitos, incluindo implicações legais como multas, possibilidade de recolhimento do produto e até prisão, no eventual caso de lesão grave ou morte do usuário [77].

Atualmente são necessárias três diferentes técnicas analíticas (Tabela 3) para análise qualitativa e quantitativa das substâncias restritas pela RoHS, bem como um extenso trabalho de preparação da amostra [80].

Tabela 3. Métodos analíticos de referência para análise das substâncias restritas pela RoHS.

Substância	Método analítico de referência
Chumbo (Pb)	EPA 3052:1996, baseado em ICP-OES
Mercúrio (Hg)	EPA 3052:1996, baseado em ICP-OES
Cádmio (Cd)	EPA 3052:1996, baseado em ICP-OES
Cromo Hexavalente (Cr(VI))	EPA 3060A:1996, baseado em UV-vis
Bromo fenilas (PBB e PBDE)	EPA 3540/3550C, baseado em GC-MS

I. 6. ESPECIAÇÃO DE METAIS COM RAIOS-X

A literatura científica relata duas maneiras de se realizar a especificação de metais utilizando a técnica analítica de espectrometria de raios-X, mas nenhuma delas permite a determinação direta das espécies utilizando XRF convencional.

A primeira baseia-se na especificação direta, mas necessita de fonte de radiação síncrotron no modo de absorção de raios-X (*XANES - X-ray Absorption Near Edge Structure*), que se apresenta como um método caro, lento e de difícil acesso [82-84]. A segunda utiliza uma fonte convencional de emissão de raios-X, como, por exemplo, a fonte de rádio utilizada nesse trabalho, mas é feita de forma indireta, ou seja, é necessário que as diferentes espécies de um dado metal sejam adsorvidas em diferentes meios, para então, efetuar a análise por XRF [85].



II – OBJETIVOS

*“A vida só pode ser compreendida olhando-se para trás; mas só pode ser vivida olhando-se para frente.”
(Soren Kierkegaard)*

II. 1. OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho é a verificação da possibilidade de aplicação de uma única técnica analítica, Espectrometria de Raios-X aliada à Quimiometria, para análise qualitativa e quantitativa das substâncias restritas pela Diretiva Européia 2002/95/EC - RoHS, visando reduzir o tempo de análise, bem como o custo da mesma, além de eliminar a necessidade de pré-tratamento da amostra.

Em outras palavras, pretende-se propor um único método, rápido, simples, limpo (já que não gera resíduo) e eficaz, para verificação da conformidade ou não de uma amostra em relação à legislação em questão.

Outro objetivo é a especificação direta de cromo utilizando a técnica analítica descrita acima, fato inédito na literatura científica quando usado um aparelho de raios-X convencional.



III – EXPERIMENTAL

*“Acreditar em algo e não o viver é desonesto.”
(Mahatma Gandhi)*

III. 1. REAGENTES

Todos os reagentes utilizados para o preparo das amostras em laboratório foram de grau analítico PA.

A água desionizada utilizada apresentava resistividade de $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ e foi obtida através de um sistema de purificação por coluna contendo uma combinação de resinas de troca iônica (catiônica e aniônica).

III. 2. MATERIAL VOLUMÉTRICO

Todas as soluções foram preparadas em balões volumétricos. As alíquotas foram tomadas em pipetas volumétricas ou buretas, previamente calibradas.

Todos os materiais utilizados, volumétricos ou não, foram submetidos à lavagem convencional e, após, imersos em solução 10% (v/v) de ácido nítrico durante 24 horas. A seguir, realizou-se uma lavagem somente com água desionizada [86].

III. 3. EQUIPAMENTOS

- Balança Analítica, marca Ohaus, modelo Analytical Plus;
- Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF), marca Shimadzu, modelo EDX-700, constituído por um tubo de Rh e um detector semi-condutor de Si(Li).

III. 4. PROGRAMAS COMPUTACIONAIS

- Pirouette, versão 3.11, Infometrix Inc.: utilizado para a análise por componentes principais e para a construção dos modelos de calibração multivariada;
- MatLab, versão 6.5, The MathWorks, Inc.: utilizado para cálculo das figuras de mérito.

III. 5. PREPARO DE SOLUÇÕES ESTOQUE

- Solução de ácido clorídrico (10% (v/v)): preparada a partir de uma solução de ácido clorídrico 70% (HCl, marca Vetec). Foram adicionados 143 mL do ácido em um balão volumétrico de 1000 mL e o volume foi completado com água desionizada.
- Solução de cádmio ($1000,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$): preparada a partir de nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, marca Vetec). Foram dissolvidos 2,74424 g do composto em solução 10% (v/v) de ácido clorídrico. A seguir, completou-se o volume, 1000 mL, com a mesma solução 10% (v/v).
- Solução de mercúrio ($1004,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$): preparada a partir de nitrato de mercúrio ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, marca Vetec). Uma solução 10% (v/v) de ácido clorídrico foi utilizada para dissolver 1,71474 g do composto e, em seguida, completar o volume para 1000 mL.
- Solução de cromo (III) ($1000,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$): preparada a partir de nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, marca Vetec). Foram adicionados 7,69770 g do composto em solução 10% (v/v) de ácido clorídrico, solução essa que também foi utilizada para completar o volume (1000 mL).

- Solução de cromo (III) ($3002,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$): preparada a partir de nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, marca Vetec). Foram dissolvidos 23,09670 g do composto em água desionizada. A seguir, completou-se o volume, 1000 mL, também com água desionizada.

- Solução de cromo (VI) ($1002,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$): preparada a partir de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, marca CRQ). Foram adicionados 5,67032 g do composto em solução 10% (v/v) de ácido clorídrico. O volume, 1000 mL, foi completado com a mesma solução ácida.

- Solução de cromo (VI) ($3003,9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$): preparada a partir de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, marca CRQ). Água desionizada foi utilizada para dissolver 16,99410 g do composto e, a seguir, completar o volume (1000 mL).

- Solução de chumbo ($2002,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$): preparada a partir de nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, marca Merck). Foram dissolvidos 3,20055 g do composto em solução 10% (v/v) de ácido clorídrico. A seguir, completou-se o volume, 1000 mL, com a mesma solução ácida.

- Solução de bromo ($1999,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$): preparada a partir de brometo de potássio (KBr, marca JT Baker). Foram adicionados 2,97708 g do composto em solução 10% (v/v) de ácido clorídrico. Utilizou-se a mesma solução de ácido clorídrico para completar o volume final (1000 mL).

III. 6. AMOSTRAS DE FITAS ADESIVAS ELÉTRICAS

Foram obtidas amostras de fitas adesivas elétricas, marca Permacel, contendo uma das seis substâncias restritas pela RoHS, com concentrações conhecidas e determinadas pelos métodos de referência (indicados na Tabela 3).

As amostras (três replicatas de cada fita), sem qualquer pré-tratamento, foram submetidas à irradiação, utilizando-se o espectrômetro descrito no item III.3, com resolução de energia de 0,02 keV. As condições gerais utilizadas foram 10 mm de colimação do feixe incidente, 50kV de voltagem aplicada ao tubo, 200s de irradiação e 25% de tempo morto do detector.

Após a obtenção dos espectros das amostras, os mesmos foram processados na seguinte ordem: (i) foi construída uma matriz de dados; (ii) os dados dos espectros foram centrados na média; (iii) foi aplicada a metodologia de análise multivariada PLS, com o uso de validação cruzada, utilizando o software *Pirouette*, versão 3.11, da Infometrix. O processamento das amostras empregou 2047 variáveis, ou seja, todo o espectro, incluindo a região do espalhamento da fonte de Rh.

A Tabela 4 mostra as amostras de fitas adesivas elétricas analisadas, a identidade e concentração da substância restrita presente em cada uma delas e as técnicas analíticas de referência que o fabricante utilizou para determinar as concentrações.

Tabela 4. Amostras de fitas adesivas elétricas analisadas.

Fita	Substância restrita presente	Concentração da substância restrita na fita ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Técnica analítica de referência
P223S	Chumbo	957	ICP-OES
P223SG	Chumbo	123	ICP-OES
P228	Chumbo	2180	ICP-OES
P377	Chumbo	220	ICP-OES
P626	PBDE	114	GC-MS
P286	PBDE	27072	GC-MS
P286HD	PBDE	23080	GC-MS

III. 7. AMOSTRAS PRODUZIDAS EM LABORATÓRIO

Foram preparadas amostras padrões em laboratório, ou seja, amostras com concentrações conhecidas dos elementos de interesse.

Os limites da RoHS, bem como os limites de detecção dos métodos de referência, estão apresentados na Tabela 5.

A partir desses dados fez-se um planejamento, visando preparar amostras com concentrações variadas dessas substâncias, acima ou abaixo dos limites contidos na Tabela 5.

Tabela 5. Limites determinados pela norma RoHS, bem como limites de detecção dos métodos de referência [80].

Substância	Limite RoHS ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Limite de detecção do método de referência ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Cd	100	0,05
Pb	1000	0,2
Hg	1000	0,05
Cr(VI)	1000	2
PBB	1000	5
PBDE	1000	5

Foram preparadas, a princípio, soluções estoque de cada um dos compostos de interesse, conforme descrito em III.5. A seguir essas soluções foram diluídas até as concentrações desejadas (Tabela 6).

As amostras (três replicatas de cada) foram depositadas em uma cela de polietileno específica para análises por EDXRF (Chemplex[®]), cuja base é montada com um filme de politereftalato (Mylar[®]) bem esticado (Figura 11). Então, foram irradiadas, utilizando-se novamente o espectrômetro Shimadzu EDX 700 e as mesmas condições de ensaio descritas anteriormente (item III.6).



Figura 11. (a) Componentes da cela de polietileno específica para análise por EDXRF; (b) Cella pronta para ser irradiada.

Tabela 6. Amostras padrões preparadas em laboratório.

Solução	Concentrações em $\mu\text{g.g}^{-1}$					
	Cd	Hg	Cr(III)	Cr(VI)	Pb	Br
1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	0,05
2	0,10	0,10	0,10	0,10	0,20	0,10
3	0,50	0,50	0,50	0,50	1,00	0,50
4	1,00	1,00	1,00	1,00	2,00	1,00
5	2,50	2,51	2,51	2,51	2,49	2,52
6	5,00	5,00	5,01	5,01	10,01	5,00
7	10,00	10,01	10,01	10,02	20,02	10,00
8	25,03	25,05	25,05	25,08	24,91	25,16
9	50,00	50,04	50,05	50,12	100,11	49,98
10	75,00	75,06	75,08	75,17	150,16	73,97
11	125,00	125,10	125,13	125,29	250,27	123,95
12	150,00	150,12	150,15	150,35	150,16	149,94
13	175,00	175,14	175,18	175,40	174,18	175,93
14	250,00	150,60	250,18	100,23	50,05	149,94
15	150,00	50,20	200,14	200,46	100,11	199,92
16	250,00	100,40	50,04	150,35	200,21	49,98
17	100,00	251,00	100,07	50,12	150,16	199,92
18	200,00	150,60	150,11	250,58	50,05	0,00
19	250,00	150,60	250,18	50,12	0,00	199,92
20	150,00	50,20	100,07	0,00	200,21	249,89
21	50,00	251,00	0,00	50,12	100,11	249,89
22	200,00	0,00	50,04	250,58	250,27	99,96
23	0,00	251,00	100,07	50,12	250,27	149,94

Após a obtenção dos espectros das amostras, os mesmos foram processados na mesma ordem citada para o caso das fitas adesivas elétricas (item III.6). O processamento das amostras empregou novamente 2047 variáveis.

III. 8. ESPECIAÇÃO DE METAL (CROMO) UTILIZANDO XRF

Também foram preparadas em laboratório soluções contendo somente Cr(III) e Cr(VI). Essas soluções foram obtidas a partir da diluição das soluções estoques, descritas no item III.5, até as concentrações desejadas (Tabela 7).

Tabela 7. Amostras padrões (contendo somente Cr(III) e Cr(VI)) preparadas em laboratório.

Solução	Concentrações em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
	Cr(III)	Cr(VI)
1	0,00	399,52
2	0,00	1204,57
3	402,35	0,00
4	1201,03	0,00
5	99,09	1802,35
6	201,17	1703,22
7	303,26	1607,10
8	399,34	1501,96
9	501,43	1402,83
10	600,51	1300,70
11	699,60	1201,57
12	801,69	1102,44
13	900,77	1000,31
14	999,86	901,18
15	1101,94	835,09
16	1201,03	702,92
17	1300,11	600,78
18	1402,20	501,66
19	1501,29	399,52
20	1603,37	300,39
21	1702,46	201,26
22	1801,54	99,13

As amostras (duas replicatas de cada) também foram depositadas em cela de polietileno específica para análises por EDXRF (Chemplex[®]) e irradiadas, utilizando-se novamente o espectrômetro Shimadzu EDX 700 e as mesmas condições de ensaio utilizadas para o caso das fitas adesivas elétricas (item III.6).

Após a obtenção dos espectros das amostras, os mesmos foram processados na seguinte ordem: (i) foi construída uma matriz de dados; (ii) os dados dos espectros foram centrados na média; (iii) os dados foram analisados por PCA; (iv) foi aplicada a metodologia de análise multivariada PLS. Tanto o PCA quanto o PLS foram empregados com o uso de validação cruzada, utilizando o software *Pirouette*, versão 3.11, da Infometrix. O processamento das amostras empregou novamente 2047 variáveis.



IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

“Pros erros há perdão; pros fracassos, chance; pros amores impossíveis, tempo. De nada adianta cercar um coração vazio ou economizar alma. Um romance cujo fim é instantâneo ou indolor não é romance. Não deixe que a saudade sufoque, que a rotina acomode, que o medo impeça de tentar. Desconfie do destino e acredite em você. Gaste mais horas realizando que sonhando, fazendo que planejando, vivendo que esperando porque, embora quem quase morre esteja vivo, quem quase vive já morreu.”

(Luís Fernando Veríssimo)

IV. 1. AMOSTRAS DE FITAS ADESIVAS ELÉTRICAS

Foram testadas sete diferentes fitas adesivas elétricas. As descrições dessas fitas, bem como os valores de referência para a concentração de substância restrita presente em cada uma delas, encontram-se na Tabela 4 (item III.6).

