

Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química Departamento de Química Analítica

Tese de Doutorado

Potencialidades da Espectroscopia de raios-X combinada à Quimiometria para o controle de qualidade de tintas e produtos relacionados

Fabíola Manhas Verbi Pereira

Orientadora: Profª Drª Maria Izabel Maretti Silveira Bueno

Campinas - SP Setembro/2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

| P414p | Pereira, Fabíola Manhas Verbi. Potencialidades da espectroscopia de raios-X combinada à quimiometria para o controle de qualidade de tintas e produtos relacionados / Fabíola Manhas Verbi Pereira Campinas, SP: [s.n], 2007. |
|-------|---|
| | Orientadora: Maria Izabel Maretti Silveira Bueno. |
| | Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. |
| | Espectroscopia de raios-X. 2. Quimiometria. Controle de qualidade. 4. Tintas. I. Bueno, Maria Izabel Maretti Silveira. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título. |

Título em inglês: Potentialities of X-ray Spectroscopy combined to Chemometrics for quality control of paints and related products

Palavras-chaves em inglês: X-ray spectroscopy, Chemometrics, Quality control, Paints

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Maria Izabel Maretti Silveira Bueno (orientadora), (Emerson Rodrigues de Camargo (DQ-UFSCar), Orghêda Luiza Araújo Domingues Zucchi (FCFRP-USP), Susanne Rath (IQ-UNICAMP), Ronei Jesus Poppi (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 06/09/2007

Aos meus país, Rocco Verbí e Waldete Manhas Verbí, pelo primeiro día na escola, ao meu irmão Rocco Verbí Junior pelo carinho e ao meu marido Edenir pelo incentivo diário.

"Víva como se fosse morrer amanhã e aprenda como se fosse víver

para sempre"

(Mahatma Gandhí)

Agradecimentos

À minha orientadora Prof^a Dr^a Maria Izabel Maretti Silveira Bueno pela oportunidade de trabalho, credibilidade e principalmente, pelo apoio incondicional.

À FAPESP pela bolsa de pesquisa e apoio financeiro.

Às amigas, Alessandra Borin, pelo incentivo ao contato com profissionais da área do setor de tintas e Gilmare Antônia da Silva, pela assistência imediata nos momentos necessários.

À equipe do setor de controle de qualidade da Indústria Sherwin Williams (Sumaré/SP), principalmente a um dos especialistas deste setor, o Sr. Agnaldo da Conceição Nista, por todo o apoio técnico e disponibilidade constantes.

Aos Prof.(s) Dr.(s) Ronei Jesus Poppi e Susanne Rath, pelas contribuições científicas a esta tese.

Ao meu marido, Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho por suas sugestões.

A todos os funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, sendo essenciais: a Srª Márcia C. Q. Antonelli pelo auxílio com as medidas da técnica de espectroscopia no infravermelho e o Sr. José Alípio Gonçalves da oficina de marcenaria, pela preparação dos substratos de madeira.

A todas aquelas pessoas que fizeram parte da minha trajetória na UNICAMP e, mesmo não tendo seus nomes explícitos, muitas delas sabem que me ensinaram muito.

ix

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Fabíola Manhas Verbi Pereira Data de nascimento: 28/12/1975, Local: São Paulo/SP Endereço eletrônico: *fmverbi@uol.com.br*

Formação Acadêmica

2001 - 2003 Mestrado em Química na área de Química Analítica. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP

1994 - 1999 Bacharelado em Química. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar

Atuação Profissional

2003 - 2006 Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química/UNICAMP

2º semestre/2006 Programa Estágio Docente GII (Disciplina QA-416, Química Analítica IV)

1º semestre/2006 Programa Estágio Docente - GII (Disciplina QG-109, Química Geral Experimental)

1º semestre/2005 Programa Estágio Docente GII (Disciplina QA-282, Química Clássica)

2º semestre/2003 Programa Estágio Docente GII (Disciplina QA-216, Química Analítica II)

2001 Escolas Estaduais de Ensino, Mogi - Mirim/SP

Professora Eventual no Ensino Médio

1999 - 2000 Indústria Resana (Grupo Reichhold) Ltda., Mogi das Cruzes/SP

Estagiária de Pesquisa e Desenvolvimento

1995 - 1998 Universidade Federal de São Carlos, Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC, DQ/UFSCar

Iniciação Científica, sob orientação do Prof. Dr. Edson Roberto Leite

Prêmios

2004 Prêmio Melhor Painel da Seção de Química Analítica na 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (Painel QA-100), Sociedade Brasileira de Química

1996 Prêmio Jovem Pesquisador, IV Congresso de Iniciação Científica da UFSCar

Principais trabalhos apresentados em congressos relacionados com o tema da tese

Pereira, F. M. V.; Bueno, M. I. M. S., Evaluation of primers submitted to exposure tests using gray scale histograms and PCA, 10th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry - CAC, 2006, Águas de Lindóia/SP, p. P036.

Pereira, F. M. V.; Bueno, M. I. M. S., Multivariate calibration for density determination in varnishes, 10th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry - CAC, 2006, Águas de Lindóia/SP, p. P037.

Pereira, F. M. V.; Bueno, M. I. M. S., Determination of varnishes nonvolatile matter using XRS and PLS, EXRS 2006 European Conference on X-Ray Spectrometry, 2006, Paris/França, p.228.

Pereira, F. M. V.; Bueno, M. I. M. S., Avaliação de primers submetidos a diferentes ensaios utilizando XRF e quimiometria, 9º Congresso Internacional de Tintas, 2005, São Paulo/SP.

Verbi, F. M.; Pereira-Filho, E. R.; Bueno, Maria Izabel M. S., Varnishes quality evaluation using image histograms and principal component analysis, Colloquium Spectroscopicum Internationate XXXIV, 2005, Antuérpia/Bélgica, p.73.

Artigos publicados durante o período de desenvolvimento da tese

Pereira, F. M. V.; Bueno, M. I. M. S., Image evaluation with chemometric strategies for quality control of paints, Analytica Chimica Acta 2007, 588, 184.

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 2007, **30**, 83.

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 2006, 54, 5723.

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, *Microchimica Acta* 2005, **150**, 131. (Este artigo foi um dos destaques deste volume)

Resumo

Potencialidades da Espectroscopia de raios-X combinada à Quimiometria para o controle de qualidade de tintas e produtos relacionados Autora: Fabíola Manhas Verbi Pereira Orientadora: Profª Drª Maria Izabel Maretti Silveira Bueno

Este trabalho de tese apresenta um procedimento inovador para detectar modificações orgânicas em tintas utilizando Espectroscopia de Raios-X (XRS, X-Ray Spectroscopy) e Análise de Componentes Principais (PCA, Principal Component Analysis). Para esta finalidade foram avaliadas amostras de vernizes, tintas e primers, após serem submetidas a vários testes de exposição, em campo ou em laboratório. Espectros de raios-X foram obtidos utilizando um tubo de raios-X de Rh e a análise de PCA foi efetuada na região de 18 a 24 keV, onde se manifesta o espalhamento de radiação da fonte de Rh. Os gráficos de scores evidenciaram a classificação das amostras conforme a resistência perante aos testes. Esta diferenciação foi promovida pelos Efeitos Compton e Rayleigh, visualizados na região de 18 a 24 keV.

Outra parte deste trabalho mostra um método analítico complementar para a avaliação do controle de qualidade. Para o desenvolvimento deste, imagens provenientes das amostras citadas anteriormente, foram digitalizadas com um scanner convencional. As imagens foram convertidas em histogramas de cores em tons de cinza. Os dados foram organizados em uma matriz e analisados com o auxílio da PCA. Com a combinação de informações obtidas com a XRS, as imagens e a PCA foi possível selecionar o melhor produto, evitando interpretações subjetivas.

Na parte final do estudo foi desenvolvida a calibração multivariada das propriedades de vernizes e de tintas combinando XRS e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS, *Partial Least Squares*). As propriedades potenciais para a calibração foram: teor de sólidos/massa (erros entre -14,3 e 17,6%) e massa específica (erros entre -3,29 e 4,42%). Para as tintas, estas propriedades foram: viscosidade Stormer (erros entre -7 e 10%) e brilho especular (erros entre -16,3 e 16,5%).

xiii

Abstract

Potentialities of X-ray Spectroscopy combined to Chemometrics for quality control of paints and related products

Author: Fabíola Manhas Verbi Pereira

Adviser: Profª Drª Maria Izabel Maretti Silveira Bueno

This work presents an unconventional form to detect organic modifications in paints employing X-ray Spectroscopy (XRS) and Principal Component Analysis (PCA). For this purpose, different samples, such as varnishes, paints and primers were submitted to accelerated laboratory and outdoor exposure tests. X-ray fluorescence spectra were obtained using a Rh tube-EDXRF system. PCA was performed using the spectral region from 18 to 24 keV, where X-ray source scattering effects are observed. The scores plots showed a clear paint classification and also a separation according to its performance in the tests. This separation was promoted by Compton and Rayleigh Effects.

It is also shown a complementary analytical method for evaluating quality of paints. Digitalized images were obtained from the samples described above using a conventional scanner. The images were converted into gray colour scale histograms and the resulting data were organized into a matrix and analyzed with PCA. It was possible to identify the best performances of varnishes, paints and primers avoiding subjective interpretations.

In the last part of this study, analytical methods for multivariate calibration of varnishes and paints properties combining XRS with Partial Least Squares (PLS) data treatment were developed. The potential calibrated properties for varnishes were nonvolatile content (errors from -14.3 to 17.6%) and density (errors from -3.29 to 4.42%). For paints, the potential calibrated properties were Stormer viscosity (errors from -7 to 10%) and specular gloss (errors from -16.3 to 16.5%).

XV

Índice

| LISTA DE ABREVIATURAS | XXI |
|---|--------------|
| LISTA DE TABELAS | XXIII |
| LISTA DE QUADROS | XXV |
| LISTA DE FIGURAS | XXVII |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| ASPECTOS GERAIS | 3 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 5 |
| MOTIVAÇÃO | 7 |
| LINHAS GERAIS | 9 |
| CAPÍTULO 1 | 11 |
| FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X E APLICAÇÕES RELAC | LIONADAS COM |
| TINTAS E PRODUTOS RELACIONADOS | 11 |
| ÂMBITO DO CAPÍTULO 1 | 13 |
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 13 |
| FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X | 13 |
| CONSIDERAÇÕES SOBRE PINTURAS E DEFINIÇÕES | 23 |
| Algumas aplicações da XRS relacionadas com pinturas Análise exploratória | 24 26 |
| PARTE EXPERIMENTAL | 29 |
| Equipamentos e Materiais | 29 |
| Amostras | 30 |
| Procedimento para o preparo das superfícies dos painéis | 34 |
| Testes de exposição no filme de pintura seca | 34 |
| Teste de exposição ao intemperismo rural | 34 |
| Teste de exposição à radiação ultravioleta com umidade (QUV) | 35 |
| Teste de exposição à câmara de névoa salina (Salt Spray) | 36 |
| Teste de exposição à câmara Q-Fog (ensaio cíclico prohesion) | 37 |

| Teste de exposição à Câmara úmida | 38 |
|---|----|
| Procedimento utilizado para as medidas obtidas por XRS | 39 |
| Tratamento dos dados para a análise exploratória | 40 |
| PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA AS MEDIDAS OBTIDAS POR FTIR | 41 |

| RESULTADOS E DISCUSSÃO 41 | |
|---|----|
| ALGUNS ASPECTOS SOBRE OS SUBSTRATOS | 41 |
| Resultados dos testes de exposição ao intemperismo rural para os vernizes | 44 |
| Considerações gerais e critérios para avaliação do desempenho das amostras | 44 |
| Avaliação da região inicial do espectro de XRS entre 0,00 e 17,98 keV | 4 |
| Avaliação de toda faixa do espectro de XRS entre 0,00 e 40,00 keV | 49 |
| Avaliação da região de espalhamento do espectro de XRS entre 18,00 e 24,00 keV | 51 |
| Avaliação das amostras submetidas ao teste de intemperismo rural com dados obtidos por FTIR | 56 |
| Resultados dos testes de exposição à radiação ultravioleta com umidade (QUV) para os vernizes | S |
| | 61 |
| Resultados dos testes de intemperismo rural para as tintas | 69 |
| Resultados dos testes de exposição à radiação ultravioleta com umidade (QUV) para as tintas | 73 |
| Resultados do teste Salt Spray para as tintas | 78 |
| Resultados gerais para os primers | 79 |

| CONCLUSÕES PRELIMINARES | 81 |
|----------------------------|----|
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 82 |
| CAPÍTULO 2 | 87 |

| ANÁLISE DE IMAGENS DIGITAIS DOS FILMES DE PINTURA SECA | 87 |
|--|----|
| | |

| ÂMBITO DO CAPÍTULO 2 | 89 |
|---|----|
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 89 |
| AMPLITUDE DAS INFORMAÇÕES PROVENIENTES DE IMAGENS | 89 |

| PARTE EXPERIMENTAL | <u>92</u> |
|----------------------------------|-----------|
| Equipamentos e Amostras | 92 |
| ANÁLISE EXPLORATÓRIA DAS IMAGENS | 93 |

| RESULTADOS E DISCUSSÃO 94 | |
|---|----|
| Resultados dos testes de exposição ao intemperismo rural para os vernizes | 94 |
| RESULTADOS DOS TESTES DE EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA COM UMIDADE (QUV) PARA OS VERNIZES | 95 |
| Resultados dos testes de exposição ao intemperismo rural para as tintas | 96 |
| Resultados dos testes de exposição à radiação ultravioleta com umidade (QUV) para as tintas | 97 |
| RESULTADOS DO TESTE DE EXPOSIÇÃO À NÉVOA SALINA (SALT SPRAY) PARA AS TINTAS | 97 |
| RESULTADOS GERAIS PARA OS PRIMERS | 97 |

| CONCLUSÕES PRELIMINARES | 117 |
|---|--------------------------|
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 117 |
| CAPÍTULO 3 | 119 |
| XRS E PLS NA CONSTRUÇÃO DE MODELOS DE CALIBRAÇÃO DE PROPRIEDADES D | EAMOSTRAS |
| DE VERNIZES E TINTAS | 119 |
| ÂMBITO DO CAPÍTULO 3 | 121 |
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 121 |
| CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA - REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS) | 121 Acõis e |
| CONTROLE DE QUALIDADE DE PINTURAS | AÇOES E 122 |
| PARTE EXPERIMENTAL | 124 |
| Equipamentos, Materiais e Amostras | 124 |
| Procedimento utilizado para as medidas obtidas por XRS | 125 |
| Procedimentos para determinação de propriedades dependentes para as amostras de v | VERNIZES E TINTAS |
| | 126 |
| I EOR DE SOLIDOS | 126 |
| MASSA ESPECIFICA | 127 |
| VISCOSIDADE COPO FORD Nº 4 Prilitio | 127 |
| | 127 |
| TEMPO DE SECAGEM VISCOSIDADE STORMER | 120 |
| PODER DE COBERTURA | 127 |
| | 130 |
| TRATAMENTO DOS DADOS PARA A CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA | 130 |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO | 131 |
| PROPRIEDADES RELATIVAS AOS VERNIZES | 131 |
| Seleção das amostras | 131 |
| CALIBRAÇÃO DAS PROPRIEDADES PARA OS VERNIZES | 133 |
| Propriedades relativas às tintas | 140 |
| Seleção das amostras | 140 |
| CALIBRAÇÃO DE PROPRIEDADES DAS TINTAS | 141 |
| CONCLUSÕES PRELIMINARES | 149 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 149 |
| CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS | 151 |

Lista de Abreviaturas

| Abreviatura | Nome em inglês | Tradução/Descrição |
|-------------|--|--|
| DSC | Differential Scanning Calorimetry | Calorimetria Diferencial de Varredura |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy | Ressonância Magnética Nuclear |
| FTIR | Fourier Transform Infrared Spectroscopy | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier |
| XRS | X-Ray Spectroscopy | Espectroscopia de Raios-X |
| ED-XRF | Energy Dispersive X-Ray Fluorescence | Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia |
| PCA | Principal Component Analysis | Análise de Componentes Principais |
| ASTM | American Standard Test and Methods | |
| ABNT | | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| PLS | Partial Least Squares | Regressão por Mínimos Quadrados Parciais |
| QUV | | Radiação Ultravioleta com Umidade |
| SS | Salt Spray | Névoa Salina |
| QFog | | |
| hc | Câmara úmida | |
| N-LLS | Non-Linear Least-Squares Regression | Regressão por Mínimos Quadrados não- Lineares |
| μSR-XRF | Micro Synchrotron Radiation - X- Ray Fluorescence | |
| μ-XRS | Micro X-Ray Spectroscopy | Micro-Espectroscopia de Raios-X |
| 3D µ-XRS | Three-Dimensional µ-X-Ray Fluorescence Spectroscopy | |
| PC | Principal Component | Componente Principal |
| SVD | Singular Value Decomposition | Decomposição por Valores Singulares |
| NIPALS | Nonlinear Iterative Partial Least Squares | |

| SAE | Society of Automotive Engineers | |
|----------|--|--|
| AISI | American Iron and Steel Institute | |
| SEM | Scanning Electron Microscopy | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| ED-XRS | Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy | Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia |
| DCLS | Direct Classical Least Squares | |
| MCR | Multivariate Curve Resolution | Resolução de Curva Multivariada |
| DIB | Digital Image - Based | |
| RGB | Red, Green, Blue | Vermelho, Verde, Azul |
| LS - SVM | Least Squares Support Vector Machine | |
| CCD | Commom Digital Camera | Câmara Digital Convencional |
| LV | Latent Variable | Variável Latente |
| PRESS | Predictive Residual Error Sum of Squares | Soma dos Quadrados dos Erros de Previsão |
| RMSEC | Root Mean Square Error for Calibration | Erro Quadrático Médio de Calibração |
| RMSEV | Root Mean Square Error for Validation | Erro Quadrático Médio de Validação |
| RMSECV | Root Mean Square Error for Cross Validation | Erro Quadrático Médio de Calibração com Validação Cruzada |
| SIMCA | Soft Independent Modelling of Class Analogy | |
| LDA | Linear Discriminant Analysis | |
| FT-Raman | Fourrier Transformed - Raman Spectroscopy | Espectroscopia Raman com Transformada de Fourrier |
| CUSUM | Cumulative Sums | |
| SMART | Scores Monitoring and Residuals Tracking | |
| ATR-FTIR | Attenuated Total Reflection - FTIR | Reflectância Total Atenuada - FTIR |

Lista de Tabelas

| TABELA 1: Dados utilizados para estimar a massa específica (g cm-3) dos substratos de madeira o °C. | a 25 _ 42 |
|--|---------------|
| TABELA 2: Parâmetros obtidos na validação cruzada para a construção dos modelos de calibro multivariada de vernizes comerciais. | ıção 134 |
| TABELA 3: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para teor de sólidos/massa (%) de diferentes amostras de vernizes comerciais. | 135 |
| TABELA 4: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para massaespecífica (g cm-3) de diferentes amostras de vernizes comerciais. | 136 |
| TABELA 5: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para brilho (Ul diferentes amostras de vernizes comerciais. | B) de 137 |
| TABELA 6: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para teor decarbono (%) de diferentes amostras de vernizes comerciais. | 138 |
| TABELA 7: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para teor de hidrogênio (%) de diferentes amostras de vernizes comerciais. | 139 |
| TABELA 8: Parâmetros obtidos na validação cruzada para a construção dos modelos de calibro multivariada de tintas comerciais. | ıção 143 |
| TABELA 9: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para teor de sólidos/massa (%) de diferentes amostras de tintas comerciais | 144 |
| TABELA 10: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para massa específica (g cm ⁻³) de diferentes amostras de tintas comerciais. | 145 |
| TABELA 11: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para brilho (l diferentes amostras de tintas comerciais. | JB) de 146 |
| TABELA 12: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para viscosic Ford (s ⁻¹) de diferentes amostras de tintas comerciais. | lade 146 |
| TABELA 13: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para viscosic Stormer (UK) de diferentes amostras de tintas comerciais | lade 147 |
| TABELA 14: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para teor de carbono (%) de diferentes amostras de tintas comerciais. | 148 |
| TABELA 15: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para teor de hidrogênio (%) de diferentes amostras de tintas comerciais. | 149 |

Lista de Quadros

| QUADRO 1: Fatos relacionados ao histórico dos raios-X | 14 |
|---|--------------|
| QUADRO 2: Visão geral das aplicações relacionadas à XRS para tintas e seus componentes. | 25 |
| QUADRO 3: Relação dos equipamentos e materiais utilizados. | 30 |
| QUADRO 4: Composição básica dos vernizes fornecida pelos rótulos dos produtos. | 32 |
| QUADRO 5: Composição básica das tintas fornecida pelos rótulos dos produtos | 33 |
| QUADRO 6: Composição básica dos primers fornecida pelos rótulos dos produtos. | 34 |
| QUADRO 7: Resumo dos testes de exposição efetuados com todas as amostras | 40 |
| QUADRO 8: Resumo das características das imagens. | 93 |
| QUADRO 9: Relação dos equipamentos utilizados para medidas de várias propriedades das amo (matriz Y)1 | ostras 25 |

Lista de Figuras

| defector. Adaptado de: Jenkis R.; X-ray fluorescence spectrometry [1] 13 | е ; |
|--|------------------------------|
| FIGURA 2: (a) Efeito fotoelétrico (hv: energia contida em um fóton de raios-X primário) e (b) Emissão de raios-X provenientes de transições eletrônicas de um dos subníveis. Adaptado de: Atkins, P.; Princípios de Química [3]17 |) |
| FIGURA 3: Faixas do rendimento da fluorescência das camadas K, L e M em função do número atômico. Adaptado de: Jenkis R.; X-ray fluorescence spectrometry [1] 18 | } |
| FIGURA 4: Esquemas dos efeitos Rayleigh (a) e Compton (b). Adaptado de: Jenkis R.; X-ray fluorescence spectrometry [1]. 20 |) |
| FIGURA 5: Disposição de painéis submetidos ao intemperismo rural em local e condições atmosféric recomendados pelas normas ASTM e ABNT35 | cas ; |
| FIGURA 6: Esquema ilustrando uma câmara utilizada para exposição aos raios ultravioleta com umidade. Adaptado de: Fazenda, J. M. R. (Coordenador); Tintas e vernizes - Ciência e Tecnologia [22] e Gnecco, C.; Mariano, R.; Fernandes, F., Apostila Técnica de Pintura de Manutenção Industrial [40]36 | I |
| FIGURA 7: Esquemas para (a) painel exposto à névoa salina e (b) câmara utilizada para este teste. Adaptado de: Fazenda, J. M. R. (Coordenador); Tintas e vernizes - Ciência e Tecnologia [22] e Gnecco, C.; Mariano, R.; Fernandes, F., Apostila Técnica de Pintura de Manutenção Industrial [40].3 | 7 |
| FIGURA 8: Esquema para painel exposto ao teste Q-Fog. Adaptado de: Fazenda, J. M. R. (Coordenador); Tintas e vernizes - Ciência e Tecnologia [22] e Gnecco, C.; Mariano, R.; Fernandes, Apostila Técnica de Pintura de Manutenção Industrial [40]38 | F., } |
| FIGURA 9: Esquema ilustrando a vista lateral de uma câmara úmida. Adaptado de: Fazenda, J. M. I (Coordenador); Tintas e vernizes - Ciência e Tecnologia [22] e Gnecco, C.; Mariano, R.; Fernandes, Apostila Técnica de Pintura de Manutenção Industrial [40]38 | R. F., } |
| FIGURA 10: Posições nos painéis recobertos com vernizes, tintas e primers onde foram efetuadas as medidas de XRS39 |) |
| FIGURA 11: Resultados para o teste de penetração do feixe de raios-X no substrato de madeira. 43 | ; |
| | ĵ |
| FIGURA 12: Espectro de XRS para o substrato madeira. 45 | |
| FIGURA 12: Espectro de XRS para o substrato madeira.45FIGURA 13: Gráfico de scores para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 c17,98 keV, relativo ao teste de intemperismo rural.46 | ב י |
| FIGURA 12: Espectro de XRS para o substrato madeira. 45 FIGURA 13: Gráfico de scores para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 c 46 17,98 keV, relativo ao teste de intemperismo rural. 46 FIGURA 14: Gráfico de loadings para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 46 17,98 keV, relativo ao teste de intemperismo rural. 47 | а) 0 а |
| FIGURA 12: Espectro de XRS para o substrato madeira. 45 FIGURA 13: Gráfico de scores para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 c 17,98 keV, relativo ao teste de intemperismo rural. 46 FIGURA 14: Gráfico de loadings para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 r 46 FIGURA 14: Gráfico de loadings para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 r 47 FIGURA 15: Espectros de XRS para a madeira recoberta com o verniz 2 (a) e para a amostra de verto 2 líquido (b). 48 | a 0 a miz |
| FIGURA 12: Espectro de XRS para o substrato madeira. 45 FIGURA 13: Gráfico de scores para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 c 46 FIGURA 14: Gráfico de loadings para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 46 FIGURA 14: Gráfico de loadings para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 46 FIGURA 14: Gráfico de loadings para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 47 FIGURA 15: Espectros de XRS para a madeira recoberta com o verniz 2 (a) e para a amostra de verniz 2 líquido (b). 48 FIGURA 16: Gráficos de scores (a - c) para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 a 40,00 keV, relativo ao teste de intemperismo rural. 50 | a 0 a niz 1 |
| FIGURA 12: Espectro de XRS para o substrato madeira. 45 FIGURA 13: Gráfico de scores para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 c 17,98 keV, relativo ao teste de intemperismo rural. 46 FIGURA 14: Gráfico de loadings para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 c 47 FIGURA 15: Espectros de XRS para a madeira recoberta com o verniz 2 (a) e para a amostra de verniz 2 líquido (b). 47 FIGURA 16: Gráficos de scores (a - c) para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 a 40,00 keV, relativo ao teste de intemperismo rural. 50 FIGURA 17: Gráfico de loadings para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 a 40,00 keV, relativo ao teste de intemperismo rural. 50 FIGURA 17: Gráfico de loadings para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 a 40,00 keV, relativo ao teste de intemperismo rural. 50 | a 0 a miz le 0 a |

FIGURA 19: Espectros de XRS para a madeira recoberta com o verniz 12 (a) e para amostra de verniz 12 líquido (b). ______53

| FIGURA 20: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para o substrato madeira recoberto com ver na região de 18,00 a 24,00 keV, relativos ao teste de intemperismo rural. | niz 12, 54 |
|--|---------------|
| FIGURA 21: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para o substrato madeira, na região de 18,00 24,00 keV, relativos ao teste de intemperismo rural | іа 56 |
| FIGURA 22: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para o substrato de madeira recoberto com verniz 2, relativos ao teste de intemperismo rural, utilizando dados de FTIR | 0 58 |
| FIGURA 23: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para o substrato de madeira recoberto com verniz 12, relativos ao teste de intemperismo rural, utilizando dados de FTIR | 0 59 |
| FIGURA 24: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para a madeira, relativos ao teste de intemperismo rural, utilizando dados de FTIR. | 60 |
| FIGURA 25: Espectro obtido por FTIR para a madeira recoberta com o verniz 12, sendo represento para todas as amostras de resina alquídica. | ntivo 61 |
| FIGURA 26: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para o substrato de madeira recoberto com verniz 8, na região de 18,00 a 24,00 keV, relativos ao teste QUV. | 0 62 |
| FIGURA 27: Gráficos de scores (a) e de loadings (c) para o substrato de madeira recoberto com verniz 17, na região de 18,00 a 24,00 keV, relativos ao teste QUV. | 0 63 |
| FIGURA 28: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para o substrato sem recobrimento, na região 18,00 a 24,00 keV, relativos ao teste QUV | o de 64 |
| FIGURA 29: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para a madeira recoberta com o verniz 8, rel ao teste QUV, utilizando dados de FTIR. | ativo 66 |
| FIGURA 30: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para a madeira recoberta com o verniz 17, relativo ao teste QUV, utilizando dados de FTIR. | 67 |
| FIGURA 31: Gráficos de scores (a) e de loadings (b, c) para a madeira sem recobrimento, relativo teste QUV, utilizando dados de FTIR. |) ao 68 |
| FIGURA 32: Gráficos de scores (a, b, c) e de loadings (d) para os substratos de aço-carbono recobertos com diferentes amostras de tintas, na região de 0,00 a 17,98 keV, relativos ao teste de intemperismo rural. | 9 71 |
| FIGURA 33: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para os substratos de aço-carbono recoberto com diferentes amostras de tintas, relativos ao teste de intemperismo rural, com dados de FTIR | os 73 |
| FIGURA 34: Gráficos de scores (a, b, c) e de loadings (d) para os substratos de aço-carbono recobertos com diferentes amostras de tintas, relativos ao teste QUV | 74 |
| FIGURA 35: Gráficos de scores (a, b) e de loadings (c) para todas as tintas, relativos ao teste QUV com dados de FTIR, relativos ao teste QUV. | ′, 76 |
| FIGURA 36: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para todas as tintas, após o teste de exposiçõ névoa salina. | ão à 77 |
| FIGURA 37: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para todas as tintas, relativos ao teste de exposição à névoa salina, com dados de FTIR | 78 |
| FIGURA 20. Créfére en ele construction de la crefére de Velle autor el crecenter ele prefere en 2 relativos por test | |

FIGURA 38: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para a amostra de primer 3, relativos aos testes de intemperismo rural, QUV, Salt Spray, Q-Fog e câmara úmida, na região de 0,00 a 40,00 keV. ____ 80

FIGURA 39: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para a amostra de primer 4, relativos aos testes de intemperismo rural, QUV, Salt Spray, Q-Fog e câmara úmida, na região de 0,00 a 40,00 keV. ____ 81

FIGURA 40: Histogramas de cores para a amostra de verniz 12 submetida ao intemperismo rural e suas respectivas imagens. ______99

FIGURA 41-a: Gráficos de scores para a amostra de verniz 2 submetida ao intemperismo rural e suas respectivas imagens. _______100

FIGURA 41-b: Gráficos de loadings para a amostra de verniz 2 submetida ao intemperismo rural.101

FIGURA 42-a: Gráficos de scores para a amostra de verniz 12 submetida ao intemperismo rural e suas respectivas imagens. ______102

FIGURA 42-a: Gráficos de loadings para a amostra de verniz 12 submetida ao intemperismo rural e suas respectivas imagens. _______103

FIGURA 43-a: Gráficos de scores para a amostra de verniz 8 submetida à radiação ultravioleta com umidade e suas respectivas imagens. ______104

FIGURA 43-b: Gráficos de loadings para a amostra de verniz 8 submetida à radiação ultravioleta com umidade.______105

FIGURA 44-a: Gráficos de scores para a amostra de verniz 17 submetida à radiação ultravioleta com umidade e suas respectivas imagens. ______106

FIGURA 44-b: Gráficos de loadings para a amostra de verniz 17 submetida à radiação ultravioleta com umidade.______107

FIGURA 45: Histogramas de cores para a amostra de tinta 6 submetida à névoa salina e suas respectivas imagens. ______ 108

FIGURA 46-a: Gráficos de scores para as amostras de tintas submetidas intemperismo rural e suas respectivas imagens. ______ 109

FIGURA 46-b: Gráficos de loadings para as amostras de tintas submetidas intemperismo rural. __110

FIGURA 47-a: Gráficos de scores para as amostras de tintas submetidas à radiação ultravioleta com umidade e suas respectivas imagens. _____111

FIGURA 47-b: Gráficos de loadings para as amostras de tintas submetidas à radiação ultravioleta com umidade. ______112

FIGURA 48-a: Gráficos de scores para as amostras de tintas submetidas à névoa salina e suas respectivas imagens. ______113

FIGURA 48-b: Gráficos de loadings para as amostras de tintas submetidas à névoa salina. _____114

FIGURA 49-a: Gráficos de scores para o primer 4 submetido a diferentes testes. _____ 115

FIGURA 49-b: Gráficos de loadings para o primer 4 submetido a diferentes testes._____116

FIGURA 50: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para as amostras de vernizes, considerando toda a região espectral (0 a 40 keV). _______132

FIGURA 51: Gráficos dos scores (a) e loadings (b) para as amostras de tintas, considerando toda a região espectral (0 a 40 keV).______141

Introdução

Aspectos Gerais

O setor industrial de fabricação de tintas pode aprimorar o desenvolvimento de seus produtos com a contribuição de várias técnicas analíticas. A partir deste argumento, há menções de trabalhos baseados em cromatoarafia [1] para a determinação da composição orgânica (polímeros, resinas e aditivos) de tintas, até análise térmica, como exemplo, DSC (Differential Scanning Calorimetry) para monitorar, por exemplo, qual componente na composição da pintura tem maior tendência à degradação e/ou apresenta-se mais volátil [2]. A espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (NMR, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) pode ser utilizada no estudo de processos oxidativos e de hidrólise que ocorrem durante a degradação de pinturas [3], dentre outras técnicas analíticas [4]. A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) é muito utilizada para a obtenção de informações relativas a grupos funcionais e estrutura orgânica de pinturas [5]. Neste trabalho de doutorado e na discussão que se segue, serão apresentadas as potencialidades da Espectroscopia de Raios-X (XRS, X-Ray Spectroscopy), para o controle de qualidade de tintas e produtos relacionados.

