

Determinação de C e H utilizando espectroscopia de raios-X e regressão por mínimos quadrados parciais em amostras de vernizes e tintas comerciais

Fabiola Manhas Verbi Pereira* (PG) e Maria Izabel Maretti Silveira Bueno (PQ) fmverbi@uol.com.br

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UNICAMP, Cx. Postal 6154, CEP 13084-971, Campinas/SP

Palavras Chave: vernizes, tintas, carbono, hidrogênio, XRS, PLS

Introdução

Este trabalho apresenta um método para detectar elementos leves em amostras com alto teor de compostos orgânicos, tais como vernizes e tintas utilizando a espectroscopia de raios-X (XRS, *X-Ray Spectroscopy*). Para esta finalidade foram obtidos, espectros de raios-X de amostras comerciais utilizando um sistema ED-XRF (*Energy Dispersive X-ray Fluorescence*) equipado com tubo de raios-X (alvo de Rh) e dada ênfase para a região de 18 a 24 keV, onde se manifesta o espalhamento de radiação da fonte de Rh. A utilização do espalhamento da radiação da fonte de raios-X para determinação de elementos, tais como, C e H, foi estudada por Dwiggin¹. Entretanto, o referido autor não utilizou qualquer ferramenta quimiométrica. Para o presente trabalho foram utilizados como valores de referência, teores de C e H % (m/m) de vernizes e tintas, combinados a dados espectrais de XRS e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, *Partial Least Squares*) para a calibração multivariada.

Resultados e Discussão

Vinte e seis amostras líquidas (16 de vernizes e 10 de tintas) foram diretamente irradiadas e as condições utilizadas com o equipamento Shimadzu EDX-700 foram: tempo de medida de 100 s e faixa espectral de 0 a 40 keV, com resolução de 0,02 keV. A fonte de raios-X foi um tubo de Rh com voltagem máxima de 50 kV e o colimador foi de 10 mm. Cada uma das amostras foi colocada 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. O ângulo do feixe incidente de fótons de raios-X foi de 45° e o ângulo formado entre o alvo de Rh e o detector era de 90°. Dentre as 16 amostras de vernizes, 12 eram compostas, principalmente de resina alquídica, 2 de resina fenólica, 1 com base da resina não informada no rótulo do produto e 1 de resina óleo-uretânica. As 10 amostras de tintas eram todas de cor branca e compostas por resina alquídica. Os teores de C e H % (m/m) foram determinados com o auxílio de um analisador elementar (CHNS/O) Perkin-Elmer-2400. Para o

método PLS, foi elaborada uma matriz para as amostras de vernizes e outra para as de tintas. Na construção dos conjuntos de calibração e validação para os vernizes comerciais, foram utilizadas 12 e 4 amostras, respectivamente. Para as tintas, foram utilizadas 8 amostras para o conjunto de calibração e 2 para o de validação. Em ambas as matrizes, foi utilizada a média dos espectros (amostras) e 2047 colunas (variáveis). A faixa avaliada do teor de C foi entre 67,50 e 80,51% (m/m) para os vernizes e entre 34,62 e 58,53% (m/m) para as tintas. Já para o teor de H, estes valores ficaram entre 9,77 e 11,47 % (m/m) para os vernizes e entre 6,39 e 9,85% (m/m) para as tintas. Com o método multivariado foram avaliadas três faixas espectrais: 1) entre 0,00 e 40,00 keV, ou seja, toda a faixa espectral; 2) entre 18,00 e 24,00 keV, na qual se manifestam os efeitos Compton e Rayleigh, provenientes do espalhamento de radiação da fonte raios-X e 3) entre 0,00 a 17,98 keV, onde é predominante a fluorescência dos elementos inorgânicos. Para a seleção do número de variáveis latentes, foi utilizado o método de validação cruzada total (*full cross validation, leave-one-out*), considerando que o número mais adequado foi aquele onde o valor do PRESS era menor. Foi possível avaliar a exatidão do método utilizando os valores de RMSEV (*Root Mean Square Error for Validation*)². Os erros absolutos obtidos com a região de 18,00 a 24,00 keV; para o teor de C ficaram entre 0,19 e 3,67% (m/m) para os vernizes e entre 0,87 e 8,04% (m/m) para as tintas. Já para o teor de H estes valores ficaram entre 0,063 e 1,07 % (m/m) para os vernizes e entre 0,047 e 1,25% (m/m) para as tintas.

Conclusões

Este trabalho mostrou uma alternativa rápida, de baixo custo operacional, sem destruição da amostra, para se determinar teores de C e H em vernizes e tintas. A região do espectro de raios-X que apresentou melhor resposta foi aquela onde se manifesta o espalhamento de radiação de raios-X proveniente do tubo de Rh, diretamente relacionada à presença de elementos leves nas amostras.

Agradecimentos

À FAPESP (processo nº 04/02094-3).

¹ Diggins Jr., C. W.; *Anal. Chem.* **1961**, 33, 67.

² Braga, J. W. B.; *J. Pharm. Sci.* **2004**, 93, 2124.