



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RAFAEL MOLARI

**EMPREGO DE EDXRF PORTÁTIL ASSOCIADO À ANÁLISE
ESTATÍSTICA DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)
PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS INORGÂNICOS
E PROVENIÊNCIA DE MATRIZES DE COSMÉTICOS**

Londrina
2016

RAFAEL MOLARI

**EMPREGO DE EDXRF PORTÁTIL ASSOCIADO À ANÁLISE
ESTATÍSTICA DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)
PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS INORGÂNICOS
E PROVENIÊNCIA DE MATRIZES DE COSMÉTICOS**

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Sergio Parreira

Londrina
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Molari, Rafael.

Emprego de EDXRF portátil associado à análise estatística de componentes principais (PCA) para a determinação de elementos inorgânicos e proveniência de matrizes de cosméticos / Rafael Molari. - Londrina, 2016.

121 f.

Orientador: Carlos Roberto Appoloni.

Coorientador: Paulo Sergio Parreira.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.

Inclui bibliografia.

1. Técnicas e aplicações nucleares - Teses. 2. Fluorescência de raios X - Teses. 3. Análise de componentes principais - Teses. 4. Cosméticos - Teses. I. Appoloni, Carlos Roberto. II. Parreira, Paulo Sergio. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

RAFAEL MOLARI

**EMPREGO DE EDXRF PORTÁTIL ASSOCIADO À ANÁLISE
ESTATÍSTICA DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)
PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS INORGÂNICOS
E PROVENIÊNCIA DE MATRIZES DE COSMÉTICOS**

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

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni
Universidade Estadual de Londrina – UEL

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

Prof. Dr. Walmir Eno Pöttker
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Londrina, 21 de Julho de 2016

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, em especial aos meus pais, Elias Molari e Ivonete Aparecida Pimenta Rodrigues Molari e aos meus avós, Antônio Pimenta Rodrigues (*in memoriam*) e Maria Socorro da Silva Rodrigues, por todo o carinho, apoio e incentivo em cada momento de minha vida.

À Karina Rossi da Silva, pelo amor, companheirismo, apoio, incentivo e compreensão em todos os momentos; por trazer alegria à minha vida.

Ao Prof. Dr. Paulo Sergio Parreira, pela orientação, parceria, paciência, confiança, conselhos e conhecimento transmitido que foram de fundamental importância para o meu desenvolvimento profissional.

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni, pela orientação, paciência, confiança, conselhos e ensinamentos transmitidos que contribuíram para o meu aprimoramento profissional.

Ao Prof. Dr. Otavio Portezan Filho, pela disponibilidade em me auxiliar no esclarecimento de dúvidas e problemas.

Ao Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades, por todo o conhecimento transmitido, principalmente na questão relacionada ao tratamento estatístico dos dados, que contribuiu de maneira substancial para o meu desenvolvimento profissional.

Aos companheiros do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, pelo convívio e parceria durante esses anos.

À CAPES, pela bolsa concedida na vigência do Mestrado.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a minha formação, o meu muito obrigado!

“ALL men by nature desire to know”

Aristotle, *Metaphysics*: Book I.

MOLARI, Rafael. **Emprego de EDXRF portátil associado à análise estatística de componentes principais (PCA) para a determinação de elementos inorgânicos e proveniência de matrizes de cosméticos**. 2016. 121 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

RESUMO

O presente trabalho, desenvolvido no Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da Universidade Estadual de Londrina (UEL), teve por objetivo desenvolver uma metodologia específica para determinação de elementos inorgânicos em amostras de cosméticos, assim como, a caracterização de suas matrizes a partir do emprego de um sistema portátil de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) associado à análise estatística de componentes principais (PCA). O sistema portátil utilizado na aquisição dos dados era equipado com o mini tubo de raios X MAGNUM MUHV50 (com alvo de Ag, filtro de Ag de 50 μm , tensão entre 4 e 40 kV e corrente elétrica de 0 à 100 μA), a fonte de alta tensão FTC-200 para controle da tensão e da corrente elétrica aplicada ao tubo, o detector de raios X do tipo Si-PIN, modelo X-123 (cristal de Si com área de 6 mm^2 e espessura de 500 μm , janela de Be de 12,7 μm , resolução de 153 eV para a linha de 5,9 keV e colimador de Al), um notebook para aquisição, armazenamento e tratamentos dos dados. As análises dos espectros foram realizadas por meio do software WinQXAS, disponibilizado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). A partir da medida de padrões elementares certificados (MicromatterTM), foi obtido uma curva de sensibilidade elementar para o sistema portátil de fluorescência de raios X utilizado. Foram analisadas um total de 40 amostras de sombras para os olhos, representando diversas cores e tonalidades, adquiridos de 4 diferentes fabricantes e fornecedores disponíveis no mercado nacional; foi possível identificar e quantificar os elementos Cl, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Cu, Zn e Bi. Com a finalidade de se testar a metodologia aplicada na análise dos cosméticos, as mesmas amostras foram medidas por um equipamento comercial de referência, o espectrômetro EDX 720 (Shimadzu Corp.); os resultados obtidos, através do sistema portátil e do equipamento comercial, apresentaram boa concordância para a maioria dos elementos analisados. Por fim, com o objetivo de verificar tendências na classificação das amostras, o conjunto dos espectros de raios X foi avaliado por análise de componentes principais. Em um primeiro momento todo o espectro de raios X foi considerado na análise e foi possível verificar uma separação das amostras em grupos de acordo com o fabricante. Posteriormente, somente a região de maior espalhamento dos raios X foi considerada na análise, e novamente uma separação satisfatória foi alcançada para os vários conjuntos de amostras. A análise de componentes principais mostrou ser capaz de revelar informações importantes sobre as amostras analisadas.

Palavras-chave: Fluorescência de raios X. EDXRF portátil. Cosméticos. Análise de componentes principais.

MOLARI, Rafael. **Use of portable EDXRF associated with principal component analysis (PCA) for the determination of inorganic elements and provenance of cosmetics matrices.** 2016. 121 p. Dissertation (Masters in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

ABSTRACT

This study, developed in Applied Nuclear Physics Laboratory (LFNA) of the Londrina State University (UEL), had as objective to develop a specific methodology for the determination of inorganic elements in cosmetic samples, as well the characterization of its matrices from the use of a portable system of energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) associated with the Principal Components Analysis (PCA). The portable system used in the data acquisition was equipped with the X-ray tube MAGNUM MUHV50 (Ag target, 50 μm Ag filter, voltage between 4 and 40 kV and electric current from 0 to 100 μA), the FTC-200 high voltage source for control of the voltage and electric current applied to the X-ray tube, the X-123 complete X-ray spectrometer with Si-PIN detector (Si crystal with 6 mm^2 area and 500 μm thickness, 12.7 μm Be window, FWHM@5.9 keV: 153 eV and an Al collimator), a laptop for acquisition, storage and data treatment. The analysis of the spectra were carried out through the WinQXAS software, made available by the International Atomic Energy Agency (IAEA). From the measurement of certificated elementary standards (MicromatterTM), it was obtained an elemental sensitivity curve for the portable system of X-ray fluorescence employed. A total of 40 eye shadows samples were analyzed, representing different colors and shades, acquired from 4 manufacturers and suppliers in the Brazilian market; it was possible to identify and quantify the elements Cl, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Cu, Zn and Bi. In order to test the methodology applied in the cosmetics analysis, the same samples were measured by one reference commercial equipment, the spectrometer EDX 720 (Shimadzu Corp.); the results, obtained through the portable system and the commercial equipment, presented a good concordance for most of the analyzed elements. Finally, in order to verify tendencies in the classification of the samples, the set of X-ray spectra was evaluated by principal components analysis. At first, the whole X-ray spectrum was considered in the analysis and it was possible to verify a separation of the samples in groups in accordance with manufacturer. Subsequently, only the region of the greatest scattering of X-ray has been considered in the analysis, and again a satisfactory separation was achieved for the different sets of samples. The principal components analysis showed to be able to reveal important information about the samples analyzed.