A XRS é tradicionalmente empregada para identificar e quantificar espécies inorgânicas [6]. Os empregos mais comuns da XRS em pinturas estão voltados para estudos arqueológicos e de obras de arte, principalmente pela possibilidade de manutenção da integridade da amostra [6-9]. Outros fatores positivos são: disponibilidade de equipamentos portáteis para análises *in loco* [10] e facilidade em selecionar áreas do objeto a serem estudadas conforme o tamanho do colimador (em equipamentos convencionais, de 1 a 10 mm - com mapeamento *in situ*) [7, 11].

Para o controle de qualidade em indústrias de tintas, esta técnica é utilizada principalmente na análise de matérias-primas, como alguns tipos de aditivos, cargas minerais e pigmentos inorgânicos [12]. Investigações para o controle de qualidade do produto acabado (tintas e vernizes, por exemplo) ainda não são significativas [6].

Introducão

Este trabalho de doutorado trata do controle de gualidade de tintas e produtos relacionados com a utilização da XRS e quimiometria. Alguns resultados preliminares já foram publicados na literatura e apresentaram o emprego da XRS para avaliação de amostras de tintas (esmalte sintético, corretivo líquido e látex) submetidas ao intemperismo rural e radiação na região do infravermelho [13]. As amostras foram investigadas empregando um equipamento de Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia (ED-XRF, Energy Dispersive X-Ray Fluorescence), em conjunto com o recurso computacional/quimiométrico denominado Análise de Componentes Principais (PCA, Principal Component Analysis) [14]. Neste estudo, foi identificada a importância especial da região do espectro onde são manifestados os espalhamentos Compton e Rayleigh da fonte de radiação (tubo de Rh). Os efeitos referidos são interações concomitantes ao efeito fotoelétrico, manifestadas pelo espalhamento da radiação proveniente da fonte de raios-X e dependem fortemente da composição da matriz [7, 15-21]. Torna-se importante salientar que variações na amostra, neste caso a degradação causada por intemperismo, foram verificadas com os perfis de espalhamento em conjunto com a PCA. A proposta apresentada foi inovadora para este tipo de investigação, principalmente pelo emprego de um equipamento convencional de XRS, o qual para este caso, pôde fornecer respostas rápidas e reprodutíveis.

Os estudos foram aprofundados e nesta tese são mostradas mais aplicações com a PCA (Capítulo 1). Os referidos trabalhos contemplaram também, a realização de testes de caracterização e exposição efetuados rotineiramente em indústrias de tintas e preconizados pelas normas ASTM (American Standard Test and Methods) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). A FTIR foi utilizada para confirmar as avaliações dos testes efetuadas com a XRS. No Capítulo 2, são apresentadas contribuições complementares, referentes ao uso de imagens e recursos quimiométricos voltadas também, para o controle de qualidade destas amostras. O Capítulo 3 mostra a utilização do método multivariado, Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS, Partial Least Squares) [22-25] na proposição de modelos de calibração de propriedades de vernizes e tintas. As propostas que serão

apresentadas neste trabalho contaram com a parceria imprescindível da indústria de tintas Sherwin-Williams, localizada em Sumaré - SP.

Referências Bibliográficas

[1] Chiavari, G.; Prati, S., Analytical pyrolysis as diagnostic toll in the investigation of works of art, *Chromatographia* 2003, **58**, 543.

[2] White, R. E.; Thomas, P. S.; Phillips, M. R.; Wuhrer, R., A DSC study of the effect of lead pigmentos on the drying of cold pressed linseed oil, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005, **80**, 237.

[3] Spyros, A.; Anglos, D., Study aging in oil paintings by 1D and 2D NMR spectroscopy, Anal. Chem. 2004, **76**, 4929.

[4] Hvilsted, S., Analysis of emulsion paints, Prog. Org. Coat. 1985, 13, 253.

[5] Santos, D.; Costa, M. R.; Santos, M. T., Performance of polyester and modified polyester coil coatings exposed in different environments with high UV radiation, Prog. Org. Coat. 2007, 58, 296.

[6] Potts, P.J.; Ellis, A. T.; Kregsamer, P.; Streli, C.; Vanhoof, C.; West, M.; Wobrauschek,
P., Atomic spectrometry update - X-ray fluorescence spectrometry, J. Anal. At.
Spectrom. 2006, 21, 1076.

[7] Tsuji, K.; Injuk, J.; Van Grieken, R. (editores); **X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances**, John Wiley & Sons: Chichester, 2004.

[8] Echard, J.-P., *In situ* multi-element analyses by energy-dispersive X-ray fluorescence on varnishes of historical violins, *Spectrochim*. Acta Part B 2004, **59**, 1663.

[9] Janssens, K.; Vittiglio, G.; Deraedt, I.; Aerts, A.; Vekemans, B.; Vincze, L.; Wei, F.; De Ryck, I.; Schalm, O.; Adams, F.; Rindby, A.; Knöchel, A.; Simionovici, A.; Snigirev, A., Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry, *X-Ray Spectrom.* 2000, **29**, 73.

[10] Hou, X.; He, Y.; Jones, B. T., Recent Advances in Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry, *Appl. Spectrosc. Rev.* 2004, **39**, 1.

[11] Carriveau, G. W.; Shekkey, M., A study of rembrandt drawings using X-ray fluorescence, *Nucl. Instrum. Meth.* 1982, **193**, 297.

[12] Fazenda, J. M. R. (Coordenador); Tintas e vernizes - Ciência e Tecnologia, 3ª ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2005.

[13] 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, *Microchim. Acta* 2005, **150**, 131.

[14] Wold, S.; Esbensen, K.; Geladi, P., Principal Component Analysis, Chemom. Intell. Lab. Syst. 1987, **2**, 37.

[15] Van Gysel, M.; Lemberge, P.; Van Espen, P. J., Description of Compton peaks in energy-dispersive X-ray fluorescence spectra, X-Ray Spectrom. 2003, **32**, 139.

[16] Vincze, L.; Vekemans, B.; Jannsens, K.; Adams, F., Modeling of photon scattering at high X-ray energies: experiment versus simulation, J. Anal. At. Spectrom. 1999, **14**, 529.

[17] Fernandez, J. E., Compton and Rayleigh double scattering of unpolarized radiation, *Phys. Rev. A* 1991, **44**, 4232.

[18] Singh, P.; Mehta, D.; Singh, N.; Puri, S.; Shahi, J. S., Measurements of Rayleigh, Compton and resonant Raman scattering cross-sections for 59.536 keV γ -rays, Nucl. Instrum. Meth. B 2004, **225**, 198.

[19] Pratt, R. H., Tutorial on fundamentals of radiation physics: interactions of photons with matter, *Radiat. Phys. Chem.* 2004, **70**, 595.

[20] Hubbell, J. H., Summary of existing information on the incoherent scattering of photons, particularly on the validity of the use of the incoherent scattering function, *Radiat. Phys. Chem.* 1997, **50**, 113.

[21] Compton, A. H., The spectrum of scattered X-rays, Phys. Rev. 1923, 22, 409.

[22] Geladi, P.; Kowalski, B. R., Partial least-squares regression: a tutorial, Anal. Chim. Acta 1986, **185**, 1.

[23] Geladi, P., Chemometrics in spectroscopy Part1. classical chemometrics, Spectrochim. Acta Part B 2003, **58**, 767.

[24] Geladi, P.; Sethson, B.; Nyström, J.; Lilhonga, T.; Lestander, T.; Burger, J., Chemometrics in spectroscopy Part 2. examples, Spectrochim. Acta Part B 2004, **59**, 1347.

[25] Martens, H.; Naes, T.; *Multivariate Calibration*, Chichester: John Wiley & Sons, 1993.

Motívação

Linhas Gerais

A motivação desta tese foi ampliar o emprego da XRS para o controle de qualidade de amostras de tintas e produtos relacionados. Para alcançar esta meta, buscou-se oferecer propostas aos métodos padrões consolidados na literatura científica (como as normas da ASTM e da ABNT). Os métodos preconizados por estas instituições são, em geral, laboriosos e necessitam de equipamentos específicos.

No controle de qualidade em indústrias de tintas, como já mencionado anteriormente, a XRS é utilizada principalmente para análise de matérias-primas. Assim, um dos tópicos foi verificar se o método é capaz de monitorar alterações no filme de pintura seca, após testes de exposição (acelerados e não-acelerado), estabelecidos pelas normas citadas. Com a análise dos resultados, pode-se inferir sobre a qualidade (resistência) de cada amostra analisada. Dentre alguns testes de exposição do filme de pintura seca têm-se: névoa salina, umidade, intemperismos, rural e artificial.

Outro tópico foi utilizar dados relativos aos testes de composição e caracterização das amostras líquidas, em conjunto com os espectros obtidos no equipamento de ED-XRF e propor modelos de calibração multivariada para o controle de qualidade de tintas e vernizes. Desta forma, buscou-se abranger o máximo de parâmetros possíveis com um único equipamento e medida analítica.

Um dos testes de composição para as amostras líquidas é a determinação do teor de sólidos/massa. Entre os testes de caracterização estão incluídos: massa específica, poder de cobertura, viscosidade e tempo de secagem.

Desta forma, a motivação principal do método proposto visa aplicações no processo de fabricação, em sistemas *on-line*, efetuando medidas das propriedades citadas, além da avaliação de desempenho do produto acabado.

Capítulo 1

Fundamentos da Espectroscopía de raíos-X e aplícações relacionadas com tintas e produtos relacionados

Âmbito do Capítulo 1

Neste capítulo, serão apresentados resultados sobre o controle de qualidade de amostras comerciais de vernizes, de tintas e de *primers*. As duas primeiras são indicadas para uso em ambientes internos e externos e, os *primers*, também conhecidos como tintas de fundo estão mais direcionados para ambientes externos. Cada amostra foi aplicada em substratos e após esta etapa, o filme de pintura seca foi submetido a testes de exposição (acelerados e não-acelerados), em intervalos regulares e específicos de tempo. Os filmes de pintura foram monitorados com medidas de espectros de XRS e FTIR, para cada período de exposição. Dentre os testes de exposição o filme de pintura seca foram realizados: intemperismo rural; exposições à radiação ultravioleta com umidade (QUV), à névoa salina (*Salt Spray*), ao ensaio *Q-Fog* e à câmara úmida. Os dados espectrais foram avaliados com a ferramenta quimiométrica PCA para análise exploratória dos dados.

Revisão Bibliográfica

Fundamentos da espectroscopia de raios-X

A região dos raios-X no espectro eletromagnético está compreendida entre 0,1 a 400 Å (0,01 a 40 nm), sendo que a faixa de interesse para a XRS é de 0,1 a 113 Å. A linha de emissão K α do U ocorre a 0,01 nm e em 113 Å (11,3 nm), a linha K α do Be [1, 2]. No Quadro 1, podem ser acompanhados alguns dos principais fatos no histórico da descoberta, desenvolvimento e aplicação dos raios-X [1, 2].

De modo geral, podem ser citados alguns tipos de fontes de excitação de raios-X passíveis de serem utilizadas em XRS: (i) partículas aceleradas (elétrons, prótons ou íons), (ii) emprego de uma fonte radioativa, cujo processo de decaimento resulte na emissão de raios-X, partículas α , $\beta \in \gamma e$ (iii) raios-X produzidos em um tubo. [1]. Para os raios X e γ , a energia por fóton corresponde a aproximadamente 10⁻¹⁹ J [3].

Particularizando para a utilização de um tubo de raios-X, podem-se verificar dois tipos distintos de espectros de raios-X: o espectro contínuo (*Bremsstrahlung*, "freamento da radiação") que resulta da desaceleração de elétrons pelos átomos do alvo e a radiação característica de cada elemento, que é gerada pelo bombardeamento da amostra, produzindo emissões de raios-X específicas (linhas de emissão Ka, Kβ, La, e assim por diante) [1, 2].

| Ano | Cientista (s) | Estudos, descobertas e avanços | |
|----------------|---|--|--|
| 1870 | W. Crookes | Aperfeiçoou os tubos de raios catódicos. | |
| 1895 | W. C. Röentgen | Descobriu os raios-X com um tubo de Crookes. | |
| 1896 | J. Perrin | Mediu a intensidade dos raios-X utilizando uma câmara de ionização de ar. | |
| 1911 | C.G.Barkla | Estudou as séries de linhas de emissão de raios-X | |
| 1912 | V. von Laue, W. Friedrich, e E. P. Knipping | Observaram que os raios-X podiam ser difratados por cristais. | |
| 1913 | W. L. e W. H. Bragg | Verificaram que os raios-X podiam ser refletidos (Lei de Bragg) e construíram o espectrômetro Bragg de raios-X. | |
| 1913 | H. G. J. Moseley | Mostrou a relação entre comprimento de onda das linhas espectrais dos raios-X e número atômico. | |
| 1913 | W. D. Coolidge | Introduziu o filamento incandescente no tubo de raios-X de alto vácuo. | |
| 1913 | J. Chadwick | Observou o espectro de raios-X característico obtido com partículas α. | |
| 1913 - 1923 | M. Sigbahn | Estudou os comprimentos de onda de espectros de raios-X de todos os elementos químicos conhecidos naquela época. | |
| 1922 | A. H. Compton | Divulgou o Efeito Compton. | |
| 1922 | A. Hadding | Utilizou espectros de raios-X para análise química de minérios. | |
| 1923 | D. Coster e G. von Hevesy | Identificaram o Hf (1º elemento químico identificado pelo espectro de raios-X). | |
| 1928 | R.Glocker e H. Scheiber | Aplicaram a espectrometria de emissões secundárias de raios-X (fluorescência). | |
| 1928 | H. Geiger and W. Muller | Desenvolveram um detector a gás com alto grau de confiabilidade. | |
| 1938 | Hilger and Watts | Divulgaram o primeiro espectrômetro de raios-X comercial desenhado por T. H. Laby. | |
| 1948 | H. Friedman e L. S. Birks | Construíram o primeiro protótipo de um espectrômetro comercial com tubo de raios-X. | |

QUADRO 1: Fatos relacionados ao histórico dos raios-X.

Capítulo 1

A geração de raios-X em um tubo ocorre com a emissão de elétrons com alta energia cinética, gerados a partir de um filamento metálico aquecido (cátodo). Estes elétrons são acelerados por alta voltagem, em direção a um alvo metálico (ânodo). Fótons de raios-X são produzidos quando os elétrons colidem com os átomos e núcleos deste alvo metálico. Isto ocorre a partir da aplicação de uma voltagem de 10 a 100 kV (não está restrito a esta faixa, podendo ser utilizadas voltagens mais altas) [1, 2]. A Figura 1 esquematiza um tubo de raios-X e um exemplo de configuração geométrica no interior de um equipamento convencional de ED-XRF.



FIGURA 1: (a) Esquema de um tubo de raios-X e (b) Exemplo de configuração geométrica do feixe e detector. Adaptado de: Jenkis R.; X-ray fluorescence spectrometry [1].

A interação da radiação X com a matéria engloba o fenômeno fotoelétrico, interações concomitantes, como os efeitos Compton e Rayleigh, formação de pares e desintegração (estas duas últimas para raios-X de altíssima energia, na ordem de MeV). Alguns fatores contribuem para este processo, tais como, intensidade e tipo de fonte de excitação de raios-X e propriedades da amostra (absorção, coeficiente de absorção linear, coeficiente de absorção de massa e borda de absorção – Absorption Edge) [1, 2].

O fenômeno fotoelétrico é a base principal da XRS, ou seja, para que seja possível a produção de raios-X, é necessário que elétrons de camadas mais internas (mais próximas ao núcleo, camada K, como exemplo) sejam retirados; a energia mínima requerida para este processo deve ser maior que a energia de ligação do elétron para esta camada [2]. A estimativa do valor desta energia de ligação eletrônica é efetuada baseando-se no modelo atômico de Bohr (1913) para o hidrogênio [4] e nos experimentos de Moseley (1913 e 1914) [2-4]. A seguir, é mostrada a Equação 1, que permite o cálculo deste valor para os elétrons das camadas K e L:

$$E = \frac{me^{4}(Z-b)^{2}}{8\epsilon_{0}^{2}h^{2}n^{2}}$$
 Equação (1)

Onde:

E = energia de ligação do elétron (J),

m = massa de repouso do elétron = 9,11 x 10⁻³¹ kg,

e = carga elétrica do elétron = $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$,

Z = número atômico do elemento emissor dos raios-X,

b = constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas K e L, respectivamente.

 ϵ_0 = permitividade elétrica no vácuo = 8,8534 x 10⁻¹² C² N⁻¹ m⁻²,

h = constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34}$ J s, e

n = n° quântico principal do nível eletrônico (n = 1 para camada K, n = 2 para camada L e assim, sucessivamente.)

Esta etapa é denominada de ionização, onde a vacância gerada pelo elétron que estava alocado em camada mais próxima ao núcleo é preenchida por elétron de camada mais externa, gerando assim a produção de raios-X característicos do elemento (Equação 2). Os valores das energias liberadas estão relacionados com as energias de ligação dos elétrons nos dois níveis quânticos envolvidos na transição (Figura 2-a) [2, 4], que correspondem às diferenças de energia potencial entre os dois orbitais envolvidos [1].

$$\Delta E = E_i - E_s = h.v$$
 Equação (2)

Onde:

 ΔE = energia do raio-X característico emitido,

E_i, E_s = energias de ligação dos elétrons nos níveis inferior e superior, respectivamente.

$$v = \frac{C}{\lambda}$$
; c = 2,998 x 10⁸ m s⁻¹, h = constante de Planck = 6,626 x 10⁻³⁴ J s

Com o esquema da Figura 2-b, teríamos para a linha Kall:

$$\mathsf{E}(\mathsf{K}\alpha_{||}) = \Delta \mathsf{E} = \mathsf{E}(\mathsf{K}) - \mathsf{E}(\mathsf{L}_{||})$$

Torna-se importante salientar que elétrons da mesma camada não possuem necessariamente as mesmas energias de ligações; consequentemente, estes estão distribuídos em outros subníveis, conforme ilustra a Figura 2-b [1-3].



FIGURA 2: (a) Efeito fotoelétrico (hv: energia contida em um fóton de raios-X primário) e (b) Emissão de raios-X provenientes de transições eletrônicas de um dos subníveis. Adaptado de: Atkins, P.; **Princípios de Química** [3].

Há critérios de seleção para que estas transições eletrônicas ocorram originando uma linha de emissão característica, conforme alguns princípios da mecânica quântica [3, 5], onde:

$$\Delta n \neq 0 \qquad \qquad \Delta j = \pm 1 \qquad \qquad \Delta j = \pm 1 \text{ ou } 0$$

n = número quântico principal; l = número quântico do momento (momentum) angular do orbital (número quântico azimutal) e j é o momento angular total. Com estas informações, tem-se que a resposta analítica é gerada pela medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra (número de fótons de raios-X detectados por unidade de tempo), em energias ou comprimentos de onda específicos. As energias características e os valores de intensidades proporcionam resultados qualitativos e quantitativos, respectivamente [1].

Um outro parâmetro importante a ser considerado em XRS é o rendimento de fluorescência, definido como o número de raios-X efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada, como pode ser verificado na Figura 3. A partir desta, pode ser denotado o baixo rendimento de fluorescência da camada K para os elementos leves (de número atômico abaixo de 20), da camada L para os elementos de número atômico até 60 e da camada M, para a maioria dos outros elementos [1].



FIGURA 3: Faixas do rendimento da fluorescência das camadas K, L e M em função do número atômico. Adaptado de: Jenkis R.; X-ray fluorescence spectrometry [1].

Como descrito anteriormente, a emissão de raios-X característicos não é o único processo que ocorre com a excitação das amostras com uma fonte de raios-X. Há uma fração de fótons de raios-X provenientes da fonte que é espalhada pelos átomos da amostra. A conseqüência disto é que no espectro estará incluída a radiação fluorescente dos átomos da amostra sobreposta a esta radiação espalhada. Assim, esta radiação espalhada é visualizada nas linhas de emissão do elemento constituinte da fonte de excitação [2].

O primeiro efeito relacionado com a radiação espalhada é conhecido como Rayleigh ou espalhamento coerente. Para explicar o mecanismo de espalhamento, pode-se considerar que a energia do fóton originada na fonte de excitação (fóton primário de raios-X) é absorvida por um átomo e novamente irradiada sem variação de energia (Figura 4-a) [2]. Assim sendo, não há deslocamento do comprimento de onda. Neste tipo de espalhamento, os raios-X incidentes induzem os elétrons, do material irradiado, а oscilarem na mesma freqüência dos raios-X. Consequentemente tem-se que estes elétrons emitem raios-X em todas as direções, em uma mesma freqüência [5]. O espalhamento coerente (Efeito Rayleigh) é comumente manifestado para elementos com Z>14 [1, 2].

O outro efeito é conhecido como Compton ou espalhamento incoerente. Neste caso, parte da energia de um fóton de raios-X absorvido é transferida para o átomo. A energia remanescente é novamente irradiada (espalhada) como fóton de menor energia [2]. Em outras palavras, o fóton de raios-X incidente colide com um elétron fracamente ligado a um orbital externo de um átomo [5]. Este elétron é ejetado do átomo, levando uma parte da energia do fóton e a energia restante é defletida com alguma perda ou com o deslocamento do comprimento de onda (Figura 4-b), conforme as Equações 3 e 4. Com estas equações, pode-se verificar que a radiação espalhada apresenta uma freqüência mais baixa do que a incidente, indicando uma perda de energia no processo de espalhamento. O Efeito Compton ocorre mais acentuadamente para elementos com Z<14 [1, 2, 6, 7].

$$E' = \frac{E}{1+0,001957(1-\cos\phi)}$$
Equação (3)
 $\Delta \lambda = 0,0242(1-\cos\phi)$
Equação (4)

A unidade para energia está em keV.

 ϕ = é o ângulo de espalhamento e $\Delta \lambda$ é o deslocamento do comprimento de onda em nm.



FIGURA 4: Esquemas dos efeitos Rayleigh (a) e Compton (b). Adaptado de: Jenkis R.; X-ray fluorescence spectrometry [1].

O efeito do espalhamento Compton pode ocorrer nas linhas do espectro referentes ao material alvo do tubo de raios-X e nas linhas de emissão características dos elementos da amostra. Este efeito é utilizado para correções de efeitos de matriz, como o de absorção - intensificação [1, 2].

A intensidade destes efeitos também depende da matriz da amostra, aumentando proporcionalmente com a diminuição da massa molar da mesma. No caso de amostras orgânicas (Z<14), estas apresentam espalhamento Compton intenso, já que os correspondentes coeficientes de absorção para raios-X são extremamente baixos para estes elementos [1, 8, 9].

Na literatura, são apresentadas várias informações sobre a teoria relacionada com as interações fóton-átomo [10, 11]. Os processos básicos que envolvem estas interações de foto-absorção, espalhamento fóton-átomo e formação de pares (pósitrons e elétrons) foram descritos por Pratt [12]. A última interação corresponde a fontes de alta energia (≅ 1,02 MeV). O autor descreveu as seguintes reações para estes processos considerando a absorção de fóton em átomos A:

| Excitação | lonização | Formação de pósitrons |
|----------------------------------|--|--|
| Exercição | IOI IIZAÇÃO | e elétrons |
| $\mathbf{X} + A \rightarrow A^*$ | $\mathbf{X} + A \rightarrow A^+ + e^-$ | $\mathbf{X} + A \rightarrow A + (e^+ + e^-)$ |

Os processos majoritários do espalhamento fóton-átomo são:

| $\mathbf{X} + A \rightarrow \mathbf{X} + A$ | $\mathbf{X} + \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{X} + \mathbf{A}^{+} + \mathbf{e}^{+}$ |
|---|--|
| Rayleigh) | Compton) |
| (Espalhamento | (Espalhamento |
| coerente | Incoerente |
| Espalhamento | Espalhamento |

Segundo Pratt [12], o espalhamento Compton é originado por elétrons de ligação de energias intermediárias. Isto se estende às faixas que variam substancialmente com o número atômico. O espalhamento Rayleigh domina as energias menores, abaixo dos limiares de excitação. Ambos os espalhamentos (Compton e Rayleigh) exibem ressonância próxima das bordas de absorção.

Kessler et alii. [13] e Henrich et alii. [14] fizeram associações interessantes entre os espalhamentos Compton/Rayleigh e quimiometria. Estes autores verificaram que métodos multivariados são ferramentas úteis para obter informações não usuais no espectro, como aquelas provenientes das regiões de efeitos Compton e Rayleigh. De acordo com Henrich *et alii*. [14], estes efeitos contêm informações sobre número atômico médio, tamanho de partícula e massa específica dos compostos.

A investigação proposta por Kessler *et alii*. [13] ilustrou muito bem estes exemplos. Para a referida proposta, foram irradiados compostos inorgânicos (sais e óxidos) de Na, Ca e K, orgânicos, além de SiO₂, utilizando equipamentos de ED-XRF com três configurações diferenciadas. Em um destes, foi utilizado como fonte de excitação um tubo de Ag com geometria de 60° (configuração do ângulo: tuboamostra-detector), com potência de 45 kV, corrente de 4,5 mA e tempo de medida de 30 s. Os outros dois equipamentos usados foram: XLab2000 e XEPOS. O XLab2000 possuía uma fonte de Ag, geometria de 90°, voltagem máxima de 44 kV, corrente ajustável automaticamente, detector de Si(Li) com resolução de 145 eV. Já, o XEPOS utilizou uma fonte de Mo, geometria de 90°, voltagem máxima de 44 kV, corrente de 1 mA, detector de Si, com resolução de 165 eV. Com o uso da PCA, os 14 compostos contendo Ca foram agrupados segundo seus números atômicos médios. Os autores empregaram para esta classificação a região do espectro que caracterizava os
Capítulo 1

espalhamentos Compton/Rayleigh da fonte de Ag e a região de linhas características Kα e Kβ para o Ca. O mesmo ocorreu para a classificação de 18 compostos contendo K, sendo empregadas, também as linhas Kα e Kβ para este elemento. Vinte e um compostos orgânicos também foram irradiados, como colesterol, ácido ascórbico, ácido salicílico, uréia, sorbitol, glicina, entre outros. O colesterol se apresentou em um grupo bem distinto dos outros compostos. De acordo com os autores, isto ocorreu devido a este apresentar um número atômico médio muito superior aos demais.