No caso das fitas adesivas elétricas contendo chumbo, a matriz de dados utilizada possuía 12 linhas (4 fitas x 3 replicatas) e 2047 colunas. Para as fitas contendo PBDE, utilizou-se uma matriz de dados com 9 linhas (3 fitas x 3 replicatas) e também 2047 colunas.

Para a análise das fitas adesivas elétricas a calibração univariada poderia ser suficiente, visto que em cada caso apenas uma substância está sendo determinada. No entanto, os resultados exibidos a seguir utilizam a calibração multivariada, visto que esse é o tipo de calibração que será utilizado em todo o restante desse trabalho.

Fitas adesivas elétricas contendo chumbo

A Figura 12 mostra um exemplo de um espectro típico de Fluorescência de Raios-X obtido a partir de uma amostra de fita adesiva elétrica contendo chumbo.

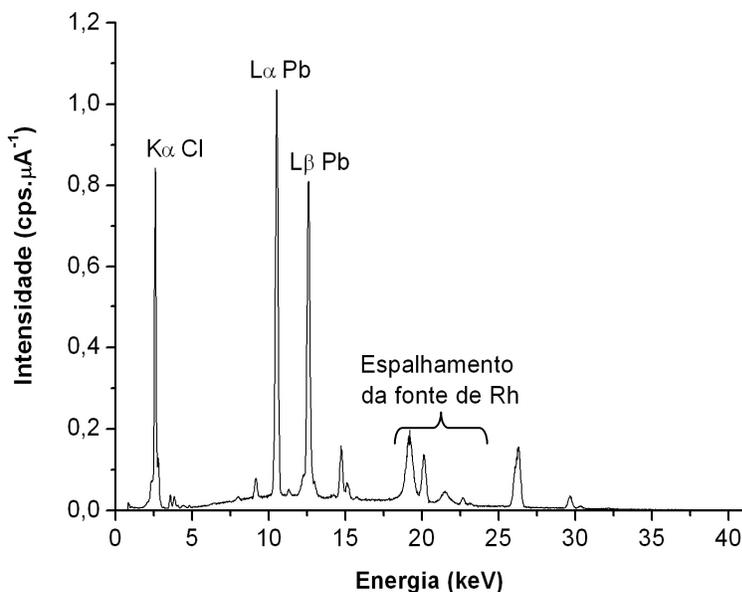


Figura 12. Exemplo de um espectro típico de Fluorescência de Raios-X obtido a partir de uma amostra de fita adesiva elétrica contendo chumbo.

As Figuras 13 a 15 mostram os resultados obtidos com o PLS para chumbo, construído a partir dos espectros das fitas. A Tabela 8 mostra, na forma numérica, os resultados de calibração e validação interna.

Durante o processamento de PLS com os espectros de fluorescência de raios-X obtidos a partir das amostras de fitas elétricas contendo chumbo, foram utilizadas 3 variáveis latentes, que explicaram 99,97% da variância observada.

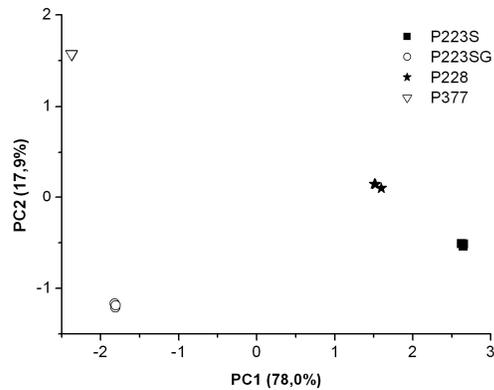


Figura 13. Gráfico de *scores* obtido durante o processamento de PLS para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo chumbo.

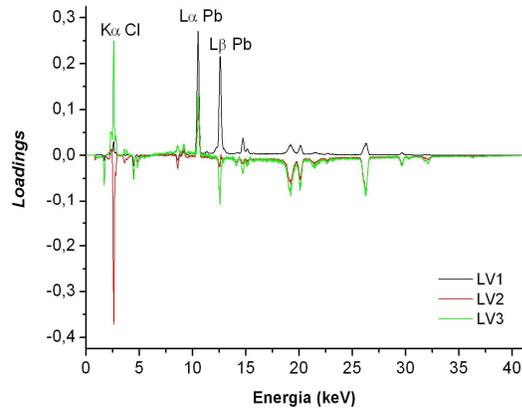


Figura 14. Gráfico de *loadings* obtido durante o processamento de PLS para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo chumbo.

Analisando o gráfico de *loadings*, Figura 14, observa-se que os sinais $L\alpha$ e $L\beta$ do Pb são os de maior influência na LV1, que explica 78,02% da variância observada. A LV2, por sua vez, explica 17,86% da variância observada e é influenciada principalmente pelo sinal $K\alpha$ do Cl. E finalmente a LV3, que explica mais 4,09% da variância observada, tem influência dos sinais $K\alpha$ do Cl e $L\alpha$ e $L\beta$ do Pb.

A presença do sinal $K\alpha$ do Cl, nos espectros obtidos para as fitas adesivas elétricas contendo chumbo, é explicada pela composição das mesmas, que apresenta uma substância que contém esse elemento.

Tentou-se melhorar o modelo através de seleção de variáveis (utilizando somente os sinais $L\alpha$ e $L\beta$ do Pb ou os sinais do Pb ($L\alpha$ e $L\beta$) e mais o sinal $K\alpha$ do Cl), mas os resultados alcançados não foram melhores que aqueles obtidos com a utilização de todo o espectro (2047 variáveis).

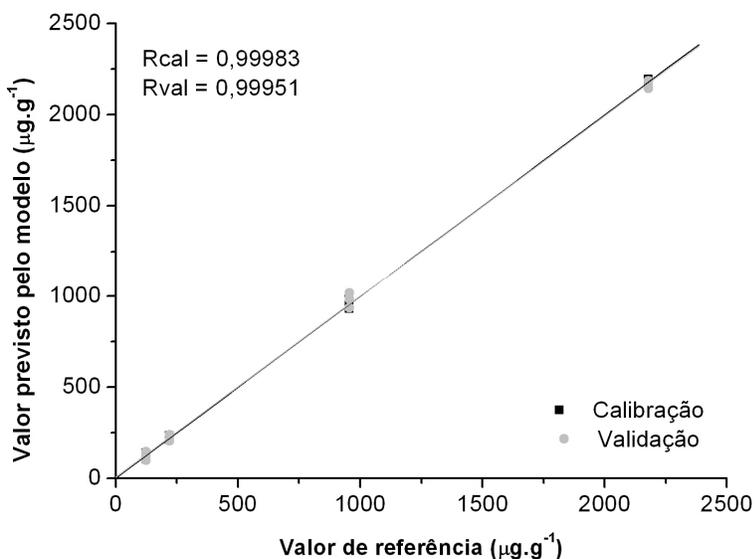


Figura 15. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 3 variáveis latentes) para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo chumbo.

A análise da Figura 15, por sua vez, mostra que foi possível obter bons coeficientes de regressão para as curvas de calibração (0,99983) e validação interna (0,99951). Vale ressaltar que a faixa de concentração analisada foi bastante ampla, variando de 123 a 2180 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Tabela 4, item III.6).

A Tabela 8 apresenta os erros relativos para calibração e validação interna, confirmando que os resultados obtidos foram satisfatórios.

Tabela 8. Erros relativos para o valor previsto pela calibração e pela validação interna durante o processamento de PLS (com 3 variáveis latentes) para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo chumbo.

Amostra	Erro Relativo para Calibração (%)	Erro Relativo para Validação Interna (%)
P223S-1	2,92	2,31
P223S-2	-2,84	-6,31
P223S-3	-0,31	-2,89
P223SG-1	-7,52	-9,81
P223SG-2	-9,54	-13,02
P223SG-3	9,90	13,26
P228-1	0,13	0,92
P228-2	-0,68	-0,31
P228-3	0,65	1,65
P377-1	-5,79	-8,80
P377-2	4,05	5,98
P377-3	1,55	2,23

Fitas adesivas elétricas contendo PBDE

Um exemplo de um espectro típico de Fluorescência de Raios-X obtido a partir de uma amostra de fita adesiva elétrica contendo PBDE é exibido na Figura 16.

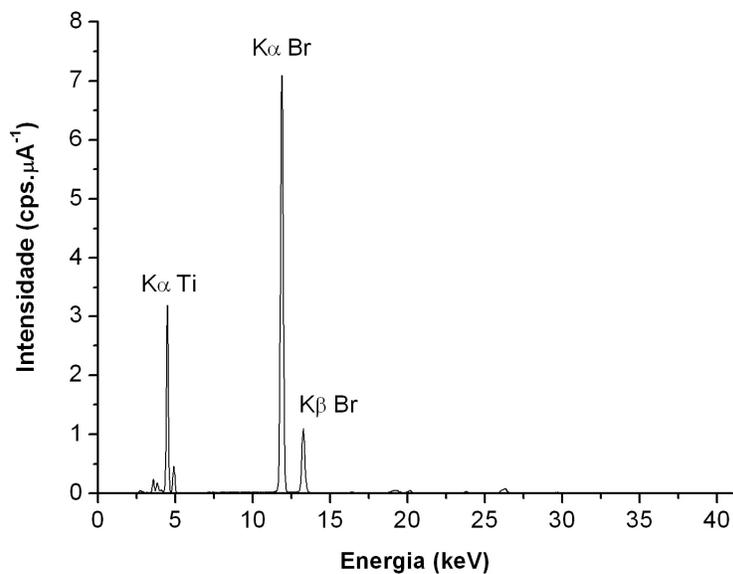


Figura 16. Exemplo de um espectro típico de Fluorescência de Raios-X obtido a partir de uma amostra de fita adesiva elétrica contendo PBDE.

As Figuras 17 a 19 mostram os resultados obtidos com o PLS para PBDE, construído a partir dos espectros das amostras comerciais, enquanto a Tabela 9 mostra numericamente os resultados de calibração e validação interna.

Nesse caso, foram utilizadas 2 variáveis latentes, que explicaram 98,53% da variância observada.

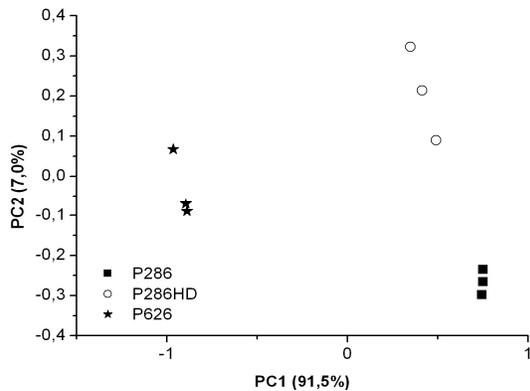


Figura 17. Gráfico de *scores* obtido durante o processamento de PLS para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo PBDE.

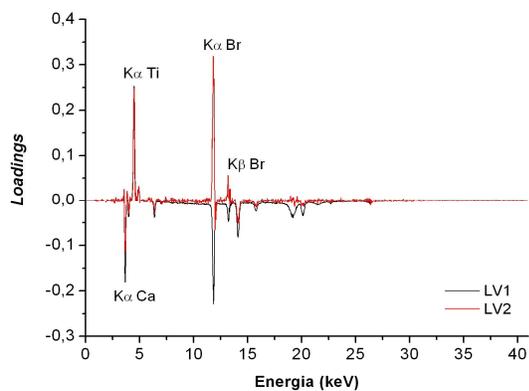


Figura 18. Gráfico de *loadings* obtido durante o processamento de PLS para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo PBDE.

Através do gráfico de *loadings*, Figura 18, verifica-se que a primeira variável latente, que explica 91,51% da variância observada, é influenciada principalmente pelos sinais $K\alpha$ do Ca, Ti e Br. Esses sinais também são os que mais influenciam a LV2, que explica mais 7,02% da variância observada.

A presença dos sinais $K\alpha$ do Ca e $K\alpha$ do Ti nos espectros obtidos para as fitas adesivas elétricas contendo PBDE também é explicada pela composição das mesmas, que contém esses elementos.

Novamente, fez-se uma tentativa de melhorar o modelo através da seleção de variáveis, mas não foi obtida nenhuma melhora nos resultados.

A análise da Figura 19 mostra que foram obtidos bons coeficientes de regressão para as curvas de calibração (0,99986) e validação interna (0,99964). Novamente a faixa de concentração analisada foi bastante ampla, ainda maior que no caso das fitas contendo chumbo. Nesse caso as concentrações variavam de 114 a 27072 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 4, item III.6), sendo necessário o uso de escala logarítmica para construção do gráfico exibido na Figura 19.

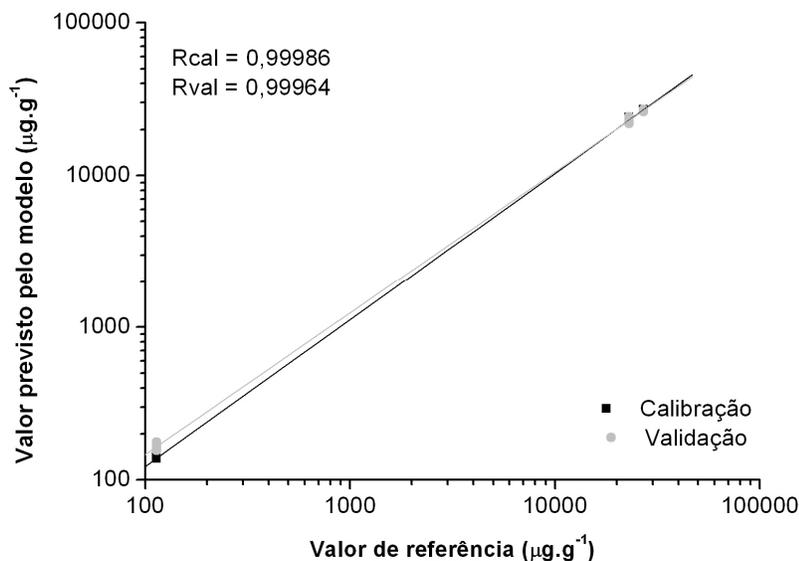


Figura 19. Curvas de calibração e validação interna (escala logarítmica) obtidas durante o processamento de PLS (com 2 variáveis latentes) para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo PDBE.

Finalmente, analisando a Tabela 9 observa-se que os erros relativos obtidos para calibração e validação interna foram, em geral, pequenos, exceto para a fita P626, que apresentava uma quantidade de PBDE muito menor que as demais amostras.