Key words: X-ray fluorescence. Portable EDXRF. Cosmetics. Principal component analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema simplificado de uma onda eletromagnética se propagando pelo espaço.....	23
Figura 2 – Espectro da radiação eletromagnética.....	24
Figura 3 – Quatro radiografias feitas por Röntgen em 1895: (a) ossos da mão de sua esposa, Bertha, com dois anéis no dedo médio; (b) caixa de madeira contendo pesos de balança; (c) bússola, com caixa metálica (provavelmente de alumínio), com escala em tinta metálica; (d) amostra de metal (zinco) mostrando irregularidades	25
Figura 4 – Efeito Fotoelétrico	30
Figura 5 – Espalhamento Rayleigh	32
Figura 6 – Espalhamento Thomson.....	33
Figura 7 – Espalhamento Compton.....	35
Figura 8 – Produção de Pares	38
Figura 9 – Esquema de excitação – amostra – detecção	39
Figura 10 – Emissão de raios X característicos.....	42
Figura 11 – Diagrama de níveis de energia e mais importantes transições de raios X possíveis. O número máximo de elétrons em cada camada, os números quânticos n , l e j para cada camada e subcamada também são mostrados	44
Figura 12 – Coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico para o elemento tungstênio em função da energia e do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente.....	46
Figura 13 – Rendimento de fluorescência para as camadas K, L e M, para alvo fino, em função do número atômico dos elementos	
Figura 14 – Representação esquemática do efeito Auger	48
Figura 15 – Eficiência relativa de detecção para os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge(Li), de 3 e 5 mm de espessura, respectivamente, em função da energia ou comprimento de onda do raio X, para diferentes espessuras da janela de berílio (25 a 250 μm)	50
Figura 16 – Representação esquemática da geometria de excitação para feixe monoenergético em fluorescência de raios X	52

Figura 17 – Dependência do coeficiente de absorção de massa em função da energia, para os elementos Ca, Cu e U	53
Figura 18 – Conjunto de amostras “V”	61
Figura 19 – Conjunto de amostras “K”	62
Figura 20 – Conjunto de amostras “N”	62
Figura 21 – Conjunto de amostras “BJ”	63
Figura 22 – Conjunto de amostras “BF”	63
Figura 23 – Conjunto de amostras “BL”	63
Figura 24 – Conjunto de amostras “BO”	64
Figura 25 – Conjunto de amostras “BT”	64
Figura 26 – Amostra montada em suporte apropriado para medida	66
Figura 27 – Sistema portátil de fluorescência de raios X	67
Figura 28 – Tubo de raios X MAGNUM MUHV50	67
Figura 29 – Fonte de alta tensão FTC-200	68
Figura 30 – Detector Si-PIN X-123	69
Figura 31 – Espectrômetro Shimadzu EDX 720	69
Figura 32 – Exemplo do relatório gerado pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 após a medida de uma amostra de cosmético	70
Figura 33 – Aquisição de dados com o software DppMCA	71
Figura 34 – Análise de dados utilizando o software WinQXAS	71
Figura 35 – Curva de sensibilidade elementar para as linhas $K\alpha$ dos elementos de $Z = 16$ à $Z = 34$	76
Figura 36 – Curva de sensibilidade elementar para as linhas $K\alpha$ dos elementos de $Z = 34$ à $Z = 42$	76
Figura 37 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras BF1, BF2, BF3 e BF4	91
Figura 38 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras BJ1 e BJ2	92
Figura 39 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras BL1, BL2, BL3 e BL4	94

Figura 40 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras BO1, BO2, BO3 e BO4.....	96
Figura 41 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras BT1, BT2, BT3 e BT4.....	98
Figura 42 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras N1, N2, N3 e N4.....	100
Figura 43 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7 e K8	102
Figura 44 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras V1, V2, V3, V4, V5, V6, V7, V8, V9 e V10.....	105
Figura 45 – Sobreposição dos espectros das amostras de cosméticos	109
Figura 46 – Gráfico de (a) <i>scores</i> e (b) <i>loadings</i> para PC1 x PC2 utilizando todo o espectro de XRF.....	110
Figura 47 – Gráfico de (a) <i>scores</i> e (b) <i>loadings</i> para PC1 x PC2 utilizando todo o espectro de XRF, excluindo as variáveis correspondentes aos picos $K\alpha$ e $K\beta$ do Fe	112
Figura 48 – Gráfico de (a) <i>scores</i> e (b) <i>loadings</i> para PC1 x PC3 utilizando todo o espectro de XRF, excluindo as variáveis correspondentes aos picos $K\alpha$ e $K\beta$ do Fe	113
Figura 49 – Expansão da região de espalhamento dos raios X a partir da sobreposição dos espectros das amostras de cosméticos	114
Figura 50 – Gráfico de (a) <i>scores</i> e (b) <i>loadings</i> para PC1 x PC2 utilizando a região do espalhamento dos raios X	115
Figura 51 – Gráfico de (a) <i>scores</i> e (b) <i>loadings</i> para PC1 x PC3 utilizando a região do espalhamento dos raios X	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Massa líquida e densidade superficial das amostras de cosméticos	65
Tabela 2	– Pequena parcela da matriz de dados X	74
Tabela 3	– Sensibilidade elementar, para a linha $K\alpha$, obtida a partir da análise dos padrões elementares	75
Tabela 4	– Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “BF”	77
Tabela 5	– Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “BJ”	78
Tabela 6	– Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “BL”	78
Tabela 7	– Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “BO”	79
Tabela 8	– Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “BT”	79
Tabela 9	– Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “N”	81
Tabela 10	– Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “K”	83
Tabela 11	– Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “V”	85
Tabela 12	– Intervalo de concentração, limite de detecção e limite de quantificação para cada conjunto de amostras de cosméticos.....	87
Tabela 13	– Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “BF”	90
Tabela 14	– Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “BJ”	92
Tabela 15	– Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “BL”	93
Tabela 16	– Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “BO”	95
Tabela 17	– Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “BT”	97

Tabela 18 – Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “N”	99
Tabela 19 – Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “K”	101
Tabela 20 – Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “V”	104

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DA LITERATURA	19
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1	RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	23
3.1.1	Raios X.....	25
3.1.2	Produção de Raios X.....	27
3.2	INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA.....	28
3.2.1	Efeito Fotoelétrico.....	29
3.2.2	Espalhamento Rayleigh.....	31
3.2.3	Espalhamento Thomson	32
3.2.4	Espalhamento Compton	33
3.2.5	Produção de Pares	36
3.3	FUNDAMENTOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	38
3.3.1	Excitação dos Elementos Químicos	40
3.3.2	Linhas dos Raios X Característicos.....	41
3.3.3	Intensidade de Emissão e Produção de Fluorescência	45
3.3.4	Elétrons Auger.....	48
3.3.5	Detecção dos Raios X Característicos.....	49
3.4	ANÁLISE QUALITATIVA.....	51
3.5	ANÁLISE QUANTITATIVA.....	51
3.5.1	Equação dos Parâmetros Fundamentais	51
3.5.2	Limite de Detecção.....	57
3.5.3	Limite de Quantificação	58
3.6	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)	58