Hubbell [15] apresentou um histórico de trabalhos teóricos e experimentais do efeito Compton e investigações da função matemática de espalhamento incoerente que o envolve. No entanto, Van Gysel *et alii*. [8] propuseram um modelo mais atual para descrição de picos incoerentes observados em espectros de ED-XRF. Dentre os espectros simulados, tem-se um perfil de espectro para amostra de carbono. A expressão matemática apresentada considera alguns parâmetros importantes, como: intensidade total de cada pico (fluorescência e espalhamento), calibração (ruído, por exemplo) e parâmetros da radiação do contínuo. O modelo para o pico Compton foi desenvolvido com o emprego da simulação Monte Carlo [16] e da Regressão por Mínimos Quadrados Não-Lineares (N-LLS, *Non-Linear Least-Squares Regression*), com o qual os parâmetros citados anteriormente foram estimados. Além disso, foi observada claramente, a tendência no aumento da largura do perfil Compton com o aumento do número atômico.

Bueno et alii. [17] mostraram a importância do efeito Compton na obtenção de informações na região de 18,8 a 22,0 keV, onde ocorre o espalhamento de raios-X da fonte de Rh (fonte de raios-X utilizada pelos autores). Os autores realizaram uma série de testes com pêlos de cães, com o objetivo de obter dados sobre a composição inorgânica da amostra. No entanto, os mesmos autores verificaram informações correlacionadas com a distinção dos cães segundo o sexo, a cor dos seus pêlos e, além disso, notou-se uma separação entre cães saudáveis e doentes. Estas características estavam ligadas à presença de genótipos relacionados ao sexo dos cães, melaninas distintas entre si ou ausência destas, e adicionalmente, à exposição dos cães a ambientes poluídos, alterando o metabolismo dos mesmos.

Ainda, explorando a mesma região do espectro, outras amostras foram estudadas, como cocos de variedades diferentes. Os autores obtiveram outra informação relevante e inédita, a classificação para este tipo de amostra foi atribuída à variedade de cada coco (seus híbridos genéticos). A classificação destes cocos foi atribuída pelos autores devido a variações na concentração de seus constituintes como: proteínas, água, açúcar, entre outros. As informações obtidas com esta aplicação abriram a possibilidade de analisar matrizes complexas com alto teor orgânico. Torna-se importante salientar que em XRS tradicional, esta região do espectro (acima de 18 keV, para tubos de raios-X de Rh) é tradicionalmente evitada ou até mesmo excluída, ou ainda, utilizada apenas para correções de radiação de fundo [2].

Considerações sobre pinturas e definições

O uso de pinturas de vários tipos (como, látex, esmalte sintético, tintas a óleo, vernizes, *primers*, entre outros) sobre diferentes substratos, tais como, alvenaria, madeira, metais, papel, plástico e tecido, visa inúmeras funções comuns ao nosso cotidiano. Dentre estas funções, podem ser citadas: **proteger** (por exemplo, tintas para estruturas metálicas), **decorar** (tintas utilizadas em tecidos), **informar** (tintas para uso em gráficas, demarcação de tráfego, impressão em papel, entre outras) e **fins culturais** (tintas e/ou vernizes em obras de arte e gravuras) [18].

O primeiro passo para se obter êxito no processo de pintura é a seleção do produto e o preparo da superfície, onde é necessária rugosidade adequada para melhor aderência da tinta. A etapa seguinte é a aplicação da pintura com equipamentos adequados, como rolo, pincéis e pistolas [19].

Outro fator a ser considerado é que estes produtos devem estar de acordo com especificações nacionais e internacionais. Como já citado na Introdução, as normas mais empregadas na indústria nacional são as da ABNT e da ASTM [20, 21]. A partir destas considerações, o controle de qualidade passa a ser uma etapa primordial, sendo o desempenho da pintura decorrente de interações entre:

Capítulo 1

camada de pintura, o substrato e as condições ambientais que a pintura estará exposta [22].

Assim, são realizados rotineiramente em laboratório (ou em campo) ensaios com tintas e produtos relacionados sob condições diferenciadas, para monitorar o desempenho destas [20, 21] e aprimorar as fórmulas dos produtos visando principalmente, maior durabilidade [22, 23].

Algumas definições são importantes para a discussão que se segue como os componentes básicos de uma tinta (verniz ou *primer*). Dentre estes têm-se: a resina que resulta de reações de polimerização e confere as principais propriedades para o desempenho e a função do produto; o pigmento tem a função de influenciar em propriedades como a cor, brilho e resistência; os aditivos melhoram algumas características e estão subdivididos em diversas finalidades, tais como, secantes, anti-espumantes, niveladores, etc. e por último, o solvente que tem a função de diluir a resina [22].

Algumas aplicações da XRS relacionadas com pinturas

As aplicações mais comuns da XRS em trabalhos envolvendo pinturas estão voltadas para análises arqueológicas e de obras de arte, principalmente por se tratar de uma técnica não-destrutiva. Para este tipo de investigação, são empregados ambos os sistemas de equipamentos de fluorescência de raios-X por dispersão em energia ou por comprimento de onda [1]. As principais vantagens da XRS tradicional para estudos na área de pinturas são enumeradas, a seguir: (1) é possível efetuar determinações qualitativas, semi-quantitativas e quantitativas sem realizar pré-tratamento das amostras, (2) trata-se de técnica não-destrutiva, (3) apresenta limites de detecção que podem alcançar níveis de μ g g⁻¹ para elementos pesados (Pb a U), (4) permite a determinação seqüencial ou simultânea (tipicamente desde Na ao U) e (5) pode-se trabalhar com amostras sólidas, pulverizadas, suportadas em papel ou líquidas [1, 2].

Outros fatores em relação a esta técnica analítica devem ser enfatizados: disponibilidade de equipamentos portáteis para análises *in loco* [24] e facilidade em se selecionar áreas do objeto a serem estudadas, conforme o tamanho do colimador que pode variar de 1 a 10 mm (mapeamento *in situ*) [1, 25, 26]. Na µSR-XRF (*Micro Synchrotron Radiation - X-Ray Fluorescence*) há a possibilidade de se utilizar um sistema de fendas, e ainda micro-capilares de quartzo para a obtenção de micro feixes.

Os avanços mais recentes ligados a μ -XRS foram a evolução significativa quanto aos capilares de vidro revestidos com chumbo e lentes policapilares para raios-X, microfocalização de tubos de raios-X resfriados a ar, sistemas de detector por energia dispersiva compactos com boa resolução, mesmo a altas taxas de contagens, sem necessidade de resfriamento com N₂ líquido [2].

As limitações da XRS estão relacionadas com interferências: física (principalmente devido à heterogeneidade da amostra) e espectral (sobreposição de linhas de emissão); absorção (redução da intensidade de emissão do elemento de interesse) e intensificação (aumento do sinal de emissão); além do efeito de matriz (interação dos constituintes da amostra) [1, 5].

Além das propriedades apresentadas anteriormente, é possível verificar a flexibilidade da XRS no Quadro 2. Neste, está mostrada a amplitude de aplicações para o estudo em questão.

| Analitos/Amostras | Aplicações |
|---|--|
| Pb/tintas para ambientes externos | Utilização da XRS para avaliação do desempenho de abrasivo à base de Pb na remoção de tintas em substratos de madeira e alvenaria e impactos causados ao meio-ambiente [27]. |
| Inorgânicos/aço | Utilização de equipamento portátil de XRS para avaliação qualitativa inicial da composição de painéis de aço pintados (sem remoção da camada de tinta) [28]. |
| Inorgânicos/tintas em obras de arte | Equipamento portátil contendo como fonte de raios-X um radioisótopo ⁵⁵ Fe utilizado na avaliação inorgânica de obras de arte [29]. |
| Inorgânicos/pinturas e objetos arqueológicos | Emprego de 3D μ-XRS* que proporciona o mapeamento elementar da superfície da amostra, com alcance de até 50 μm de espessura, em camadas de tinta [30]. |

QUADRO 2: Visão geral das aplicações relacionadas à XRS para tintas e seus componentes. Analitos/Amostras Aplicações

*Three-Dimensional μ -X-Ray Fluorescence Spectroscopy.

Para ilustrar as considerações mencionadas anteriormente, pode-se citar o trabalho apresentado por Ferrero *et alii*. [31]. Neste trabalho, os autores descreveram a análise de tintas de oito gravuras dos séculos XVII a XX, utilizando um equipamento portátil de ED-XRF. Fez-se primeiramente a caracterização do papel das gravuras e, para avaliar a composição das tintas das mesmas, foi necessário subtrair a radiação de fundo dos espectros obtidos para o papel. Os autores identificaram os componentes inorgânicos, tanto dos papéis como das tintas. Com estas medidas, torna-se possível desenvolver uma tinta similar àquela utilizada na pintura original e assim iniciar um processo de restauração.

Em vernizes, as aplicações são mais restritas e estão ligadas geralmente a objetos de arte. Como exemplo, Echard [32] determinou Pb, Hg e Fe em violinos italianos (preservados como patrimônio histórico/cultural), empregando ED-XRF. A principal justificativa do autor para o uso da ED-XRF foi a possibilidade da análise *in situ* e por esta ser uma técnica não-destrutiva. Os resultados analíticos foram comparados utilizando formulações antigas ou tradicionais de vernizes empregadas neste tipo de objeto. O intuito deste trabalho foi a caracterização de aditivos inorgânicos para um melhor entendimento da composição destes vernizes e até de suas possíveis alterações químicas, com a ação do tempo. O autor considerou que estas informações podem ajudar na preservação destes violinos.

Análise exploratória

As informações obtidas a partir do espalhamento de raios-X são amplas e podem ser melhor exploradas com o auxílio de ferramentas matemáticas. Assim, a utilização de métodos matemáticos como a PCA se torna de grande valia para uma melhor visualização/interpretação dos dados e ainda, amplifica o número de informações que podem ser obtidas [33].

Para tal análise, é necessária a organização dos dados em uma matriz X ($n \times m$), onde as linhas (n) desta matriz representam o conjunto das amostras e as colunas (m), as variáveis que são medidas instrumentais (por exemplo, absorbância, concentrações de metais, entre outras), ou seja, dados analíticos [33, 34].

Esta matriz de dados pode ser representada no plano, onde cada variável medida corresponde a uma dimensão no espaço e cada amostra, um ponto neste mesmo espaço [35].

O tamanho da matriz de dados pode ser um fator limitador para a visualização dos resultados analíticos obtidos e suas possíveis correlações. Assim, ferramentas quimiométricas como a PCA podem auxiliar na interpretação destes dados, onde a dimensionalidade é alta ou de interpretação difícil [33, 35].

A PCA é uma ferramenta matemática que apresenta a propriedade de reduzir a dimensão dos dados originais, estando fundamentada na correlação entre as variáveis. A redução dos dados originais consiste na construção de um novo conjunto de dados (vetores de base) e simultaneamente é originado um conjunto de novas variáveis linearmente independentes. O vetor base corresponde a novos eixos que são representados pelas Componentes Principais (PC, Principal Component). Os novos eixos gerados são ortogonais entre si e ordenados conforme o valor de variância explicada, sendo que o primeiro vetor está na direção de maior variância. A vantagem que se tem é que este novo conjunto de eixos, no qual as amostras foram projetadas apresenta muito mais informação, principalmente por estarem ordenados conforme a sua importância. A conseqüência é a possibilidade das amostras serem visualizadas em uma dimensão reduzida, sem qualquer perda de informação [33, 35, 36].

Nos cálculos da PCA podem ser utilizados dois algoritmos diferentes. O primeiro deles é denominado de Decomposição por Valores Singulares (SVD, Singular Value Decomposition) [33]. Neste caso, a matriz original **X** (*n*, *m*) é decomposta em três matrizes novas, **U**, **S** e **V**. O produto de **U** e **S** é denominado de scores (Matriz **T**) e contém informações sobre as linhas (as amostras) da matriz **X**. A matriz **V** contêm informações sobre as colunas (variáveis) e é denominado de *loadings* (Matriz **P**). A Equação 5 mostra a decomposição efetuada pelo algoritmo SVD:

Na SVD, todos os scores e loadings dos novos eixos (Componentes Principais) são calculados simultaneamente. Já, nos cálculos com o algoritmo NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares), os scores e os loadings das Componentes Principais são calculados iterativamente uma a uma. Desta forma, o NIPALS permite um ganho maior de tempo nos cálculos. Nos dois casos, a matriz **X** é decomposta em uma matriz de scores e loadings, como mostra a Equação 6:

Equação (6)

Torna-se importante frisar que os scores estão relacionados com a posição ocupada pelas amostras nos eixos novos. Já, a informação de quanto cada variável original contribui para a formação de cada eixo novo está contida nos *loadings* (pesos). Assim sendo, os scores ilustram as relações entre as amostras, enquanto que os *loadings*, as relações entre as variáveis originais [35].

X = T.P

Muitas vezes, torna-se necessário um pré-processamento dos dados. Isto é uma forma de se adequar as amostras do conjunto de dados com o intuito de se aumentar ou reduzir a influência de determinadas variantes no mesmo. Como exemplos, têm-se medidas efetuadas em equipamentos com grandezas diferentes, dados espectroscópicos que contêm informações correlacionadas, problemas com linha de base, picos com intensidades muito baixas, concentrações de diversos analitos, entre outros [36].

As formas básicas do pré-processamento das variáveis são: centralização na média, auto-escalamento e escalamento pela variância [36].

O significado das variáveis centradas na média é que todas passarão a ter o valor da média igual a zero. A Equação 7 mostra como é o cálculo para as variáveis centradas na média:

Onde:

 $x_{ij(cm)} = x_{ij} - \overline{x}_j$ Equação (7) $x_{ij(cm)} =$ valor centrado na média para a variável *j* na amostra *i* $x_{ij} =$ valor da variável *j* na amostra *i* $\overline{x}_j =$ média dos valores nas amostras na coluna *j* No caso dos dados auto-escalados, têm-se estes centrados na média e posteriormente é feito o escalamento pela variância. As variáveis vão apresentar média igual a zero e desvio padrão igual a um, Equação 8. O objetivo é que todas as variáveis medidas irão contribuir com o mesmo peso.

Onde:

 $\mathbf{x}_{ij(as)}$ = valor auto-escalado para a variável j na amostra i \mathbf{x}_{ii} = valor da variável j na amostra i

 \overline{x}_i = média dos valores das amostras na coluna j

 \boldsymbol{s}_i = desvio padrão dos valores da variável j

Por último, tem-se o escalamento pela variância, onde cada elemento de dada variável é dividido pelo desvio padrão desta variável, Equação 9. A influência de cada variável, neste caso, é igual.

Onde:

 $\mathbf{x}_{ij(var)}$ = valor escalado pela variância para a variável j na amostra i \mathbf{x}_{ii} = valor da variável j na amostra i

s, = desvio padrão dos valores da variável j

A partir destas informações e com o estudo de pré-processamento adequado pode ser aplicada a análise exploratória dos dados.

Parte Experimental

Equipamentos e Materiais

Os equipamentos e materiais que foram necessários neste estudo encontramse na indústria Sherwin-Williams (Sumaré/SP) e na UNICAMP. No Quadro 3 pode ser visualizada a relação dos mesmos, os equipamentos assinalados com asterisco pertencem à Sherwin-Williams.

| Procedimento | Equipamentos/Materiais | Modelo | Fabricante |
|-------------------------|--|-------------------------------------|------------|
| | Balança analítica | AP-250 D | Ohaus |
| | Estufa* | Fabbe – 01 | Soc. Fabbe |
| Preparo dos | Pincéis* | Trincha de 25 a 50 mm | Tigre |
| pulleis | Pistola a ar comprimido* | | |
| | Medidor de espessura do filme seco* | PosiTector-6000 | Defelsko |
| | Câmara QUV | Básico | Q Lab |
| Testes acelerados* | Câmara Salt Spray | SSE 1000 EXP | Equilam |
| | Câmara Q-Fog | CCT 1100 | Q-Lab |
| | Câmara úmida | KEQUM 300E | Equilam |
| Medidas XRS | ED-XRF | EDX-700 | Shimadzu |
| Medidas FTIR | Espectrômetro de infravermelho | Nicolet 520 – FTIR | Bomem |
| Tratamento dos dados | Computador Pessoal | Desktop (1 Gb RAM e HD de 80 Gb) | |

QUADRO 3: Relação dos equipamentos e materiais utilizados.

Amostras

Neste item, são apresentados três grupos de amostras provenientes de 7 fabricantes diferentes: (1) 17 amostras de vernizes compostas por resinas diferentes (Quadro 4), (2) 10 amostras de tintas (esmaltes sintéticos compostos por resina alquídica), todos de cor branca (Quadro 5) e (3) 4 *primers* de cores diferentes (laranja claro, cinza, marrom e laranja escuro) (Quadro 6). As amostras de tintas estão descritas no Quadro 5, sendo divididas em dois segmentos: primeira linha (1, 2, 4 e 9 - destacadas em cinza) e linha econômica (3, 5 a 8 e 10).

Os painéis utilizados para todas as amostras possuíam dimensões de 7,5 x 15 cm. Para os vernizes, foi utilizada madeira ($\rho_{estimada} = 0,6$ g cm⁻³) como substrato, conforme recomendam as normas ASTM - D 1641 e D 358; a espessura desta era de 0,5 cm e todos os painéis foram preparados a partir de uma única peça. Para as tintas e primers, um dos tipos de substratos indicados pela norma ASTM - D 1014 é o de aço-carbono 1020 (SAE – Society of Automotive Engineers e AISI – American Iron and Steel Institute) ($\rho = 7,70 - 8,03$ g cm⁻³), a espessura destes eram de 0,1 cm. Este

tipo de aço é composto aproximadamente por 99% de Fe, 0,18 - 0,23% de C, 0,30 - 0,60% de Mn, máximo de 0,04% de P e máximo de 0,05% de S. Todos os substratos foram devidamente preparados conforme preconizam as normas ASTM.

| Verniz | Resina | Composição Básica |
|--------|--------------------|---|
| 1 | vinílica | Resinas vinílicas e solventes |
| 2 | não- informado | 3-iodo-2-propinil-butil-carbamato (IPBC) - 0,25%; Inertes (resinas, óleos vegetais, pigmentos inorgânicos, cargas minerais, solventes alifáticos e aromáticos derivados de petróleo) 99,75%. |
| 3 | alquídica | Polímero alquídico modificado, hidrocarboneto aromático (exceto benzeno), hidrocarboneto alifático, agentes tensoativos, secantes organo-metálicos, minerais inertes e pigmentos. |
| 4 | alquídica | Polímero alquídico modificado, hidrocarbonetos aromáticos (exceto benzeno), hidrocarbonetos alifáticos, agentes tensoativos, secantes organo-metálicos, minerais inertes e álcoois. |
| 5 | alquídica | Polímero alquídico modificado, óleos vegetais, hidrocarbonetos aromáticos (exceto benzeno), álcoois, hidrocarbonetos alifáticos, agentes tensoativos, secantes organo-metálicos, minerais inertes, pigmentos e agentes bactericidas/fungicidas. |
| 6 | alquídica | Polímero alquídico modificado, óleos vegetais, hidrocarbonetos aromáticos (exceto benzeno), hidrocarboneto alifático, agentes tensoativos e secantes organo-metálicos. |
| 7 | fenólica | Resina à base de poliácidos/poliálcoois uretanizada, antioxidante, secantes, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. |
| 8 | alquídica | Resina alquídica, óleos uretanizados, secantes (isentos de chumbo), aditivos, solventes alifáticos com pequena fração de aromáticos. |
| 9 | óleo- uretânica | Resinas óleo-uretânicas, filtro solar importado, óleos especiais, secantes e solventes. |
| 10 | alquídica | Resina alquídica à base de óleo vegetal semi-secativo, hidrocarbonetos alifáticos e secantes organo- metálicos. Não contém benzeno e metais pesados. |
| 11 | alquídica | Resina alquídica à base de óleo vegetal semi-secativo, hidrocarbonetos alifáticos, pigmento inorgânico e secantes organo-metálicos. Não contém benzeno e metais pesados. |
| 12 | alquídica | Resina alquídica à base de óleo vegetal semi-secativo, hidrocarbonetos alifáticos e secantes organo- metálicos. Não contém benzeno e metais pesados. |
| 13 | alquídica | Resinas alquídicas modificadas com poliuretano, solventes do tipo hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, agente fosqueante, além de aditivos. |
| 14 | alquídica | Resinas alquídicas, solventes do tipo hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, além de aditivos. |
| 15 | alquídica | Resinas alquídicas modificadas com poliuretano, pigmentos transparentes absorvedores de raios UV, solventes do tipo hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, além de aditivos. |
| 16 | fenólica | Resinas fenólicas modificadas em solventes do tipo hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, pigmentos inorgânicos à base de óxidos de ferro transparentes (cor mogno), secantes organo-metálicos isentos de metais pesados, além de aditivos. |
| 17 | alquídica | Resina alquídica, octoatos metálicos, aditivos, pigmentos orgânicos e inorgânicos (isento de chumbo e cromatos), hidrocarbonetos alifáticos com faixa de destilação de 140 – 200ºC. |

QUADRO 4: Composição básica dos vernizes fornecida pelos rótulos dos produtos

QUADRO 5: Composição básica das tintas fornecida pelos rótulos dos produtos.

| 1alquídicaResina alquídica à base de óleo vegetal semi-secativo, pigmentos orgânicos e inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos, secantes organo-metálicos.2alquídicaResina alquídica, pigmentos orgânicos e inorgânicos, secantes, aditivos, solventes alifáticos com pequena fração de aromáticos. Contém benzeno na concentração máxima de 0.5% em volume.3alquídicaacor e o tipo de produto), hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, secantes organo-metálicos, além de aditivos.4alquídicaResina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos em função de cor, silicato de aditivos.4alquídicaResina alquídica, pigmentos inorgânicos e/ou inorgânicos, cargas inertes, solventes alifáticos, aromáticos, secantes e aditivos.5alquídicaResina alquídica, pigmentos, secantes, solvente universal e hidrocarbonetos alifáticos e aditivos. Contém benzeno na concentração máxima de 0.4% em volume7alquídicaResina alquídica à base de óleo vegetal semi-secativo, pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos e/ou inorgânicos e/ou inorgânicos, nidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, secantes e aditivos. Contém benzeno na concentração máxima de 0.4% em volume7alquídicaResina alquídica à base de óleo vegetal semi-secativo, pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e secantes organo-metálicos.8alquídicaResina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos e enorgânicos e/ou inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e aditivos.6alquídicaAlquídicabeazeno na concentração máxima de 0.4% em volume7alquídicaResina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos e/ou inorgânicos, hidrocarbonetos alif | Tinta | Resina | Composição Básica |
|---|-------|-----------|--|
| 2 alquídica Resina alquídica, pigmentos orgânicos e inorgânicos, secantes, aditivos, solventes alifáticos com pequena 3 alquídica Resinas alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos (diferentes tipos e teores conforme 3 alquídica Resinas alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos, secantes organo-metálicos, além de aditivos. 4 alquídica Resina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos em função de cor, silicato de alumínio, octoatos metálicos, hidrocarbonetos alifáticos (faixa de destilação 140-200 °C). 5 alquídica Resinas alquídica, pigmentos, secantes, solvente universal e hidrocarbonetos alifáticos e aditivos. 6 alquídica Resina alquídica, pigmentos, secantes, solvente universal e hidrocarbonetos alifáticos e aditivos. Contém benzeno na concentração máxima de 0,4% em volume 7 alquídica Resina alquídica à base de óleo vegetal semi-secativo, pigmentos orgânicos er função de cor (isentos de destilação 140-200 °C). 8 alquídica Resina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos ero u inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e aditivos. 7 alquídica Resina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos em função de cor (isentos de destilação 140-200°C). 8 alquídica Resina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos e inorgânicos e secontes edilóticos, faixa de destila | 1 | alquídica | Resina alquídica à base de óleo vegetal semi-secativo, pigmentos orgânicos e inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos, secantes organo-metálicos. |
| 3Resinas alquídicas, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos (diferentes tipos e teores conforme a cor e o tipo de produto), hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, secantes organo-metálicos, além de aditivos.4alquídicaResina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos em função de cor, silicato de alumínio, octoatos metálicos, hidrocarbonetos alifáticos (faixa de destilação 140-200 °C).5alquídicaResinas alquídicas, pigmentos inorgânicos e/ou inorgânicos, cargas inertes, solventes alifáticos, aromáticos, secantes e aditivos.6alquídicaResina alquídica, pigmentos, secantes, solvente universal e hidrocarbonetos alifáticos e aditivos. Contém benzeno na concentração máxima de 0,4% em volume7alquídicaResina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos e/ou inorgânicos e/ou inorgânicos, e/ou inorgânicos e/ou inorgânicos e/ou inorgânicos e aditivos. Contém benzeno na concentração máxima de 0,4% em volume7alquídicaResina alquídica, bigmentos, secantes, solvente universal e hidrocarbonetos alifáticos e aditivos.8alquídicaResina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos e/ou inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e secantes organo-metálicos.8alquídicaResina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos em função de cor (isentos de destilação 140-200°C).9alquídicaResina alquídica, pigmentos orgânicos e inorgânicos, cargas minerais, aditivos específicos e hidrocarbonetos, alifáticos e aromáticos.10alquídicaResinas alquídicas modificadas, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e aromáticos, secantes isentos de chumbo, além de aditivos. | 2 | alquídica | Resina alquídica, pigmentos orgânicos e inorgânicos, secantes, aditivos, solventes alifáticos com pequena fração de aromáticos. Contém benzeno na concentração máxima de 0,5% em volume. |
| 4 alquídica Resina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos em função de cor, silicato de alumínio, octoatos metálicos, hidrocarbonetos alifáticos (faixa de destilação 140-200 °C). 5 alquídica Resinas alquídicas, pigmentos inorgânicos e/ou inorgânicos, cargas inertes, solventes alifáticos, aromáticos, secantes e aditivos. 6 alquídica Resina alquídica, pigmentos, secantes, solvente universal e hidrocarbonetos alifáticos e aditivos. Contém benzeno na concentração máxima de 0.4% em volume 7 alquídica Resina alquídica à base de óleo vegetal semi-secativo, pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e secantes organo-metálicos. 8 alquídica Resina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos em função de cor (isentos de destilação 140-200°C). 9 alquídica Resina alquídica, pigmentos orgânicos e inorgânicos, cargas minerais, aditivos específicos e hidrocarbonetos, alifáticos e aromáticos. 10 alquídica Resina alquídicas, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos e inorgânicos, secantes tipos e teores conforme a cor e o tipo de produto), hidrocarbonetos alifáticos, secantes tipos e chumbo, além de aditivos. | 3 | alquídica | Resinas alquídicas, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos (diferentes tipos e teores conforme a cor e o tipo de produto), hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, secantes organo-metálicos, além de aditivos. |
| 5alquídicaResinas alquídicas, pigmentos inorgânicos e/ou inorgânicos, cargas inertes, solventes alifáticos, aromáticos, secantes e aditivos.6alquídicaResina alquídica, pigmentos, secantes, solvente universal e hidrocarbonetos alifáticos e aditivos. Contém benzeno na concentração máxima de 0,4% em volume7alquídicaResina alquídica à base de óleo vegetal semi-secativo, pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e secantes organo-metálicos.8alquídicaResina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos em função de cor (isentos de destilação 140-200°C).9alquídicaResina alquídica, pigmentos orgânicos e inorgânicos, cargas minerais, aditivos específicos e hidrocarbonetos, alifáticos e aromáticos.10alquídicaResina alquídicas modificadas, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos e inorgânicos e inorgânicos e inorgânicos e inorgânicos e secantes, alifáticos e aromáticos, alifáticos e aromáticos.9alquídicaResina alquídica, norgânicos e inorgânicos, cargas minerais, aditivos específicos e hidrocarbonetos, alifáticos e aromáticos.10alquídicaResinas alquídicas modificadas, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos, secantes isentos de chumbo, além de aditivos. | 4 | alquídica | Resina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos em função de cor, silicato de alumínio, octoatos metálicos, hidrocarbonetos alifáticos (faixa de destilação 140-200 ºC). |
| 6 alquídica Resina alquídica, pigmentos, secantes, solvente universal e hidrocarbonetos alifáticos e aditivos. Contém benzeno na concentração máxima de 0,4% em volume 7 alquídica Resina alquídica à base de óleo vegetal semi-secativo, pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e secantes organo-metálicos. 8 alquídica Resina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos em função de cor (isentos de destilação 140-200°C). 9 alquídica Resina alquídica, pigmentos orgânicos e inorgânicos, cargas minerais, aditivos específicos e hidrocarbonetos, alifáticos e aromáticos. 10 alquídica Resina alquídicas modificadas, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e aromáticos, secantes tipos e chumbo, além de aditivos. | 5 | alquídica | Resinas alquídicas, pigmentos inorgânicos e/ou inorgânicos, cargas inertes, solventes alifáticos, aromáticos, secantes e aditivos. |
| 7 alquídica Resina alquídica à base de óleo vegetal semi-secativo, pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e secantes organo-metálicos. 8 alquídica Resina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos em função de cor (isentos de Chumbo e Cromatos), octoatos metálicos, aditivos, silicato de alumínio, hidrocarbonetos alifáticos (faixa de destilação 140-200°C). 9 alquídica Resina alquídica, pigmentos orgânicos e inorgânicos, cargas minerais, aditivos específicos e hidrocarbonetos, alifáticos e aromáticos. 10 alquídica Resinas alquídicas modificadas, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e aromáticos, secantes isentos de chumbo, além de aditivos. | 6 | alquídica | Resina alquídica, pigmentos, secantes, solvente universal e hidrocarbonetos alifáticos e aditivos. Contém benzeno na concentração máxima de 0,4% em volume |
| 8alquídicaResina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos em função de cor (isentos de Chumbo e Cromatos), octoatos metálicos, aditivos, silicato de alumínio, hidrocarbonetos alifáticos (faixa de destilação 140-200°C).9alquídicaResina alquídica, pigmentos orgânicos e inorgânicos, cargas minerais, aditivos específicos e hidrocarbonetos, alifáticos e aromáticos.10alquídicaResinas alquídicas modificadas, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos e inorgânicos e inorgânicos e inorgânicos se inorgânicos e inorgânicos e inorgânicos (diferentes tipos e teores conforme a cor e o tipo de produto), hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, secantes isentos de chumbo, além de aditivos. | 7 | alquídica | Resina alquídica à base de óleo vegetal semi-secativo, pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e secantes organo-metálicos. |
| 9 Alquídica Resina alquídica, pigmentos orgânicos e inorgânicos, cargas minerais, aditivos específicos e hidrocarbonetos, alifáticos e aromáticos. 10 alquídica Resinas alquídicas modificadas, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos (diferentes tipos e teores conforme a cor e o tipo de produto), hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, secantes isentos de chumbo, além de aditivos. | 8 | alquídica | Resina alquídica, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos em função de cor (isentos de Chumbo e Cromatos), octoatos metálicos, aditivos, silicato de alumínio, hidrocarbonetos alifáticos (faixa de destilação 140-200ºC). |
| Resinas alquídicas modificadas, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos (diferentes tipos e 10 alquídica teores conforme a cor e o tipo de produto), hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, secantes isentos de chumbo, além de aditivos. | 9 | alquídica | Resina alquídica, pigmentos orgânicos e inorgânicos, cargas minerais, aditivos específicos e hidrocarbonetos, alifáticos e aromáticos. |
| | 10 | alquídica | Resinas alquídicas modificadas, dióxido de titânio, pigmentos orgânicos e inorgânicos (diferentes tipos e teores conforme a cor e o tipo de produto), hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, secantes isentos de chumbo, além de aditivos. |

Primeira Linha

| QUADR | QUADRO 6: Composição básica dos primers fornecida pelos rótulos dos produtos. | | | | |
|--------|---|---|--|--|--|
| Primer | Resina | Composição Básica | | | |
| 1 | Alquídica | Aditivos, solvente alifático, octoato de chumbo, óxido de chumbo, carga mineral e pigmento colorido | | | |
| 2 | Alquídica | Óxido de ferro, cromato de zinco, aditivos, solvente alifático, octoato de chumbo, carga mineral | | | |
| 3 | Alquídica | Aditivos, solvente alifático e aromático, octoato de chumbo, zarcão | | | |
| 4 | Alquídica | Dióxido de titânio, pigmento orgânico e inorgânico função de cor (isento de chumbo e cromatos), octoatos metálicos, hidrocarboneto alifático de faixa de destilação entre 140 – 200 ºC. | | | |

Procedimento para o preparo das superfícies dos painéis

Os recobrimentos dos painéis com amostras comerciais de 17 vernizes, 10 tintas e 4 primers foram realizados obedecendo ao seguinte procedimento: 1) Aplicou-se sobre o substrato uma primeira demão cruzada (ou seja, nas direções: vertical e horizontal) da amostra diluída, na proporção de 1 parte desta para 1 parte de solvente orgânico (solvente a base de xileno, mistura dos isômeros orto, meta e paraxilenos). No caso dos vernizes, foram utilizados pincéis e para as tintas e primers, utilizou-se pistola convencional a ar comprimido. Esta primeira demão é denominada de camada seladora; 2) Aguardou-se a secagem, como recomendado pelos fabricantes; 3) Aplicou-se uma segunda demão cruzada, com a seguinte diluição: 9 partes de amostra para 1 parte de solvente orgânico. 4) Após a secagem da demão anterior, aplicou-se uma terceira e última demão cruzada, com a mesma diluição de amostra descrita no item anterior.