Tabela 9. Erros relativos para o valor previsto pela calibração e pela validação interna durante o processamento de PLS (com 2 variáveis latentes) para as amostras de fitas adesivas elétricas contendo PBDE.

Amostra	Erro Relativo para Calibração (%)	Erro Relativo para Validação Interna (%)
P286-1	1,49	3,10
P286-2	0,66	1,21
P286-3	0,20	0,40
P286HD-1	-3,93	-4,99
P286HD-2	-0,44	-0,31
P286HD-3	2,34	5,15
P626-1	-23,17	-54,45
P626-2	-20,64	-36,53
P626-3	-21,51	-45,56

A idéia inicial era atingir os objetivos propostos no início desse trabalho através da análise de amostras comerciais contendo as substâncias restritas pela RoHS. Porém, como essa legislação já estava em vigor durante a realização desse projeto e como havia somente um laboratório no Brasil acreditado para a realização das análises, houve grande dificuldade em se obter as amostras comerciais (tanto por receio das empresas em fornecer amostras não conformes, como por uma tentativa do laboratório em manter sua exclusividade).

A única empresa que se dispôs a fornecer amostras contendo substâncias restritas foi a Permacel, pertencente ao grupo Nitto-Denko. Mas, infelizmente, eles não possuíam fitas contendo cada uma das seis substâncias restritas e nem uma mesma fita contendo todas elas, como também não havia um número de amostras suficiente para validação externa.

Assim, decidiu-se por produzir, em laboratório, amostras padrões contendo simultaneamente todas as substâncias restritas pela RoHS, conforme descrito no item III.7, pois, mesmo com poucas amostras, os resultados obtidos para as fitas mostraram que havia possibilidades concretas de se alcançar os objetivos propostos.

IV. 2. AMOSTRAS PRODUZIDAS EM LABORATÓRIO

No caso das amostras produzidas em laboratório, foram obtidos 69 espectros (23 amostras x 3 replicatas). As amostras 3-1, 5-1, 7-1, 12-2, 13-2 e 18-1 foram excluídas de todos os modelos, pois as respectivas celas apresentaram vazamento durante a irradiação. Assim, a matriz de dados continha 63 linhas e 2047 colunas.

Em todos os casos, aproximadamente $\frac{1}{3}$ das amostras foi utilizado como amostras externas para validação do modelo construído. Elas foram escolhidas aleatoriamente, exceto no caso de cádmio (como será explicado na página 82).

A Figura 20 mostra um exemplo de um espectro típico de Fluorescência de Raios-X obtido a partir de uma amostra contendo as seis substâncias restritas pela Diretiva RoHS.

Para maior clareza, os resultados obtidos com as amostras produzidas em laboratório serão apresentados de forma separada, ou seja, uma substância restrita a cada vez.

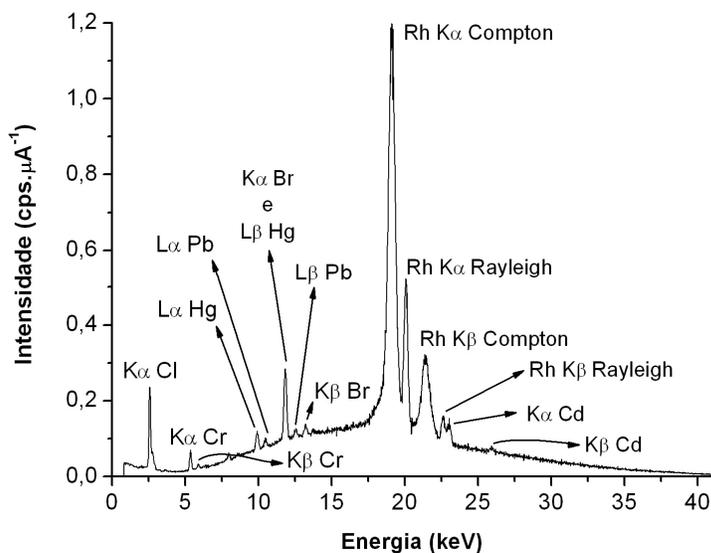


Figura 20. Exemplo de um espectro típico de Fluorescência de Raios-X obtido a partir de uma amostra contendo as seis substâncias restritas pela Diretiva RoHS.

Cádmio

O processamento de PLS nos espectros obtidos para as amostras contendo cádmio requereu 6 variáveis latentes, que explicaram 91,85% da variância observada. O uso de 6 variáveis latentes é justificado pela presença de vários elementos em uma mesma solução.

As Figuras 21, 22 e 23, mostram, respectivamente, os gráficos de *scores*, *loadings* e vetor de regressão para o modelo construído.

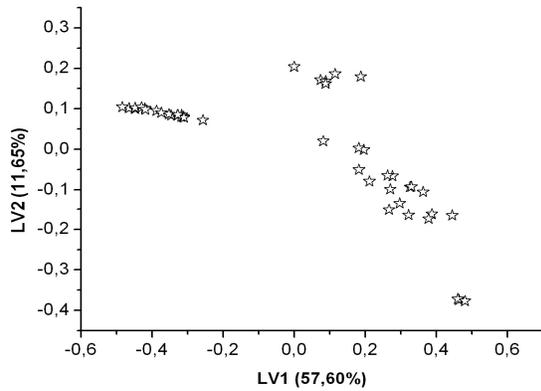


Figura 21. Gráfico de *scores* obtido durante o processamento de PLS para cádmio nas amostras produzidas em laboratório.

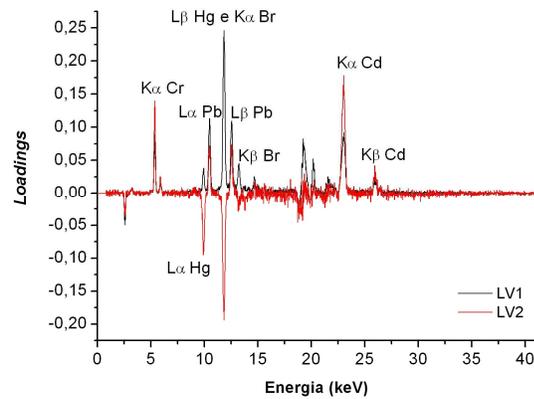


Figura 22. Gráfico de *loadings* obtido durante o processamento de PLS para cádmio nas amostras produzidas em laboratório.

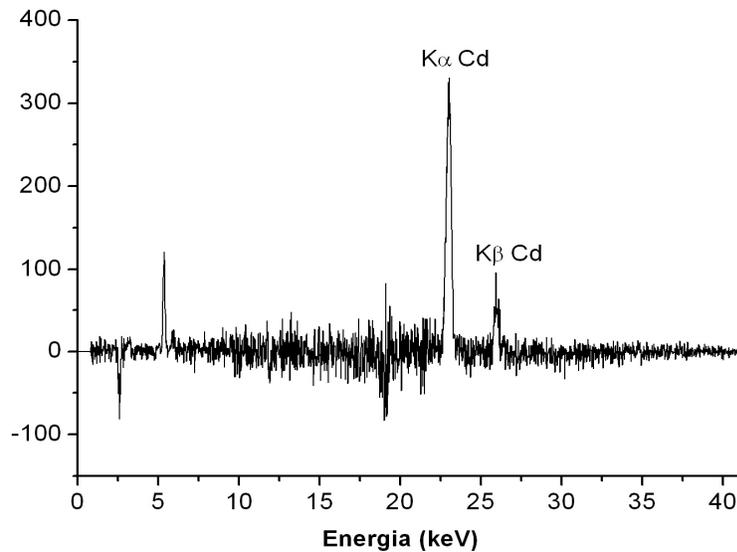


Figura 23. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para cádmio nas amostras produzidas em laboratório.

Para os resultados obtidos com as amostras produzidas em laboratório os gráficos de *loadings* (Figuras 21, 25, 29, 33, 37 e 41) exibem, em todos os casos, um perfil semelhante: várias amostras agrupadas no lado esquerdo do gráfico. Essas amostras foram separadas das demais por apresentar baixa concentração (menor ou igual a $10\mu\text{g.g}^{-1}$) do elemento determinado em cada caso.

No caso do gráfico de *loadings*, Figura 21, observa-se que todos os metais presentes na solução (Cd, Pb, Hg, Br e Cr) influenciam as duas primeiras variáveis latentes (LV1 e LV2). Isso ocorre porque a linha de emissão principal do cádmio é em 23,106 keV e possui energia suficiente para excitar as demais espécies metálicas citadas. Maiores detalhes sobre esse fenômeno, chamado de efeito de matriz, podem ser encontrados na introdução desse trabalho, no item 1.2.2. Além disso, a linha principal de emissão do elemento constituinte da fonte de raios-X, ródio, ocorre em 20,165 keV, ou seja, abaixo da energia necessária para excitação da linha principal de emissão do cádmio, dificultando, assim, a análise desse elemento. Isso pode ser comprovado pelos erros relativos de validação externa e pelos valores das figuras de mérito calculadas para esse metal, maiores que para os demais casos (exceto no caso de cromo, quando foi realizada a determinação de diferentes espécies de um mesmo elemento).

O fato do pico referente aos sinais $K\alpha$ do bromo e $L\beta$ do mercúrio ser o de maior intensidade no gráfico de *loadings* é explicado pela sobreposição dos sinais desses dois metais, e não pela sua importância para o modelo construído, como pode ser comprovado pela ausência dos mesmos no gráfico de vetor de regressão (Figura 23), onde o sinal $K\alpha$ do metal analisado (cádmio) é o de maior influência. Isso ocorre também durante a análise das outras três substâncias (chumbo, cromo trivalente e cromo hexavalente).

As curvas de calibração e validação interna obtidas com o modelo construído são exibidas na Figura 24. Observa-se que para os dois casos, calibração e validação interna, foram obtidos bons coeficientes de regressão.

Os resultados obtidos para validação externa foram satisfatórios e estão descritos na Tabela 10.

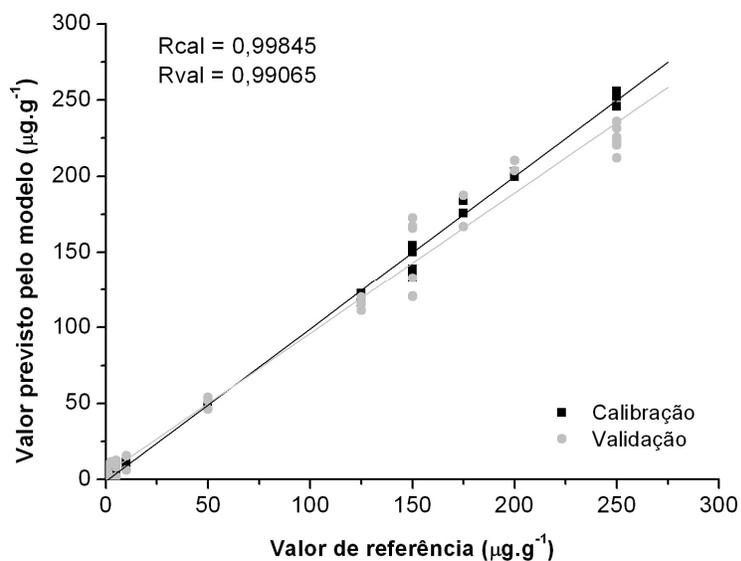


Figura 24. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 6 variáveis latentes) para cádmio nas amostras produzidas em laboratório.

Finalmente, os valores calculados para as figuras de mérito a partir do modelo de calibração multivariada construído são exibidos na Tabela 16.

Tabela 10. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 6 variáveis latentes) para cádmio nas amostras produzidas em laboratório.

Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)	Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)
8-1	8,24	12-3	-0,29
8-2	9,58	17-1	0,64
8-3	-7,53	17-2	-3,11
9-1	1,14	17-3	11,46
9-2	-3,83	18-2	-3,56
9-3	-9,27	18-3	-4,45
10-1	9,46	19-1	14,67
10-2	7,70	19-2	14,99
10-3	2,84	19-3	12,33
12-1	6,93		

Chumbo

O processamento de PLS para chumbo, com os espectros obtidos para as amostras produzidas em laboratório, requereu 5 variáveis latentes, que explicaram 91,34% da variância observada.

Analisando o gráfico de *loadings*, Figura 26, verifica-se que tanto a LV1 quanto a LV2 são influenciadas principalmente pelos sinais do chumbo ($L\alpha$ e $L\beta$), bromo ($K\alpha$) e mercúrio ($L\beta$).

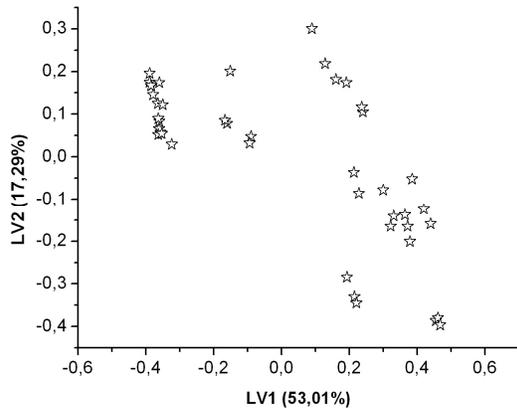


Figura 25. Gráfico de *scores* obtido durante o processamento de PLS para chumbo nas amostras produzidas em laboratório.

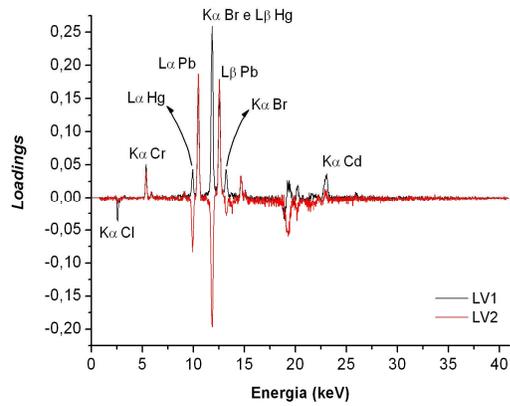


Figura 26. Gráfico de *loadings* obtido durante o processamento de PLS para chumbo nas amostras produzidas em laboratório.