4	MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1	AMOSTRAGEM.....	61
4.2	PADRÕES CERTIFICADOS	66
4.3	INSTRUMENTAÇÃO	66
4.3.1	Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X.....	66
4.3.1.1	Tubo de raios X.....	67
4.3.1.2	Fonte de alta tensão	68
4.3.1.3	Detector	68
4.3.2	Espectrômetro Shimadzu EDX 720	69
4.4	METODOLOGIA DE ANÁLISE.....	70
4.4.1	Aquisição e Análise dos Dados	70
4.4.1.1	Aquisição e análise dos dados para os padrões certificados	72
4.4.2	Análise Quantitativa	2
4.4.2.1	Determinação da sensibilidade elementar	72
4.4.2.2	Metodologia de quantificação	72
4.4.2.3	Limites de detecção e quantificação.....	73
4.4.3	Análise de Componentes Principais	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1	CURVA DE SENSIBILIDADE ELEMENTAR.....	75
5.2	RESULTADOS QUANTITATIVOS – PXRF	77
5.3	COMPARAÇÃO ENTRE O SISTEMA PORTÁTIL E O SISTEMA DE BANCADA	89
5.4	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS.....	109
6	CONCLUSÕES	117
	REFERÊNCIAS	118

1 INTRODUÇÃO

Cosméticos são substâncias, misturas ou formulações usadas para melhorar ou para proteger a aparência ou o odor do corpo humano. No passado, o principal objetivo dos cosméticos era disfarçar defeitos físicos, sujeira e mau-cheiro. Com a mudança nos hábitos de higiene e cuidado pessoal, sua utilização hoje é muito mais difundida e diferente do que ocorria séculos atrás.

O desenvolvimento científico dos últimos séculos possibilita o atendimento das necessidades básicas de alimentação, saúde e vestuário de uma parcela expressiva da população humana. O aumento da renda, da qualidade de vida e da longevidade dessa população faz com que homens e mulheres dediquem mais tempo, recursos e esforços ao cultivo da higiene pessoal e da melhor aparência possível ao longo de suas vidas.

A produção em grande escala de substâncias sintéticas em conjunto com muitas outras mudanças econômicas e sociais do século XX levaram ao surgimento de uma ampla e lucrativa indústria de cosméticos e produtos para o cuidado pessoal, ampliando o seu consumo para todos os segmentos sociais.

A palavra *cosmético* deriva da palavra grega *kosmetikós*, que significa “hábil em adornar”. Indícios sugerem a utilização de cosméticos, com finalidade de embelezamento e higiene pessoal, desde a antiguidade.

No Egito, em tumbas com cerca de 5000 anos, foram encontrados recipientes com materiais usados para fins cosméticos. Das folhas de henna os egípcios extraíam o corante usado para colorir as palmas das mãos, as plantas dos pés, as unhas e os cabelos (CRF-PR, 2010). Os egípcios também pintavam os olhos com sais de antimônio para evitar a contemplação direta ao deus Ra, representado pelo Sol (GALEMBECK e CSORDAS).

Em sarcófagos e tumbas datados de cerca de 1400 a.C. também foram encontrados recipientes contendo preparações semelhantes aos cremes, incenso, óleos diversos e equipamentos para decoração e tratamento do corpo (CRF-PR, 2010). Para proteger sua pele de altas temperaturas e aridez do clima desértico da região, os egípcios recorriam à cera de abelhas, mel, gordura animal e vegetal e leite no preparo de cremes para a pele (GALEMBECK e CSORDAS).

Na bíblia, é possível encontrar muitos relatos do uso de cosméticos pelos israelitas e por outros povos do antigo Oriente Médio: como a pintura dos cílios (de Jezebel) com um produto à base de carvão; os tratamentos de beleza e banhos com bálsamos que Ester

tomava para amaciar a sua pele; e a lavagem com vários perfumes e óleos de banho dos pés de Jesus, por Maria – Irmã de Lázaro (GALEMBECK e CSORDAS).

Gregos e romanos foram pioneiros na produção de sabões, esses eram preparados a partir de extratos vegetais muito comuns no Mediterrâneo, como o azeite de oliva e o óleo de pinho, e também a partir de minerais alcalinos obtidos a partir da moagem de rochas. Atores do teatro romano eram grandes usuários de maquiagem para poderem representar diferentes personagens. Pastas eram produzidas combinando óleos com pigmentos naturais extraídos de vegetais (açafraão ou a mostarda) ou de rochas. Era comum, entre os atores romanos, mortes por intoxicação, pois muitos dos pigmentos minerais da época continham chumbo ou mercúrio em sua composição (PARISH e CRISSEY, 1988).

A queda do império Romano, após invasões bárbaras, fez com que os banhos entrassem em declínio. E apenas no império Bizantino se manteve a tradição dos banhos.

No século X, os cabelos eram lavados não com água, mas com misturas de ervas e argilas, que limpavam, matavam piolhos e combatiam outras infestações do couro cabeludo.

No século XIV, com a epidemia da peste negra, os banhos foram proibidos, pois as práticas médicas da época e o extremismo religioso pregavam que a água quente, ao abrir os poros, permitia a entrada da peste no corpo. Durante os 400 anos seguintes, os europeus evitaram os banhos e a água era usada somente para matar a sede. Lavar o corpo por completo era considerado um sacrilégio e o banho era associado à práticas lascivas. A limpeza das mãos, rosto e partes íntimas eram feitas com pastas ou com perfumes, e as práticas de higiene eram mínimas, o que muito contribuiu para o aumento do uso da maquiagem e dos perfumes (GALEMBECK e CSORDAS).

O reconhecimento do benefício da higiene pessoal cresceu ao longo do século XIX. Donas de casa dessa época fabricavam cosméticos em suas próprias residências utilizando leite, água de rosas, limonada, creme de pepino, etc. A influência do Romantismo e o contato dos europeus com os povos indígenas da América, cuja cultura estava profundamente associada ao banho e à higiene, voltaram a exaltar a natureza do banho como um ato saudável.

No século XX, a indústria de cosméticos cresceu muito. Em 1910, Helena Rubinstein abriu em Londres o primeiro salão de beleza do mundo (PARISH e CRISSEY, 1988). Em 1921, pela primeira vez o batom é embalado em um tubo e vendido em cartucho para as consumidoras (GALEMBECK e CSORDAS).

Nos anos 50, políticas de incentivo permitiram a instalação de empresas multinacionais no Brasil. Essas empresas lançaram novidades como a venda direta e produtos para o público masculino. A maquiagem básica que era composta apenas de pó-de-arroz e batom, foi se diversificando e se sofisticando. Hoje, a indústria de cosméticos é extremamente importante dentro da economia de grande parte dos países mais desenvolvidos, dentre os quais se inclui o Brasil. Em relação ao mercado mundial de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, conforme dados do Euromonitor, o Brasil ocupa a terceira posição (EUROMONITOR, 2014). Existem no Brasil 2.518 empresas atuando no mercado de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, sendo 20 empresas de grande porte (ABIHPEC, 2014).

Cosméticos no Brasil são controlados pela Câmara Técnica de Cosméticos da ANVISA e pela Resolução RDC nº. 211, de 14 de Julho de 2005 (ANVISA, 2005). A definição oficial adotada por essa Câmara compreende produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes constituídos por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano: pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e/ou corrigir odores corporais e/ou protegê-los ou mantê-los em bom estado. Os grupos de produtos estão enquadrados em quatro categorias (1. Produto de Higiene, 2. Cosmético, 3. Perfume; 4. Produto de Uso Infantil) e classificados quanto ao grau de risco a que oferecem (Grau 1 - Produtos com risco mínimo; Grau 2 - Produtos com risco potencial), de acordo com a Resolução RDC nº. 79, de 28 de Agosto de 2000 (ANVISA, 2000).