Testes de exposição no filme de pintura seca

Teste de exposição ao intemperismo rural

As normas que regem este teste não-acelerado são a ABNT - NBR 7011 e a ASTM - D 1006, para vernizes sobre substratos de madeira e as ASTM - D 1014 e G 7, para os de aco-carbono.

Este teste consiste em expor substratos revestidos por pinturas a céu aberto, com o objetivo de obter dados comparativos que permitam avaliar o comportamento destas pinturas perante variações climáticas.

Para efetuá-lo, os painéis com as amostras aplicadas são colocados em suportes metálicos. Estes suportes devem estar direcionados para o norte e inclinados a 30° em relação à horizontal e a uma altura mínima de 1 m do solo. A Figura 5 traz uma foto do local onde foram realizados os testes de intemperismo rural (Indústria Sherwin Williams, Sumaré/SP). A região de Sumaré possui condições atmosféricas que a levam ser considerada uma área rural. Desta forma, o local foi apropriado para a realização deste teste.



FIGURA 5: Disposição de painéis submetidos ao intemperismo rural em local e condições atmosféricas recomendados pelas normas ASTM e ABNT.

Teste de exposição à radiação ultravioleta com umidade (QUV)

O teste de exposição à radiação ultravioleta em uma câmara denominada comercialmente de QUV é descrito pelas normas ASTM - G 53 e G 154. Nesta câmara, é efetuado um teste acelerado de incidência da radiação solar com lâmpadas fluorescentes, nos comprimentos de onda de 315 a 400 nm (radiação UV- A) e de 280 a 315 nm (UV-B) e ciclos de condensação para simular a deterioração causada pela luz do sol e água (proveniente de chuva ou de orvalho). A Figura 6 mostra um esquema que ilustra este teste.



FIGURA 6: Esquema ilustrando uma câmara utilizada para exposição aos raios ultravioleta com umidade. Adaptado de: Fazenda, J. M. R. (Coordenador); Tintas e vernizes - Ciência e Tecnologia [22] e Gnecco, C.; Mariano, R.; Fernandes, F., Apostila Técnica de Pintura de Manutenção Industrial [40].

Teste de exposição à câmara de névoa salina (Salt Spray)

No teste de exposição à névoa salina descrito pela norma ASTM - B 117, painéis revestidos com tintas são submetidos à atmosfera corrosiva. Para a geração desta atmosfera, é preparada uma solução salina, com 5 partes de cloreto de sódio em 95 partes de água (m/m). Esta solução é pulverizada em intervalos regulares sobre os painéis.

Os painéis são colocados em suportes dentro de uma câmara específica, a ângulos de 15 a 30° em relação à posição vertical e preferencialmente, devem estar posicionados de tal forma que o fluxo da névoa percorra a face do painel em teste. Para evitar que o processo de corrosão seja iniciado nas bordas do painel, as mesmas são isoladas com a utilização de uma fita adesiva isolante, como pode ser visualizado na Figura 7-a; ou ainda o recobrimento destas bordas pode ser feito com uma camada de tinta sem diluição. Este mesmo procedimento é efetuado para testes com tempos de exposição longos. Como pode ser visualizado na Figura 7-a, há uma incisão em forma de "X" até atingir o substrato, com a finalidade de facilitar a penetração da solução salina e verificar o avanço do processo de corrosão sob a película de filme de pintura. A Figura 7-b permite a visualização de um esquema do equipamento, onde este teste é processado.



FIGURA 7: Esquemas para (a) painel exposto à névoa salina e (b) câmara utilizada para este teste. Adaptado de: Fazenda, J. M. R. (Coordenador); Tintas e vernizes - Ciência e Tecnologia [22] e Gnecco, C.; Mariano, R.; Fernandes, F., Apostila Técnica de Pintura de Manutenção Industrial [40].

Teste de exposição à câmara Q-Fog (ensaio cíclico prohesion)

O teste de exposição à câmara Q-Fog expõe as pinturas a uma atmosfera saturada com uma solução preparada com 0,05% de cloreto de sódio e 0,35% de sulfato de amônio (m/m). Esta solução é pulverizada nas amostras em ciclos de 1 h, a temperatura ambiente e de 1 h, a 35 °C. A norma que rege este teste é a ASTM - G 85 (1998) – Anexo 5. Neste teste, também é efetuada uma incisão com a mesma finalidade do teste *Salt Spray*. A Figura 8 ilustra como o painel pode ser exposto. A câmara utilizada nesta tese é muito similar àquela que será mostrada para o teste de exposição à câmara úmida (Figura 9).



FIGURA 8: Esquema para painel exposto ao teste Q-Fog. Adaptado de: Fazenda, J. M. R. (Coordenador); *Tintas e vernizes - Ciência e Tecnologia* [22] e Gnecco, C.; Mariano, R.; Fernandes, F., *Apostila Técnica de Pintura de Manutenção Industrial* [40].

Teste de exposição à câmara úmida

O teste de exposição à câmara úmida simula um ambiente rural de forma acelerada, ausente de poluentes atmosféricos, onde as amostras são expostas a ciclos de condensação contínua com água destilada (temperatura de 40 °C). As normas que descrevem este teste são: ASTM - D 1654 e ABNT - NBR 8095. Um esquema desta câmara pode ser visualizado na Figura 9.



FIGURA 9: Esquema ilustrando a vista lateral de uma câmara úmida. Adaptado de: Fazenda, J. M. R. (Coordenador); **Tintas e vernizes - Ciência e Tecnologia** [22] e Gnecco, C.; Mariano, R.; Fernandes, F., **Apostila Técnica de Pintura de Manutenção Industrial** [40].

Procedimento utilizado para as medidas obtidas por XRS

As medidas utilizando XRS foram realizadas com um espectrômetro ED-XRF que tem como fonte um tubo de raios-X de Rh, podendo operar com voltagem máxima de 50 kV. As medidas foram efetuadas em atmosfera de ar, com um feixe colimador de 10 mm, 25% de tempo morto e a corrente foi ajustada automaticamente durante aquisição dos espectros. Este equipamento tem também as seguintes a características: (i) voltagens aplicáveis ao tubo de 5, 15 ou 50 kV, corrente do tubo de 1 a 1000 µA e área de exposição de 1 a 10 mm de diâmetro; (ii) detector de Si(Li), com área de detecção de 10 mm² e resolução < 155 eV (Mn K α , 1500 cps). O tempo de leitura para cada posição (Figura 10) foi de 50 s e os espectros foram obtidos na região de 0 a 40 keV, com resolução espectral de 0,02 keV (totalizando 2047 pontos). Para os primers, o tempo de leitura foi de 30 s para cada posição. Para cada painel, foi efetuado um mapeamento com leituras em três posições (inclusive, na madeira sem recobrimento de verniz), conforme esquematizado na Figura 10. Para cada amostra, foi mantida uma réplica denominada de testemunha, ou ainda, referência (não foi submetida a qualquer teste).



FIGURA 10: Posições nos painéis recobertos com vernizes, tintas e primers onde foram efetuadas as medidas de XRS.

Para efetuar todas as medidas de XRS e FTIR, após cada período de exposição, os painéis foram devidamente limpos com algodão umedecido em água destilada e aguardou-se a secagem a atmosfera ambiente.

No Quadro 7, pode ser verificado um resumo dos testes de exposição descritos para todas as amostras e parâmetros dos tempos de avaliação.

| Teste não- acelerado | Amostras | Período | Intervalos de avaliação | Número de espectros medidos por XRS |
|-------------------------|----------|----------|----------------------------|---|
| Intemperismo | Verniz | 180 dias | 30 dias | 357 |
| rural | Tinta | 120 dias | 30 dias | 150 |
| TOTAL | Primer | 30 dias | 30 dias | 36 |
| Testes acelerados | | | | |
| | Verniz | 500 h | 100 h | 306 |
| QUV | Tinta | 500 h | 100 h | 180 |
| | Primer | 20 dias | 10 dias | 24 |
| Salt Spraw | Tinta | 5 dias | 5 dias (120 h) | 60 |
| sui spiay | Primer | 20 dias | 10 dias | 24 |
| Q-Fog | Primer | 20 dias | 10 dias | 24 |
| Câmara úmida | Primer | 20 dias | 10 dias | 24 |

| QUADRO | 7: Resumo | dos teste | es de exp | osicão | efetuados | com toda | s as amostras. |
|--------|-----------|-----------|-----------|--------|-----------|----------|----------------|
| | | | | | | | |

Tratamento dos dados para a análise exploratória

Para as aplicações quimiométricas, foram empregados os programas computacionais The Unscrambler 9.1 (CAMO ASA, Oslo, Noruega), MatLab 6.5 (The MathWorks, Natick, EUA) e PLS Toolbox 2.02 (Eigenvector Research, Wenatchee, EUA).

A análise exploratória dos dados foi dividida em três partes. Na primeira, foi usada a região inicial do espectro (0,00 a 17,98 keV), com 900 variáveis e na segunda, toda a região espectral (0 a 40 keV), com um total de 2047 variáveis. Na terceira, foi selecionada apenas a região de 18 a 24 keV, onde se manifestam os espalhamentos Compton e Rayleigh (301 variáveis). Para todos os casos, a resolução espectral foi de 0,02 keV. Os dados espectrais foram centrados na média e efetuou-se Validação Cruzada Total (*Full Cross Validation*) para as amostras.

Procedimento utilizado para as medidas obtidas por FTIR

A FTIR [37] é uma das técnicas já consolidadas na literatura para adquirir informações qualitativas relacionadas a compostos orgânicos em amostras. Assim, esta foi empregada para confirmar as informações obtidas com a XRS. Para as medidas, foi utilizado o acessório para reflectância especular (θ = 30°) e a faixa espectral analisada foi a região do infravermelho médio de 4000 - 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹. O número de varreduras foi 256 scans (tempo de medida equivalente a 3 min e 17 s), sendo que a medida foi efetuada apenas na região central do painel. Os espectros de FTIR foram corrigidos por dispersão.

Para a análise com PCA, os dados tiveram que ser previamente tratados e pré-processados, efetuando primeiro a média de 5 pontos e, em seguida, os sinais foram derivados e centrados na média.

Para as amostras líquidas (sem recobrir qualquer substrato), foram também medidos espectros de FTIR por transmissão. Para esta medida, foi necessário depositar uma camada muito fina da amostra. Assim, foi colocada uma pequena quantidade da amostra líquida (≈ 1 a 2 gotas) sobre janela de NaCI e a medida efetuada na faixa de 4000 - 600 cm⁻¹, com 32 scans e resolução de 4 cm⁻¹. O branco de todas as medidas (reflectância especular e por transmissão) foi efetuado contra o ar; para isto, um espelho foi colocado no acessório e o seu espectro foi automaticamente descontado dos espectros das amostras.

Resultados e Discussão

Alguns aspectos sobre os substratos

A espessura estimada da camada de pintura seca para os vernizes sobre o substrato ficou entre 25 e 50 μ m, para as tintas, entre 18 e 32 μ m e, para os primers, entre 20 e 40 μ m (valores de espessura recomendados pela ASTM - D 1640).

A Tabela 1 mostra os valores de massa específica estimados para os painéis de madeira com e sem recobrimento de verniz.

TABELA 1: Dados utilizados para estimar a massa específica (g cm⁻³) dos substratos de madeira a 25 °C.

| A 1 | Massa | Massa específica | Massa final de | Espessura da camada de |
|----------|---------|----------------------|----------------|---------------------------|
| Amostras | (g) | estimada (g cm-³) | (g) | verniz seco (µm) |
| madeira | 31,6242 | 0,562 | | |
| madeira | 32,0304 | 0,569 | | |
| 1 | 33,2730 | 0,592 | 1,4457 | 25 |
| 2 | 42,4520 | 0,755 | 10,6247 | 40 |
| 3 | 33,1185 | 0,589 | 1,2912 | 40 |
| 4 | 41,6159 | 0,740 | 9,7886 | 40 |
| 5 | 38,8477 | 0,691 | 7,0204 | 50 |
| 6 | 41,4673 | 0,737 | 9,6400 | 50 |
| 7 | 35,9441 | 0,639 | 4,1168 | 40 |
| 8 | 36,4150 | 0,647 | 4,5877 | 50 |
| 9 | 33,6625 | 0,598 | 1,8352 | 50 |
| 10 | 35,7730 | 0,636 | 3,9457 | 40 |
| 11 | 41,9482 | 0,746 | 10,1209 | 40 |
| 12 | 35,4742 | 0,631 | 3,6469 | 40 |
| 13 | 36,6239 | 0,651 | 4,7966 | 40 |
| 14 | 37,8010 | 0,672 | 5,9737 | 40 |
| 15 | 35,0658 | 0,623 | 3,2385 | 40 |
| 16 | 41,6302 | 0,740 | 9,8029 | 40 |
| 17 | 42,4322 | 0,754 | 10,6049 | 50 |

Antes da apresentação dos resultados, é importante fazer algumas considerações sobre a madeira utilizada como substrato. Assim, será mostrado um teste simples, porém efetivo, realizado para estimar a penetração do feixe de raios-X neste tipo de substrato. Esta investigação consistiu em se colocar um anteparo metálico sobre substratos de madeira com diferentes espessuras. O anteparo utilizado foi uma peça metálica com composição elementar conhecida. Para este estudo, o monitoramento da penetração do feixe foi fixado pelo teor de Fe deste anteparo. O gráfico da Figura 11 mostra que, com uma espessura de 1 mm, o feixe atravessa a amostra. Já com uma espessura > 4 mm, caso dos substratos utilizados nesta tese, isto já não ocorre.



FIGURA 11: Resultados para o teste de penetração do feixe de raios-X no substrato de madeira.

Outra propriedade importante é a uniformidade da superfície do substrato de madeira quanto à cor (não pode ser excessivamente clara ou escura), composição, homogeneidade (ausência de fissuras e manchas) e, principalmente, deve ser plana. A norma ASTM - D 358 recomenda a utilização de madeiras com massa específica na faixa de 0,3 a 0,6 g cm⁻³ e com espessura entre 3 e 6 mm, para painéis com larguras entre 7,50 e 15,0 cm. Neste trabalho, todas estas recomendações foram rigorosamente seguidas, conforme mostra a seção **Amostras** da **Parte Experimental** deste Capítulo e os dados da Tabela 1.

Um outro fator é a interação da pintura com o substrato. A aderência de uma pintura sobre a madeira pode ocorrer de duas formas: por capilaridade, que neste caso, é a força de adesão de um líquido (verniz) aos poros da madeira, ou ainda, por difusão através das paredes celulares que constituem a madeira [38]. Isto não ocorre para uma pintura aplicada sobre substrato de aço-carbono. As madeiras, em geral, são porosas, higroscópicas e sofrem facilmente degradação superficial devido à ação de fungos e radiação solar. Os substratos metálicos, considerando ligas ferrosas, não apresentam permeabilidade e porosidade apreciáveis quando comparados aos de madeira e, possuem resistência baixa à corrosão quando em contato com a umidade e a atmosfera [22].

Resultados dos testes de exposição ao intemperismo rural para os vernizes

Considerações gerais e critérios para avaliação do desempenho das amostras

A importância do teste não-acelerado de intemperismo rural está na avaliação do desempenho de pinturas frente à ação de agentes naturais provenientes do meio ambiente (sol, chuva, umidade, poeira do solo), após determinados períodos de exposição.

Neste item, serão apresentados os resultados obtidos para os vernizes conforme comparações de suas análises exploratórias. O critério adotado foi a distinção das amostras expostas ao intemperismo rural em relação ao tempo inicial (as mesmas amostras, antes do início do teste - tempo 0). Esta distinção foi verificada observando-se a PC1 (de maior variância explicada). Desta forma, partindo da avaliação desta PC, foi indagado se a posição das amostras representando o tempo inicial estava diferente dos demais tempos de exposição. Seguindo este critério, as amostras com maior número de respostas positivas foram as mais diferenciadas e assim, consideradas de menor resistência. No estudo dos vernizes, as análises exploratórias foram feitas individualmente, devido às particularidades observadas nas amostras no decorrer do estudo, principalmente quanto à composição básica (Quadro 4).

As análises dos 17 vernizes mostraram nitidamente a presença de dois grupos: vernizes resistentes e não-resistentes. Com a finalidade de apresentar os resultados de forma mais detalhada foram selecionados duas amostras distintas, os vernizes 2 e 12. Para esta seleção, foi considerada a representatividade destas perante todo o conjunto de amostras.

Em todas as análises exploratórias efetuadas, foi verificada a possibilidade de presença de amostras outliers (amostras anômalas), por meio da avaliação dos gráficos de leverage x resíduos. Somente em algumas poucas análises, percebeu-se 1 ou 2 medidas (dentre um total de 21) potencialmente outliers. Estas foram retiradas e não se verificou qualquer alteração significativa nos resultados; optou-se, assim, pela manutenção de todas as medidas nos modelos estudados. Os valores

calculados da variância média, considerando as 3 posições medidas nos painéis foram muito baixos, ficaram entre 0,00004 e 0,0007 e os desvios padrões médios oscilaram entre 0,007 e 0,03 para os dados espectrais.

Um outro parâmetro referente à avaliação dos resultados para os substratos de madeira pode estar relacionado com sua composição elementar (Figura 12) e, portanto, com interações distintas com o feixe de raios-X. Torna-se importante salientar que no substrato sem qualquer recobrimento, o feixe da radiação penetrou aproximadamente 4 mm (Figura 11) e que a composição elementar dos substratos era constante para todos os modelos.



FIGURA 12: Espectro de XRS para o substrato madeira.

A composição da madeira apresenta aproximadamente entre 0,2 e 1,0% de elementos inorgânicos (até 5% em madeiras tropicais), tais como, K, Ca, sais de Mg e cátions de Fe, Mn e B [39]. Um exemplo de espectro de XRS para a madeira utilizada neste trabalho de tese pode ser visualizado na Figura 12, onde são verificadas as linhas K α para: K (3,313 keV), Ca (3,691 KeV) e Mn (5,895 keV). O espectro apresentado reflete a composição para todos os substratos que foram preparados de uma mesma peça, e várias réplicas sem recobrimento (n = 10) destes foram mapeadas com a XRS, para avaliar possíveis heterogeneidades na composição.

Avaliação da região inicial do espectro de XRS entre 0,00 e 17,98 keV

Para uma primeira avaliação, foi considerada a região inicial do espectro, ou seja, de 0,00 a 17,98 keV (região contendo, principalmente, informações sobre metais). Para fins comparativos, todos os gráficos de scores foram colocados na mesma escala.

No gráfico dos scores da Figura 13-a, são apresentados os resultados da PCA para o verniz 2. Nesta mesma Figura, é possível verificar pela PC1 que há três grupos distintos relacionados com o período de exposição, da esquerda para a direita: (1) amostras avaliadas após 60 e 90 dias; (2) as mesmas amostras antes da exposição e após 30 dias (no centro do gráfico) e (3) após 120 dias até o final do período de teste.

Para este modelo, foram requeridas 3 componentes principais, sendo que a PC3 teve pouca influência sobre a informação, com valores de scores muito próximos a zero. A PC2 em função da PC3 não apresenta distinção das amostras quanto às suas alterações nos períodos de exposição.



FIGURA 13: Gráfico de scores para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 a 17,98 keV, relativo ao teste de intemperismo rural.

Com o auxílio do gráfico de *loadings* da PC1 (Figura 14), verificou-se que as variáveis importantes foram aquelas relacionadas com as linhas do Fe (K α = 6,403 e K β = 7,057 keV), para a informação obtida para os scores mostrados na Figura 13.



FIGURA 14: Gráfico de loadings para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 a 17,98 keV, relativo ao teste de intemperismo rural.

Estes resultados estão diretamente relacionados com a composição inorgânica do verniz 2, que tem em sua formulação Fe proveniente de seu óxido. Os espectros deste mesmo verniz recobrindo a madeira e também, da amostra líquida (não está revestindo qualquer substrato) podem ser visualizados na Figura 15-a e 15-b, respectivamente. Óxidos a base de Fe são adicionados ao verniz como carga/pigmento inerte. Outra característica está relacionada com o fato de que partículas de Fe₂O₃ não são solúveis na resina. Estas partículas formam uma espécie de barreira, evitando que a umidade chegue até o substrato [22]. Algumas outras são: propriedade em proporcionar cor à pintura, bom poder de cobertura (capacidade do pigmento em encobrir a superfície), absorção baixa da radiação ultravioleta e custo acessível do ponto de vista industrial. O poder de cobertura varia de 8 a 154 m² kg⁻¹ para os óxidos naturais a base de Fe [22].

As várias formas de síntese do Fe₂O₃ podem gerá-lo com propriedades físicoquímicas diferentes, como exemplos o tamanho médio de partícula que pode variar entre 0,25 e 1,5 μm com formas distintas (esferoidal, romboédrica, entre outras) [22, 40]. Alguns dos outros vernizes estudados (vernizes 5, 9, 11, 15 e 17) possuem teores significativos de Fe tal qual a amostra 2.



FIGURA 15: Espectros de XRS para a madeira recoberta com o verniz 2 (a) e para a amostra de verniz 2 líquido (b).

Torna-se relevante destacar que as intensidades das linhas de emissão Kα para o Fe e para o Zr que caracterizam a amostra de verniz líquido, permaneceram no espectro da madeira recoberta por este verniz. O aparecimento da linha de emissão Kα do Ca, no espectro para a madeira recoberta com o verniz 2, mostra assim a interação da madeira com o feixe de raios-X, ou seja, há penetração na camada do substrato.

Avaliação de toda faixa do espectro de XRS entre 0,00 e 40,00 keV

O espectro de XRS pode ser melhor explorado, ampliando-se a faixa de 0,00 a 17,98 keV, com a inclusão da região de espalhamento de raios-X da fonte de Rh. Como já mostrado, esta região contém informações primordialmente sobre o espalhamento da radiação devido à presença de elementos leves na amostra (Z<14), visualizada nas linhas do efeito Compton. A investigação contendo a faixa de espalhamento tem por objetivo obter dados adicionais. No caso das pinturas, os vernizes apresentam essencialmente compostos orgânicos provenientes principalmente da resina (base deste produto - Quadro 4). A relevância de se investigar alterações na composição orgânica está ligada à resina. Este componente determina as propriedades de resistência e o desempenho das pinturas perante o meio que serão expostas e também, direciona a finalidade da pintura.

Os dados de XRS avaliados com a PCA (verniz 2) para estas novas variáveis (0,00 a 40,00 keV) podem ser verificados na Figura 16.

Com os dados da PCA utilizando toda região espectral (gráfico de scores da Figura 16), pode ser feita uma comparação das informações com o gráfico de scores da Figura 13, evidenciando que não houve diferenças significativas para a interpretação dos resultados.



FIGURA 16: Gráficos de scores (a - c) para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 a 40,00 keV, relativo ao teste de intemperismo rural.

No gráfico de *loadings* (Figura 17), pode ser verificado que as variáveis que representam as linhas de emissão do Fe continuaram a ser relevantes para avaliação dos scores. Como a região a partir de 18 keV foi adicionada, houve outra distribuição da variância explicada entre as três componentes principais, perfazendo um total de 85%. O gráfico de *loadings* (Figura 17) mostrou que os valores para a região de espalhamento de raios-X são maiores do que zero, evidenciando influência nos resultados.

Outro ponto a ser levantado é o fato de que a região dos inorgânicos e a totalidade do espectro não apresentaram habilidade em distinguir os tempos de tratamento das amostras de vernizes. Desta forma, as informações fornecidas pelos modelos das regiões espectrais mostraram-se inviáveis para este caso específico. O comportamento descrito para o verniz 2 se repetiu para os demais vernizes.

Com os gráficos de *loadings* (Figuras 14 e 17), verificou-se claramente que as variáveis que efetivamente influenciaram estão diretamente ligadas à composição do verniz e não do substrato. Este fato leva a afirmar que, para as medidas efetuadas, a influência da composição do substrato, além de ser constante é realmente pouco significativa.



FIGURA 17: Gráfico de loadings para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 0,00 a 40,00 keV, relativo ao teste de intemperismo rural.

Avaliação da região de espalhamento do espectro de XRS entre 18,00 e 24,00 keV

Nesta próxima etapa, foi dada ênfase para a região de espalhamento de raios-X selecionando a região de 18,00 a 24,00 keV. Os resultados podem ser visualizados na Figura 18. Para estes resultados, foram necessárias duas componentes principais.

Os resultados dos scores mostrados na Figura 18 evidenciam que foi possível inferir a qualidade/desempenho para o verniz 2, devido à região de espalhamento da fonte de Rh, principalmente porque inclui nos modelos a influência dos elementos leves da matriz (C, H e O).

A separação das amostras quanto às exposições utilizando apenas a região de espalhamento foi pouco expressiva, conforme pode ser visualizado no gráfico de scores da Figura 18-a. Pode-se afirmar que este verniz apresenta desempenho considerável na proteção da madeira.

Capítulo 1



FIGURA 18: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para o substrato madeira recoberto com verniz 2, na região de 18,00 a 24,00 keV, relativos ao teste de intemperismo rural.

Uma particularidade na composição básica do verniz 2 (Quadro 4) é a presença do composto 3-iodo-2-propinil-butil-carbamato, utilizado em formulações de pesticidas agrícolas. Este tipo de composto atua como aditivo de preservação, com a função de proteger o filme de pintura seca contra microrganismos, como exemplo, fungos. Esta é uma outra característica que pode justificar o desempenho superior do verniz 2.

A partir deste ponto será iniciada a discussão para o verniz 12, onde espectros de XRS para o substrato revestido com o verniz 12 e para apenas o verniz 12 (na forma líquida) podem ser visualizados na Figura 19.