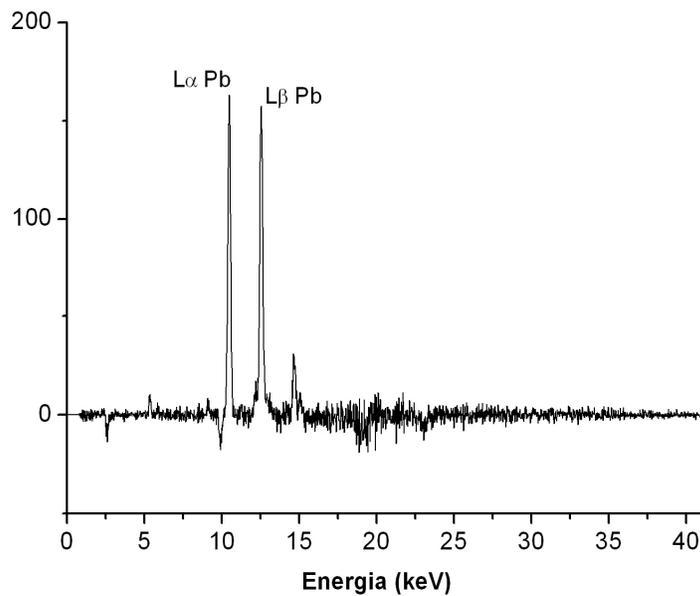


Figura 27. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para chumbo nas amostras produzidas em laboratório.

O gráfico do vetor de regressão, Figura 27, mostra que os grandes responsáveis pelo modelo obtido são os sinais $L\alpha$ e $L\beta$ do chumbo, concordando com o esperado, visto que é esse o elemento analisado nesse caso.

As curvas de calibração e validação interna, por sua vez, apresentam bons coeficientes de regressão e são mostradas na Figura 28.

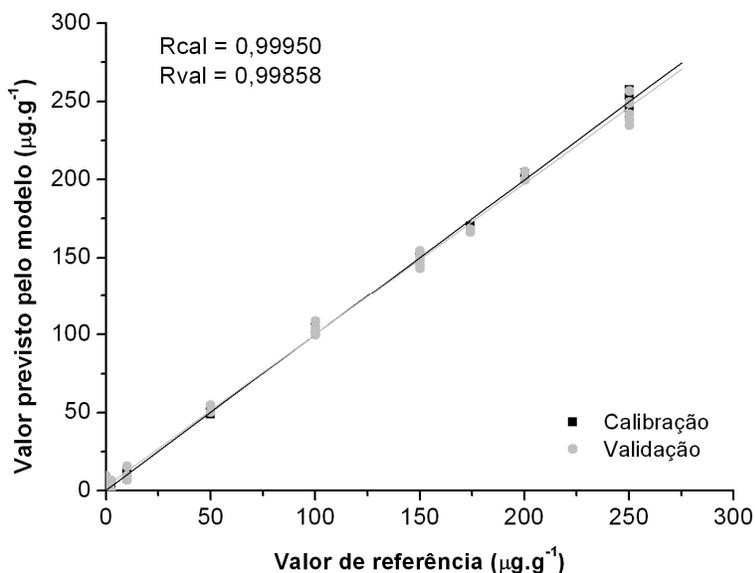


Figura 28. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para chumbo nas amostras produzidas em laboratório.

Por fim, na Tabela 11 encontram-se os valores dos erros relativos para a validação externa e na Tabela 16 os valores calculados para as figuras de mérito.

Tabela 11. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para chumbo nas amostras produzidas em laboratório.

Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)	Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)
7-2	1,16	14-3	-2,85
7-3	-7,92	15-1	-7,95
8-1	2,16	15-2	-7,41
8-2	8,43	15-3	-1,43
8-3	7,93	16-1	3,55
10-1	2,22	16-2	1,19
10-2	2,76	16-3	4,03
10-3	-0,94	23-1	2,97
14-1	-5,14	23-2	3,19
14-2	-3,10	23-3	5,23

Mercúrio

Para a construção do modelo de calibração multivariada para mercúrio foram utilizadas 5 variáveis latentes, explicando 91,11% da variância observada.

O gráfico de *loadings*, Figura 30, mostra que os sinais de grande influência sobre as LV's 1 e 2 são aqueles referentes à emissão dos elementos mercúrio ($L\alpha$ e $L\beta$) e bromo ($K\alpha$). Verifica-se também que ocorre sobreposição dos sinais $K\alpha$ do bromo e $L\beta$ do mercúrio, sendo esse efeito denominado de interferência espectral (item 1.2.2). No entanto, a determinação do mercúrio não é prejudicada, visto que o sinal de maior influência no vetor de regressão obtido para o modelo (Figura 31) é o $L\alpha$ do mercúrio, sinal esse que não sofre qualquer tipo de sobreposição.

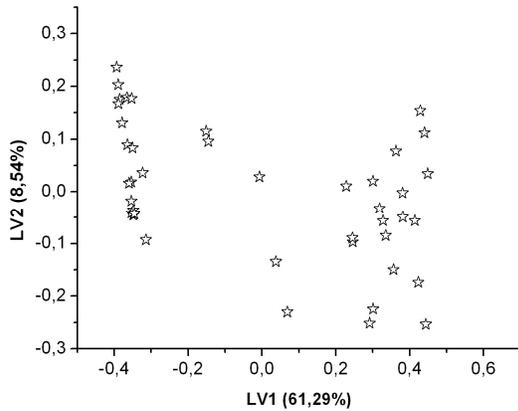


Figura 29. Gráfico de *scores* obtido durante o processamento de PLS para mercúrio nas amostras produzidas em laboratório.

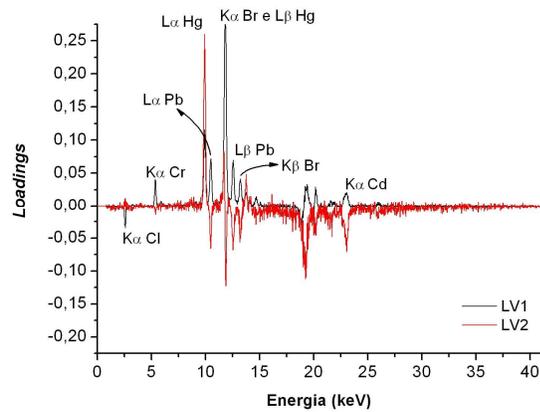


Figura 30. Gráfico de *loadings* obtido durante o processamento de PLS para mercúrio nas amostras produzidas em laboratório.

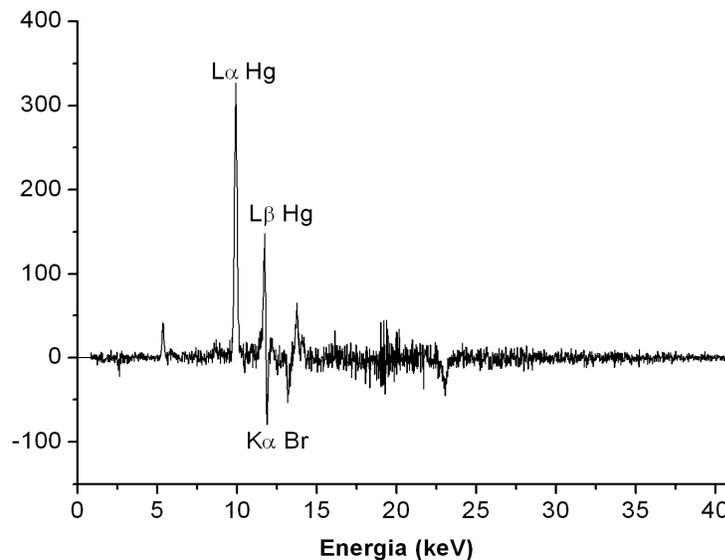


Figura 31. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para mercúrio nas amostras produzidas em laboratório.

As curvas obtidas para calibração e validação interna apresentam altos valores de coeficientes de regressão (Figura 32) e os erros relativos obtidos na validação externa são satisfatórios (Tabela 12).

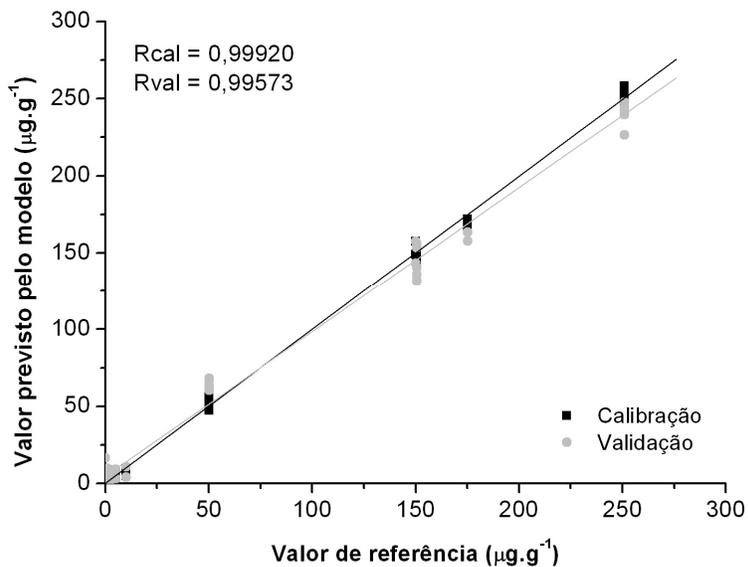


Figura 32. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para mercúrio nas amostras produzidas em laboratório.

As figuras de mérito calculadas para o modelo obtido são apresentadas na Tabela 16.

Tabela 12. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para mercúrio nas amostras produzidas em laboratório.

Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)	Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)
8-1	12,14	11-3	-3,54
8-2	11,62	14-1	4,14
8-3	12,43	14-2	2,63
9-1	-11,86	14-3	1,33
9-2	-12,54	16-1	5,61
9-3	-11,53	16-2	4,21
10-1	-1,80	16-3	5,68
10-2	-2,94	21-1	0,86
10-3	-6,61	21-2	0,39
11-1	-0,42	21-3	-1,58
11-2	-0,15		

Bromo

No caso do PLS para bromo foram utilizadas 5 variáveis latentes, que explicaram 92,93% da variância observada.

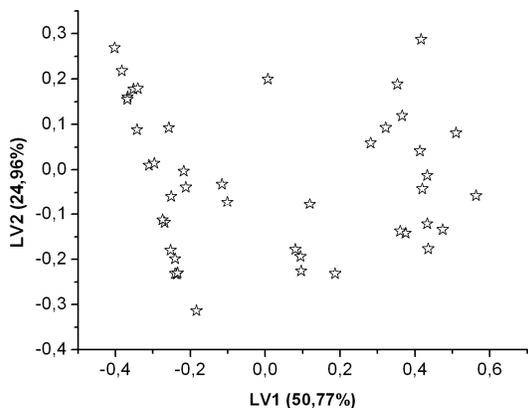


Figura 33. Gráfico de *scores* obtido durante o processamento de PLS para bromo nas amostras produzidas em laboratório.

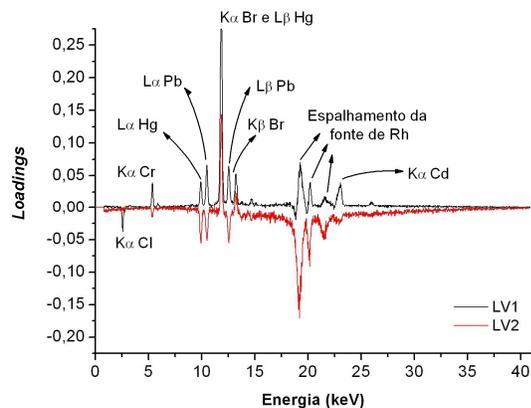


Figura 34. Gráfico de *loadings* obtido durante o processamento de PLS para bromo nas amostras produzidas em laboratório.

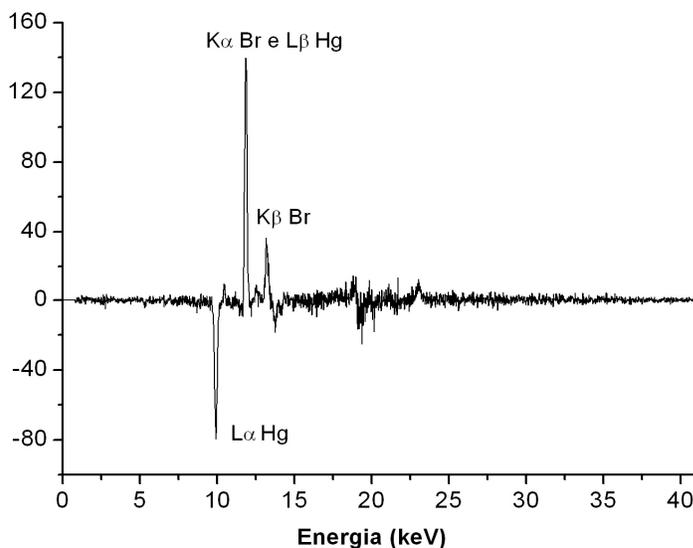


Figura 35. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para bromo nas amostras produzidas em laboratório.

Analisando o gráfico de *loadings* (Figura 34) observa-se que os sinais $K\alpha$ do bromo e $L\beta$ do mercúrio, bem como aqueles referentes ao espalhamento da fonte de rádio, têm grande influência na LV1 e LV2. A Figura 35, por sua vez, mostra que os sinais do bromo e mercúrio são os de maior influência no vetor de regressão obtido para o modelo construído. Essa informação, aliada ao gráfico de *loadings*, permite concluir que houve sobreposição da linha de emissão principal do bromo com a linha de emissão secundária do mercúrio. Mas, mesmo na presença desse tipo de interferência, a calibração e a validação interna geraram curvas com bons coeficientes de regressão (Figura 36) e os erros relativos obtidos durante a validação externa foram pequenos (Tabela 13). Ou seja, mesmo com a sobreposição de sinais, a calibração multivariada permitiu a determinação de bromo, fato que não seria possível sem o uso da quimiometria.

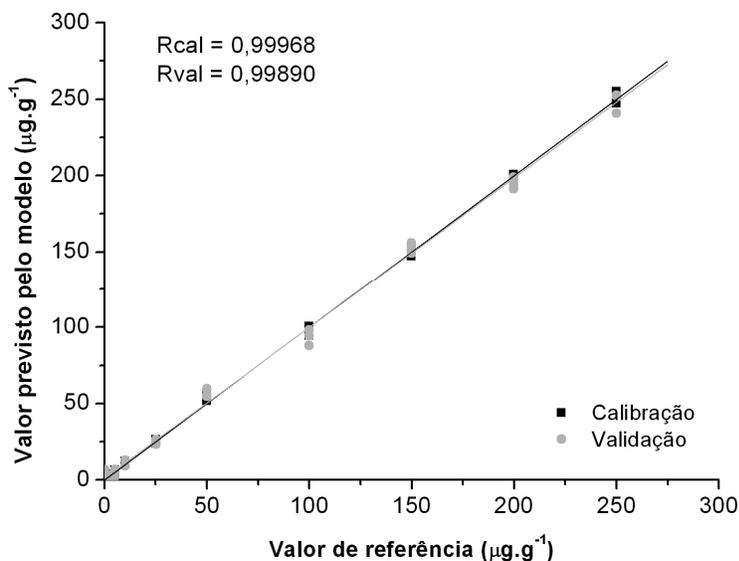


Figura 36. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para bromo nas amostras produzidas em laboratório.