As matérias-primas usadas em cosméticos, normalmente, não trazem riscos para a saúde, com raras exceções. As matérias-primas são classificadas como excipientes ou princípios ativos. Excipiente é todo aquele ingrediente inerte adicionado a uma formulação para lhe dar consistência para que a formulação possa ser aplicada, manipulada e embalada apropriadamente. Os princípios ativos são as substâncias que efetivamente atuam e promovem modificações sobre o órgão em que o cosmético será aplicado e cujas quantidades necessitam ser controladas em virtude dos limites aceitáveis de aplicação, da sua toxicidade, das consequências de doses excessivas, de possíveis efeitos colaterais e da possibilidade de sensibilização e reações alérgicas. Pigmentos, soluções de corantes orgânicos e aromas (essências) são grupos especiais de matérias-primas, pois apesar de serem inertes e não modificarem muito o local de aplicação, sua quantidade necessita ser muito bem controlada.

A concentração ou qualidade da matéria-prima empregada na fabricação de um produto cosmético pode ser verificada por métodos analíticos, dentre eles, a fluorescência de raios X.

A análise instrumental por fluorescência de raios X (XRF) é baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada. Até a década de 1960, a XRF era realizada unicamente por espectrômetros por dispersão por comprimento de onda (WDXRF, abreviação de *wave-length dispersive X-ray fluorescence*), baseados na lei de Bragg, os quais necessitam de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector.

Com o desenvolvimento do detector semicondutor de Si(Li), capaz de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF, *energy dispersive X-ray fluorescence*), com instrumentação mais barata e emprego mais prático.

Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou sequencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra e sem nenhum pré-tratamento químico. Para amostras líquidas pode-se recorrer a uma pré-concentração, empregando-se troca iônica, precipitação, quelação, etc. (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A fluorescência de raios X apresenta alta velocidade analítica para análise semi-quantitativa de amostras de interesse agroindustrial, geológico e ambiental quando se utiliza tubos de raios X na excitação (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A técnica de EDXRF tem sido muito usada nos últimos anos, tanto para análise qualitativa quanto para quantitativa, podendo atingir limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm para amostras sólidas (sem tratamento químico) e da ordem de 1 a 20 ppb para amostras líquidas (com tratamento de pré-concentração). Tem ganhado importância em análises multielementares instrumentais, devido à sua simplicidade, velocidade e custo analítico, e vem se despontando com grande importância nas análises multielementares (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Dessa forma, com a utilização de um sistema portátil de fluorescência de raios X por dispersão em energia, associado à análise estatística de componentes principais (PCA), pretende-se desenvolver uma metodologia específica para a determinação de elementos inorgânicos em amostras de cosméticos, bem como a caracterização de suas matrizes. O sistema portátil de EDXRF será empregado na aquisição dos espectros das amostras de cosméticos, o que possibilitará a identificação e quantificação dos elementos inorgânicos presentes nestas amostras; e, por fim, os espectros de raios X serão submetidos à

análise de componentes principais (PCA) a fim de se verificar tendências na classificação das amostras e identificar as variáveis de maior importância que permitem a discriminação das amostras de cosméticos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

MISRA, G.; SAWHNEY, K. J.; LODHA, G. S.; MITTAL, V. K.; SAHOTA, H. S. (1992) utilizaram fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) na análise quantitativa de amostras de esmaltes indianos, de cores semelhantes e diferentes fabricantes, para avaliar a possibilidade de detecção de material adulterado que é comercializado sob o disfarce de marcas populares. Foram identificados e quantificados os elementos K, Ca, S, Ti, Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Cr e Mn. Também foram calculadas as razões Fe/Ti, Fe/Cu e Ti/Cu, as quais permitiram verificar proporções semelhantes entre diferentes fabricantes.

AUNG, W. W. M.; AYE, M. M.; MYITZU, M.; HUN, P. P. (2002) examinaram o conteúdo de metais pesados tóxicos em vários tipos de cremes de beleza utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF). Através da utilização do sistema de EDXRF, verificou-se que a maior parte dos cremes de beleza continham Ti e Zn, e alguns dos cremes continham Pb, Bi, Fe e Hg. Entre os metais pesados tóxicos encontrados, o Hg chama atenção pois é o mais prejudicial à saúde do ser humano.

LIU, Y.; NAKAMURA, S.; YAMABE, Y.; FUJII, H. (2002) analisaram, por fluorescência de raios X por dispersão em energia, 81 amostras de produtos cosméticos e 50 produtos domésticos. Elementos metálicos foram detectados em 60 dos 81 produtos cosméticos e em 39 dos 50 produtos domésticos. Os elementos K, Ca, Ti, Fe, Zn e Bi foram detectados com uma intensidade acima de 1000 cps nos produtos cosméticos; nos produtos domésticos foram encontrados os elementos K, Ca, Fe, Cu e Zn. Em 23 amostras de maquiagens analisadas, Fe foi detectado em todas, Ti foi detectado em 20 amostras, enquanto Zn foi detectado em 19 amostras.

NNOROM, I. C.; IGWE, J. C.; OJI-NNOROM, C. G. (2005) analisaram, por espectrometria de absorção atômica com chama, cosméticos faciais, disponíveis na Nigéria, pelos seus conteúdos de metais pesados: Pb, Cd, Cr, Ni e Fe. Os níveis de Cr, Fe e Zn foram muito mais elevados nas amostras do que os de metais tóxicos, Pb, Cd e Ni. O intervalo da média geométrica para os diversos cosméticos foram: Fe, 97-256 $\mu\text{g/g}$; Ni, 8-13 $\mu\text{g/g}$; Pb, 87-123 $\mu\text{g/g}$; e Zn, 88-101 $\mu\text{g/g}$. Os valores médios obtidos para Cr e Cd foram geralmente abaixo de 40 $\mu\text{g/g}$ e aproximadamente 1 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. Os dados obtidos indicam que o uso contínuo destes cosméticos pode resultar em aumento nos níveis metálicos no sistema ocular e no corpo humano, para além de limites aceitáveis.

LONNI, A. A. S. G.; DUARTE, J. C.; OLIVEIRA, F. M.; MELQUIADES, F. L.; FERREIRA, D. D. D.; APPOLONI, C. R. (2008) prepararam e avaliaram protetores solares pela metodologia de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por espectrofotometria UV-VIS, visando quantificar, respectivamente, o fator de proteção solar (FPS) do filtro físico (dióxido de titânio) e dos filtros orgânicos (metoxicinamato de octila e benzofenona-3), obtendo assim o FPS total. Foram preparadas três formulações estimadas em FPS-23 contendo filtros inorgânicos e orgânicos. Os resultados mostraram que o sistema portátil EDXRF e a espectrofotometria UV-VIS são metodologias complementares para determinação de filtros solares, tornando-se viável para aplicação no controle de qualidade dos filtros solares.

BRIGGS-KAMARA, M. A. (2012) utilizou fluorescência de raios X (XRF) para determinar a composição elementar de cremes cosméticos usados geralmente por pessoas com o intuito de clarear a pele. Esta pesquisa foi realizada com o objetivo de avaliar as implicações para a saúde associadas com o uso desses cremes. Oito desses cremes foram selecionados e analisados. A análise de 18 elementos (Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo e Pb) mostrou que apenas um elemento, Ti, foi detectado em dois dos cremes com concentrações de $8,986 \pm 2,601 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$ e $10,002 \pm 2,749 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$, respectivamente.