FIGURA 19: Espectros de XRS para a madeira recoberta com o verniz 12 (a) e para amostra de verniz 12 líquido (b).

Avaliando-se a composição do verniz 12 sobre o substrato (Figura 19-a), verificaram-se as presenças de Ca (K α e K β = 4,013 keV), Fe e Zn (K α = 8,637 keV e K β = 9,572 keV), que estão relacionadas com o verniz 12. A linha K α do Mn (5,895 keV) mostra novamente a interação dos raios-X com o substrato. Os elementos Fe, Ca e Zn no verniz líquido podem ser associados aos pigmentos inertes e não possuem função anti-corrosiva. No entanto, a função destes é proporcionar alterações em características específicas, tais como, resistência à abrasão, redução do custo do produto, melhora da estabilidade, dentre outros [22, 41]. Para avaliar o potencial efetivo da região de espalhamento foram feitas novas análises de PCA para o verniz 12 (Figura 20).



FIGURA 20: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para o substrato madeira recoberto com verniz 12, na região de 18,00 a 24,00 keV, relativos ao teste de intemperismo rural.

As variáveis da região de espalhamento mostraram êxito na avaliação da degradação desta amostra. A tendência de distinção das amostras mostradas no gráfico de scores da Figura 20-a mostra claramente a perda gradativa no desempenho do verniz 12 no decorrer do teste. Mais uma vez, é importante salientar que os gráficos de scores estão na mesma escala. Deste modo, na Figura 20-a, verifica-se que o tempo inicial das amostras foi totalmente diferenciado dos demais períodos. Esta constatação não pôde ser afirmada para o verniz 2 (Figura 18-a).

Um outro parâmetro que faltava ser esclarecido era o fato do verniz 12 se apresentar alterado devido à degradação na madeira. Desta forma foi aplicada uma PCA somente para a madeira sem recobrimento. A Figura 21 mostra estes resultados, sendo que, para este caso, não foi possível verificar tão nitidamente modificações quanto para a madeira recoberta com o verniz 12. Este fato mostra que os processos que ocorrem com a madeira sem qualquer recobrimento não puderam ser efetivamente detectados.



FIGURA 21: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para o substrato madeira, na região de 18,00 a 24,00 keV, relativos ao teste de intemperismo rural.

Avaliação das amostras submetidas ao teste de intemperismo rural com dados obtidos por FTIR

Os dados utilizando FTIR são mostrados nas Figuras 22 e 23. Com esta técnica, foi efetuada apenas uma medida na região central de cada painel (corresponde ao ponto 2 - Figura 10). Os espectros foram pré-tratados para ajustar as linhas de base e reduzir o ruído. A FTIR por reflectância especular foi utilizada por ser uma

técnica não destrutiva e principalmente, devido ao acessório disponível ser adequado para as dimensões do painel (4 cm Ø) e, principalmente, por ser muito utilizada para estudos de superfícies de tintas em superfícies metálicas ou ainda compostos de massa molecular elevada [42]. Assim, optou-se por realizar modelos de PCA para as amostras apresentadas com o objetivo de avaliar a tendência das mesmas aos ensaios de intemperismo com esta técnica.

A partir dos dados obtidos com a XRS, pode ser efetuada uma análise paralela com a FTIR. Com o gráfico de scores para o verniz 2 (18,00 a 24,00 keV) da Figura 18 (XRS), foi possível verificar as mesmas tendências de separação das amostras (Figura 22), mesmo considerando que as informações foram provenientes de interações distintas da radiação com a matéria. No caso, a radiação da região do infravermelho médio mediu diferentes formas de vibrações entre os átomos conforme suas ligações interatômicas. A referida região corresponde aos limites de comprimento de onda de 2,5 a 25 µm (2500 a 25 x 10³ nm ou 4000 a 400 cm⁻¹) no espectro eletromagnético.


FIGURA 22: Gráficos de scores (a) e de *loadings* (b) para o substrato de madeira recoberto com o verniz 2, relativos ao teste de intemperismo rural, utilizando dados de FTIR.

No gráfico de scores para o verniz 12 (Figura 23-a), obtidos com os dados de FTIR, a amostra no tempo inicial não está muito próxima do conjunto dos dados. Este mesmo fato ocorre para os dados obtidos por XRS na região de 18,00 a 24,00 keV (Figura 20-a).

Capítulo 1



FIGURA 23: Gráficos de scores (a) e de *loadings* (b) para o substrato de madeira recoberto com o verniz 12, relativos ao teste de intemperismo rural, utilizando dados de FTIR.

Para a avaliação da madeira com os dados de FTIR, foi possível constatar o mesmo comportamento verificado com a região do espalhamento de raios-X. No gráfico de scores na Figura 24-a, pode ser confirmado que as amostras que representam o tempo 0 não estão totalmente separadas do grupo daquelas referentes aos demais períodos de exposição.

O espectro de FTIR medido por reflectância especular para madeira recoberta com amostra de verniz 12 (Figura 25) é um exemplo das principais vibrações que podem ser sugeridas para os gráficos de *loadings* mostrados nesta seção. Este espectro é muito representativo para a maioria das amostras de vernizes.



FIGURA 24: Gráficos de scores (a) e de *loadings* (b) para a madeira, relativos ao teste de intemperismo rural, utilizando dados de FTIR.



FIGURA 25: Espectro obtido por FTIR para a madeira recoberta com o verniz 12, sendo representativo para todas as amostras de resina alquídica.

Resultados dos testes de exposição à radiação ultravioleta com umidade (QUV) para os vernizes

No item anterior, foi ilustrado que a região do espalhamento de raios-X foi eficaz na detecção de modificações na superfície das camadas de pintura que recobriam a madeira. Desta forma, nos resultados apresentados para este teste e de outros que se seguem, serão mostrados dados avaliados com as variáveis da região de 18,00 a 24,00 keV dos espectros de XRS.

O teste executado em câmara QUV não se mostrou muito agressivo para a maioria das amostras. As principais alterações marcantes em suas propriedades só foram detectadas a partir de 200 h de exposição. Os raios UV-A (315 a 400 nm) causam degradação pouco significativa nos polímeros; já os raios UV-B (280 a 315 nm) estão diretamente relacionados com a perda das características destes.

A seguir, será apresentado o desempenho de duas amostras de vernizes, 8 e 17. Para o verniz 8, podem ser visualizadas modificações, sendo que, em cada período, a amostra apresentou comportamento diferenciado do inicial e entre os tempos de exposição posteriores (ver gráfico de scores, Figura 26-a).

Capítulo 1



FIGURA 26: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para o substrato de madeira recoberto com o verniz 8, na região de 18,00 a 24,00 keV, relativos ao teste QUV.

Os resultados para o verniz 17 foram mostrados na Figura 27. Este verniz apresenta a particularidade de possuir a coloração mais escura, devido à presença de pigmentos à base de ferro (Fe₂O₃). Assim, mesmo sendo uma das amostras de melhor desempenho no teste de intemperismo, apresentou alterações com a exposição à radiação ultravioleta.



FIGURA 27: Gráficos de scores (a) e de *loadings* (c) para o substrato de madeira recoberto com o verniz 17, na região de 18,00 a 24,00 keV, relativos ao teste QUV.

No filme deste verniz, após a exposição, houve perda de brilho, e de outras características que podem estar relacionadas a duas possíveis causas: foto-degradação do pigmento ou foto-degradação da resina.

Para a análise do substrato mostrada na Figura 28, as variâncias explicadas para as PC1e PC2 foram de 38% e 27%, respectivamente.



FIGURA 28: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para o substrato sem recobrimento, na região de 18,00 a 24,00 keV, relativos ao teste QUV.

Para o substrato, deve ser mencionado que as modificações ocorreram na composição orgânica. Os dados originados da região de espalhamento dos espectros de XRS não foram suficientes para garantir uma tendência relevante da foto-degradação no substrato de madeira. Este fator reforça mais uma vez que os resultados apresentados estão diretamente relacionados com as camadas de pintura.

Avaliação dos vernizes submetidos ao teste de radiação ultravioleta com umidade (QUV) com dados obtidos por FTIR

Para todos os modelos, foi novamente estudada a possibilidade de ocorrência de amostras anômalas e não houve qualquer restrição em incluir todas as amostras nos modelos estudados.

Os dados usando FTIR para as duas amostras de vernizes apresentadas para o teste QUV são mostrados na Figura 29. Para este modelo, foram necessárias 2 componentes principais, com as seguintes variâncias, PC1 (76%) e PC2 (15%), perfazendo um total de 91% da variância explicada.

Com estes dados de FTIR para o verniz 8, pode ser verificado que a amostra no tempo zero está afastada dos demais períodos, confirmando os dados obtidos para o modelo utilizando espalhamento de raios-X (Figura 26).



FIGURA 29: Gráficos de scores (a) e de *loadings* (b) para a madeira recoberta com o verniz 8, relativo ao teste QUV, utilizando dados de FTIR.

Desta mesma forma, para o verniz 17, houve a diferenciação da amostra representando o tempo inicial e a formação de um grupo de amostras para os períodos de 100, 200, 400 e 500 h. No gráfico da Figura 27-a, é possível verificar esta mesma tendência.



FIGURA 30: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para a madeira recoberta com o verniz 17, relativo ao teste QUV, utilizando dados de FTIR.

As madeiras recobertas com vernizes após 100 h de exposição estavam diferentes do tempo inicial; assim novamente é confirmada a informação obtida com a XRS, conforme pode ser verificado no gráfico para os scores das Figuras 29-a e 30-a.

A análise exploratória com a FTIR comprova as modificações que ocorreram na madeira com a radiação ultravioleta e que foram significativas a partir de 300 h de exposição (Figura 31).



FIGURA 31: Gráficos de scores (a) e de loadings (b, c) para a madeira sem recobrimento, relativo ao teste QUV, utilizando dados de FTIR.

Os dados apresentados e discutidos podem ser embasados na composição química da madeira, que tem como constituinte em maior proporção a celulose (40 - 50%). Este se trata de um polímero linear de massa molecular alta que por estar disposto em microfibrilas, confere propriedades mecânicas à madeira. Outros constituintes são as hemiceluloses (25 - 30%), que estão associadas à celulose e são polímeros de massa molecular baixa, compostos por diversos tipos de açúcares. Em menor proporção, tem-se a lignina, correspondendo a 15 - 30% da composição total apresentando grupos fenólicos em sua estrutura. A presença de grupos cromóforos neste constituinte favorece, em diferentes etapas, o mecanismo de fotodegradação [39].

Segundo George *et alii*. [39], pode ser estabelecido que o mecanismo de degradação da madeira seja complexo e que ocorre por meio de rotas distintas gerando radicais fenóxi livres. As conseqüências da foto-degradação são: a clivagem de cadeias poliméricas da estrutura da madeira e a alteração de cor da superfície.

Resultados dos testes de intemperismo rural para as tintas

Assim como para os vernizes, foi realizada a avaliação destas amostras utilizando as três faixas do espectro mencionadas. No entanto, a região inicial do espectro (0,00 a 17,98 keV) foi a que representou as variáveis mais influentes.

Os gráficos da Figura 32 mostram os resultados parciais obtidos para todas as tintas. Como todas as tintas apresentam composição química muito similar, optou-se por um modelo geral incluindo as 10 amostras na mesma PCA. Esta decisão teve embasamento nos modelos individuais, que apresentaram a mesma tendência. Para os dados espectrais, foram calculados os valores da variância média, considerando também as 3 posições medidas nos painéis, e estes ficaram entre 0,0006 e 0,04 e os desvios padrões médios variaram entre 0,02 e 0,2.

Os grupos diferenciados pela exposição estão distribuídos ao longo da PC1 (Figura 32-a). A tendência da maioria das amostras é que, a partir de 60 dias, estavam muito diferenciadas do grupo inicial. As informações nestas separações estão relacionadas com a amostra, como é o caso das tintas 8, 9 e 10 (Figura 32-a), que com 60 dias, não ficaram incluídas no grupo que englobava a maior parte das amostras. Os dois segmentos de produtos avaliados (linha econômica e primeira linha) não demonstraram desempenhos diferenciados para este teste (Figura 32-b). As amostras de menor espessura do filme de tinta seca (18 µm) foram separadas pela PC2 (Figura 32-c). Este mesmo gráfico evidencia que a espessura do filme não influenciou nas alterações ocorridas nas camadas das tintas. A partir destes resultados, é importante considerar que propriedades da resina, tais como,

aderência adequada, impermeabilidade e ausência de poros foram imprescindíveis para que a tinta protegesse o substrato. Além disso, verificou-se que, para este tipo de amostra, foi possível atingir o substrato com uma camada de tinta de espessura inferior a 20 μm (Figura 32-d). Isto se deve às linhas Kα (6,403 keV) e Kβ (7,057 keV) do Fe, mostradas no gráfico de *loadings* (Figura 32-d), que são as variáveis ligadas às amostras discriminadas do restante do grupo. O Fe é um dos principais elementos constituintes da composição do aço-carbono, o que justifica a presença deste nos resultados, não havendo relação com as composições das tintas e foi constante para todas as medidas. A presença do Ti está relacionada com o fato que o óxido deste elemento é utilizado como pigmento nas tintas brancas.



FIGURA 32: Gráficos de scores (a, b, c) e de loadings (d) para os substratos de açocarbono recobertos com diferentes amostras de tintas, na região de 0,00 a 17,98 keV, relativos ao teste de intemperismo rural.

Avaliação das tintas submetidas ao teste de intemperismo rural com dados obtidos por FTIR

Os gráficos com informações utilizando FTIR estão mostrados na Figura 33. A dimensão da matriz de dados foi de (50x374). Para este modelo, foram necessárias 4 componentes principais, com as seguintes variâncias explicadas PC1 (33%), PC2 (24%), PC3 (15%) e PC4 (8%), perfazendo um total de 80%. Neste caso, as amostras apresentam uma representativa composição inorgânica que atua diretamente em suas propriedades. A limitação da FTIR para este caso está no fato de fornecer informações apenas para grupos funcionais orgânicos.



FIGURA 33: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para os substratos de aço-carbono recobertos com diferentes amostras de tintas, relativos ao teste de intemperismo rural, com dados de FTIR.

Resultados dos testes de exposição à radiação ultravioleta com umidade (QUV) para as tintas

Os resultados mostram uma resistência da maioria das amostras até 200 h de exposição (Figura 34-a e 34-b). Para os produtos de primeira linha (tintas 1 e 2, Figura 34-b), pode-se afirmar que houve um desempenho superior, diante do fato que estas duas amostras ficaram separadas da maioria das amostras para o período de 300 h. Novamente, como visto no item anterior, as linhas do Fe caracterizam as amostras com espessura de filme de tinta entre 18 e 20 μ m, como pode ser verificado nos gráficos da Figura 34-c para os scores e 34-d para os loadings.



FIGURA 34: Gráficos de scores (a, b, c) e de loadings (d) para os substratos de açocarbono recobertos com diferentes amostras de tintas, relativos ao teste QUV.

Avaliação das tintas submetidas ao teste de radiação ultravioleta com umidade (QUV) com dados obtidos por FTIR

Os dados utilizando FTIR para o teste QUV são mostrados na Figura 35. A dimensão da matriz de dados também foi de 60x374. Para este modelo, foram necessárias 4 componentes principais, com as seguintes variâncias PC1 (48%), PC2 (16%), PC3 (10%) e PC4 (8%), total de 83% da variância explicada.

Com estes dados de FTIR, foi possível confirmar que a maioria das amostras a partir de 200 h de exposição estava diferenciada do tempo inicial (em destaque no gráfico as amostras 7 e 9), como mostrado com os dados de XRS na Figura 33-a.



FIGURA 35: Gráficos de scores (a, b) e de *loadings* (c) para todas as tintas, relativos ao teste QUV, com dados de FTIR, relativos ao teste QUV.

Resultados do teste Salt Spray para as tintas

A exposição à câmara de névoa salina é o teste mais agressivo quando comparado aos anteriores. O objetivo deste teste foi simular um ambiente marítimo e verificou-se que as amostras após 5 dias de exposição (120 h) foram muito alteradas e perderam completamente suas características na Figura 36 (os números no interior dos círculos representam as amostras de tintas).



FIGURA 36: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para todas as tintas, após o teste de exposição à névoa salina.

Com os gráficos das Figuras 36 e 37, podem ser observadas tendências similares entre os resultados. A informação sobre o processo de corrosão no painel devido à interação com a solução salina e, consequentemente, a formação de óxido de ferro pode ser verificada, apenas com a faixa onde é possível visualizar as linhas de emissão para o Fe.

Os dados utilizando FTIR para o teste *Salt Spray* são mostrados na Figura 37. A dimensão da matriz de dados também foi de 20x374. Para este modelo, foram necessárias 4 componentes principais, com as seguintes variâncias PC1 (65%), PC2

(18%), PC3 (7%) e PC4 (4%), totalizando 93% da variância explicada. Neste caso, os ensaios foram diferenciados devido às alterações muito significativas das amostras, e a FTIR confirmou esta informação. No gráfico 37-a, os números ao lado dos círculos representam as amostras, confirmando a menor resistência para as tintas 6 e 10.



FIGURA 37: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para todas as tintas, relativos ao teste de exposição à névoa salina, com dados de FTIR.

Alguns comentários devem ser ressaltados sobre o desempenho das amostras de tintas que são compostas por resina alquídica (Quadro 5). As amostras apresentaram desempenho restrito, principalmente no teste de intemperismo rural e Salt Spray, devido a algumas propriedades da resina: resistência baixa à umidade proveniente de intemperismo e também, ao meio contendo solução salina.

Resultados gerais para os primers

O desempenho das amostras de *primers* foi avaliado considerando a resistência aos testes. Assim, foram realizadas análises exploratórias individuais, considerando todos os testes aos quais estas foram submetidas, tais como, intemperismo rural, exposição à radiação ultravioleta, névoa salina, equipamento *Q*-*Fog* e câmara úmida, com o intuito de avaliar e comparar o desempenho de cada *primer* perante todos os testes simultaneamente.

Devido à necessidade crescente de serem substituídos produtos a base de óxido de chumbo (primers 1 e 3), foi investigada uma nova amostra de primer (4) em fase de ser introduzido no mercado.

No gráfico dos scores da Figura 38-a, pode ser verificado que para o primer 3, o teste Q-Fog foi o único teste mais agressivo, após 20 dias de exposição (amostras circuladas nesta Figura). No gráfico de *loadings* da Figura 38-b verificaram-se as linhas de emissão para: S (K α = 2,308 keV), Cl (K α = 2,622 keV), Fe e Pb (L α = 10,552, L β = 12,614 e L γ = 14,765 keV).



FIGURA 38: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para a amostra de primer 3, relativos aos testes de intemperismo rural, QUV, Salt Spray, Q-Fog e câmara úmida, na região de 0,00 a 17,98 keV.

O primer 4 (Figura 39) apresentou diferenciações das amostras desde o tempo inicial, para 10 dias de exposição para os testes de intemperismo rural, QUV e principalmente para o Q-Fog e o Salt Spray (amostras circuladas nesta Figura). No gráfico de loadings da Figura 39-b verificaram-se as linhas de emissão para: Ca, Ti (K α = 4,509 e K β = 4,932 keV) e Fe.

O teste QUV foi o mais agressivo para o primer 2 e o Q-Fog para o primer 3.

Já, o teste de intemperismo rural (estrelas pretas) foi o menos agressivo, como pode ser observado nos gráficos das Figuras 38-a e 39-a.



FIGURA 39: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para a amostra de primer 4, relativos aos testes de intemperismo rural, QUV, Salt Spray, Q-Fog e câmara úmida, na região de 0,00 a 17,98 keV.

Conclusões Preliminares

Um método inovador para o controle de qualidade de vernizes foi desenvolvido a partir de informações obtidas de espectros de raios-X em conjunto com a ferramenta quimiométrica PCA. Os dados apresentados salientaram a importância da região de espalhamento de raios-X para as amostras de vernizes. As avaliações das amostras de vernizes, tintas e *primers*, sob diferentes ensaios, mostram claramente a potencialidade do método para monitorar o desempenho e a resistência destas.

A principal vantagem observada com o desenvolvimento deste trabalho é que a técnica XRS, já consolidada para a determinação de inorgânicos, também pode ser empregada concomitantemente para detectar variações na composição orgânica (caso dos vernizes).

Referências Bibliográficas

[1] Jenkis R.; **X-ray fluorescence spectrometry**, 2^a ed., Wiley-Interscience: New York, 1999.

[2] Smith, K. A.; Cresser, M. S. (editores); Soil and Environmental Analysis Modern Instrumental Techniques, Cap. 7, 3ª ed., Marcel Dekker: New York, 2004.

[3] Atkins, P.; Princípios de Química, Bookman: Porto Alegre, 2001.

[4] Souza, A. A.; Farias, R. F.; Elementos de Química Quântica, Editora Átomo: Campinas, 2007.

[5] Branco, R. P. O. (coordenadora e autora); **Química Forense sob olhares** *eletrônicos*, Millennium Editora: Campinas, 2006.

[6] Compton, A. H., A quantum theory of the scattering of X-rays by light elements, *Phys. Rev.* 1923, **21**, 483.

[7] Compton, A. H., The spectrum of scattered X-rays, Phys. Rev. 1923, 21, 410.

[8] Van Gysel, M.; Lemberge, P.; Van Espen, P. J., Description of Compton peaks in energy-dispersive X-ray fluorescence spectra, X-Ray Spectrom. 2003, **32**, 139.

[9] Vincze, L.; Vekemans, B.; Jannsens, K.; Adams, F., Modeling of photon scattering at high X-ray energies: experiment versus simulation, J. Anal. At. Spectrom. 1999, **14**, 529.

[10] Fernandez, J. E., Compton and Rayleigh double scattering of unpolarized radiation, *Phys. Rev. A* 1991, **44**, 4232.

[11] Singh, P.; Mehta, D.; Singh, N.; Puri, S.; Shahi, J. S., Measurements of Rayleigh, Compton and resonant Raman scattering cross-sections for 59.536 keV γ -rays, Nucl. Instrum. Meth. B 2004, 225, 198.

[12] Pratt, R. H., Tutorial on fundamentals of radiation physics: interactions of photons with matter, *Radiat. Phys. Chem.* 2004, **70**, 595.

[13] Kessler, T.; Hoffmann, P.; Greve, T.; Ortner, H. M., Optimization of the identification of chemical compounds by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry and subsequent multivariate analysis, *X-ray Spectrom*. 2002, **31**, 383.

[14] Henrich, A.; Hoffmann, P.; Ortner, H. M.; Greve, T.; Itzel, H., Non-invasive identification of chemical compounds by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, combined with chemometric methods of data evaluation, *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000, **368**, 130.

[15] Hubbell, J. H., Summary of existing information on the incoherent scattering of photons, particularly on the validity of the use of the incoherent scattering function, *Radiat. Phys. Chem.* 1997, **50**, 113.

[16] Tsuji, K.; Injuk, J.; Van Grieken, R. (editores); **X-ray spectrometry: recent** technological advances, Wiley-Interscience: Chichester, 2004.

[17] Bueno, M. I. M. S.; Castro, M. T. P. O.; Souza, A. M.; Oliveira, E. B. S.; Teixeira, A. P., X-ray scattering processes and chemometrics for differentiating complex samples using conventional ED-XRF equipment, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 2005, **78**, 96.

[18] Martens, C. R., **Technology of paints, varnishes and lacques**, Reinhold Book: New York, 1968.

[19] Fazano, C. A. T. V., *Tintas: métodos de controle de pinturas e superfícies*, Hemus:São Paulo, 2002.

[20] Associação Brasileira de Normas Técnicas, 01.033 NBR 7011, 1981.

[21] Annual Book of ASTM Standards, Vol. 06.01, 1998.

[22] Fazenda, J. M. R. (Coordenador); **Tintas e vernizes - Ciência e Tecnologia**, 3ª ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2005.

[23] Overbeek, A.; Bückmann, F.; Martin, E.; Steenwinkel, P.; Annable, T., Prog. Org. Coat. 2003, **48**, 125.

[24] Hou, X.; He, Y.; Jones, B. T., Recent Advances in Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry, *Appl. Spectrosc. Rev.* 2004, **39**, 1.

[25] Janssens, K.; Vittiglio, G.; Deraedt, I.; Aerts, A.; Vekemans, B.; Vincze, L.; Wei, F.; De Ryck, I.; Schalm, O.; Adams, F.; Rindby, A.; Knöchel, A.; Simionovici, A.; Snigirev, A., Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry, *X-Ray Spectrom*. 2000, **29**, 73.

[26] Carriveau, G. W.; Shekkey, M., A study of rembrandt drawings using X-ray fluorescence, *Nucl. Instrum. Meth.* 1982, **193**, 297.

[27] Daniels, A. E., Kominsky, J. R., Clark, P. J., Evaluation of two lead-based paint removal and waste stabilization technology combinations on typical exterior surfaces, *J. Hazard. Mater.*2001, **87**, 117.

[28] Ida, H., Segawa, T., Tohyama, S., Kawai, J., Analysis of painted steel by a handheld X-ray fluorescence spectrometer, *Spectrochim*. Acta Part B 2005, **60**, 249.

[29] Szökefalvi-Nagy, Z., Demeter, I., Kocsonya, A., Kovács, I., Non-destructive XRF analysis of paintings, Nucl. Instrum. Meth. B 2004, **226**, 53.

[30] Kanngießer, B.; Malzer, W.; Rodriguez, A. F.; Reiche, I., Three-dimensional micro-XRF investigations of paint layers with a tabletop setup, *Spectrochim*. Acta Part B 2005, **60**, 41.

[31] Ferrero, J. L.; Roldán, C.; Juanes, D.; Carballo, J.; Pereira, J.; Ardid, M.; Llluch, J. L.; Vives, R., Study of inks on paper engravings using portable ED-XRF spectrometry, *Nucl. Instrum. Meth. B* 2004, **213**, 729.

[32] Echard, J.-P., In situ multi-element analyses by energy-dispersive X-ray fluorescence on varnishes of historical violins, Spectrochim. Acta Part B 2004, **59**, 1663.

[33] Geladi, P., Chemometrics in spectroscopy Part1. classical chemometrics, Spectrochim. Acta Part B 2003, **58**, 767.

[34] Bro, R., What is in chemometrics for the analytical chemist?, Anal. Chim. Acta 2003, **500**, 185.

[35] Wold, S.; Esbensen, K.; Geladi, P., Principal Component Analysis, Chemom. Intell. Lab. Syst. 1987, **2**, 37.

[36] Massart, D. L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J., Handbook of chemometrics and qualimetrics- Part A, Elsevier: Amsterdã, 1997.

[37] Smith, B. C., Fundamentals of Fourier transformed infrared spectroscopy, CRC Press: Boca Raton, 1996.

[38] Meijer, M., Review on the durability of exterior wood coatings with reduced VOCcontent, *Prog. Org. Coat.* 2001, **43**, 217.

[39] George, B., Suttie, E., Merlin, A., Deglise, X., Photodegradation and photostabilisation of wood - the state of the art, *Polym. Degrad. Stab.* 2005, **88**, 268.

[40] Gnecco, C.; Mariano, R.; Fernandes, F., Apostila Técnica de Pintura de Manutenção Industrial, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2004.

[41] Mungers, C. G., **Corrosion prevention by protective coatings**, 2^a ed., National Association of Corrosion Engineers: Houston, 1999.

[42] Bueno, W. A., *Manual de Espectroscopia Vibracional*, McGraw Hill: São Paulo, 1989.

Capítulo 2

Análise de imagens digitais dos filmes de

píntura seca

Âmbito do Capítulo 2

As mesmas amostras submetidas a diferentes testes de desempenho reportados no Capítulo 1, foram digitalizadas com um scanner convencional. Após a aquisição das imagens, foi efetuada a conversão destas em histogramas de cores na escala de tons de cinza (0 a 255). Os histogramas resultantes foram organizados em uma matriz e analisados por PCA. Neste estudo, será então apresentado um método complementar para avaliar a qualidade destas amostras.

Revisão Bibliográfica

Amplitude das informações provenientes de imagens

Imagens geradas por meio de diferentes técnicas/instrumentos (Espectroscopias Raman e FTIR, microscopias ótica e eletrônica, câmeras digitais, scanner; etc.) estão sendo utilizadas em estudos científicos e de controle de qualidade, concomitantemente com outras técnicas, para auxiliar a interpretação e obtenção de informações [1, 2].

A relevância desta forma de informação está na versatilidade em resolver questões ligadas a diversas áreas, tais como ciência dos materiais [3], medicina, processos industriais, controle de qualidade de alimentos e de fármacos [4].

Neste sentido, as informações provenientes de imagens podem ser amplificadas, quando convertidas na forma de matrizes. Para esta conversão, é fundamental que a escala de cor seja a mesma para todas as imagens em estudo. Dentre as cores mais utilizadas podem ser citadas aquelas da escala em tons de cinza, com a qual a imagem passa a ser descrita por uma faixa de 256 cores que corresponde a 8 *bits* por pixel, 256 = 2⁸; onde o 0 (zero) representa a cor preta e o 255, a branca. A escala de 256 cores é suficiente para a maioria das aplicações, pois o olho humano consegue distinguir uma faixa restrita, aproximadamente entre 30 e 40 níveis de cinza. Podem ser utilizadas também outras intensidades de cor de dados de imagem: 2 (imagens binárias), 12, 16 ou 32 *bits* por pixel [3, 4]. Um exemplo de estudos de imagens utilizado para processos industriais é um sistema automático de inspeção de medidas desenvolvido por Patricio e Maravall [5]. Os autores usaram histogramas de cores na escala de tons de cinza, gerados a partir de imagens digitais, para substituir a inspeção visual no processo de fabricação de plataformas de madeiras. Estas são geralmente utilizadas para o transporte e armazenamento de materiais. Neste estudo, os autores aplicaram um método computacional estatístico (Bayesian Method). O referido método introduz a utilização do histograma de cores combinado ao método estatístico na detecção de fissuras muito estreitas neste tipo de produto. De acordo com os autores, este é um dos mais graves problemas ligados à inspeção visual destas plataformas.