Tabela 13. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para bromo nas amostras produzidas em laboratório.

Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)	Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)
9-1	3,21	12-3	6,11
9-2	5,66	13-1	4,97
9-3	4,93	13-3	4,64
10-1	-13,31	17-1	0,52
10-2	-10,01	17-2	1,28
10-3	-7,50	17-3	1,18
11-1	7,73	21-1	-2,07
11-2	2,60	21-2	-1,13
11-3	6,75	21-3	-1,30
12-1	4,95		

As figuras de mérito calculadas para o modelo obtido são apresentadas na Tabela 16.

Cromo trivalente

O processamento de PLS nos espectros obtidos para as amostras contendo cromo trivalente utilizou 5 variáveis latentes, que explicaram 91,18% da variância observada.

As Figuras 37, 38 e 39, mostram, respectivamente, os gráficos de *scores*, *loadings* e vetor de regressão para o modelo construído.

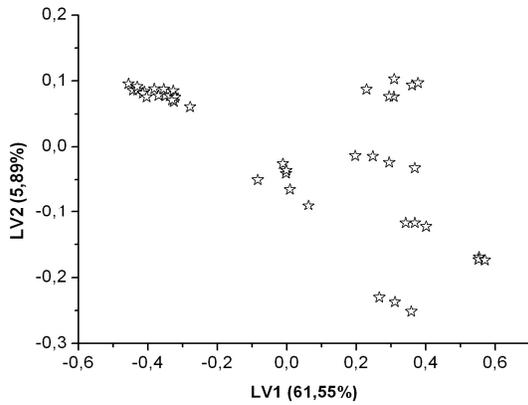


Figura 37. Gráfico de *scores* obtido durante o processamento de PLS para cromo trivalente nas amostras produzidas em laboratório.

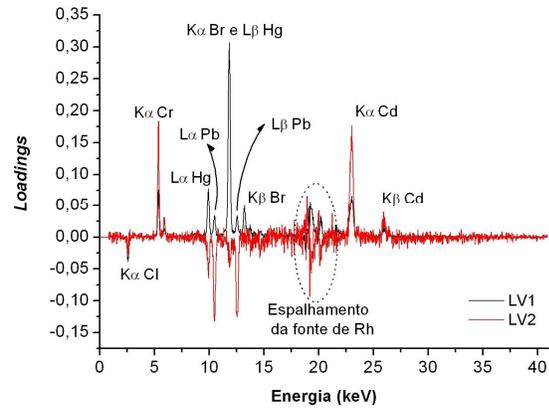


Figura 38. Gráfico de *loadings* obtido durante o processamento de PLS para cromo trivalente nas amostras produzidas em laboratório.

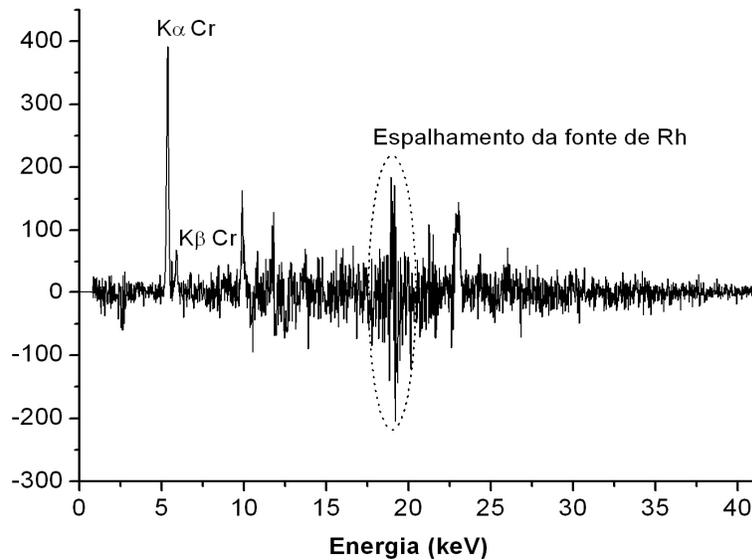


Figura 39. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para cromo trivalente nas amostras produzidas em laboratório.

O gráfico de *loadings* mostra que tanto a LV1 quanto a LV2 são influenciadas pelas linhas de emissão dos cinco diferentes elementos presentes nas amostras. Já o gráfico do vetor de regressão permite verificar que os sinais referentes ao cromo e ao espalhamento da fonte de rádio possuem grande influência sobre o modelo construído.

No caso da calibração e validação interna, Figura 40, foram obtidos bons coeficientes de regressão. Os erros relativos obtidos para validação externa, Tabela 14, não foram tão pequenos quanto aqueles obtidos no caso dos demais elementos. As figuras de mérito calculadas para o modelo são mostradas na Tabela 16.

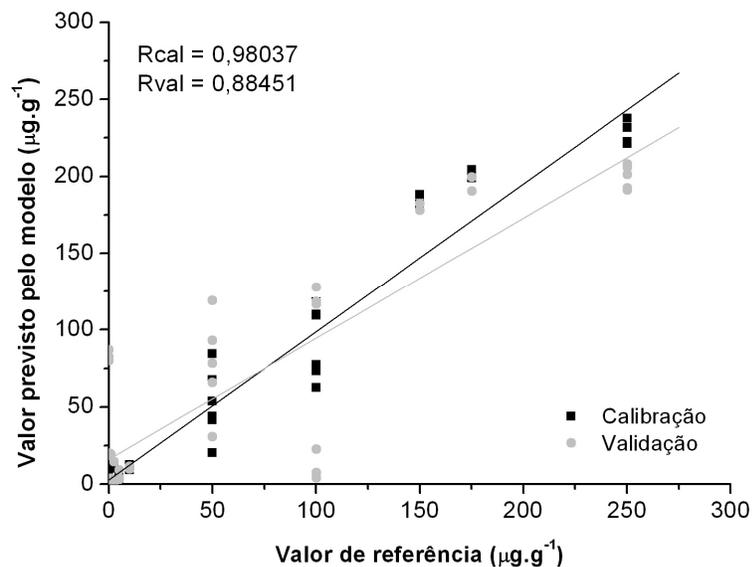


Figura 40. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para cromo trivalente nas amostras produzidas em laboratório.

Tabela 14. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para cromo trivalente nas amostras produzidas em laboratório.

Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)	Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)
8-1	22,49	11-2	12,33
8-2	15,87	11-3	8,21
8-3	22,14	15-1	30,73
9-1	-3,70	15-2	34,73
9-2	0,56	15-3	23,38
9-3	-10,02	18-2	-25,56
10-1	-1,33	18-3	-23,02
10-2	-9,92	20-1	29,75
10-3	8,12	20-2	27,75
11-1	6,06	20-3	24,87

Cromo hexavalente

Foram utilizadas 5 variáveis latentes para a construção do modelo de calibração multivariada para cromo hexavalente. As variáveis latentes utilizadas explicaram 90,92% da variância observada.

As Figuras 41, 42 e 43, mostram, respectivamente, os gráficos de *scores*, *loadings* e vetor de regressão para o modelo construído.

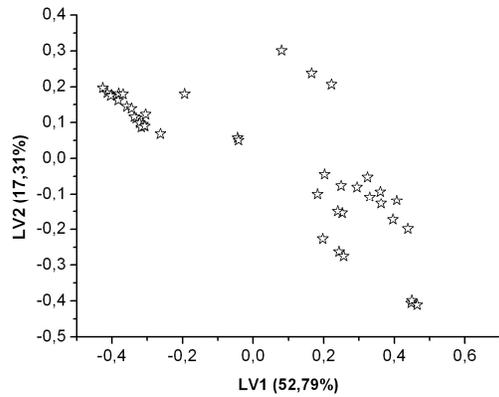


Figura 41. Gráfico de *scores* obtido durante o processamento de PLS para cromo hexavalente nas amostras produzidas em laboratório.

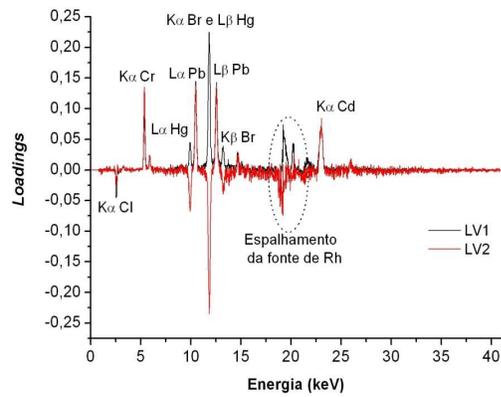


Figura 42. Gráfico de *loadings* obtido durante o processamento de PLS para cromo hexavalente nas amostras produzidas em laboratório.

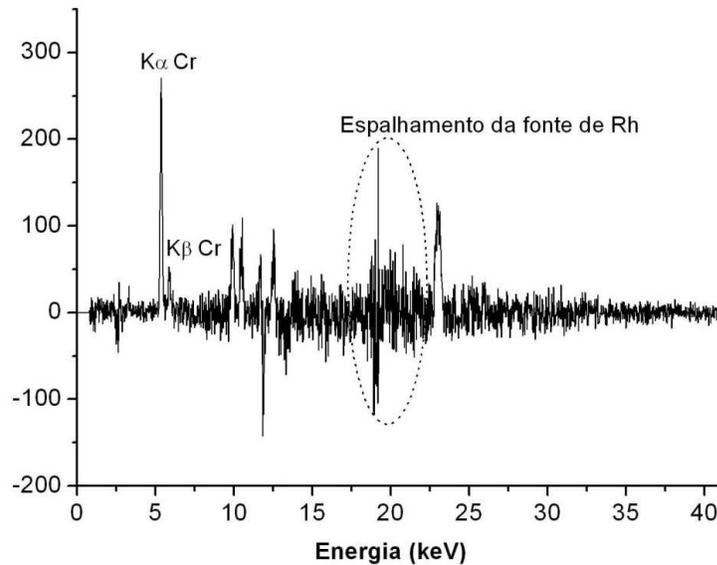


Figura 43. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para cromo hexavalente nas amostras produzidas em laboratório.

Analisando o gráfico de *loadings* verifica-se que tanto a LV1 quanto a LV2 são influenciadas pelas linhas de emissão dos cinco diferentes elementos presentes nas amostras. Já o gráfico do vetor de regressão mostra que há grande influência dos sinais referentes ao cromo e ao espalhamento da fonte de rádio.

Para as curvas de calibração e validação interna, Figura 44, foram obtidos bons coeficientes de regressão. Os erros relativos obtidos para validação externa, Tabela 15, novamente não foram tão pequenos quanto aqueles obtidos para os demais elementos, mas foram semelhantes àqueles obtidos para cromo trivalente. As figuras de mérito calculadas para o modelo são mostradas na Tabela 16.

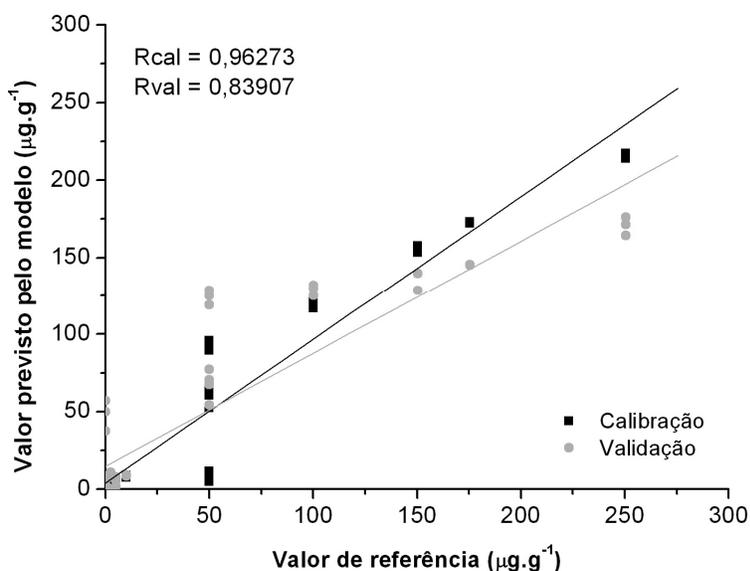


Figura 44. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para cromo hexavalente nas amostras produzidas em laboratório.

Tabela 15. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 5 variáveis latentes) para cromo hexavalente nas amostras produzidas em laboratório.

Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)	Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)
8-1	-3,85	15-2	10,87
8-2	-2,78	15-3	8,80
8-3	0,54	16-1	-35,91
10-1	-23,50	16-2	-39,02
10-2	-19,62	16-3	-35,49
10-3	-28,66	17-1	-23,44
11-1	-29,86	17-2	-32,52
11-2	-31,65	17-3	-22,71
11-3	-36,07	18-2	19,18
15-1	10,64	18-3	18,77

Figuras de Mérito

Os valores das figuras de mérito para cada modelo de calibração multivariada construído são exibidos na Tabela 16.

Os resultados obtidos mostram que a menor diferença de concentração entre duas amostras que pode ser determinada pelo método proposto varia entre $0,62 \mu\text{g.g}^{-1}$ (bromo) e $2,27 \mu\text{g.g}^{-1}$ (cromo (III)), ou seja, as amostras que continham concentrações abaixo disso foram consideradas pelo modelo como sendo iguais.

Os limites de detecção e quantificação estão abaixo do limite de controle definido pela norma ($100 \mu\text{g.g}^{-1}$ para cádmio e $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$ para os demais elementos), mostrando que o método proposto é adequado para essa aplicação.

O teste t , por sua vez, permitiu concluir que o erro sistemático incluso em cada um dos modelos não é significativo e pode ser desprezado.

Além disso, a legislação não estabelece limites de erro para as análises e, por isso, não há parâmetros para afirmar se os erros relativos obtidos para a validação externa, em cada um dos casos, são ou não adequados à aplicação proposta. Exceto para os casos de cromo trivalente e hexavalente, os erros relativos encontrados estão abaixo de 15%.