KULIKOV, E.; LATHAM, K.; ADAMS, M. J. (2012) empregaram fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda na análise multielementar de 39 cosméticos em pó de formulação tradicional e mineral. Medidas quantitativas foram obtidas para os elementos Al, Bi, Ca, Fe, K, Mg, Si, Ti e Zn. Usando análise de agrupamento e análise de componentes principais, foi possível identificar claramente as amostras como sendo de formulação tradicional ou mineral, e no caso das amostras minerais, os fabricantes específicos puderam ser distinguidos. Das amostras analisadas, as amostras de dois fornecedores com base mineral foram determinadas como sendo indistinguíveis das formulações tradicionais.

SCHWAB, N. V.; DA-COL, J. A.; TERRA, J.; BUENO, M. I. M. S. (2012) analisaram cremes dentais a fim de se determinar o teor de dióxido de titânio presentes nas amostras, já que o dióxido de titânio é um pigmento geralmente utilizado como opacificante em cremes dentais mas sem que sua concentração seja indicada nos rótulos dos produtos. Neste estudo, 22 amostras de cremes dentais foram calcinadas a 800°C e o teor de TiO_2 foi determinado por fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) através do método dos parâmetros fundamentais. As mesmas amostras foram irradiadas *in natura* por

100 segundos e, através da correlação dos espectros e das concentrações anteriormente determinadas, um modelo multivariado de calibração foi construído. Oito variáveis latentes descreveram o modelo de regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) com erros médios de 9,5%, indicando que além do pico referente ao Ti, as informações do espalhamento da radiação também são importantes para minimizar os erros ao usar uma calibração univariada.

LIU, S.; HAMMOND, K.; ROJAS-CHEATHAM, A. (2013) analisaram, por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, 32 produtos para os lábios usados por jovens mulheres asiáticas em Oakland, Califórnia. Estimaram doses diárias aceitáveis com base nas informações utilizadas para determinar metas de saúde pública para a exposição, também compararam as doses diárias aceitáveis com a ingestão oral diária, baseada em estimativas anteriores de taxas de uso de produtos para os lábios. A maioria dos produtos para os lábios testados continham concentrações elevadas de Ti e de Al. Todos os produtos analisados tinham Mn detectável. Pb foi detectado em 24 produtos (75%), com uma concentração média de $0,36 \pm 0,39$ ppm, incluindo uma amostra com 1,32 ppm. A utilização média diária de 10 produtos testados resultaria na ingestão de Cr superior a dose diária aceitável estimada para o Cr. Para altas taxas de uso, as percentagens de amostras com ingestão de metais estimadas superiores as doses diárias aceitáveis foram de 3% para o Al, 68% para o Cr e 22% para o Mn. O consumo estimado de Pb foi $< 20\%$ da dose diária aceitável para utilização média e alta.

ORISAKWE, O. E.; OTARAKU, J. O. (2013) examinaram, por espectrometria de absorção atômica, os níveis de Pb, Cd, Ni, Cr e Hg em 28 cremes e loções para o corpo, 10 pós faciais, 3 sabonetes, 5 cosméticos para os olhos e 4 batons amplamente disponíveis no mercado nigeriano. Cerca de 61% dos produtos cosméticos para o corpo, as loções e os cremes, continham níveis detectáveis de Ni variando de 1,1 até 6,4-9,2 mg/kg. Cr e Hg não foram detectados em nenhum produto cosmético. Os níveis de Pb e Cd foram elevados em cremes e loções. A maioria dos cremes importados e cosméticos de cor branca continham níveis mais elevados de contaminantes metálicos do que as outras cores. Os resultados sugerem que as agências reguladoras em nações em desenvolvimento devem tomar medidas adequadas para os cosméticos que contém Pb e Cd além dos limites de referência.

FARURUWA, M. D.; BARTHOLOMEW S. P. (2014) estudaram um total de 40 amostras de 10 diferentes tipos de cosméticos faciais comumente usados na Nigéria. Os cosméticos foram adquiridos em hipermercados e mercados abertos em toda metrópole de Kaduna, na Nigéria, e foram analisadas para determinar e comparar sua composição de metais pesados utilizando espectroscopia de absorção atômica (AAS). Cr, Ni, Zn e Fe foram

encontrados em concentrações variadas em todas as amostras, 85% das amostras contém também Cd enquanto 18 das 40 amostras possuem Pb acima do limite de detecção (0,20-31,70 mg/kg). Os níveis de Pb e Cd foram mais baixos em comparação com outros metais levados em consideração, enquanto a concentração de Fe é geralmente elevada (72,90-261275,60 mg/kg). A maioria dos cosméticos faciais adquiridos em mercados abertos apresentou maiores teores de metais em comparação com os adquiridos em hipermercados. Os cosméticos analisados foram observados por conter metais pesados que são tóxicos para a saúde humana e o uso contínuo destes cosméticos pode resultar em um aumento do nível de metais no corpo humano, para além de limites aceitáveis. O resultado mostrou também que cosméticos faciais caros não são necessariamente seguros em termos do teor de metais.

MELQUIADES, F. L.; PARREIRA, P. S.; ENDO, L. Y.; SANTOS, G. D.; WOUK, L.; PORTEZAN FILHO, O. (2015) empregaram um equipamento portátil de fluorescência de raios X por dispersão em energia na análise de 75 amostras de sombras para os olhos, esmaltes, batons e brilho para os lábios. Medidas quantitativas foram obtidas para os elementos S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba e Bi. EDXRF portátil se mostrou uma técnica viável para a caracterização rápida de amostras de cosméticos, podendo ser aplicada na ciência forense, no controle de qualidade na indústria de matérias-primas ou produtos finais e na supervisão pelos órgãos reguladores.

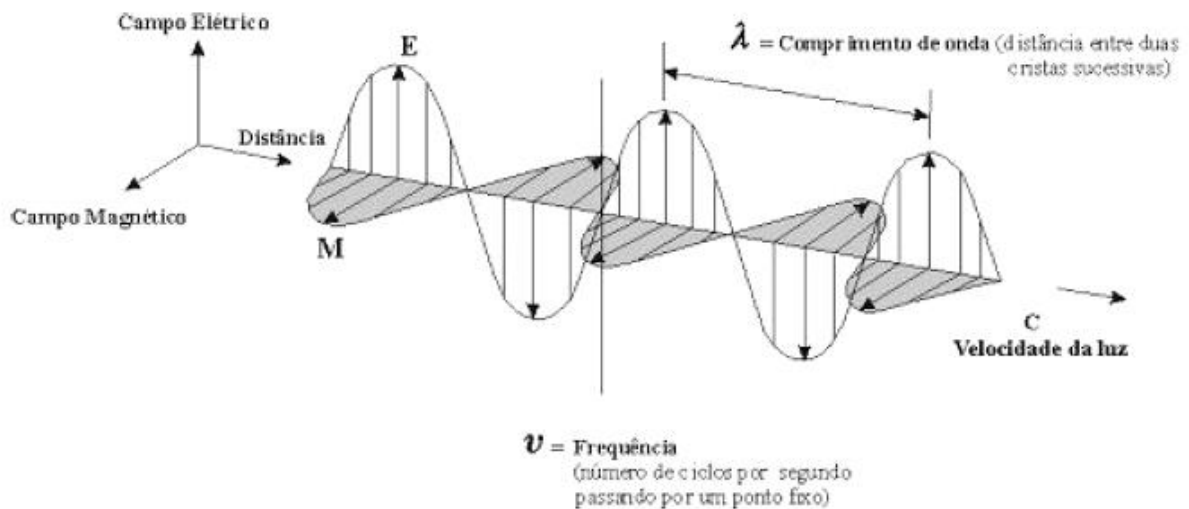
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

A palavra “radiação” pode gerar algum temor ou apreensão em algumas pessoas, porém, o que existe, talvez, seja falta de conhecimento pertinente sobre o assunto. O que muitos podem não saber é que os seres humanos estão expostos diariamente à radiação. A radiação é, e sempre foi, uma parte natural de nosso meio ambiente. Provavelmente, a forma mais familiar de radiação é a luz solar.