Para tintas, são reportados trabalhos utilizando a microscopia eletrônica de varredura (SEM, Scanning Electron Microscopy) e a ED-XRS [6, 7]. Fay et alii. [7] utilizaram a combinação destas técnicas para analisar características de filmes de tintas considerando composição e heterogeneidade. As imagens obtidas com a SEM foram úteis para verificar que não foi alcançada a concentração do volume de pigmento crítica. Os autores atribuem esta informação ao fato que a quantidade de veículo utilizada na composição da tinta não foi suficiente para preencher todos os interstícios entre as partículas. Estas técnicas são muito úteis quando é necessário analisar a composição química de tintas e a estrutura a níveis micrométricos.

Zhang et alii. [8] descreveram um estudo envolvendo obtenção de informação química a partir de dados de imagem obtidos com Espectroscopia Raman e avaliados com métodos quimiométricos, tais como PCA, Análise de Agrupamentos (Cluster Analysis), DCLS (Direct Classical Least Squares) e Resolução de Curva Multivariada (MCR, Multivariate Curve Resolution). Os autores avaliaram áreas mapeadas (dimensões de 400 x 400 μm) de superfícies de comprimidos de amostras de fármacos. Neste caso, a PCA mostrou a correlação dos scores com espectros de referência para cada um dos constituintes dos comprimidos: avicel, lactose, benzoato de sódio e estearato de magnésio.

Outra contribuição interessante desenvolvida por Gaiao et alii. [9] foi a utilização de imagens obtidas por meio de WebCam para a detecção do ponto final em titulações (como exemplos, espectrofotométricas, potenciométricas e

Capítulo 2

condutimétricas). O método apresentado por estes autores foi denominado de DIB (Digital Image - Based) titulação. O sinal foi monitorado com valores baseados na escala RGB (*Red Green Blue*) representando as cores, vermelho, verde e azul, respectivamente, para cada imagem digital. Este método foi aplicado em titulações de soluções aquosas de HCI e H₃PO₄ e determinação de alcalinidade total em águas minerais e de torneira. Os resultados obtidos foram comparados com titulação espectrofotométrica e avaliados por meio de um teste *t* pareado, com o qual os autores não verificaram diferenças estatísticas, a um nível de confiança de 95%. Os desvios padrões foram idênticos para ambos os métodos, com uma precisão um pouco melhor para a titulação DIB nas determinações de alcalinidade total. Os autores enfatizaram a eficiência e potencialidades desta forma de análise química quantitativa com um aparato de baixo custo (*WebCam*) empregado como detector analítico, apresentando-se uma alternativa economicamente viável.

Com o uso desta mesma escala - RGB, Borin *et alii*. [10] acompanharam a quantificação de colônias de lactobacilos em leite fermentado comercial, utilizando imagens digitalizadas fornecidas por um scanner de uso doméstico. Os autores utilizaram vetores de dados unidimensionais baseados em curvas de valores de distribuição da freqüência (histogramas) para as 3 cores (RGB). Dois modelos foram desenvolvidos: o primeiro foi um não-linear utilizando LS - SVM (*Least Squares Support Vector Machine*) e um linear baseado em PLS. Ambos os modelos foram utilizados para calcular o número de colônias de lactobacilos. Os erros para a quantificação dos lactobacilos ficaram na ordem de 10%. Este fato indicou que o método proposto pode ser utilizado para contagem automatizada deste tipo de colônia.

Paciornik et alii. [11] utilizaram um scanner comercial com resolução de 400 dpi (dots per inch) e 24 bits de cores para o desenvolvimento de método que relacionou cor à concentração de Hg em amostras de peixes. Para esta medida, os autores obtiveram um padrão de cor a partir de uma reação de spot test e a digitalizaram com o auxílio do scanner. Para o estudo das cores e suas relações com a concentração do metal de interesse, os autores utilizaram alguns modelos que incluem diferentes escalas de cores. Os melhores resultados foram para a escala Hue-Lightness-Saturation. O limite de detecção estimado para um intervalo de

calibração de 100 a 600 ng foi da ordem de 0,007 μ g g⁻¹ na amostra original (massa úmida).

A aplicação de imagens na escala RGB digitalizadas com o uso de uma Câmara Digital Convencional (CCD, Commom Digital Camera) em amostras de alimentos foi investigada por Antonelli *et alii*. [12]. Os autores utilizaram estas imagens, obtendo colorgramas para as 3 cores (vermelho, verde e azul). Estes apresentam perfis similares aos de um espectro. Os colorgramas obtidos a partir de amostras de molho ao pesto foram analisados e classificados com o auxílio de um algoritmo (*Algorithm Based on the Wavelet Transform*), obtendo um modelo de reconhecimento. Os autores relataram ter obtido 100% de acertos em suas classificações com este método.

Os resultados que serão apresentados e discutidos para as amostras de primers foram divulgados na literatura científica [13]. No trabalho citado, foram digitalizados vários painéis de aço-carbono recobertos com os primers e submetidos a testes diversos, como já foi detalhado no Capítulo 1. Para esta etapa, contou-se com o auxílio de um scanner convencional. Posteriormente, as imagens foram convertidas em histogramas na escala de cores em tons de cinza e estes foram criteriosamente estudados com PCA. Este método revelou-se eficaz na seleção da amostra mais resistente, com a particularidade que a inspeção foi ausente de subjetividade e com maior detalhamento do que a visual.

A análise de imagens convertidas em matrizes matemáticas pode ser feita com inúmeras ferramentas quimiométricas, algumas foram exemplificadas nesta revisão. Nesta tese, será dada ênfase a analise exploratória com PCA [14].

Parte Experimental

Equipamentos e Amostras

Para a digitalização das imagens dos painéis foi utilizado um scanner convencional (TCE, FU669D, China). A resolução foi de 300 dpi e o tamanho da

imagem foi de 850 x 1800 *pixels* (largura x altura), aproximadamente. As imagens originais foram convertidas para a escala de cores em tons de cinza (8 bits/channel) e o tamanho de todas as imagens foi padronizado para as medidas descritas no Quadro 8, utilizando o programa computacional MGI Photosuite 1.06 (MGI Software Corp., Ontário, Canadá). Para a aquisição das imagens, foram desabilitados os ajustes automáticos do scanner, tais como, brilho e contraste.

As amostras foram os painéis submetidos aos diferentes testes de exposição reportados no **Capítulo 1**.

| COADRO D. Resolute das cardelensieds das intragens. | | | |
|--|----------|--|--------------------------|
| Testes | Amostras | Dimensão final da imagem (largura x altura <i>pixel</i> s) | Número de histogramas |
| Não-acelerado | | | |
| Intemperismo rural | Verniz | 700 x 1400 | 133 |
| | Tinta | 600 x 1300 | 50 |
| | Primer | 800 x 1700 | 8 |
| Acelerados | | | |
| QUV | Verniz | 700 x 1400 | 114 |
| | Tinta | 600 x 1300 | 60 |
| | Primer | 800 x 1700 | 12 |
| Salt Spray | Tinta | 600 x 1300 | 20 |
| | Primer | 800 x 1700 | 10 |
| Q-Fog | Primer | 800 x 1700 | 12 |
| Câmara úmida | Primer | 800 x 1700 | 12 |

QUADRO 8: Resumo das características das imagens.

Análise exploratória das imagens

As imagens foram previamente convertidas em histogramas, ou seja, a informação da cor foi transformada em números. Para a análise com PCA, a matriz foi organizada com o número de histogramas (linhas) descrito no Quadro 8 e as 256 variáveis correspondentes à escala de cores em tons de cinza, entre 0 e 255. As variáveis foram auto-escaladas [15]. Para o tratamento dos dados, foram utilizados os mesmos programas computacionais descritos na **Parte Experimental** da seção **Tratamento dos dados para a análise exploratória** do **Capítulo 1**.

Resultados e Discussão

Resultados dos testes de exposição ao intemperismo rural para os vernizes

A exatidão e precisão do scanner foram calculadas e variaram entre -7 e 3% (média = -1%, n = 3) e, entre 1 e 8% (média 3%, n = 3), respectivamente. Estes valores foram obtidos com a digitalização de 3 réplicas de cada cor na escala de tons de cinza (0-255). Cada cor foi representado por quadrados (3 x 3 cm) e, a partir destes, foi efetuada a comparação das cores (em números) obtidas com a ajuda do programa computacional Adobe PhotShop CS (Adobe Systems, San Jose , EUA), com aquelas reconhecidas pelo programa MatLab.

A partir deste ponto, todas as imagens descritas poderão ser localizadas no final deste Capítulo em seqüência (página 99).

A Figura 40 mostra dois histogramas obtidos para o substrato de madeira recoberto com o verniz 12, no tempo inicial – 0 e após 180 dias de exposição. A Figura 40-a mostra o histograma da amostra no tempo 0 (sem ser exposta a qualquer tipo de teste). Neste caso, visualizam-se claramente cores mais claras, variando de 120 a 180. Esta figura apresenta no detalhe uma imagem do painel que foi digitalizada. A Figura 40-b mostra o mesmo verniz 12, porém após 180 dias de exposição ao intemperismo rural. Neste caso, fica evidenciado o escurecimento do painel, com o aumento da freqüência das cores deslocadas para o intervalo de 50 a 100 (cores mais escuras).

Esta Figura 40 permite prever um grande potencial analítico para amostras digitalizadas. Desta forma, foram efetuadas diversas análises de componentes principais para os vernizes, tintas e *primers*.

Inicialmente serão abordados os resultados para os vernizes. Na discussão do Capítulo 1, foram mostrados resultados para os vernizes 2 e 12. Da mesma forma, para esta discussão das imagens, estes mesmos vernizes serão utilizados. A Figura 41 mostra os gráficos de scores (a) e de *loadings* (b) da PCA para o verniz 2. Ao lado de cada um dos pontos do gráfico de scores da Figura 41-a, foi posicionada sua

respectiva imagem. Nesta figura pode ser observado como ponto de referência, como era de se esperar, que o tempo - inicial (0) apresentasse uma coloração totalmente distinta dos demais períodos. Entretanto, não foi possível observar uma tendência nesta separação, pois os tempos entre 60 e 180 dias encontravam-se formando um mesmo grupo. No gráfico de *loadings* (Figura 41-b), pode-se confirmar que as cores mais claras (86 a 103) caracterizavam o tempo inicial e as cores mais escuras (22 a 85) estavam relacionadas com os demais períodos.

Já na análise do verniz 12 (Figura 42), percebeu-se nitidamente um padrão de separação com as amostras posicionadas (da direita para a esquerda), desde o tempo 0 até o tempo de 180 dias. Diante destas observações, pode-se inferir que o verniz 2 é mais resistente que o verniz 12, pois este último apresentava um padrão de degradação, onde os scores das imagens com diferentes tempos de exposição estão distribuídas, em seqüência pela PC1. Além disso, percebe-se nitidamente que os painéis de madeira recobertos com o verniz 12 (Figura 42) não apresentavam um bom estado de conservação, evidenciado pela formação de fissuras. Isto comprova a ineficiência deste verniz em promover uma maior proteção ao painel de madeira. Novamente, há mudança na superfície da camada deste verniz recobrindo os painéis, apresentando cores mais escuras. Finalmente, estes resultados comprovam e complementam as observações discutidas no Capítulo 1: a camada de verniz 2 promoveu efetivamente maior proteção que a de verniz 12. Com a junção dos dados apresentados e discutidos do Capítulo 1, combinados às informações das imagens, foi possível classificar o desempenho dos vernizes em ordem decrescente de resistência: 17 a 13, 11 a 9, 7 a 4, 2, 12, 8, 3 e 1.

Resultados dos testes de exposição à radiação ultravioleta com umidade (QUV) para os vernizes

Para este teste, de forma semelhante ao apresentado no Capítulo 1, serão mostrados os resultados para os vernizes 8 e 17. A Figura 43 mostra o gráfico de scores para o verniz 8. No caso deste verniz, é notado um padrão de separação com as amostras dispostas de acordo com o aumento do tempo de exposição. É
notado também o contínuo escurecimento da camada superficial dos vernizes (ver loadings na Figura 43-b), com o aumento do tempo de exposição. Para o verniz 17 (Figura 44), este padrão de separação não é observado, evidenciado sua maior resistência a este teste. Uma observação interessante é que o filme deste verniz teve o seu brilho muito reduzido com o decorrer do teste, e as cores dos painéis, após 200 h, mostraram-se mais escuras. Nas discussões com XRS apresentadas no Capítulo 1, não foi observado uma distinção entre estes dois vernizes. Isto pode ter sido devido a dois fatores: (1) a XRS não detectou modificações químicas nas camadas de vernizes quando da aplicação dos testes com QUV ou (2) as modificações nestes vernizes foram apenas devido às alterações nas cores (modificações detectadas com as imagens e PCA).

Resultados dos testes de exposição ao intemperismo rural para as tintas

A título de ilustração, a Figura 45 mostra dois histogramas para a tinta 6 submetida ao teste com névoa salina. Novamente, visualizou-se o escurecimento da superfície da camada de tinta que recobria o painel; porém, desta vez, devido à corrosão do mesmo.

Para o teste com o intemperismo rural, a PCA mostrou dois grupos distintos (ver Figura 46). No primeiro deles, notou-se um agrupamento das amostras do tempo 0. Juntamente com estas amostras estão localizados os painéis das amostras 2 a 4 e 6 a 9 (ver Figura 46-a). Em geral, a camada de pintura manteve suas características após terem sido expostas por um período total de 120 dias. Já, as tintas 1, 5 e 10 estão afastadas do grupo que contêm as tintas resistentes e o tempo 0. Estas três tintas mostraram um escurecimento da superfície evidenciando uma menor resistência a este teste (ver *loadings* na Figura 46-b). Houve um decréscimo de aproximadamente 50% nos valores medidos para o brilho, desde o tempo inicial até 90 dias. Com o término dos testes, estes valores reduziram-se a 75% em relação ao valor inicial.

Resultados dos testes de exposição à radiação ultravioleta com umidade (QUV) para as tintas

Nos testes de exposição à radiação ultravioleta com umidade, foram observadas as mesmas características dos testes com o intemperismo rural. Entretanto, as tintas 5 e 6 foram as menos resistentes, como mostra o gráfico de scores da Figura 47-a. Estas afirmações estão concordantes com aquelas observadas no Capítulo 1. Mais uma vez, as amostras tornaram-se escuras com o avanço dos testes (ver *loadings* na Figura 47-b). A perda de brilho foi muito drástica no teste QUV, houve um decréscimo de aproximadamente 50% nos valores medidos para o brilho, com 100 h decorridas. Com 300 h, estes valores reduziram-se a 75% em relação ao valor inicial e ficaram menores ainda com 500 h.

Resultados do teste de exposição à névoa salina (Salt Spray) para as tintas

Os dados para o teste com a névoa salina mostraram resultados impactantes. A Figura 48-a mostra os gráficos de scores da PCA calculada. Neste caso, verificouse que as amostras no tempo 0 estavam totalmente agrupadas e após 5 dias (120 h) de testes, ficaram dispostas na seguinte ordem: tinta 7, 9, 5, 4, 2, 3, 8, 1, 6 e 10. As amostras 6 e 10 foram as menos resistentes, como pode ser notado pela superfície totalmente degradada pelo processo de corrosão. Este dado já havia sido previamente confirmado pelas análises com XRS e PCA, mostradas na Figura 36 do Capítulo 1.

Resultados gerais para os primers

Para os dados que serão apresentados, convencionou-se utilizar um modelo para cada *primer*, pois com a análise dos quatro tipos de amostras, em um mesmo conjunto de dados, verificou-se claramente que há forte influência das cores nos resultados. Considerando que este fato não era concordante com os resultados que estavam sendo visualizados e o intuito do método era avaliar quais amostras conseguiam manter as superfícies dos substratos mais inalteradas, optou-se por modelos individuais. O critério para avaliar o desempenho, neste caso, foi a resistência aos 4 testes, seguida dos períodos de exposição e se as amostras estavam diferenciadas das amostras de referência.

O gráfico de scores para o primer 4 é mostrado na Figura 49-a. Inicialmente, verifica-se que um grupo de amostras composto pelas de referência (tempo 0) e de intemperismo rural. As imagens dos painéis submetidos aos testes *Salt Spray* (ss), por 10 e 20 dias; QUV por 30 dias; câmara úmida (hc) por 30 dias e Q-Fog por 30 dias ficaram separadas deste grupo e apresentaram modificações em suas cores, após estes períodos de exposição. Com o auxílio do gráfico de *loadings* (Figura 49-b), constatou-se que as cores dos painéis submetidos ao *Salt Spray* tornaram-se mais escuras (0 - 130), sendo que para o grupo que inclui as amostras de referência, as cores eram entre 131 e 160. As outras amostras ficaram com cores mais claras (quv, hc e qfog) entre 161 e 255.

Os dados discutidos para as imagens foram concordantes com aqueles apresentados no Capítulo 1 e ambas as informações apontam para o primer 4 como o de pior desempenho.



FIGURA 40: Histogramas de cores para a amostra de verniz 12 submetida ao intemperismo rural e suas respectivas imagens.



FIGURA 41-a: Gráficos de scores para a amostra de verniz 2 submetida ao intemperismo rural e suas respectivas imagens.

<u>Capítulo 2</u>



FIGURA 41-b: Gráficos de loadings para a amostra de verniz 2 submetida ao intemperismo rural.



FIGURA 42-a: Gráficos de scores para a amostra de verniz 12 submetida ao intemperismo rural e suas respectivas imagens.





FIGURA 42-a: Gráficos de loadings para a amostra de verniz 12 submetida ao intemperismo rural e suas respectivas imagens.



FIGURA 43-a: Gráficos de scores para a amostra de verniz 8 submetida à radiação ultravioleta com umidade e suas respectivas imagens.



FIGURA 43-b: Gráficos de loadings para a amostra de verniz 8 submetida à radiação ultravioleta com umidade.





FIGURA 44-a: Gráficos de scores para a amostra de verniz 17 submetida à radiação ultravioleta com umidade e suas respectivas imagens.



FIGURA 44-b: Gráficos de loadings para a amostra de verniz 17 submetida à radiação ultravioleta com umidade.



FIGURA 45: Histogramas de cores para a amostra de tinta 6 submetida à névoa salina e suas respectivas imagens.



FIGURA 46-a: Gráficos de scores para as amostras de tintas submetidas intemperismo rural e suas respectivas imagens.



FIGURA 46-b: Gráficos de loadings para as amostras de tintas submetidas intemperismo rural.



FIGURA 47-a: Gráficos de scores para as amostras de tintas submetidas à radiação ultravioleta com umidade e suas respectivas imagens.



FIGURA 47-b: Gráficos de loadings para as amostras de tintas submetidas à radiação ultravioleta com umidade.



FIGURA 48-a: Gráficos de scores para as amostras de tintas submetidas à névoa salina e suas respectivas imagens.

<u>Capítulo 2</u>



FIGURA 48-b: Gráficos de loadings para as amostras de tintas submetidas à névoa salina.



FIGURA 49-a: Gráficos de scores para o primer 4 submetido a diferentes testes.

<u>Capítulo 2</u>



FIGURA 49-b: Gráficos de loadings para o primer 4 submetido a diferentes testes.

Conclusões Preliminares

Os resultados gerados pelos histogramas de cores, a partir das imagens digitalizadas, em conjunto com a análise exploratória mostraram potencialidades para o controle de qualidade de tintas. Dentre estas, está a diferenciação de diversos tipos de amostras (vernizes, tintas e *primers*), concordante com os processos de degradação relatados para os testes de exposição.

Estes resultados podem ser atribuídos às composições e, principalmente à capacidade de proteção do filme de pintura. Os modelos propostos dependem impreterivelmente de processos onde as variações na superfície, tais como, cor e textura, estejam diretamente relacionadas com propriedades das amostras.

A combinação dos procedimentos demonstrados evidencia uma boa alternativa para fabricantes de tintas no controle de qualidade e desenvolvimento de produtos. Estes métodos auxiliam este processo, tornando a inspeção mais criteriosa e isenta de julgamentos individuais e, em alguns casos, subjetivos.

Referências Bibliográficas

[1] Lavine, B.; Workman Jr., J. J., Chemometrics, Anal. Chem. 2004, 76, 3365.

[2] Geladi, P.; Sethson, B.; Nyström, J.; Lillhonga, T.; Torbjörn, L.; Burger, J., Chemometrics in spectroscopy Part 2. Examples, Spectrochim. Acta Part B 2004, **59**, 1347.

[3] Wojnar, L.; *Image Analysis: Applications in Materials Engineering*, CRC Press: Boca Raton, 1999.

[4] RUSS, J. C.; Image Processing Handbook, CRC Press: New York, 1992.

[5] Patricio, M. A.; Maravall, D., A novel generalization of the gray-scale histogram and its application to the automated visual measurement and inspection of wooden Pallets, *Image Vision Comput.* 2007, **25**, 805.

[6] Scholes, F. H.; Furman, S. A.; Hughes, A. E.; Markley, T. A., Corrosion in artificial defects, I: Development of corrosion, *Corros. Sci.* 2006, **48**, 1812.

[7] Fay, F.; Linossier, I.; Langlois, V.; Haras, D.; Vallee-Rehel, K., SEM and EDX analysis: Two powerful techniques for the study of antifouling paints, *Prog. Org. Coat.* 2005, **54**, 216.

[8] Zhang, L.; Henson, M. J.; Sonja Sekulic, S., Multivariate data analysis for Raman imaging of a model pharmaceutical tablet, *Anal. Chim. Acta* 2005, **545**, 262.

[9] Gaiao, E. N.; Martins, V. L.; Lyra, W. S.; Almeida, L. F.; Silva, E. C.; Araújo, M. C. U., Digital image-based titrations, Anal. Chim. Acta 2006, **570**, 283.

[10] Borin, A.; Ferrão, M. F.; Mello, C.; Cordi, L.; Pataca, L. C. M.; Durán, N.; Poppi, R. J., Quantification of *Lactobacillus* in fermented milk by multivariate image analysis with least-squares support-vector machines, *Anal. Bioanal. Chem.* 2007, **387**, 1105.

[11] Paciornik, S.; Yallouz, A. V.; Campos, R. C.; Gannerman, D., Scanner Image Analysis in the Quantification of Mercury using Spot-Tests, J. Braz. Chem. Soc. 2006, **17**, 156.

[12] Antonelli, A.; Cocchi, M.; Fava, P.; Foca, G.; Franchini, G. C.; Manzini, D.; Ulrici, A., Automated evaluation of food colour by means of multivariate image analysis coupled to a wavelet-based classification algorithm, *Anal. Chim. Acta* 2004, **515**, 3.

[13] Pereira, F. M. V.; Bueno, M. I. M. S., Image evaluation with chemometric strategies for quality control of paints, *Anal. Chim. Acta* 2007, 588, 184.

[14] Bro, R., What is in chemometrics for the analytical chemist?, Anal. Chim. Acta 2003, **500**, 185.

[15] Massart, D. L.; Chemometrics: a Textbook, Elsevier: Amsterdam, 1990.

XRS e PLS na construção de modelos de

calíbração de propríedades de amostras de

vernízes e tíntas

Âmbito do Capítulo 3

Neste Capítulo, dados relativos a propriedades físicas e químicas das amostras líquidas de vernizes e de tintas, descritas no Capítulo 1, foram utilizados em conjunto com os espectros obtidos no equipamento de ED-XRF. A partir destas informações, foram estudadas propostas de modelos de calibração multivariada para o controle de qualidade destas amostras.

Dentre as propriedades estão incluídas: teor de sólidos/massa, massa específica, poder de cobertura, viscosidade e tempo de secagem.

Revisão Bibliográfica

Calibração multivariada - Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

O método PLS tem como base a PCA [1, 2]. Na utilização do PLS, é necessária a escolha de um grupo de amostras que formarão um conjunto de calibração. Com este grupo, constrói-se um modelo de calibração para relacionar as respostas instrumentais ou variáveis independentes (matriz **X**) com a propriedade de interesse ou variáveis dependentes (matriz **Y**) de um determinado tipo de amostra, por meio de um vetor (β) que contém os coeficientes de regressão. Uma das formas para se escolher as amostras que formarão o conjunto de calibração pode ser com a utilização da PCA [1, 3]. Este conjunto de calibração deve representar toda região a ser modelada. As respostas instrumentais (**X**) podem ser espectros obtidos na região dos raios-X ou do infravermelho. Nos cálculos efetuados em PLS, são feitas duas decomposições pela PCA. A primeira para a matriz **X** e a segunda para a matriz **Y**. A Equação 10 mostra a decomposição da matriz **Y**.

onde, **U**, **Q**' e **F*** são matrizes de scores, loadings e uma matriz de erros, respectivamente, para a matriz de dados **Y** (por exemplo, alguma propriedade física ou química) [3, 4].

O principal objetivo do PLS é encontrar uma correlação entre X e Y. Uma relação interna pode ser conseguida observando os scores de Y (u) e de X (t), por meio de uma relação linear, conforme a Equação 11:

$$\hat{u}_h = b_h t_h$$
 Equação (11)

onde, b_h são os coeficientes de regressão. Os coeficientes de regressão podem ser utilizados na previsão de diversas propriedades [1, 5].

Um outro aspecto a ser comentado a respeito do PLS é que, além do conjunto de calibração, deve ser utilizado também um conjunto de validação. As amostras deste conjunto não participam (amostras externas) da construção do modelo de calibração e são utilizadas para prever (validar) o modelo sugerido. Outra diferença é que o que era denominado de PC na PCA, no PLS é designado de Variável Latente (LV, Latent Variable).

Alguns fatores devem ser observados na escolha do número de variáveis latentes que será utilizado no PLS. O primeiro deles é a variância explicada em cada variável latente e o segundo é a Soma dos Quadrados dos Erros de Previsão (PRESS, *Predictive Residual Error Sum of Squares*). O número de variáveis latentes adequado é aquele onde o valor do PRESS é baixo [1]. Outros valores que devem ser observados são os de RMSEC (*Root Mean Square Error for Calibration*) para a calibração e RMSEV (*Root Mean Square Error for Validation*).

Nos experimentos com calibração multivariada, buscou-se uma alternativa para a determinação de parâmetros determinados rotineiramente em indústrias de tintas.

Técnicas analíticas combinadas a métodos quimiométricos direcionados para avaliação e controle de qualidade de pinturas

A quimiometria vem sendo continuamente utilizada em questões associadas à caracterização e conservação de patrimônios culturais. A PCA foi o método pioneiro, seguido por análises supervisionadas de *clusters* ou agrupamentos, como

exemplo, o método SIMCA (Soft Independent Modelling of Class Analogy) e ainda, pela LDA (Linear Discriminant Analysis) [6]. Há outras bases para a análise discriminante estatística, nas quais estão inseridas a Distância de Mahalanobis [7] e o Método Bayesian [6].

Marengo et alii. [8] contribuíram com investigações científicas relacionadas com amostras provenientes de patrimônio cultural. Estes autores desenvolveram um método para o monitoramento de processos de degradação em pinturas utilizando FT-Raman (Fourrier Transformed - Raman Spectroscopy) e PCA. Para este caso, foram analisados dois pigmentos inorgânicos, azul ultra-marinho (NanAl₆Si₆O₂₄S_n) e ocre vermelho (Fe₂O₃), misturados com outros componentes das pinturas. Cada composição foi aplicada na superfície das telas, sendo que as mesmas foram submetidas aos seguintes ensaios: intemperismo, radiação ultravioleta e ensaio com solução ácida. Para avaliar alterações na superfície das amostras, foram efetuadas análises periódicas com a FT-Raman. Com a PCA, verificou-se uma separação efetiva de dois grupos distintos (antes e após as exposições). Os autores utilizaram cartas de controle, tais como, Cartas de Shewhart, CUSUM (Cumulative Sums) e SMART (Scores Monitoring and Residuals Tracking), para acompanhar variações em processos. O processo em questão é o estado de preservação dos pigmentos aderidos à tela e a meta é o reconhecimento do processo de degradação. Os autores concluíram que o método proposto proporcionou a identificação de efeitos causados pela degradação nas pinturas. Os mesmos autores utilizaram estas cartas de controle associadas à ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection - FTIR) para acompanhar os efeitos da radiação ultravioleta em uma superfície tratada com a aplicação de uma solução contendo pigmento orgânico (alizarina) e óleo de linhaça, seguindo os mesmos critérios mencionados no estudo anterior [9].

Outras propriedades em tintas podem ser avaliadas com esta mesma técnica. Trata-se de um modelo PLS para calibração multivariada da viscosidade em tintas automotivas (na forma de emulsão aquosa), utilizando medidas espectrais de FT-Raman, desenvolvido por Ito *et alii*. [10]. As amostras de tintas foram preparadas com misturas de resinas e diluídas em água, atingindo-se um teor de sólidos de \approx 30%, sendo analisadas na região de 100 a 3700 cm⁻¹; os valores da propriedade de interesse foram medidos com um viscosímetro. As tintas empregadas para calibração multivariada possuíam composições químicas diferenciadas. Após a construção do modelo de calibração, os autores sugeriram a viabilidade de que as medidas de viscosidade pudessem ser feitas *on-line*, apenas com os espectros, sem geração de resíduos adicionais ou perdas de produto. Em processos industriais, medidas *on-line* são extremamente desejáveis, no sentido que qualquer variação durante a fabricação de um produto, possa ser detectada instantaneamente.