Tabela 16. Figuras de mérito calculadas para o modelo de calibração multivariada (PLS) obtido para os elementos de interesse.

Figuras de mérito		Cd	Pb	Br	Hg	Cr(III)	Cr(VI)
Exatidão ^a	RMSEC	5,82	3,05	2,19	3,61	17,38	19,67
	RMSEP	17,56	5,47	4,20	9,67	41,14	39,61
Sensibilidade ^b		$7,45 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$9,80 \cdot 10^{-4}$	$6,24 \cdot 10^{-4}$	$8,39 \cdot 10^{-4}$
Sensibilidade analítica ^a		0,53	1,08	1,61	0,70	0,44	0,60
LOD ^a		6,22	3,05	2,05	4,73	7,42	5,52
LOQ ^a		18,84	9,25	6,22	14,33	22,47	16,74
t_{bias}		0,13*	0,06*	0,25*	0,09*	0,09*	0,02*

^a($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); ^b($[\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}]^{-1}$).

* $t_{\text{tabelado}} = 2,02$ (com 95% de confiança) [87]

As amostras padrões preparadas em laboratório foram feitas de forma a reproduzir as condições extremas de uma amostra real, ou seja, a presença simultânea de todas as substâncias restritas pela Diretiva RoHS e a apresentação das amostras no estado líquido (estado físico de maior dificuldade de análise por EDXRF, devido à grande interferência do espalhamento dos raios-X pela água), e mesmo assim, os resultados obtidos foram satisfatórios.

As diferentes soluções foram preparadas visando atender os seguintes objetivos: verificar se o método proposto apresentava limites de detecção similares àqueles exibidos pelos métodos de referência e, ao mesmo tempo apresentar, no caso de cádmio, concentrações mais altas que o limite estabelecido pela norma. O primeiro objetivo não foi atingido, pois através da Tabela 16 verifica-se que os limites de detecção do método proposto não são tão pequenos quanto aqueles apresentados pelos métodos de referência (Tabela 5, item III.7). O segundo objetivo, por outro lado, foi alcançado, pois o método mostrou bons resultados para a análise de concentrações abaixo e acima do limite da norma (no caso de cádmio).

As amostras produzidas em laboratório não apresentavam concentrações maiores que $250 \mu\text{g.g}^{-1}$ por duas razões: 1- o método proposto já havia se mostrado eficaz para altas concentrações durante a análise das fitas comerciais; 2- para um dos elementos, cádmio, o método foi testado para concentrações acima e abaixo do limite estabelecido pela norma e mostrou resultados satisfatórios.

As amostras para validação externa de cádmio, por sua vez, foram escolhidas de forma a apresentar um ponto abaixo do limite RoHS (Amostra 9 - $50 \mu\text{g.g}^{-1}$), outro igual ao limite (Amostra 17 - $100 \mu\text{g.g}^{-1}$) e outro acima do limite (Amostra 12 - $150 \mu\text{g.g}^{-1}$). Nos três casos os desvios obtidos foram pequenos (Tabela 10).

Finalmente, a adição de Cr(III) nas amostras objetivava verificar se o método proposto era ou não capaz de analisar espécies diferentes de um mesmo elemento, visto que os métodos que até então utilizavam EDXRF para análise das substâncias restritas pela RoHS determinavam cromo total e não faziam a especificação do mesmo. Os resultados obtidos, tanto para cromo trivalente como para cromo hexavalente, apresentaram altos valores de erros relativos para

validação externa, mas mostraram que havia possibilidades de se alcançar o objetivo pretendido.

Assim, foi construído um novo modelo (conforme descrito no item III.8), com mais amostras contendo apenas as duas espécies de cromo e os resultados obtidos são apresentados no item IV.3.

IV. 3. ESPECIAÇÃO DE METAL (CROMO) UTILIZANDO XFR

No caso das amostras contendo somente Cr(III) e Cr(VI), foram obtidos 44 espectros (22 amostras x 2 replicatas).

As amostras 13-2 e 17-1 foram excluídas de todos os modelos, pois as respectivas celas apresentaram vazamento durante a irradiação. A matriz de dados continha 42 linhas e 2047 colunas.

Nos dois casos, Cr(III) e Cr(VI), aproximadamente $\frac{1}{3}$ das amostras foi utilizado como amostras externas para validação, ou seja, essas amostras foram excluídas aleatoriamente do conjunto utilizado para construção do modelo e utilizadas somente para validação externa.

A Figura 45 mostra um exemplo de um espectro típico de Fluorescência de Raios-X obtido a partir de uma amostra contendo somente Cr(III) e Cr(VI).

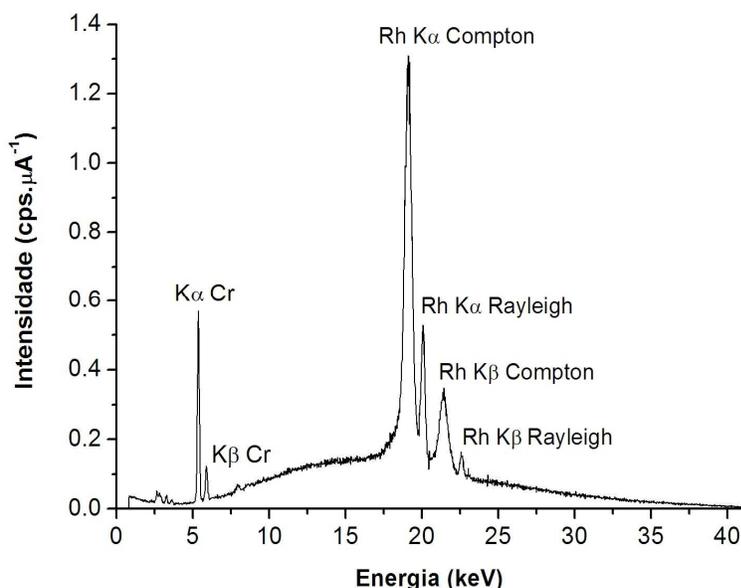


Figura 45. Exemplo de um espectro típico de Fluorescência de Raios-X obtido a partir de uma amostra contendo somente Cr(III) e Cr(VI).

Como já dito anteriormente, foram produzidas 22 amostras contendo somente Cr(III) e Cr(VI). Porém, durante o tratamento dos dados o conjunto de amostras foi separado em dois subconjuntos: 4 amostras contendo ou Cr(III) ou Cr(VI) e 18 amostras contendo Cr(III) e Cr(VI). O primeiro deles foi utilizado para verificar se amostras contendo somente uma das duas espécies desse metal seriam ou não consideradas pelo modelo como sendo diferentes. O outro subconjunto foi utilizado para calibração e validação das duas diferentes espécies de cromo.

Análise por Componentes Principais (PCA)

A análise por componentes principais das amostras contendo somente Cr(III) ou Cr(VI) utilizou 3 PC's, que explicaram 70,03% da variância observada.

Através do gráfico de *scores*, Figura 46, observa-se que a PC1 permite a separação das duas diferentes espécies do metal. O gráfico de *loadings* (Figura 47), por sua vez, mostra que tanto a PC1 quanto a PC2 são influenciadas principalmente pelos sinais do cromo e do espalhamento da fonte de ródio.

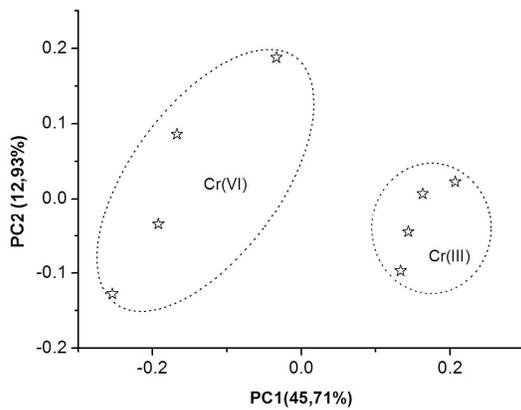


Figura 46. Gráfico de *scores* obtido durante o processamento de PCA para as amostras contendo Cr(III) ou Cr(VI).

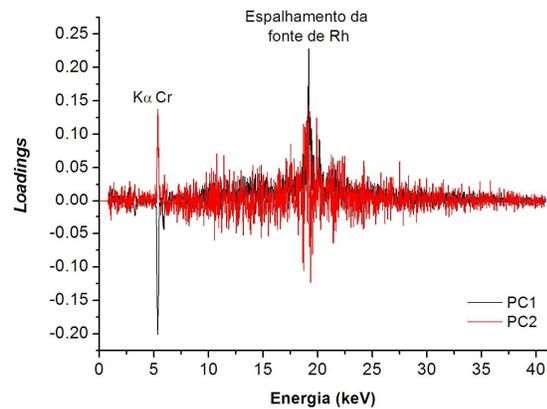


Figura 47. Gráfico de *loadings* obtido durante o processamento de PCA para as amostras contendo Cr(III) ou Cr(VI).

Regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS) para Cr(III)

O processamento de PLS com os espectros obtidos para as amostras contendo cromo trivalente utilizou 3 variáveis latentes, que explicaram 82,47% da variância observada.

As Figuras 48, 49 e 50 mostram, respectivamente, os gráficos de *scores*, *loadings* e vetor de regressão para o modelo construído.

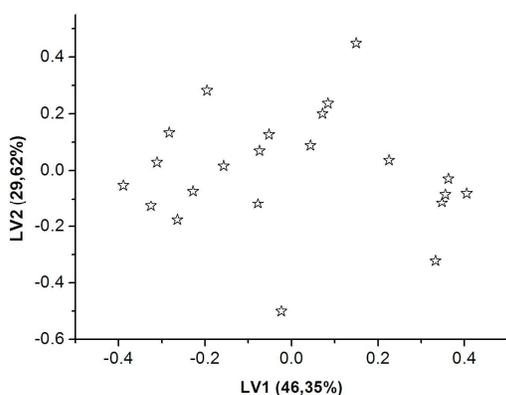


Figura 48. Gráfico de *scores* obtido durante o processamento de PLS para as amostras contendo Cr(III).

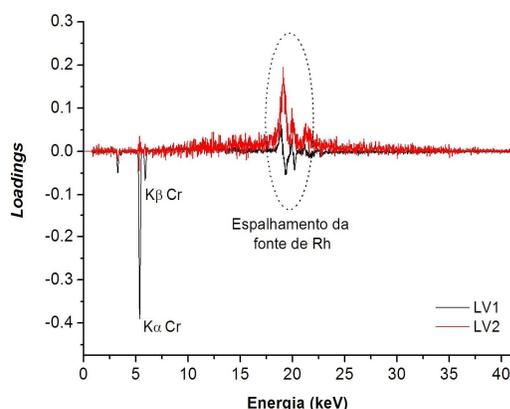


Figura 49. Gráfico de *loadings* obtido durante o processamento de PLS para as amostras contendo Cr(III).

No caso do gráfico de *loadings* observa-se que a LV1 é influenciada principalmente pelos sinais K α e K β do cromo, enquanto a LV2 é influenciada pelos sinais referentes ao espalhamento da fonte de ródio. O gráfico do vetor de regressão, por sua vez, mostra que os sinais referentes ao cromo e ao espalhamento da fonte de ródio são os que mais contribuem para a construção do modelo.

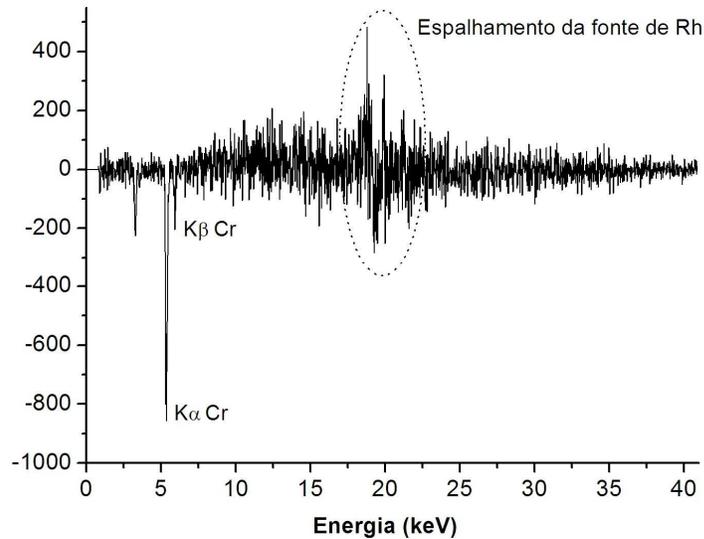


Figura 50. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para as amostras contendo Cr(III).

As curvas de calibração e validação interna obtidas com o modelo construído são exibidas na Figura 51. Observa-se que para os dois casos, calibração e validação interna, foram obtidos bons coeficientes de regressão.

Os resultados obtidos para validação externa foram satisfatórios e estão descritos na Tabela 17.

Finalmente, os valores calculados para as figuras de mérito são exibidos na Tabela 19.

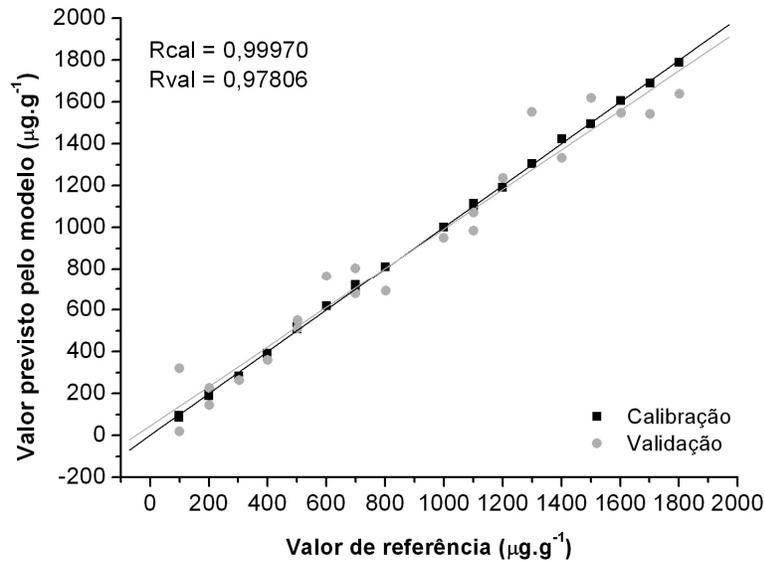


Figura 51. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 3 variáveis latentes) para as amostras contendo Cr(III).