Radiação é nada mais do que a propagação de energia de um ponto a outro no espaço. A propagação da radiação eletromagnética ocorre através de ondas eletromagnéticas (campos elétricos e magnéticos perpendiculares entre si), que no vácuo se propagam com velocidade $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$. Sabe-se que as ondas envolvem o transporte de energia e não de matéria. A figura 1 apresenta um esquema simplificado de uma onda eletromagnética se propagando pelo espaço.

Figura 1 – Esquema simplificado de uma onda eletromagnética se propagando pelo espaço



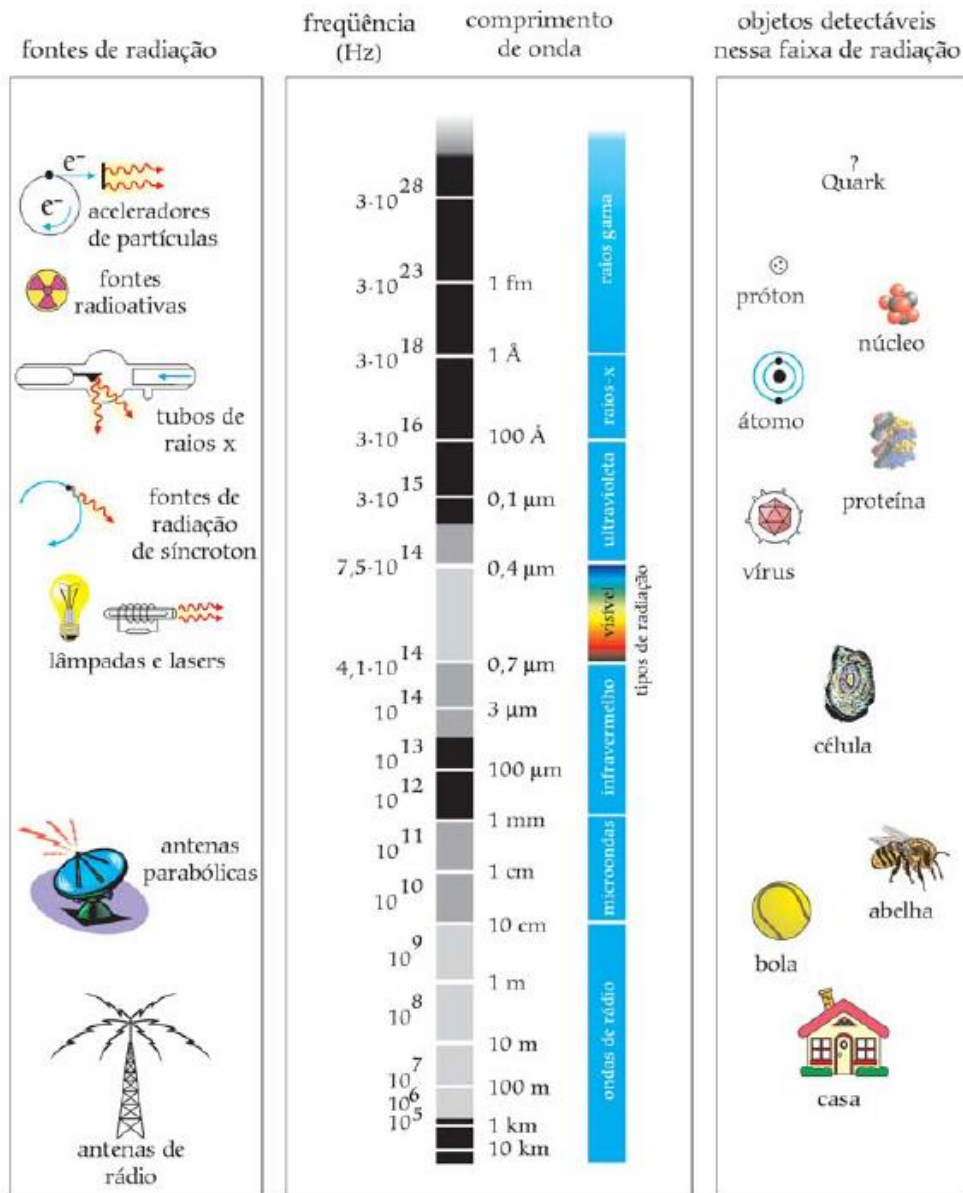
Fonte: HEU (2013)

A teoria aceita atualmente, conhecida como teoria da dualidade onda-partícula, desenvolvida por Max Planck e por Albert Einstein a partir de 1901 e posteriormente por Louis de Broglie, correlaciona partícula com onda, segundo a qual uma onda eletromagnética é emitida e propaga-se em forma de pacotes de energia conhecidos como *quanta* ou fótons, isto é, a quantidade de energia transportada por uma onda

eletromagnética é quantizada, ou seja, assume valores discretos. A energia de cada fóton de frequência ν é $E = h\nu$, onde $h = 4,14 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$ é a constante de Planck. Essa equação correlaciona o caráter de partícula com o de onda. Como h é uma constante, a energia aumenta com a frequência.

Uma onda eletromagnética pode ser caracterizada pela sua frequência (ou comprimento de onda) e essas diversas faixas constituem o espectro eletromagnético, indo de ondas com frequência extremamente baixa, passando por ondas de rádio, ondas de TV, microondas, radiação infravermelha, luz visível, radiação ultravioleta, raios X até chegar aos raios gama, como ilustrado na figura 2.

Figura 2 – Espectro da radiação eletromagnética



Fonte: RODRIGUES (2007)

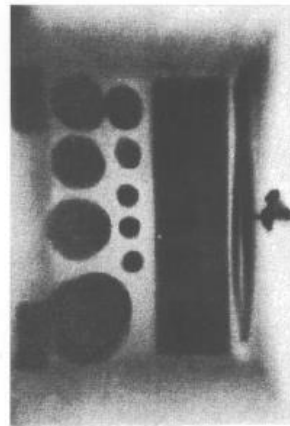
3.1.1 Raios X

Os raios X foram descobertos por Wilhelm Conrad Röntgen. No fim do ano de 1895, após intenso trabalho experimental, Röntgen publicou a primeira descrição sobre um novo tipo de radiação, que recebeu a denominação “raios X” por ser de natureza desconhecida. Sabedor da importância de sua descoberta, Röntgen enviou cópias do seu artigo, junto de cópias de algumas radiografias feitas por ele (Figura 3), a diversos físicos em todo mundo. Em semanas, os raios X se tornaram o tema mais discutido pela comunidade científica, motivando novas pesquisas e sendo divulgado em jornais e revistas. Durante o ano de 1896, foram publicados mais de 1000 artigos sobre esse novo tipo de radiação (MARTINS, 1997).