Parte Experimental

Equipamentos, Materiais e Amostras

Os equipamentos e materiais que foram necessários neste estudo encontramse na indústria Sherwin-Williams (Sumaré/SP) e na UNICAMP. No Quadro 9, pode ser visualizada a relação dos mesmos, sendo o equipamento assinalado com asterisco pertencente à UNICAMP. As amostras líquidas foram aquelas descritas nos Quadros 4 e 5 na **Parte Experimental** da seção **Amostras** do **Capítulo 1**. **QUADRO 9:** Relação dos equipamentos utilizados para medidas de várias propriedades das amostras (matriz **Y**).

| Composição | Equipamento | Modelo | Fabricante |
|--|--|------------------------|----------------------|
| Sólidos/massa (%) | Balança Estufa | AE-200 Fabbe - 01 | Metler Soc. Fabbe |
| | Painéis de vidro (espessura ≥ 4 mm) | | |
| Caracterização da pintura líquida | | | |
| Massa Específica | Picnômetro | ТКВ | ТКВ |
| Viscosidade no copo Ford nº 4 | Viscosímetro copo Ford | Ford N ^o 04 | ТКВ |
| | Banho-maria | | Nova Analítica |
| Tempo de secagem | Registrador de tempo de secagem | TDB-2711 | BYK-Gardner |
| Viscosidade Stormer | Viscosímetro Stormer | KU-1 | BYK-Gardner |
| Caracterização do filme de pintura seca | | | |
| Brilho | Medidor de brilho | Micro-TRI- Gloss | BYK-Gardner |
| Espessura do filme seco (não- destrutivo) | Medidor de espessura | PosiTector 6000 | BYK-Gardner |
| Espessura do filme seco (destrutivo) | Relógio comparador analógico | 2109\$ | Mitutoyo |
| Análise elementar | | | |
| Teores de C e H (%) | Analisador elementar (CHNS/O)* | PE-2400 SERIES II | Perkin-Elmer |

Procedimento utilizado para as medidas obtidas por XRS

A partir das amostras líquidas, foram obtidos espectros de XRS para cada uma das amostras de vernizes e tintas comerciais, gerando um total de 153 e 90 espectros, respectivamente. As condições operacionais do equipamento ED-XRF foram as mesmas descritas na **Parte Experimental** da seção **Procedimento utilizado para as medidas obtidas por XRS** do **Capítulo 1**; apenas o tempo de medida foi alterado para 100 s. As medidas foram realizadas da seguinte forma: 3 leituras para cada uma das 3 réplicas. Cada um dos vernizes foi colocado em celas de polietileno (aproximadamente 2 g) que foram recobertas com filme Mylar[®] de 3 µm de espessura e cada cela foi colocada na bandeja auto-amostradora do equipamento com capacidade para 16 amostras.

Procedimentos para determinação de propriedades dependentes para as amostras de vernizes e tintas

As amostras foram devidamente preparadas, seguindo todas as exigências das normas citadas a seguir.

Teor de sólidos

Para a obtenção de valores de teor de sólidos (ABNT - NBR 7340), foram efetuadas medidas de massa de cada uma das amostras depositadas em folhas de alumínio (8 x 8 cm) de uso doméstico. Os valores de massa das amostras devem ser mantidos entre 0,4 e 0,6 g. A amostra foi colocada na folha de alumínio de forma que esta ficasse perfeitamente uniforme no centro da folha. Posteriormente a esta etapa, a folha foi dobrada na diagonal. Assim, as folhas de alumínio contendo a amostra que se desejava determinar o teor de sólidos foram colocadas em estufa à temperatura de 105 °C \pm 5 °C, durante 30 minutos ou até massa constante. Decorrido este tempo, as folhas foram retiradas do interior da estufa e aguardou-se o resfriamento das mesmas até temperatura ambiente, antes da etapa de medidas de massa. Para a obtenção do teor de sólidos em porcentagem, foi utilizada a seguinte relação:

$$TS(\%) = \left[\frac{(m_{\text{filmeseco}})}{(m_{\text{amostraliquida}})}\right] \times 100\%$$

Onde, TS (%) é o teor de sólidos em porcentagem; m_{filme seco} corresponde à massa da amostra de tinta ou verniz após a evaporação em estufa da matéria volátil e m_{amostra líquida} é a massa desta mesma amostra antes de ser colocada na estufa.

Massa específica

As medidas de massa específica (ASTM - D 1475) foram efetuadas utilizando um picnômetro de latão. Em um picnômetro, com massa previamente medida, colocou-se a amostra no interior do mesmo, até ocupar todo o volume. Com a amostra no interior do picnômetro, fez-se novamente outra medida de massa. Para a obtenção de massa específica foi utilizada a seguinte relação:

$$\rho = \left(\frac{m_{\text{picnômetrocheio}} - m_{\text{picnômetrovazio}}}{100,08}\right)g.cm^{-3}$$

Onde, ρ é a massa específica (g cm⁻³); m_{picnômetrocheio} corresponde à massa do picnômetro com a amostra e m_{picnômetrovazio} é a massa do picnômetro antes da amostra ser inserida neste; o valor 100,08 corresponde ao volume real do picnômetro em cm³.

Viscosidade copo Ford nº 4

A norma ASTM que rege a medida de viscosidade copo Ford nº 4 é a D 1200. A medida consistiu em colocar a amostra no interior do viscosímetro (copo Ford) com o orifício de escoamento fechado. Após, este processo, desobstruiu-se o orifício do copo, acionou-se o cronômetro, anotou-se o tempo de escoamento da amostra, cujo final é caracterizado pela interrupção do escoamento desta. O intervalo de tempo medido é o valor da viscosidade Ford representado em s⁻¹. Este teste foi repetido de duas a três vezes, sendo utilizada a média dos resultados.

Brilho

Para este procedimento (ABNT - Proj. 02:115.29 - 007) e ASTM - D 523, as amostras devem estar aplicadas em uma superfície lisa. Para os vernizes, foi necessário utilizar um painel de vidro incolor (20 x 12 cm), pois a superfície do substrato (madeira) apresenta irregularidades, podendo interferir no resultado da medida. Como as tintas estavam aplicadas em substratos de aço-carbono praticamente sem imperfeições visíveis, não foi necessário aplicar estas amostras em outra superfície.

A medida para os vernizes foi iniciada após o recobrimento da superfície com a amostra, utilizando um extensor com abertura específica (150 μ m) sobre o painel nivelado e secagem na posição horizontal por 24 h, em ambiente arejado a 25 °C e umidade relativa de 60%.

Esta medida foi efetuada com um aparelho denominado medidor de brilho, com o qual a luz pode incidir com três ângulos diferentes, 20, 60 e 85°, diretamente sobre as superfícies de filmes de verniz (em painéis de vidro) e tinta (em painéis de aço-carbono). O ângulo de medida inicial geralmente é de 60°. Para a medida, o painel de vidro (com o filme da amostra) deve ser colocada sobre uma chapa de PVC preta. As medidas foram efetuadas em três pontos diferentes do filme. Caso os valores sejam superiores a 70 UB (unidades de brilho), o aparelho deve ser ajustado para o ângulo de 20°. Este último caso ocorreu para as medidas dos vernizes. Já, o brilho das tintas foi medido com ângulo de 60°.

Tempo de secagem

Para verificar o processo de secagem do filme de verniz ou tinta (ABNT - NBR 9558 e ABNT - NBR 15311), de forma que não sejam visualizadas marcas visíveis quando uma força relativamente intensa for exercida sobre este, foram utilizados um aparelho registrador de tempo de secagem, um suporte metálico, extensor e painel de vidro.

A amostra foi distribuída uniformemente sobre um painel de vidro e foi realizado um controle do tempo, desde a aplicação da pintura até a aderência efetiva desta ao vidro. As medidas seguindo este procedimento foram feitas em triplicata.

Viscosidade Stormer

O valor da viscosidade Stormer resulta da resistência imposta pela amostra ao giro de uma hélice pequena (ASTM - D 562).

A amostra foi colocada em um recipiente de 1/4 de galão (900 mL). O recipiente foi colocado sobre o suporte do viscosímetro e posicionado de forma a atingir a linha graduada existente na hélice. No suporte do cordão que prende a hélice, foram colocados alguns contrapesos de massas variáveis. O intervalo de tempo desde a liberação da hélice até esta completar 100 rotações foi medido com o auxílio de um cronômetro.

Se o tempo estiver entre 27 e 33 s, é possível convertê-lo com o auxílio de valores tabelados para a escala UK (Unidades de Krebs). Caso o tempo seja superior, torna-se necessário aumentar gradativamente os contrapesos e repetir o processo até que o tempo fique compreendido entre 27 e 33 s.

Poder de cobertura

Neste procedimento (ABNT - NBR 15314), as amostras devidamente homogeneizadas foram aplicadas separadamente, com o auxílio de um extensor de barra com abertura de 75 µm, em cartelas (modelo *Leneta*, tipo *Form 3B*, contendo uma parte branca e outra preta). Aguardou-se a secagem do filme em posição horizontal, a temperatura de 25 °C, com umidade relativa do ar de 60%, durante 24 h.

A medida foi efetuada com um espectrofotômetro, onde cada parte da cartela foi posicionada sobre o local de saída do feixe de radiação. O ensaio foi executado em triplicata. A relação utilizada para este cálculo foi a seguinte:

$$RC(\%) = \left(\frac{V_{p}}{V_{b}}\right) \times 100$$

Onde: RC = razão de contraste em porcentagem (Poder de Cobertura);

V_p = valor médio de refletância obtido sobre a parte preta da cartela V_b = valor médio de refletância obtido sobre a parte branca da cartela

Espessura do filme seco

Para se medir a espessura do filme seco, foi utilizado o método destrutivo para os vernizes aplicados em painéis de vidro. A medida foi efetuada com um relógio comparador analógico posicionado perpendicularmente sobre a superfície do filme em três pontos diferenciados; o resultado é a média destes três valores, em micrômetros. O princípio está na força (1,5 N) exercida pela sonda do aparelho e a medida de espessura é a penetração da sonda ao atravessar a superfície do filme.

O método não-destrutivo foi utilizado para as medidas de espessura das tintas e dos *primers*. As medidas foram efetuadas nos próprios painéis (substratos de açocarbono revestidos com tintas) com um medidor de espessura magnético, que não penetra na camada de pintura e é específico para substratos de aço-carbono. O procedimento das leituras foi o mesmo descrito para o relógio comparador.

Tratamento dos dados para a calibração multivariada

Para a calibração multivariada das propriedades citadas nos itens anteriores, foram utilizados os mesmos programas computacionais descritos na **Parte Experimental** da seção **Tratamento dos dados para a análise exploratória** do **Capítulo 1**. Para a seleção das amostras dos conjuntos de calibração e validação, foi realizada uma PCA, na qual os dados espectrais foram centrados na média. O método PLS foi executado com os espectros médios de cada amostra. Os conjuntos de calibração e validação para os vernizes e tintas foram iguais para todas as propriedades, com um total de 12 e 4 amostras de vernizes e 8 e 2 amostras de tintas, respectivamente. Neste Capítulo, também será apresentada a calibração de todas as propriedades utilizando a faixa inicial do espectro (0,00 a 17,98 keV, 900 variáveis), toda a região espectral (0 a 40 keV, 2047 variáveis) e a região de espalhamento da fonte de raios-X (18,00 a 24,00 keV, 301 variáveis).

Resultados e Discussão

Propriedades relativas aos vernizes

Seleção das amostras

A PCA foi utilizada para a seleção das amostras inseridas nos dois conjuntos de dados (construção do modelo de calibração e sua validação). Nesta análise, efetuou-se a média das 3 leituras das amostras, os dados foram centrados na média, sendo que, com apenas 3 componentes principais e considerando toda região espectral, obteve-se 99% da variância explicada. A Figura 50 mostra os gráficos dos scores e dos *loadings* para os vernizes estudados, onde são indicadas as amostras escolhidas para a construção do modelo de calibração (quadrados) e as amostras utilizadas na previsão/validação (círculos).

As amostras utilizadas para a calibração foram os vernizes 2, 3, 5 a 10, 13 a 15 e 17 - total de 12 amostras e que apresentam diferentes composições (Maiores detalhes no Quadro 4). Já para a validação, com um total de 4 amostras (4, 11, 12 e 16), foram empregados vernizes de composição alquídica, considerando que este tipo de amostra seria mais representativo, pois dentre os 16 vernizes incluídos no modelo, 12 destes apresentavam na sua composição básica a resina alquídica.

O verniz 1 foi retirado da calibração, devido ao seu valor de teor de sólidos/massa (igual a 14,0%) ter sido muito diferenciado das demais amostras, aproximadamente 3 vezes menor quando comparado com os demais.



FIGURA 50: Gráficos de scores (a) e de loadings (b) para as amostras de vernizes, considerando toda a região espectral (0,00 a 40,00 keV).

As variáveis que apresentaram importância foram as linhas Kα do Fe e Zn. Nos casos do zinco e zircônio, acredita-se que sejam provenientes de secantes a base destes elementos (octoatos de zinco e de zircônio), que possuem várias funções, dentre as mais importantes estão: intensifica o brilho, aumenta a aderência da película e concede maior flexibilidade ao filme [11]. As linhas assinaladas de 1 a 4 (Figura 50-b) são referentes à região de espalhamento de radiação da fonte de raios-X (Rh).
Calibração das propriedades para os vernizes

Na construção dos modelos de calibração e validação foram utilizadas 12 (total de 108 espectros) e 4 (total de 36 espectros) amostras de vernizes comerciais, respectivamente. Para a construção da matriz de calibração, foi efetuada a média das amostras (incluindo as réplicas das amostras e das leituras) gerando 16 linhas (amostras) e 2047 colunas (variáveis). Para estes espectros, a variância média variou entre 0,0002 e 0,001 e o desvio padrão médio entre 0,01 e 0,02. Neste item, serão visualizadas três faixas selecionadas dos espectros de XRS para calibração dos dados: (1) considerando a região de 0,00 a 40,00 keV, (2) de 18,00 a 24,00 keV e (3) a região inicial do espectro 0,00 a 17,98 keV. O número de variáveis latentes utilizado foi aquele onde os valores da soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS) eram baixos. Assim, para os modelos utilizando toda a faixa espectral (0,00 a 40,00 keV), o número de variáveis latentes sugerido pelo valor de PRESS variou entre 2 e 9. Para as regiões inicial e de espalhamento este número foi menor, oscilando entre 2 ou 3 variáveis latentes. Os valores dos Erros Quadráticos Médios de Calibração com Validação Cruzada (RMSECV, Root Mean Square Error for Cross Validation) e outros parâmetros importantes para a construção dos modelos estão resumidos na Tabela 2.

Para a construção dos modelos foi estudado o pré-processamento das variáveis como a centralização na média. Entretanto, não houve diferença significativa nos valores calibrados e previstos com ou sem processamento. Assim sendo, preferiu-se não efetuar o pré-processamento das variáveis para todos os modelos.

133

| TABELA | 2: | Parâmetros | obtidos | na | validação | cruzada | para | а | construção | dos | modelos | de |
|----------|----|---------------|----------|------|-------------|---------|------|---|------------|-----|---------|----|
| calibraç | ã | o multivariad | a de ver | nize | es comercia | is. | | | | | | |

| Região espectr | al | 0,00 - 40,00 keV | | | | |
|------------------|--------------|-------------------|------------|--------|---------|------------|
| | | Teor de | Massa | Brilho | Teor de | Teor de |
| Propriedades | | sólidos/massa | específica | | carbono | hidrogênio |
| | | (%) | (g cm-3) | (UB) | (%) | (%) |
| LV | | 2 | 5 | 8 | 7 | 9 |
| RMSECV | | 5,5 | 0,021 | 48,9 | 1,95 | 0,56 |
| RMSEV | | 3,6 | 0,023 | 47,5 | 3,71 | 0,54 |
| % variância | (X) | 98 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| explicada | (Y) | 98 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Região espectral | | 18,00 - 24,00 ke\ | / | | | |
| | | Teor de | Massa | Brilho | Teor de | Teor de |
| Propriedades | | sólidos/massa | específica | | carbono | hidrogênio |
| | | (%) | (g cm-3) | (UB) | (%) | (%) |
| LV | | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| RMSECV | | 6,3 | 0,018 | 53,3 | 2,19 | 0,68 |
| RMSEV | | 2,3 | 0,019 | 57,2 | 2,60 | 0,52 |
| %variância | (X) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| explicada | (Y) | 99 | 100 | 95 | 100 | 100 |
| Região espectr | al | 0,00 - 17,98 keV | | | | |
| | | Teor de | Massa | Brilho | Teor de | Teor de |
| Propriedades | | sólidos/massa | específica | | carbono | hidrogênio |
| | | (%) | (g cm-3) | (UB) | (%) | (%) |
| LV | | 2 | 3 | 2 | 2 | 3 |
| RMSECV | | 5,6 | 0,023 | 71,7 | 3,17 | 0,64 |
| RMSEV | | 6,8 | 0,11 | 30,1 | 10,53 | 1,26 |
| %variância | (X) | 98 | 99 | 98 | 98 | 99 |
| explicada | (Y) | 95 | 99 | 76 | 98 | 100 |

As Tabelas 3 a 7 apresentam os valores previstos pelo PLS e os seus erros relativos, em relação aos valores de referência para as propriedades dos vernizes.

Com a aplicação do PLS, no caso do teor de sólidos/massa (Tabela 3), foi verificado que nos modelos estudados, os erros relativos variaram entre -26,0 e 31,3% e, entre -16,6 e 3,3% para os conjuntos de calibração e validação, respectivamente, com as variáveis de toda faixa espectral.

Para a região de 18,00 a 24,00 keV houve uma previsão muito significativa, os erros relativos variaram entre -14,3 e 17,6% e, entre -9,0 e 3,2% para os conjuntos de calibração e validação, respectivamente.

A região inicial do espectro (0,00 a 17,98 keV) para a referida propriedade apresentou os maiores valores de erros relativos entre -37,2 e 43,9% e, entre -36,5 a 2,2% para os conjuntos de calibração e validação, respectivamente.

| | | <u>-</u> | Região espectral | | | | | | |
|----------|----------|----------|------------------|--------|-------------|--------|----------|----------|--|
| Amostras | Conjunto | VR* | 0,00 - 40,0 | 00 keV | 18,00 - 24, | 00 keV | 0,00 – 1 | 7,98 keV | |
| | | | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | |
| 2 | cal | 42,2 | 48,1 | 12,3 | 49,2 | 14,2 | 47,6 | 11,4 | |
| 3 | cal | 42,9 | 46,0 | 6,9 | 41,6 | -3,0 | 48,6 | 11,9 | |
| 5 | cal | 33,8 | 49,2 | 31,3 | 41,1 | 17,6 | 60,3 | 43,9 | |
| 6 | cal | 51,9 | 44,8 | -15,7 | 45,4 | -14,3 | 40,9 | -27,0 | |
| 7 | cal | 42,3 | 44,9 | 5,8 | 41,3 | -2,5 | 40,9 | -3,5 | |
| 8 | cal | 53,6 | 42,6 | -26,0 | 48,8 | -10,0 | 40,5 | -32,5 | |
| 9 | cal | 53,3 | 47,6 | -11,9 | 47,5 | -12,1 | 44,9 | -18,6 | |
| 10 | cal | 43,7 | 45,9 | 4,7 | 42,2 | -3,6 | 45,9 | 4,8 | |
| 13 | cal | 48,2 | 42,3 | -13,9 | 48,7 | 1,1 | 35,1 | -37,2 | |
| 14 | cal | 41,8 | 43,9 | 4,7 | 47,6 | 12,0 | 40,3 | -3,9 | |
| 15 | cal | 44,4 | 45,5 | 2,4 | 48,5 | 8,5 | 42,9 | -3,5 | |
| 17 | cal | 51,5 | 46,3 | -11,3 | 47,8 | -7,7 | 46,5 | -10,8 | |
| 4 | val | 43,8 | 43,7 | -0,4 | 45,3 | 3,2 | 41,1 | -6,7 | |
| 11 | val | 47,3 | 48,0 | 1,5 | 45,6 | -3,7 | 46,8 | -1,0 | |
| 12 | val | 43,9 | 45,4 | 3,3 | 43,3 | -1,5 | 44,9 | 2,2 | |
| 16 | val | 49,5 | 42,5 | -16,6 | 45,4 | -9,0 | 36,3 | -36,5 | |

TABELA 3: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para teor de sólidos/massa (%) de diferentes amostras de vernizes comerciais.

* Dados obtidos conforme procedimento da norma ABNT - NBR 7340 (adaptada da ASTM - D 1644).

Na Tabela 4, podem ser verificados os resultados para a calibração da propriedade massa específica. Com todas as variáveis do espectro, os erros relativos variaram entre -3,29 e 4,42% e, entre -2,89 e 4,66% para os conjuntos de calibração e validação, respectivamente. Para a região de 18,00 a 24,00 keV, os erros relativos variaram entre -6,33 e 3,26% e, entre -1,13 e 3,98% para os conjuntos de calibração e validação, respectivamente. A região inicial do espectro (0,00 a 17,98 keV) apresentou erros relativos entre -18,30 e 12,84% e, entre -12,89 e 13,12% para os conjuntos de calibração e validação e validação, respectivamente.

TABELA 4: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para massa específica (g cm⁻³) de diferentes amostras de vernizes comerciais.

| | | - | Região espectral | | | | | | |
|----------|----------|------|------------------|--------|------------|----------|-------------|--------|--|
| Amostras | Conjunto | VR* | 0,00 - 40,0 | 00 keV | 18,00 - 24 | 1,00 keV | 0,00 - 17,9 | 98 keV | |
| | | | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | |
| 2 | cal | 0,91 | 0,91 | -0,01 | 0,94 | 3,26 | 0,84 | -8,15 | |
| 3 | cal | 0,88 | 0,88 | 0,20 | 0,86 | -1,86 | 0,91 | 3,09 | |
| 5 | cal | 0,88 | 0,88 | 0,27 | 0,88 | 0,36 | 0,95 | 7,43 | |
| 6 | cal | 0,92 | 0,93 | 0,11 | 0,91 | -1,24 | 0,85 | -9,30 | |
| 7 | cal | 0,89 | 0,93 | 4,42 | 0,88 | -1,33 | 0,92 | 2,95 | |
| 8 | cal | 0,95 | 0,92 | -3,29 | 0,95 | 0,14 | 0,80 | -18,30 | |
| 9 | cal | 0,92 | 0,90 | -2,14 | 0,92 | -0,42 | 0,97 | 4,99 | |
| 10 | cal | 0,89 | 0,92 | 2,93 | 0,88 | -1,04 | 1,02 | 12,84 | |
| 13 | cal | 0,93 | 0,93 | -0,98 | 0,96 | 2,37 | 0,79 | -18,21 | |
| 14 | cal | 0,89 | 0,88 | -1,13 | 0,92 | 2,92 | 0,91 | 1,92 | |
| 15 | cal | 0,91 | 0,89 | -2,72 | 0,93 | 1,66 | 0,96 | 4,71 | |
| 17 | cal | 0,92 | 0,94 | 1,86 | 0,87 | -6,33 | 0,92 | -0,17 | |
| 4 | val | 0,91 | 0,90 | -1,41 | 0,90 | -1,13 | 0,81 | -12,89 | |
| 11 | val | 0,88 | 0,93 | 4,66 | 0,92 | 3,98 | 1,02 | 13,12 | |
| 12 | val | 0,88 | 0,92 | 3,70 | 0,89 | 1,30 | 1,00 | 11,75 | |
| 16 | val | 0,89 | 0,86 | -2,89 | 0,90 | 1,41 | 0,83 | -7,52 | |

* Dados obtidos conforme procedimento da norma ASTM - D 1475.

Os erros para a propriedade brilho mostrados na Tabela 5, ficaram entre -1,9 e 28,5% para o conjunto de calibração e, entre 5,2 e 45,1% para o conjunto de validação, utilizando todas as variáveis do espectro. Com a região de espalhamento de raios-X, estes estavam entre -85,8 e 95,8% para o conjunto de calibração e para o de validação, entre -49,0 e 48,8%. Com as variáveis da faixa inicial do espectro, os modelos apresentaram valores entre -74,2 e 98,4% para o conjunto de calibração e, entre -32,4 e 37,0% para o de validação.

TABELA 5: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para brilho (UB) de diferentes amostras de vernizes comerciais.

| | | | Região | espectral | | | | |
|----------|----------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Amostras | Conjunto | VR* | 0,00 - 40 |),00 keV | 18,00 - 2 | 24,00 keV | 0,00 – 17 | 7,98 keV |
| | | | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) |
| 2 | cal | 34,0 | 33,4 | -1,8 | 35,5 | 4,2 | 93,2 | 63,5 |
| 3 | cal | 167,7 | 165,8 | -1,2 | 180,3 | 7,0 | 130,1 | -28,9 |
| 5 | cal | 60,6 | 61,9 | 2,1 | 91,4 | 33,7 | 148,4 | 59,2 |
| 6 | cal | 139,3 | 138,4 | -0,6 | 133,4 | -4,4 | 110,5 | -26,0 |
| 7 | cal | 166,4 | 165,8 | -0,4 | 167,1 | 0,4 | 114,9 | -44,8 |
| 8 | cal | 11,7 | 11,7 | 0,0 | 22,2 | 47,3 | 110,5 | 89,4 |
| 9 | cal | 175,5 | 176,4 | 0,5 | 94,5 | -85,8 | 100,8 | -74,2 |
| 10 | cal | 162,0 | 160,9 | -0,7 | 164,6 | 1,6 | 130,1 | -24,5 |
| 13 | cal | 1,6 | 2,2 | 28,5 | 38,2 | 95,8 | 98,0 | 98,4 |
| 14 | cal | 180,9 | 185,5 | 2,5 | 199,2 | 9,2 | 113,3 | -59,7 |
| 15 | cal | 150,8 | 148,0 | -1,9 | 147,0 | -2,6 | 108,1 | -39,5 |
| 17 | cal | 93,9 | 94,4 | 0,5 | 63,0 | -49,1 | 81,9 | -14,7 |
| 4 | val | 68,7 | 93,0 | 26,1 | 134,1 | 48,8 | 109,1 | 37,0 |
| 11 | val | 153,0 | 161,4 | 5,2 | 102,7 | -49,0 | 115,6 | -32,4 |
| 12 | val | 149,7 | 159,1 | 5,9 | 142,7 | -4,9 | 127,1 | -17,8 |
| 16 | val | 110,5 | 201,4 | 45,1 | 189,4 | 41,6 | 101,1 | -9,2 |

* Dados obtidos conforme procedimento da norma ASTM - D 523.

A partir destas informações, efetuou-se a calibração dos teores (%) de C e H, a partir dos espectros e de valores de referência a partir dos resultados análise elementar CHNS/O para cada amostra. Os dados para estas propriedades estão mostrados nas Tabelas 6 e 7.

Para a calibração do teor de carbono com as variáveis de toda região espectral, o conjunto de calibração apresentou erros entre -1,25 e 0,93% e para o de previsão entre -7,47 e 5,62%. Com a região do espalhamento de raios-X, o conjunto de calibração apresentou erros entre -3,88 e 4,96% e, para o de previsão entre -4,07 e 4,64%. Já a região entre 0,00 e 17,98 keV apresentou erros entre -16,53 e 27,53% e para o de previsão entre -34,55 e 4,12%. A Tabela 6 mostra maiores detalhes sobre estes dados.