Tabela 17. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 3 variáveis latentes) para as amostras contendo Cr(III).

Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)	Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)
7-1	9,77	16-1	2,06
8-1	1,18	18-2	4,64
10-2	-4,68	19-2	1,99
12-1	-0,72	20-1	2,31
13-1	-0,37	21-2	2,50
14-1	-2,83	22-2	4,66

Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) para Cr(VI)

Para o processamento de PLS com os espectros obtidos para as amostras contendo cromo hexavalente foram utilizadas 3 variáveis latentes, que explicaram 81,96% da variância observada.

As Figuras 52, 53 e 54 mostram, respectivamente, os gráficos de *scores*, *loadings* e vetor de regressão para o modelo construído.

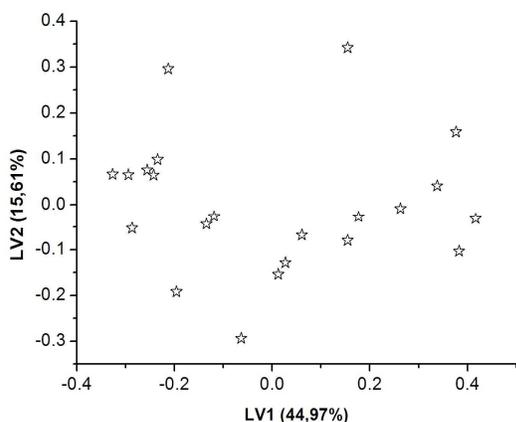


Figura 52. Gráfico de *scores* obtido durante o processamento de PLS para as amostras contendo Cr(VI).

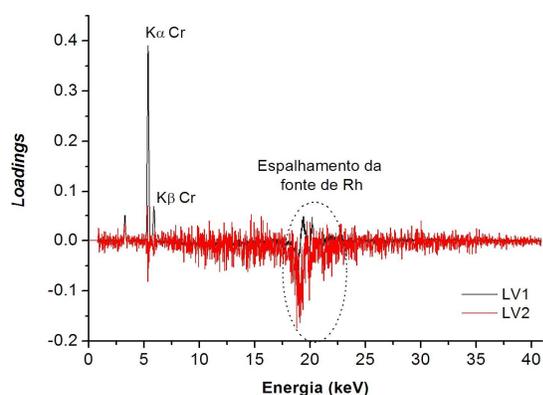


Figura 53. Gráfico de *loadings* obtido durante o processamento de PLS para as amostras contendo Cr(VI).

Através do gráfico de *loadings* verifica-se que a LV1 é influenciada principalmente pelos sinais $K\alpha$ e $K\beta$ do cromo, enquanto a LV2 é influenciada pelos sinais referentes ao espalhamento da fonte de ródio. Analisando o gráfico do vetor de regressão observa-se que os sinais referentes ao cromo e ao espalhamento da fonte de ródio são os que mais contribuem para a construção do modelo.

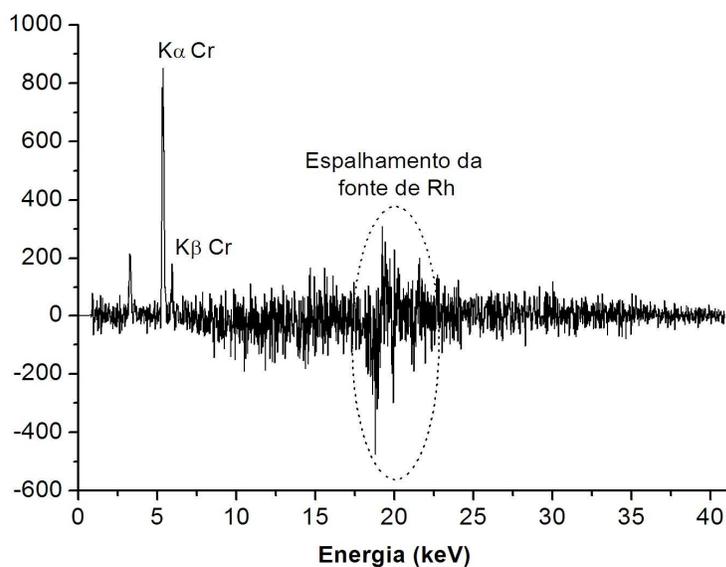


Figura 54. Gráfico do vetor de regressão obtido durante o processamento de PLS para as amostras contendo Cr(VI).

Foram obtidos altos valores de coeficientes de regressão para as curvas de calibração e validação interna, exibidas na Figura 55.

Assim como para Cr(III), os resultados obtidos para validação externa de Cr(VI) foram satisfatórios e estão descritos na Tabela 18.

As figuras de mérito calculadas para o modelo são mostradas na Tabela 19.

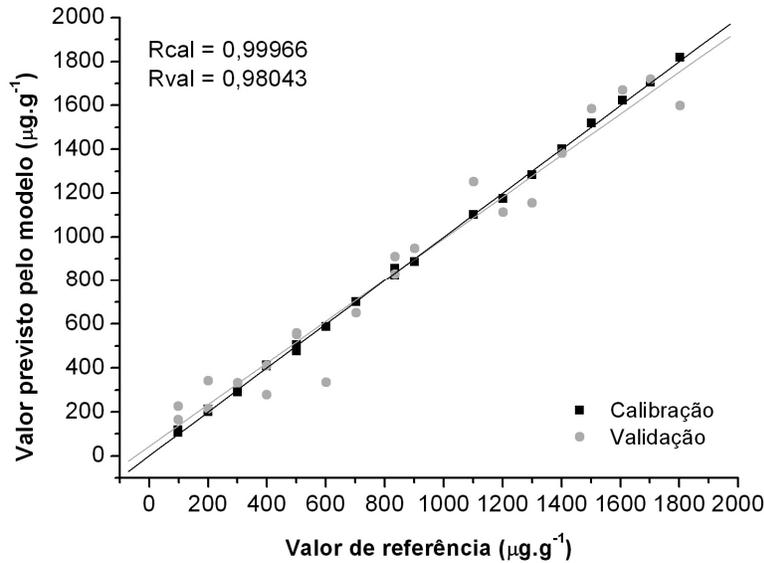


Figura 55. Curvas de calibração e validação interna obtidas durante o processamento de PLS (com 3 variáveis latentes) para as amostras contendo Cr(VI).

Tabela 18. Erros relativos para o valor previsto pela validação de amostras externas durante o processamento de PLS (com 3 variáveis latentes) para as amostras contendo Cr(VI).

Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)	Amostra	Erro Relativo para Validação Externa (%)
5-2	-5,93	11-1	-3,15
6-1	-4,67	12-1	0,35
7-1	-4,28	13-1	-0,32
8-1	-1,71	14-1	3,38
9-2	-0,55	16-1	-2,48
10-2	0,54	20-1	-4,47

Figuras de Mérito

Os valores das figuras de mérito para os modelo de calibração multivariada construídos para Cr(III) e Cr(VI) são exibidos na Tabela 19.

O inverso da sensibilidade analítica calculada estabelece que a menor diferença de concentração entre duas amostras que pode ser determinada pelo método proposto é $4,96 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para Cr(III) e $4,84 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para Cr(VI).

Os limites de detecção e quantificação estão abaixo do limite de controle definido pela Diretiva RoHS ($1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para Cr(VI)), mostrando que o método proposto é adequado para essa aplicação.

O teste t , por sua vez, permitiu concluir que o erro sistemático incluso em cada um dos modelos não é significativo e pode ser desprezado.

Tabela 19. Figuras de mérito calculadas para o modelo de calibração multivariada (PLS) obtido para Cr(III) e Cr(VI).

Figuras de mérito	Cr(III)	Cr(VI)
Exatidão ^a	RMSEC	13,09
	RMSEP	110,97
Sensibilidade ^b	$3,06 \cdot 10^{-4}$	$3,13 \cdot 10^{-4}$
Sensibilidade analítica ^a	0,20	0,21
LOD ^a	16,36	15,97
LOQ ^a	49,57	48,39
t_{bias}	0,03*	0,04*

^a($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); ^b($[\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}]^{-1}$).

* $t_{\text{tabelado}} = 2,07$ (com 95% de confiança) [87]

Os resultados obtidos através do processamento dos dados por PCA e PLS provam que é possível a especificação direta de cromo trivalente e cromo hexavalente utilizando um aparelho de raios-X convencional. O método proposto é capaz de diferenciar amostras contendo somente Cr(III) ou Cr(VI), como também fazer a calibração e validação (interna e externa) de amostras contendo estas duas espécies em sua composição. E isso não seria possível sem o uso do espalhamento da radiação X como medida analítica e da quimiometria para tratamento dos dados.

V – CONCLUSÃO

"Ninguém pode construir em teu lugar as pontes que precisarás passar para atravessar o rio da vida. Ninguém, exceto tu, só tu. Existem, por certo, atalhos sem número, e pontes, e semideuses que se oferecerão para levar-te além do rio, mas isso te custaria a tua própria pessoa: tu te hipotecarias e te perderias. Existe no mundo um único caminho por onde só tu podes passar. Aonde leva? Não perguntes, siga-o!"
(Friedrich Wilhelm Nietzsche)

V. 1. CONCLUSÃO

Através dos resultados exibidos no capítulo anterior pode-se comprovar a potencialidade da aplicação da técnica de Espectrometria de Raios-X aliada à Quimiometria para análise das substâncias restritas pela Diretiva Européia 2002/95/EC – RoHS.

Além de adequado, o método proposto mostrou-se bastante rápido, simples e eficaz, bem como não destrutivo e de baixo custo, podendo substituir de forma eficiente as três técnicas analíticas (destrutivas, de alto custo, geradoras de resíduos e laboriosas) usadas tradicionalmente.

Também foi possível a especiação direta de cromo utilizando um aparelho de raios-X convencional, sem o uso de fonte de radiação de alta intensidade (radiação síncrotron) e sem ter que separar fisicamente as duas espécies, previamente às irradiações. Esse último aspecto é uma das grandes inovações desse trabalho, visto que até o momento não há relatos a respeito na literatura científica.



VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

"O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis".
(Fernando Pessoa)

VI. 1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jenkins, R.. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. New York: Wiley-Interscience, 1999.
- [2] Xavier, A. M., Lima, A. G., Vigna, C. R. M., Verbi, F. M., Bortoleto, G. G., Goraieb, K., Collins, C. H., Bueno, M. I. M. S.. Marcos da História da Radioatividade e Tendências Atuais. **Química Nova**. 30 (1): 83-91, 2007.
- [3] Martins, R. A.. A descoberta dos Raios-X: O Primeiro Comunicado de Röntgen. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. 20 (4): 373-391, 1998.
- [4] Choppin, G. R., Liljenzin, J. -O., Rydberg, J.. **Radiochemistry and Nuclear Chemistry**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995.
- [5] Segré, E.. **Dos Raios-X aos Quarks – Físicos Modernos e Suas Descobertas**. Brasília: Ed. UnB, 1980.
- [6] Element 111 is named roentgenium, **IUPAC**, 08 de novembro de 2004. Disponível em <http://www.iupac.org/news/archives/2004/naming111.html>. Acessado a última vez em 14 de junho de 2008.
- [7] Moseley, H. G. J.. High Frequency Spectra of the Elements. **Philosophical Magazine**. 26: 1024-1034, 1913; 27: 703-713, 1914.
- [8] Gilfrich, J. V.. 100 Years of Progress in X-ray Fluorescence Analysis. **Advanced X-ray Analytical**. 39: 29-40, 1995.
- [9] Jenkins, R.. Evolution of X-ray Instrumentation and Techniques, 1970-1990. **Advanced X-ray Analytical**. 39: 13-18, 1995.
- [10] Skoog, D.A., Leary, J. J.. **Principles of Instrumental Analysis**. Philadelphia: Saunders, 1992.
- [11] Compton, A. H.. The Corpuscular Properties of Light. **Physical Review Supplement**. 1: 74-89, 1929.
- [12] Van Gysel, M., Lemberge, P., Van Espen, P.. Description of Compton Peaks in Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectra. **X-Ray Spectrometry**. 32 (2): 139-147, 2003.
- [13] Tohji, K., Udagawa, Y.. Novel Approach for Structure Analysis by X-Ray Raman Scattering. **Physical Review B**. 36 (17): 9410-9412, 1987.

- [14] Tohji, K., Udagawa, Y.. X-Ray Raman Scattering as a Substitute for Soft-X-Ray and Extended X-Ray Absorption Fine Structure. **Physical Review B**. 39 (11): 7590-7594, 1989.
- [15] Mizuno, Y., Ohmura, Y.. Theory of X-Ray Raman Scattering. **Journal of the Physical Society of Japan**. 22(2): 445-449, 1967.
- [16] Suzuki, T.. X-Ray Raman Scattering. Experiment. I. **Journal of the Physical Society of Japan**. 22(5): 1139-1150, 1967.
- [17] Suzuki, T., Kishimoto, T., Kaji, T., Suzuki, T.. X-Ray Raman Scattering. II. Experiment with Cr K α Radiation. **Journal of the Physical Society of Japan**. 29(3): 730-736, 1970.
- [18] Nagata, N., Peralta-Zamora, P. G., Poppi, R. J., Perez, C. A., Bueno, M. I. M. S.. Multivariate Calibrations for the SR-TXRF Determination of Traces Concentrations of Lead and Arsenic in Presence of Bromide. **X-Ray Spectrometry**. 35 (1): 79-84, 2006.
- [19] Goraieb, K., Bueno, M. I. M. S., Collins, C. H., Collins, K. H.. X-ray Absorption and X-ray Fluorescence for the Characterization of Titanium Oxide-Modified HPLC Silicas. **X-Ray Spectrometry**. 35 (2): 101-105, 2006.
- [20] Calza, C., Anjos, M. J., Bueno, M. I. M. S., Lima, T. A., Lopes, R. T.. EDXRF Analysis of Marajoara Pubics Covers. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research**. 26 (B): 245-248, 2007.
- [21] Rämö. J., Sillanpää, M., Klasila, T., Piepponen, S.. Determination of Mn, Fe, Cu in Chemically-Treated Wood Pulps by the XRF Addition Method. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**. 370 (8): 1105-1108, 2001.
- [22] Aslan, I., Budak, G., Karabulut, A., Tirasoglu, E.. Determination of K, Ca, Fe e Ni in *Leptinotarsa docemlineata* (Say) by EDXRF Spectroscopy. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**. 97 (1): 75-80, 2006.
- [23] Araújo, M. F., Barros, L., Teixeira, A. C., Melo, A. A.. EDXRF Study of Prehistoric Artefacts from Quinta do Almaraz (Cacilhas, Portugal). **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research**. 213 (B): 741-746, 2004.
- [24] Schimidt, F., Cornejo-Ponce, L., Bueno, M. I. M. S., Poppi, R.. Determination of Some Rare Earth Elements by EDXRF and Artificial Neural Networks. **X-ray Spectrometry**. 32 (6): 423-427, 2003.