Figura 3 – Quatro radiografias feitas por Röntgen em 1895: (a) ossos da mão de sua esposa, Bertha, com dois anéis no dedo médio; (b) caixa de madeira contendo pesos de balança; (c) bússola, com caixa metálica (provavelmente de alumínio), com escala em tinta metálica; (d) amostra de metal (zinco) mostrando irregularidades



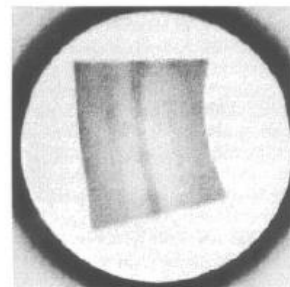
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: MARTINS (1998)

Esse primeiro artigo de Röntgen apresentava uma descrição bem clara das principais propriedades qualitativas dessa nova radiação. Ela era produzida por tubos de raios catódicos no ponto onde esses raios colidiam com a parede de vidro. Inicialmente foi detectada por sua capacidade de tornar certos materiais luminescentes (Röntgen utilizava platino-cianeto de bário como material fluorescente). Essa nova radiação se propagava de maneira retilínea, produzindo sombras regulares, essa propagação em linha reta foi o que levou Röntgen utilizar a denominação “raios”. Esses raios eram capazes de penetrar grandes espessuras de materiais diversos, especialmente os materiais menos densos; os metais absorviam-no mais fortemente (especialmente chumbo e platina).

Em analogia com a luz, radiação ultravioleta e raios catódicos, Röntgen analisou várias outras propriedades dos raios X. Eles eram capazes de sensibilizar chapas fotográficas como essas radiações, entretanto não podiam ser refletidos ou refratados, fato que os diferenciava da luz e da radiação ultravioleta; eram muito mais penetrantes e não podiam ser desviados por ímãs, o que os diferenciava dos raios catódicos. Röntgen também não detectou fenômenos de interferência e polarização com esse novo tipo de radiação.

O uso dessa nova radiação na medicina despertou interesse imediato por parte do público. Outras aplicações práticas também foram indicadas, como detecção de falhas em peças metálicas.

A descoberta dos raios X foi de tão grande importância que Röntgen foi contemplado, no ano de 1901, com o primeiro prêmio Nobel de Física.

Nos dias atuais são diversas as aplicações dos raios X. Na medicina são usados em radiografias de ossos e órgãos internos, auxiliando os médicos em seus diagnósticos, os raios X também são utilizados para esterilizar materiais para fins médicos, como luvas e seringas. Na indústria, os raios X são utilizados para inspecionar vários tipos de amostras, como aço, alumínio e outros materiais fundidos, uma vez que as radiografias revelam rachaduras e outros defeitos não visíveis, são também utilizados em testes de qualidade de produtos eletrônicos fabricados em série. Os raios X são utilizados em grandes aeroportos como aparelho para detecção de armas e outros materiais proibidos. E claro, não se pode deixar de citar a pesquisa científica, onde os raios X são aplicados em diversas linhas de pesquisa, como a fluorescência de raios X, técnica utilizada nesse trabalho.

3.1.2 Produção de Raios X

Os raios X tem origem em dois processos físicos distintos: ou pela desaceleração de um feixe de elétrons de alta energia, em tubos de raios X, onde parte da energia cinética dos elétrons é convertida em raios X, denominada radiação de *Bremsstrahlung*; ou pela transição de elétrons entre as camadas mais internas dos átomos.

Os tubos de raios X contêm dois eletrodos, com um potencial elétrico acelerador entre eles. Os elétrons emitidos pelo catodo aquecido são atraídos para o anodo, conhecido como alvo, onde a maioria deles perdem energia em inúmeras colisões, convertendo sua energia cinética em energia térmica. Entretanto, alguns elétrons interagem com o campo elétrico dos átomos do alvo. Quando um elétron passa próximo ao núcleo ou à eletrosfera de um átomo ele será atraído pelo núcleo ou repelido pela eletrosfera desviando-se de sua trajetória original. Assim, ao interagir com o alvo, o elétron perde parte de sua energia cinética original emitindo-a como um fóton. Durante o bombardeamento do alvo, como há um grande conjunto de possibilidades de interações entre os elétrons incidentes e os átomos do material alvo, todas as possibilidades, em termos de perda de energia e conseqüentemente geração de fótons, acontecem. Portanto, os raios X produzidos pela desaceleração de um feixe de elétrons formam um espectro contínuo de distribuição de energia, que está diretamente associada com a alta tensão aplicada ao tubo.

Outro processo físico que pode ocorrer é a ionização dos átomos do material alvo. Se o elétron retirado for da camada mais externa, acontece apenas uma ionização comum. Porém, se o elétron retirado for de uma das camadas mais internas, elétrons de camadas superiores deixam sua camada e ocupam o espaço aberto em busca de equilíbrio e, conseqüentemente, haverá emissão de uma cascata de fótons com energias bem definidas. A radiação emitida é definida pela diferença entre a energia de ligação da vacância deixada com a retirada do elétron e a energia de ligação da camada que cede o elétron para o preenchimento, ou seja, o fóton emitido possui energia igual à diferença entre as energias de ligação dos dois orbitais envolvidos.

Os raios X originados pela transição de elétrons entre as camadas dos átomos formam um espectro discreto de distribuição de energia (raios X característicos) e está diretamente associado ao número atômico do elemento alvo.

3.2 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA

A passagem da radiação eletromagnética através da matéria se caracteriza por uma absorção exponencial expressa pela equação (1):

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

onde μ é o coeficiente de atenuação linear, x é a espessura do material e I_0 é a intensidade do feixe incidente. Também se utiliza $\mu' = \mu/\rho$, definido como coeficiente de atenuação de massa (ρ é a densidade do material), que independe do empacotamento do material, só do número atômico Z e da energia do fóton (BURCHAM, 1974).

Os processos que produzem a atenuação da energia são:

- A absorção: que dá lugar a conversão direta, parcial ou total, da energia dos fótons em energia cinética de outras partículas.
- O espalhamento: onde um fóton é desviado de sua trajetória inicial.

Então pode se escrever:

$$\mu = \mu_a + \mu_s$$

onde, μ_a é o coeficiente de energia absorvida e μ_s é o coeficiente de energia espalhada.

Existem vários processos de interação da radiação eletromagnética com a matéria, os principais são:

- Efeito Fotoelétrico;
- Espalhamento Elástico (Rayleigh, Thomson);
- Espalhamento Compton;
- Produção de pares;

Escrevendo o coeficiente de atenuação em função das secções de choques dos processos de interações, tem-se:

$$\mu = N(\sigma_R + \sigma_F + \sigma_P) + ZN\sigma_C \quad (2)$$

onde N é o número de átomos absorventes por m^3 , Z é o número atômico, σ_R é a secção de choque para o espalhamento Rayleigh, σ_F é a secção de choque para o efeito fotoelétrico, σ_P é a secção de choque para a produção de pares elétron-pósitron e σ_C é a secção de choque para o espalhamento Compton (BURCHAM, 1974). Cabe ressaltar que somente o efeito

fotoelétrico e os espalhamentos Compton e Rayleigh ocorrem para a faixa de energia que compreende a emissão de raios X.

3.2.1 Efeito Fotoelétrico

No ano de 1887, Heinrich Hertz realizou experiências que pela primeira vez confirmaram a existência de ondas eletromagnéticas e comprovou a teoria de Maxwell sobre a propagação da Luz.

Hertz produzia uma descarga oscilante fazendo saltar uma faísca entre dois eletrodos, para gerar as ondas, e detectava-as usando uma antena ressonante, onde a detecção também era acompanhada de uma faísca entre eletrodos. Ele observou que a faísca de detecção saltava com mais dificuldade quando os eletrodos da antena receptora não estavam expostos à luz (predominantemente violeta e ultravioleta) proveniente da faísca primária na antena emissora, ou seja, quando se introduzia um anteparo entre as duas para bloquear a luz (NUSSENZVEIG, 1998).