TABELA 6: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para teor de carbono (%) de diferentes amostras de vernizes comerciais.

| | | - | Região e | spectral | | | | |
|----------|----------|-------|------------|----------|------------|----------|-------------|--------|
| Amostras | Conjunto | VR | 0,00 - 40, | 00 keV | 18,00 – 24 | 1,00 keV | 0,00 - 17,9 | 98 keV |
| | | | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) |
| 2 | cal | 70,30 | 70,43 | 0,19 | 73,97 | 4,96 | 73,60 | 4,49 |
| 3 | cal | 76,45 | 75,70 | -0,99 | 74,48 | -2,63 | 81,29 | 5,96 |
| 5 | cal | 72,65 | 73,00 | 0,49 | 71,65 | -1,39 | 100,25 | 27,53 |
| 6 | cal | 75,18 | 75,66 | 0,64 | 73,78 | -1,90 | 67,72 | -11,02 |
| 7 | cal | 76,36 | 76,82 | 0,59 | 74,26 | -2,83 | 67,56 | -13,03 |
| 8 | cal | 69,14 | 68,28 | -1,25 | 71,66 | 3,53 | 67,46 | -2,49 |
| 9 | cal | 73,30 | 73,14 | -0,21 | 73,48 | 0,25 | 69,45 | -5,54 |
| 10 | cal | 75,15 | 75,85 | 0,93 | 73,59 | -2,13 | 75,90 | 0,98 |
| 13 | cal | 67,50 | 67,97 | 0,69 | 70,19 | 3,83 | 57,92 | -16,53 |
| 14 | cal | 76,28 | 76,12 | -0,21 | 76,77 | 0,64 | 66,50 | -14,70 |
| 15 | cal | 74,76 | 73,86 | -1,22 | 76,01 | 1,65 | 68,46 | -9,21 |
| 17 | cal | 73,82 | 73,99 | 0,23 | 71,07 | -3,88 | 68,83 | -7,26 |
| 4 | val | 70,52 | 72,22 | 2,35 | 73,95 | 4,64 | 68,16 | -3,46 |
| 11 | val | 73,45 | 75,17 | 2,30 | 74,48 | 1,40 | 74,31 | 1,17 |
| 12 | val | 71,13 | 75,36 | 5,62 | 73,23 | 2,87 | 74,18 | 4,12 |
| 16 | val | 80,51 | 74,91 | -7,47 | 77,37 | -4,07 | 59,83 | -34,55 |

A calibração do teor de hidrogênio (Tabela 7) utilizando todas as variáveis do espectro apresentou os seguintes erros: para o conjunto de calibração entre -0,36 e 0,26% e para o de previsão, entre 0,68 e 8,51%. Com a região do espalhamento de raios-X, o conjunto de calibração apresentou erros entre -11,15 e 6,76% e para o de previsão entre -1,44 e 5,91%. O modelo com a região inicial do espectro proporcionou erros entre -9,80 e 9,92% para as amostras de calibração e, entre -10,31 e 15,08% para as de validação.

| TABELA 7: Valores | de referência (VI | R) e previstos | (Prev) e seus | erros relativos | (ER %) para teor |
|-------------------|-------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|
| de hidrogênio (%) | de diferentes am | ostras de verr | nizes comercio | ais. | |

| | | | Região e | spectral | | | | |
|----------|----------|-------|------------|----------|------------|---------|-------------|--------|
| Amostras | Conjunto | VR | 0,00 - 40, | 00 keV | 18,00 - 24 | ,00 keV | 0,00 – 17,9 | 98 keV |
| | | | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) |
| 2 | cal | 9,88 | 9,85 | -0,26 | 10,11 | 2,27 | 9,41 | -4,96 |
| 3 | cal | 10,17 | 10,18 | 0,14 | 10,80 | 5,92 | 10,66 | 4,67 |
| 5 | cal | 10,58 | 10,57 | -0,02 | 10,51 | -0,60 | 10,95 | 3,41 |
| 6 | cal | 10,92 | 10,94 | 0,19 | 10,81 | -1,01 | 9,94 | -9,80 |
| 7 | cal | 11,47 | 11,42 | -0,36 | 10,75 | -6,60 | 10,93 | -4,90 |
| 8 | cal | 10,10 | 10,12 | 0,13 | 10,19 | 0,89 | 9,49 | -6,49 |
| 9 | cal | 10,68 | 10,71 | 0,26 | 10,16 | -5,18 | 11,27 | 5,24 |
| 10 | cal | 11,02 | 11,01 | -0,10 | 10,77 | -2,25 | 12,23 | 9,92 |
| 13 | cal | 9,77 | 9,77 | 0,02 | 10,47 | 6,76 | 9,37 | -4,21 |
| 14 | cal | 11,42 | 11,43 | 0,09 | 11,75 | 2,84 | 10,84 | -5,30 |
| 15 | cal | 10,63 | 10,62 | -0,12 | 11,18 | 4,94 | 11,26 | 5,61 |
| 17 | cal | 10,65 | 10,65 | 0,06 | 9,58 | -11,15 | 10,42 | -2,15 |
| 4 | val | 10,13 | 10,51 | 3,65 | 10,76 | 5,91 | 9,47 | -6,95 |
| 11 | val | 10,70 | 11,07 | 3,36 | 10,54 | -1,44 | 11,97 | 10,62 |
| 12 | val | 10,15 | 11,09 | 8,51 | 10,69 | 5,06 | 11,95 | 15,08 |
| 16 | val | 10,80 | 10,87 | 0,68 | 11,39 | 5,23 | 9,79 | -10,31 |

Estes valores foram muito significativos e aceitáveis, considerando a complexidade da matriz em questão. Além disso, o conjunto de dados é muito pequeno (apenas 16 amostras) e, melhores resultados poderiam ser obtidos com um número maior de amostras. Entretanto, estes resultados sugerem que a aplicação do PLS na determinação de características de vernizes configura-se como uma ferramenta bastante promissora.

As duas propriedades teor de sólidos/massa (modelo com o espalhamento de raios-X) e massa específica (modelos espalhamento de raios-X e espectro todo) foram previstas com valores de erros menores. Estes resultados ampliam a potencialidade de se utilizar espectros de XRS para medidas *on-line* durante o processo de fabricação do verniz, reduzindo resíduos e tempo de análise.

Além disso, em praticamente todos os modelos apresentados, a região de espalhamento mostrou modelos mais robustos (erros menores) e de valores iguais entre os conjuntos de calibração e validação.

Com estes dados, principalmente para os teores de C e H, pode ser afirmado que a região de espalhamento de raios-X foi fundamental para esta calibração. Além disso, considerando os valores muito baixos dos erros para as calibrações dos teores de C e H, pode-se afirmar que efetivamente foi possível monitorar modificações na composição orgânica dos vernizes mostradas no Capítulo 1, utilizando os espectros de XRS.

Propriedades relativas às tintas

Seleção das amostras

A PCA foi utilizada para a seleção das amostras inseridas nos dois conjuntos de dados (construção do modelo de calibração e sua validação). Nesta análise, efetuou-se a média das 3 leituras das amostras e os espectros (toda faixa) foram centrados na média, sendo que, com apenas 2 componentes principais e considerando toda região espectral, obteve-se 100% da variância explicada. A Figura 51 mostra os gráficos dos scores e dos loadings para as tintas avaliadas, onde são indicadas as amostras escolhidas para a construção do modelo de calibração (quadrados) e as amostras utilizadas na previsão/validação (círculos).

As amostras utilizadas para a calibração foram as tintas 1 a 4 e 8 a 10 - total de 8 amostras (Quadro 5). Já para a validação, duas amostras foram utilizadas, tintas 6 e 7.

As variáveis que apresentaram importância foram as linhas K α do Fe e Ti (Figura 51-b). As outras como as dos elementos Ca e Zn, possivelmente são provenientes de secantes adicionados às tintas, estes contribuem com aumento da estabilidade da cor. O espalhamento de raios-X está representado pelas linhas de emissão Rh K α Compton e Rayleigh.



FIGURA 51: Gráficos dos scores (a) e loadings (b) para as amostras de tintas, considerando toda a região espectral (0,00 a 40,00 keV).

Calibração de propriedades das tintas

Na construção dos modelos de calibração e validação foram utilizadas 8 (total de 72 espectros) e 2 (total de 18 espectros) amostras de tintas comerciais, respectivamente. Para a construção da matriz de calibração foi efetuada a média das amostras (incluindo as réplicas das amostras e das leituras), gerando 10 linhas (amostras) e 2047 colunas (variáveis). Um ponto importante a ser considerado para

estes dados espectrais foi que os valores da variância média ficaram entre 0,0001 e 0,002 e o desvio padrão médio entre 0,01 e 0,04.

Os critérios adotados para a escolha do número de variáveis nos modelos desenvolvidos para as tintas, foram os mesmos mencionados para as calibrações das propriedades dos vernizes. O número de variáveis latentes selecionados para os modelos apresentou variações conforme a faixa espectral e as propriedades, mostrados na Tabela 8.

TABELA 8: Parâmetros obtidos na validação cruzada para a construção dos modelos de calibração multivariada de tintas comerciais.

| Região espectral | | (0,00 - 40,00 ke | eV) | | | | | |
|------------------|--------------|------------------|-----------------------|--------|--------------------|-------------|---------|------------|
| | | Teor de | Massa | Brilho | Viscosidade | Viscosidade | Teor de | Teor de |
| Propriedades | | sólidos/massa | específica | | Ford | Stormer | carbono | hidrogênio |
| | | (%) | (g cm ⁻³) | (UB) | (S ⁻¹) | (UK) | (%) | (%) |
| LV | | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 4 |
| RMSECV | | 6,6 | 0,35 | 5,0 | 50,5 | 7 | 8,40 | 0,92 |
| RMSEV | | 2,2 | 0,14 | 22,8 | 92,4 | 2 | 2,98 | 0,48 |
| % variância | (X) | 99 | 99 | 99 | 99 | 100 | 99 | 100 |
| explicada | (Y) | 98 | 93 | 94 | 87 | 100 | 96 | 100 |
| Região espectral | | (18,00 - 24,00 k | (eV) | | | | | |
| | | Teor de | Massa | Brilho | Viscosidade | Viscosidade | Teor de | Teor de |
| Propriedades | | sólidos/massa | específica | | Ford | Stormer | carbono | hidrogênio |
| | | (%) | (g cm ⁻³) | (UB) | (S ⁻¹) | (UK) | (%) | (%) |
| LV | | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 1 |
| RMSECV | | 4,6 | 0,34 | 5,0 | 41,8 | 7 | 5,12 | 0,94 |
| RMSEV | | 3,6 | 0,21 | 6,7 | 34,9 | 2 | 1,48 | 0,66 |
| % variância | (X) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| explicada | (Y) | 98 | 91 | 98 | 97 | 100 | 99 | 99 |
| Região espectral | | (0,00 - 17,98 ke | eV) | | | | | |
| | | Teor de | Massa | Brilho | Viscosidade | Viscosidade | Teor de | Teor de |
| Propriedades | | sólidos/massa | específica | | Ford | Stormer | carbono | hidrogênio |
| - | | (%) | (g cm ⁻³) | (UB) | (S ⁻¹) | (UK) | (%) | (%) |
| LV | | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 |
| RMSECV | | 6,6 | 0,35 | 5,0 | 50,5 | 7 | 8,40 | 0,94 |
| RMSEV | | 2,8 | 0,16 | 25,2 | 97,9 | 3 | 3,99 | 2,37 |
| % variância | (X) | 99 | 99 | 99 | 99 | 100 | 99 | 99 |
| explicada | (Y) | 97 | 92 | 94 | 87 | 100 | 95 | 86 |

Nas Tabelas 9 a 15 podem ser visualizados todos os valores de referência e aqueles previstos.

A propriedade teor de sólidos/massa das tintas (Tabela 9) apresentaram erros relativos entre -57,7 e 13,8% e, entre 4,8 e 6,2% para os conjuntos de calibração e validação, respectivamente utilizando toda a faixa espectral.

Para a região de 18,00 a 24,00 keV, os erros relativos foram entre -57,7 e 2,1% e, entre 8,1 e 8,4% para os conjuntos de calibração e validação, respectivamente.

Na região inicial do espectro, os erros relativos ficaram entre -75,1 e 14,5% e, entre -3,5 e 11,1%, para os conjuntos de calibração e validação, respectivamente.

Região espectral Conjunto Amostras VR* 0,00 - 40,00 keV 18,00 - 24,00 keV 0,00 - 17,98 keV Prev ER (%) Prev ER (%) Prev ER (%) 1 58,7 59,2 0,9 60,0 59,7 cal 2,1 1,6 2 51,2 59,4 13,8 51,1 -0,3 59.9 14,5 cal 3 45,0 13,5 13,3 cal 52.0 45.3 0.6 51.9 4 59,4 5,7 58,3 -1,9 63,8 6,9 cal 63,0 5 39,6 34,9 -13,5 39.7 0.1 33,5 -18,4 cal 8 0,1 41,1 0,1 cal 41,1 41,1 40,1 -2,6 9 60.9 48.7 -25,3 48,7 -25.3 48,5 -25,7 cal 10 cal 38,7 24,5 -57,7 24,5 -57,7 22,1 -75,1 6 45,8 4,8 47,4 8,1 3,5 val 43,6 45,2 val 36,9 34.7 -6,2 8,4 33,2 40.2 -11,1

TABELA 9: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para teor de sólidos/massa (%) de diferentes amostras de tintas comerciais.

* Dados obtidos conforme procedimento da norma ABNT - NBR 7340 (adaptada da ASTM - D 1644).

Ainda não foi possível confirmar a possibilidade de calibração da massa específica nas tintas, já que há valores de erros muito altos, como pode ser verificado na Tabela 10. Para esta calibração, utilizando as variáveis de toda região espectral, o conjunto de calibração apresentou erros entre -78,23 e 26,32% e, para o de previsão entre -23,80 e 2,42%. Com a região do espalhamento de raios-X, o conjunto de calibração apresentou erros entre -87,00 e 27,67% e, para o de previsão, entre 9,96 e 21,59%. Os dados obtidos empregando a região inicial do espectro não alcançaram valores significativos e ficaram entre -98,50 e 27,19% para a calibração e, entre -29,77 e 0,95% para a validação.

| | | | Região e | spectral | | | | |
|----------|----------|------|------------|----------|------------|----------|------------------|--------|
| Amostras | Conjunto | VR* | 0,00 - 40, | 00 keV | 18,00 – 24 | 1,00 keV | 0,00 – 17,98 keV | |
| | | | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) |
| 1 | cal | 1,93 | 1,39 | -38,64 | 1,03 | -87,00 | 1,40 | -37,70 |
| 2 | cal | 1,09 | 1,40 | 21,88 | 1,02 | -7,33 | 1,41 | 22,48 |
| 3 | cal | 1,09 | 1,22 | 10,76 | 1,10 | 0,57 | 1,22 | 10,48 |
| 4 | cal | 1,09 | 1,48 | 26,32 | 0,98 | -11,52 | 1,50 | 27,19 |
| 5 | cal | 1,02 | 0,82 | -24,15 | 1,26 | 19,30 | 0,79 | -29,80 |
| 8 | cal | 1,03 | 0,97 | -6,59 | 1,24 | 16,94 | 0,94 | -9,60 |
| 9 | cal | 1,08 | 1,14 | 5,51 | 1,06 | -2,18 | 1,14 | 5,05 |
| 10 | cal | 1,03 | 0,58 | -78,23 | 1,42 | 27,67 | 0,52 | -98,50 |
| 6 | val | 1,05 | 1,08 | 2,42 | 1,17 | 9,96 | 1,06 | 0,95 |
| 7 | val | 1,01 | 0,82 | -23,80 | 1,29 | 21,59 | 0,78 | -29,77 |

TABELA 10: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para massa específica (g cm⁻³) de diferentes amostras de tintas comerciais.

* Dados obtidos conforme procedimento da norma ASTM - D 1475.

Uma propriedade interessante que também tem potencialidade de ser aplicada foi a calibração da propriedade de brilho (Tabela 11). Com as variáveis de toda região espectral, o conjunto de calibração apresentou erros entre -112,4 e 20,3 % e, para o de previsão, entre -49,4 e -8,4%. Com a região do espalhamento de raios-X, o conjunto de calibração apresentou erros entre -16,3 e 16,5% e, para o de previsão, entre 3,5 e 8,6%. Os valores dos erros para a região inicial foram entre -138,0 e 21,1% e, entre -57,3 e -10,4%, para a calibração e previsão, respectivamente. Os dados promissores se justificam pela utilização da região de espalhamento de raios-X.

| | | | Região e | spectral | | | | |
|----------|----------|------|------------|------------------|-------|----------|-------------|--------|
| Amostras | Conjunto | VR* | 0,00 - 40, | 0,00 – 40,00 keV | | 1,00 keV | 0,00 - 17,9 | 98 keV |
| | | | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) |
| 1 | cal | 96,8 | 108,3 | 10,6 | 83,3 | -16,2 | 108,8 | 11,0 |
| 2 | cal | 93,0 | 108,5 | 14,3 | 82,0 | -13,4 | 109,1 | 14,8 |
| 3 | cal | 95,2 | 95,2 | 0,0 | 88,5 | -7,6 | 94,6 | -0,6 |
| 4 | cal | 91,8 | 115,2 | 20,3 | 78,9 | -16,3 | 116,4 | 21,1 |
| 5 | cal | 85,6 | 64,1 | -33,6 | 102,1 | 16,1 | 61,0 | -40,3 |
| 8 | cal | 94,5 | 75,3 | -25,4 | 100,1 | 5,6 | 73,0 | -29,4 |
| 9 | cal | 94,6 | 89,0 | -6,3 | 85,3 | -10,8 | 88,3 | -7,1 |
| 10 | cal | 96,0 | 45,2 | -112,4 | 115,0 | 16,5 | 40,3 | -138,0 |
| 6 | val | 90,9 | 83,8 | -8,4 | 94,1 | 3,5 | 82,4 | -10,4 |
| 7 | val | 95,1 | 63,6 | -49,4 | 104,0 | 8,6 | 60,5 | -57,3 |

TABELA 11: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para brilho (UB) de diferentes amostras de tintas comerciais.

* Dados obtidos conforme procedimento da norma ASTM - D 523.

Para a calibração da viscosidade Ford (Tabela 12), com as variáveis de toda região espectral, o conjunto de calibração apresentou erros entre -175 e 33% e, para o de previsão, entre -81 e -43%. Com a região do espalhamento de raios-X, o conjunto de calibração apresentou erros entre -34 e 23% e, para o de previsão, entre -23 e -7%. A faixa inicial do espectro resultou em erros de calibração entre -210 e 34% e de previsão entre -91 e -46%.

TABELA 12: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para viscosidade Ford (s⁻¹) de diferentes amostras de tintas comerciais.

| | | VR* | Região espectral | | | | | | |
|----------|----------|-------|------------------|--------|------------|----------|------------|--------|--|
| Amostras | Conjunto | | 0,00 - 40, | 00 keV | 18,00 – 24 | 1,00 keV | 0,00 - 17, | 98 keV | |
| | | | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | |
| 1 | cal | 150,0 | 225,1 | 33,4 | 179,1 | 16,3 | 225,7 | 33,5 | |
| 2 | cal | 237,0 | 225,7 | -5,0 | 176,3 | -34,5 | 226,5 | -4,6 | |
| 3 | cal | 210,0 | 198,1 | -6,0 | 190,3 | -10,4 | 196,5 | -6,9 | |
| 4 | cal | 201,0 | 239,6 | 16,1 | 169,6 | -18,5 | 241,6 | 16,8 | |
| 5 | cal | 204,0 | 133,5 | -52,8 | 219,4 | 7,0 | 126,6 | -61,1 | |
| 8 | cal | 185,0 | 156,9 | -17,9 | 215,3 | 14,1 | 151,6 | -22,0 | |
| 9 | cal | 141,0 | 185,2 | 23,9 | 183,5 | 23,2 | 183,4 | 23,1 | |
| 10 | cal | 260,0 | 94,4 | -175,4 | 247,3 | -5,1 | 83,8 | -210,3 | |
| 6 | val | 249,0 | 174,5 | -42,7 | 202,4 | -23,0 | 171,0 | -45,6 | |
| 7 | val | 240,0 | 132,7 | -80,9 | 223,7 | -7,3 | 125,6 | -91,1 | |

* Dados obtidos conforme procedimento da norma ASTM - D 1200.

Outra medida de viscosidade mostrou potencialidade em ser calibrada com os espectros de XRS, denominada de viscosidade *Stormer* (Tabela 13). Com as variáveis de toda região espectral, o conjunto de calibração apresentou erros entre -7 e 10% e, para o de previsão igual a -3% para todas as amostras. Com a região do espalhamento de raios-X, o conjunto de calibração apresentou erros entre -7 e 10% e, para o de previsão, entre -4 e -1%. A região inicial do espectro caracterizou erros de calibração entre -10 e 14% e, de previsão entre -5 e -4%.

| | Conjunto | VR* | Região espectral | | | | | | |
|----------|----------|-----|------------------|--------|-------------------|--------|------------------|--------|--|
| Amostras | | | 0,00 – 40,00 keV | | 18,00 – 24,00 keV | | 0,00 – 17,98 keV | | |
| | | | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | |
| 1 | cal | 80 | 84 | 5 | 81 | 1 | 83 | 3 | |
| 2 | cal | 89 | 83 | -7 | 85 | -4 | 81 | -10 | |
| 3 | cal | 87 | 83 | -5 | 87 | 0 | 82 | -6 | |
| 4 | cal | 86 | 84 | -2 | 80 | -7 | 87 | 1 | |
| 5 | cal | 84 | 81 | -4 | 83 | -1 | 80 | -5 | |
| 8 | cal | 78 | 83 | 6 | 83 | 5 | 82 | 5 | |
| 9 | cal | 72 | 80 | 10 | 80 | 10 | 84 | 14 | |
| 10 | cal | 84 | 82 | -2 | 80 | -5 | 81 | -3 | |
| 6 | val | 85 | 82 | -3 | 84 | -1 | 81 | -5 | |
| 7 | val | 84 | 82 | -3 | 81 | -4 | 81 | -4 | |

TABELA 13: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para viscosidade Stormer (UK) de diferentes amostras de tintas comerciais.

* Dados obtidos conforme procedimento da norma ASTM - D 562.

Os teores de carbono e hidrogênio foram calibrados com dados obtidos de análise elementar CHNS/O. As Tabelas 14 e 15 contêm estes valores.

A Tabela 14 mostra os resultados para a calibração do carbono, onde com as variáveis de toda região espectral, o conjunto de calibração apresentou erros entre -64,64 e 22,41% e, para o de previsão, entre -13,60 e -0,21%. Já a região do espalhamento de raios-X, o conjunto de calibração mostrou erros entre -17,45 e 13,19% e, para o de previsão, entre 2,04 e 5,13%. Os erros de calibração para a região inicial foram entre -88,98 e 22,22% e, de previsão, variaram entre -18,94 e - 1,62%.

| | Conjunto | VR* | Região espectral | | | | | | |
|----------|----------|-------|------------------|--------|-------------------|--------|------------------|--------|--|
| Amostras | | | 0,00 – 40,00 keV | | 18,00 – 24,00 keV | | 0,00 – 17,98 keV | | |
| | | | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | |
| 1 | cal | 52,37 | 52,90 | 1,01 | 48,16 | -8,73 | 53,29 | 1,74 | |
| 2 | cal | 44,06 | 53,04 | 16,93 | 45,41 | 2,98 | 53,47 | 17,61 | |
| 3 | cal | 36,05 | 46,46 | 22,41 | 41,53 | 13,19 | 46,35 | 22,22 | |
| 4 | cal | 54,11 | 56,28 | 3,87 | 46,07 | -17,45 | 56,99 | 5,07 | |
| 5 | cal | 38,34 | 31,21 | -22,85 | 40,08 | 4,34 | 29,88 | -28,29 | |
| 8 | cal | 34,62 | 36,73 | 5,75 | 35,49 | 2,46 | 35,76 | 3,20 | |
| 9 | cal | 58,53 | 43,46 | -34,67 | 62,48 | 6,32 | 43,28 | -35,22 | |
| 10 | cal | 36,13 | 21,94 | -64,64 | 34,27 | -5,41 | 19,74 | -82,98 | |
| 6 | val | 40,99 | 40,91 | -0,21 | 41,84 | 2,04 | 40,34 | -1,62 | |
| 7 | val | 35,22 | 31,00 | -13,60 | 37,12 | 5,13 | 29,61 | -18,94 | |

TABELA 14: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para teor de carbono (%) de diferentes amostras de tintas comerciais.

Na calibração do hidrogênio (Tabela 15), utilizando toda a região espectral, o conjunto de calibração apresentou erros entre -10,18 e 10,46% e, para o de previsão, entre -6,08 e 5,67%. Com a região do espalhamento de raios-X, o conjunto de calibração apresentou erros entre -13,63 e 14,42% e, para o de previsão, entre -2,65 e 10,22%. Os resultados para as variáveis da região inicial foram entre -197,91 e 28,30% na calibração e, entre -60,67 e 22,12% na validação.

Com estes dados, principalmente para os teores de C e H, pode ser afirmado que a região de espalhamento de raios-X foi fundamental para esta calibração da mesma forma que para as amostras de vernizes. Porém, esta mesma região de 18,00 a 24,00 keV não conseguiu monitorar modificações nas amostras de tintas estudadas, devido à influência do alto teor inorgânico discutido no Capítulo 1.

| Amostras | Conjunto | VR* | Região espectral | | | | | | |
|----------|----------|------|------------------|--------|-------------------|--------|------------------|---------|--|
| | | | 0,00 – 40,00 keV | | 18,00 – 24,00 keV | | 0,00 – 17,98 keV | | |
| | | | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | Prev | ER (%) | |
| 1 | cal | 6,39 | 6,63 | 3,68 | 7,10 | 10,08 | 8,91 | 28,30 | |
| 2 | cal | 7,65 | 6,94 | -10,18 | 6,99 | -9,45 | 8,94 | 14,43 | |
| 3 | cal | 7,25 | 7,85 | 7,71 | 7,54 | 3,96 | 7,75 | 6,54 | |
| 4 | cal | 7,53 | 7,39 | -1,94 | 6,72 | -11,98 | 9,53 | 20,99 | |
| 5 | cal | 7,45 | 8,31 | 10,46 | 8,70 | 14,42 | 5,00 | -48,96 | |
| 8 | cal | 8,60 | 8,36 | -2,91 | 8,53 | -0,77 | 5,98 | -43,76 | |
| 9 | cal | 8,27 | 8,25 | -0,21 | 7,27 | -13,63 | 7,24 | -14,22 | |
| 10 | cal | 9,85 | 9,26 | -6,37 | 9,80 | -0,47 | 3,31 | -197,91 | |
| 6 | val | 8,24 | 7,77 | -6,08 | 8,03 | -2,65 | 6,75 | -22,12 | |
| 7 | val | 7,96 | 8,44 | 5,67 | 8,87 | 10,22 | 4,95 | -60,67 | |

TABELA 15: Valores de referência (VR) e previstos (Prev) e seus erros relativos (ER %) para teor de hidrogênio (%) de diferentes amostras de tintas comerciais.

Conclusões Preliminares

Os modelos de calibração estudados para várias propriedades apresentam muitas potencialidades, principalmente dentro do contexto industrial. Os valores obtidos para propriedades como teor de sólidos/massa específica para os vernizes e teor de sólidos, brilho e viscosidade para as tintas são apenas o princípio do que pode ser alcançado com a XRS combinada à quimiometria.

Portanto, é importante destacar que há possibilidade de simplificar o número de etapas analíticas necessárias ao controle de qualidade destas amostras, reduzindo, de forma muito significativa, o custo envolvido no processo. A partir deste último fator, é importante ressaltar que vários testes requerem o uso de solventes, gerando quantidades consideráveis de resíduo, necessitam de equipamentos específicos ou ainda, demandam tempo maior de análise.

Referências Bibliográficas

[1] Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O., Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial, *Quim. Nova* 1999, **22**, 724.

[2] Wold, S.; Esbensen, K.; Geladi, P., Principal Component Analysis, Chemom. Intell. Lab. Syst. 1987, **2**, 37.

[3] Sharaf, M. A.; Illman, D. L.; Kowalsi, B. R.; *Chemometrics*, John Wiley & Sons: New York, 1986.

[4] Geladi, P., Chemometrics in spectroscopy Part1. classical chemometrics, Spectrochim. Acta Part B 2003, **58**, 767.

[5] Otto, M.; Chemometrics, Wiley-VCH: Weinheim, 1999.

[6] Musumarra, G.; Fichera; M., Chemometrics and cultural heritage, Chemom. Intell. Lab. Syst. 1998, **44**, 363.

[7] Bacci, M.; Fabbri, M.; Picollo, M.; Porcinai, S., Non-invasive fibre optic Fourier transform-infrared reflectance spectroscopy on painted layers identification of materials by means of principal component analysis and Mahalanobis distance, *Anal. Chim. Acta* 2001, **446**, 15.

[8] Marengo, E.; Liparota, M. C.; Robotti, E.; Bobba, M.; Gennaro, M. C., The state of conservation of painted surfaces in the presence of accelerated ageing processes monitored by use of FT-Raman spectroscopy and multivariate control charts, *Anal. Bioanal. Chem.* 2005, **381**, 884.

[9] Marengo, E.; Liparota, M. C.; Robotti, E.; Bobba, M.; Gennaro, M. C., Monitoring of pigmented surfaces in accelerated ageing process by ATR-FT-IR spectroscopy and multivariate control charts, *Talanta* 2005, **66**, 1158.

[10] Ito, K., Kato, T., Ona, T., Rapid viscosity determination of waterborne automotive paint emulsion system by FT-Raman spectroscopy, *Vib. Spectrosc.* 2004, **35**, 159.

[11] Fazenda, J. M. R. (Coordenador); *Tintas e vernizes - Ciência e Tecnologia*, 3^a ed.,
Edgard Blücher: São Paulo, 2005.

Conclusões Fínaís e

Perspectivas

Conclusões Finais e Perspectivas

Os trabalhos descritos nesta tese mostraram a possibilidade de efetuar classificações de vernizes, tintas e *primers* utilizando a XRS, PCA e imagens, de acordo com modificações gradativas relacionadas com testes de desempenho. Isto resultou em métodos confiáveis e isentos de interpretações subjetivas. Esta classificação foi possível considerando, principalmente, as regiões de espalhamento de raios-X provenientes da fonte de Rh. Estes dados combinados com imagens permitiram inferir sobre a qualidade dos materiais estudados.

A informação mais relevante para aplicações industriais foi a diferenciação de processos de degradação de compostos orgânicos utilizados nas formulações das tintas e produtos relacionados. Uma aplicação direta que pode ser mencionada é o controle de qualidade.

Outra contribuição foi o desenvolvimento dos modelos de calibração multivariada para várias propriedades que mostraram potencialidades de serem adaptados, principalmente para o setor industrial de tintas. A realização destes modelos apenas foi possível com a utilização de processos de espalhamento de raios-X (efeitos Compton e Rayleigh manifestados na região de 18 a 24 keV do espectro de XRS). Os valores dos erros relativos foram da ordem de 4 e 10% mostrando que o procedimento proposto é promissor para a previsão das propriedades, tais como, massa específica para as amostras de vernizes e viscosidade Stormer para as de tintas.

Os modelos apresentados apresentaram algumas limitações devido ao conjunto de amostras pequeno e heterogêneo, mas estes foram pioneiros para as referidas amostras e podem estimular outros estudos utilizando a metodologia XRS combinada ao método PLS para aplicação direta no controle de qualidade.

Como perspectivas, ampliaram-se as potencialidades da XRS para novos campos: científico e industrial. Além de redução significativa de etapas analíticas como aquelas mostradas nas descrições dos testes da ASTM e da ABNT e, abertura de um campo para aplicação da Quimiometria.

153