- [25] Carvalho, M. L., Pimentel, A. C., Fernandes, B.. Study of Heavy Metals in Wild Edible Mushrooms under Different Pollution Conditions by X-ray Fluorescence Spectrometry. **Analytical Sciences**. 21 (7): 747-750, 2005.
- [26] Bueno, M. I. M. S., Amaral, L. C.. X-ray Fluorescence Determination of Absorbed Copper on Activated Charcoal after Glycerin Complexation. **Química Nova**. 21 (4): 434-436, 1998.
- [27] Fairman, B., Hinds, M. W., Nelms, S. M., Penny, D. M., Goodball, P.. Industrial Analysis: Metals, Chemicals and Advanced Materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. 15 (12): 1606-1631, 2000.
- [28] Aro, A., Amarasiriwardena, C., Lee, M. L., Kim, R., Hu, H.. Validation of K X-Ray Fluorescence Bone Lead Measurements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in Cadaver Legs. **Medical Physics**. 27 (1): 119-123, 2000.
- [29] Borjesson, J., Isaksson, M., Mattsson, S. X-ray Fluorescence Analysis in Medical Sciences: a Review. **Acta Diabetologica**. 40: S39-S44, 2003.
- [30] Parra, L. M. M., Greaves, E. D., Paz, J. L., Sajo-Bohus, L.. Simultaneous Determination of Rare Earths by X-Ray Fluorescence Spectrometry using a Fundamental Parameters Method. **X-Ray Spectrometry**. 22 (5): 362-367, 1993.
- [31] Adams, M. J., Allen, J. R.. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis of Geological Materials using Partial Least-Square Regression. **Analyst**. 123 (4): 537-541, 1998.
- [32] Mantler, M., Schreiner, M.. X-ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology. **X-Ray Spectrometry**. 29 (1): 3-17, 2000.
- [33] Calligaro, T. New Developments in Photodetection: Photodetector at Le Louvre. X-ray, γ -Ray and Visible Spectrometries Applied to Art and Archeology Issues. **Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France**, Paris, 21 de junho de 2002. Disponível em: <http://beaune.in2p3.fr/sessions/calligaro.pdf>. Acessado a última vez em 23 de junho de 2008.
- [34] Pappalardo, L., Karydas, A. G., Kotzamani, N., Pappalardo, G., Romano, F. P., Zarkadas, C.. Complementary Use of PIXE-Alpha and XRF Portable Systems for the Non-Destructive and in situ Characterization of Gemstones in Museums. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research**. 239 (B): 114-121, 2005.
- [35] Betsofen, S. Y.. Nondestructive X-Ray Methods of Quality Control for Thin Ceramic Coatings. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**. 14: 213-221, 1996.

- [36] Hein, M., Hoffman, P., Lieser, K. H., Ortner, H. M.. Application of X-Ray Fluorescence Analysis with Total-Reflection (TXRF) in Material Science. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**. 343: 760-764, 1992.
- [37] Molt, K., Schramm, R.. Determination of Light Elements in Organic Liquid Matrices by Principal Component Regression in EDXRS using Backscattered Radiation. **X-Ray Spectrometry**. 28 (1): 59-63, 1999.
- [38] Schramm, R. Chemometrics Methods in Energy Dispersive X-Ray Fluorescence. **Analytica Chimica Acta**. 420 (2): 197-203, 2000.
- [39] Vázquez, C., Bocykens, S., Bonadeo, H. Total Reflection X-Ray Fluorescence Polymer Spectra: Classification by Taxonomy Statistic Tools. **Talanta**. 57 (6): 1113-1117, 2002.
- [40] Boeykens, S., Vázquez, C.. Preliminary Classification of Polymers using Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectra. **Spectrochimica Acta Part B**. 59 (8): 1189-1192, 2004.
- [41] Bortoleto, G. G., Pataca, L. C. M., Bueno, M. I. M. S.. A New Application of X-Ray Scattering using Principal Component Analysis – Classification of Vegetable Oils. **Analytica Chimica Acta**. 539: 283-287, 2005.
- [42] Bortoleto, G. G., Borges, S. S. O., Bueno, M. I. M. S.. X-ray Scattering and Multivariate Analysis for Classification of Organic Samples: a Comparative Study using Rh Tube and Synchrontron Radiation. **Analytica Chimica Acta**. 595: 38-42, 2007.
- [43] Bueno, M. I. M. S., Castro, M. T. P. O., de Souza, A. M., de Oliveira, E. B. S., Teixeira, A. P.. X-ray Scattering Processes and Chemometrics for Differentiating Complex Samples using Conventional EDXRF Equipment. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. 78: 96-102, 2005.
- [44] Alexandre, T. L., Bueno, M. I. M. S.. Classification of Some Species, Genera and Families of Plants by X-Ray Spectrometry. **X-Ray Spectrometry**. 35: 257-260, 2006.
- [45] Verbi, F. M., Pereira-Filho, E. R., Bueno, M. I. M. S.. Use of X-Ray Scattering for Studies with Organic Compounds: a Case Study using Paints. **Microchimia Acta**. 150: 131-136, 2005.
- [46] Pereira, F. M. V., Pereira-Filho, E. R., Bueno, M. I. M. S.. Development of a Methodology for Calcium, Iron, Potassium, Magnesium, Manganese and Zinc

Quantification in Teas using X-Ray Spectroscopy and Multivariate Calibration. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 54 (16): 5723-5730, 2006.

[47] Goraieb, K., Alexandre, T. L., Bueno, M. I. M. S.. X-Ray Spectrometry and Chemometrics in Sugar Classification, Correlation with Degree of Sweetness and Specific Rotation of Polarized Light. **Analytica Chimica Acta**. 595: 170-175, 2007.

[48] Jenkins, R.. **Chemical Analysis – X-ray Spectrometry**. Toronto: Wiley-Interscience, 1988.

[49] Leyden, D. E.. **Fundamentals of X-ray spectrometry – as Applied to Energy Dispersive Techniques**. Califórnia: Tracor X-Ray. 1984.

[50] Birks, L. S.. **Chemical Analysis – X-Ray Spectrochemical Analysis**. New York: Interscience Publishers, 1969.

[51] Bertin, E. P.. **Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis**. New York: Plenum Publishing Co., 1975.

[52] Bosch Reig, F., Peris Martinez, V., Gimeno Adelantado, J. V., Sánchez Ramos, S., Yusá Marco, D. J., Bosch Mossi, F.. X-ray Fluorescence Analysis of Iron (III), Potassium and Sulfur Oxides in Cements with a Hyperbolic Addition-Dilution Model and using a Single Multicomponent Standard. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**. 13 (6): 583-585, 1998.

[53] Sanchez, H. J., Perez, C., Perez, R. D.. XRF Analysis of Arsenic Uptaking in Mice Organs and Tissues. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research**. 124B: 140-142, 1997.

[54] García-González, M. T., Haro-Ruiz, M. D., Hemández-Laguna, A.. Matrix Effect Corrections for the Quantitative X-Ray Fluorescence Determination of Iron Using Scattered Radiation. **Analyst**. 117 (7): 1169-1172, 1992.

[55] Otto, M. **Chemometrics**. Weinheim: Wiley, 1999.

[56] Ferreira, M. M., Antunes, A. A., Melgo, M. S., Volpe, P. L. O.. Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial. **Química Nova**. 22 (5): 724-731, 1999.

[57] O que é Quimiometria? **Laboratório de Quimiometria em Química Analítica**. Disponível em <http://laqqa.iqm.unicamp.br/Quimiometria.html>. Acessado a última vez em 03 de julho de 2008.

- [58] Wang, Y., Zhao, X., Kowalski, B. R. X-ray Fluorescence Calibration with Partial Least-Squares. **Applied Spectroscopy**. 44: 998-1002, 1990.
- [59] Swerts, J., Van Espen, P., Geladi, P.. Partial Least Squares Techniques in the Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Determination of Sulfur-Graphite Mixtures. **Analytical Chemistry**. 65 (9): 1181-1185, 1993.
- [60] Swerts, J., Aerts, A., de Biscop, N., Adams, F., Van Espen, P.. Age Determination of Chinese Porcelain by X-Ray Fluorescence and Multivariate Analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. 22 (1): 97-105, 1994.
- [61] Luo, L.. Chemometrics and its Applications to X-Ray Spectrometry. **X-Ray Spectrometry**. 35: 215-225, 2006.
- [62] Kateman, G., Buydens, L.. **Quality Control in Analytical Chemistry – A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications**. New York: Wiley-Interscience, 1993.
- [63] Matos, G. D., Pereira-Filho, E. R., Poppi, R. J., Arruda, M. A. Z.. Análise Exploratória em Química Analítica com Emprego de Quimiometria: PCA e PCA de Imagens. **Revista Analytica**. 6: 38-50, 2003.
- [64] Kowalski, B. R.. **Chemometrics. Mathematics and Statistics in Chemistry**. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1984.
- [65] Sjöström, M., Kowalski, B. R.. A Comparison of Five Pattern Recognition Methods based on the Classification Results from Six Real Data Bases. **Analytica Chimica Acta**. 112: 11-30, 1979.
- [66] Malinowski, F., Howery, D.. **Factor Analysis in Chemistry**. New York: Wiley-Interscience, 1980.
- [67] Brereton, R. G.. Introduction to Multivariate Calibration in Analytical Chemistry. **Analyst**. 125: 2125-2154, 2000.
- [68] Valderrama, P.. Avaliação de Figuras de Mérito em Calibração Multivariada na Determinação de Parâmetros de Controle de Qualidade em Indústria Alcooleira por Espectros no Infravermelho Próximo. **Dissertação de Mestrado**. Instituto de Química, Unicamp, Brasil, 2005.
- [69] **Pirouette User Guide**. Version 3.11. Infometrix, Inc.. Washington. Copyright© 1985-2003. Chapter 5.

- [70] Braga, J. W. B.. Avaliação de Figuras de Mérito em Calibração Multivariada, Aplicada na Determinação de Carbamazepina por Espectroscopia de Infravermelho Próximo e Médio. **Dissertação de Mestrado**. Instituto de Química, Unicamp, Brasil, 2004.
- [71] Sena, M. M., Freitas, C. B., Silva, L. C., Péreza, C. N., Paula, Y. O.. Determinação Espectrofotométrica Simultânea de Paracetamol e Ibuprofeno em Formulações Farmacêuticas usando Calibração Multivariada. **Química Nova**. 30 (1): 75-79, 2007.
- [72] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J.. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. New York: Wiley-Interscience, 1999.
- [73] Martens, H., Naes, T.. **Multivariate Calibration**. New York: Wiley-Interscience, 1989.
- [74] Valderrama, P., Braga, J. W. B., Poppi, R. J.. Validation of Multivariate Calibration Models in the Determination of Sugar Cane Quality Parameters by Near Infrared Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. 18 (2): 259-266, 2007.
- [75] Valderrama, P., Braga, J. W. B., Poppi, R. J.. Variable Selection, Outlier Detection, and Figures of Merit Estimation in a Partial Least-Squares Regression Multivariate Calibration Model. A Case Study for the Determination of Quality Parameters in the Alcohol Industry by Near-Infrared Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 55: 8331-8338, 2007.
- [76] Neto, B. B., Scarminio, I. S., Bruns, R. E.. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Campinas: Unicamp, 2001.
- [77] Matins, P. Meio Ambiente em Pauta. **Revista Potência**. 7: 18-32, 2007.
- [78] The RoHS Regulation. **Directive 2002/95/EC**. Disponível em <http://www.rohs.eu/english/index.html>. Acessado pela última vez em 02 de julho de 2008.
- [79] The RoHS Directive. **RoHS**. Disponível em <http://www.rohs.gov.uk/>. Acessado pela última vez em 02 de julho de 2008.
- [80] Métodos Analíticos Padrões para Análise das Substâncias Restritas pela RoHS e seus Respetivos Limites de Detecção. **SGS do Brasil**. Disponível em <http://www.sgs.com/>. Acessado pela última vez em 02 de julho de 2008.

- [81] Seiler, H. G., Sigel, H., Sigel, A.. **Handbook on Toxicology of Inorganic Compounds**. New York: Marcel Dekker, 1988.
- [82] West, M., Ellis, A. T., Kregsamer, P., Potts, P. J., Strelli, C., Vanhoof, C., Wobrauschek, P.. Atomic Spectrometry Update. X-Ray Fluorescence Spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. 22: 1304-1332, 2007.
- [83] Bernaus, A; Gaona, X; van Ree, D, Valiente, M.. Determination of Mercury in Polluted Soils Surrounding a Chlor-Alkali Plant - Direct Speciation by X-Ray Absorption Spectroscopy Techniques and Preliminary Geochemical Characterisation of the Area. **Analytica Chimica Acta**. 565 (1): 73-80, 2006.
- [84] Howe, J.A., Loeppert, R.H., Derosé, V.J., Hunter, D.B., Bertsch, P.M. Localization and Speciation of Chromium in Subterranean Clover using XRF, XANES, and EPR Spectroscopy. **Environmental Science & Technology**. 37 (18): 4091-4097, 2003.
- [85] Grafe, M., Tappero, R. V., Marcus, M. A., Sparks, D. L.. Arsenic Speciation in Multiple Metal Environments II. Micro-Spectroscopic Investigation of a CCA Contaminated Soil. **Journal of Colloid and Interface Science**. 321 (1): 1-20, 2008.
- [86] Nagata, N.. Uso de Métodos de Calibração Multivariada na Análise de Amostras de Interesse Industrial e Espécies de Importância Ambiental por Fluorescência de Raios-X. **Tese de Doutorado**. Instituto de Química, Unicamp, Brasil, 2001.
- [87] Miller, J. N., Miller, J. C.. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. Harlow: Pearson Education, 2000.