Curiosamente, ao comprovar a teoria de Maxwell, coroamento da física clássica, Hertz estava assim descobrindo o efeito fotoelétrico, uma das primeiras evidências experimentais da quantização. Verificou-se logo que a razão pela qual a luz ultravioleta facilitava a descarga era por ser capaz de ejetar elétrons da superfície metálica dos eletrodos. Os elétrons assim ejetados, acelerados pela diferença de potencial entre os eletrodos, contribuíam para ionizar o ar e facilitar a descarga. As investigações posteriores do efeito, realizadas principalmente por Philipp Lenard, revelaram uma série de características intrigantes, conflitantes ao que seria esperado pela física clássica.

O efeito fotoelétrico foi estudado cuidadosamente e os resultados experimentais mais importantes podem ser resumidos como se segue:

1. Se a luz de uma dada frequência pode liberar elétrons de uma superfície, a corrente de elétrons é proporcional à intensidade da luz;
2. Para uma dada superfície metálica, existe um valor mínimo de frequência para o qual a luz incidente possa liberar elétrons, luz de menor frequência não conseguirá liberar elétrons, independentemente do tempo de exposição à luz ou quão grande seja sua intensidade;
3. Luz de frequência superior ao valor crítico provoca imediata ejeção de elétrons; o intervalo de tempo entre a incidência de luz e o aparecimento de elétrons não é maior do que 3×10^{-9} s;

4. A energia cinética máxima dos elétrons emitidos é uma função linear da frequência da luz que provoca sua emissão, e é independente da intensidade da luz incidente.

Esses fatos experimentais não podiam ser explicados com base na teoria clássica da luz como onda eletromagnética.

Em um trabalho publicado em 1905, intitulado “Um ponto de vista heurístico sobre a produção e transformação da luz”, Einstein propôs uma hipótese para o efeito fotoelétrico baseado numa extensão muito mais audaciosa das ideias de Planck sobre a quantização: a de que radiação eletromagnética de frequência ν consiste de *quanta* de energia

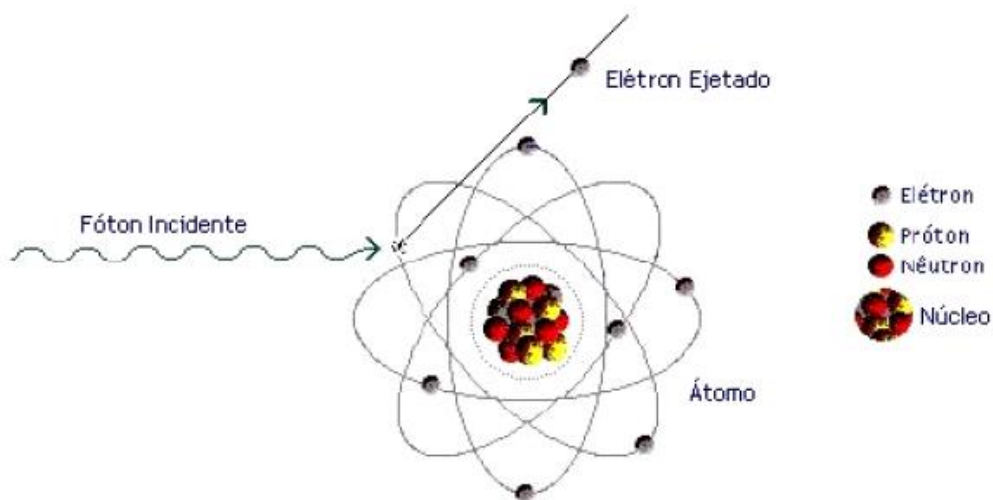
$$E = h\nu \quad (3)$$

Segundo Einstein, a ideia mais simples é que um quantum de luz transfere toda a sua energia a um único elétron, supondo que isso acontece, a energia cinética máxima de um elétron corresponde à energia E fornecida pela luz menos o trabalho W (W é uma característica do material empregado denominada de *função de trabalho*) necessário para extrair o elétron da superfície metálica, logo

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - W \quad (4)$$

que é a equação de Einstein do efeito fotoelétrico.

Figura 4 – Efeito Fotoelétrico



Fonte: MOREIRA (2006)

Várias características do efeito fotoelétrico, classicamente inexplicáveis, têm explicação imediata através da hipótese de Einstein. Por mais intensa que seja, luz infravermelha não produz efeito fotoelétrico. Por outro lado, luz ultravioleta de intensidade extremamente fraca produz fotoelétrons alguns nanossegundos após incidir sobre um material, quando pelo conceito clássico, levaria muito mais tempo para transmitir energia suficiente a um fotoelétron.

Se a energia dos fótons for pequena, desprezando-se assim efeitos relativísticos, porém suficientes para a ionização da camada K, a secção de choque do efeito fotoelétrico por átomo é dada por (KAPLAN, 1978)

$$\sigma_F = \phi_0 Z^5 \left(\frac{1}{137} \right)^4 4\sqrt{2} \left(\frac{m_e c^2}{h\nu} \right)^{7/2} \quad (5)$$

onde $\phi_0 = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 = 6,65 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$,

$h\nu$ é a energia do fóton incidente, $m_e c^2$ é a energia de repouso do elétron, Z é o número atômico do material absorvedor, e é a carga do elétron.

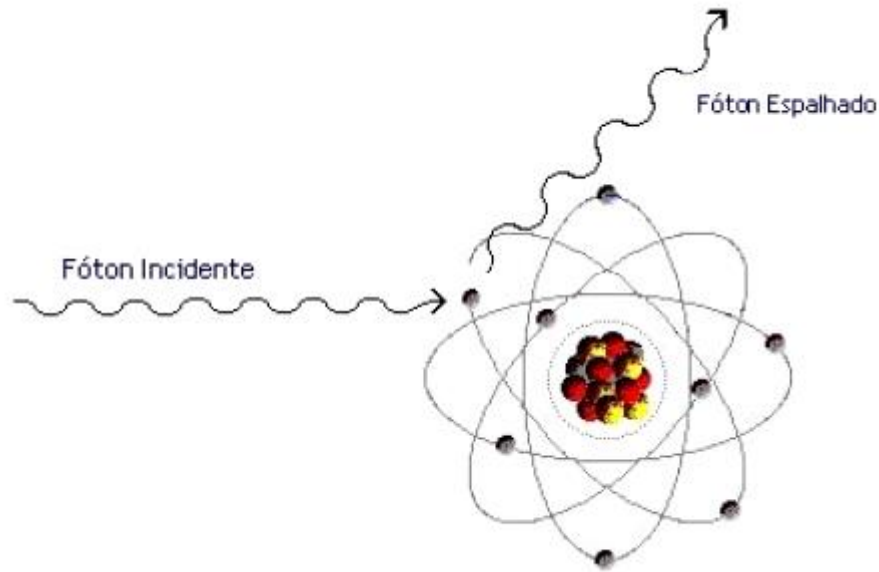
A equação acima está relacionada com a probabilidade de produzir efeito fotoelétrico no nível quântico K, onde a probabilidade para a ocorrência da ejeção de fotoelétrons é maior.

Em 1921, Einstein foi contemplado com o prêmio Nobel de Física por sua teoria sobre o efeito fotoelétrico.

3.2.2 Espalhamento Rayleigh

O espalhamento Rayleigh é um processo de espalhamento elástico do feixe de fótons pela colisão com elétrons pertencentes à nuvem eletrônica do átomo alvo. Por ser uma colisão elástica não há transferência de energia entre os fótons e os elétrons, conseqüentemente não há mudança no comprimento de onda dos fótons espalhados. Os fótons são desviados de sua trajetória sem perda de energia.

Figura 5 – Espalhamento Rayleigh



Fonte: MOREIRA (2006)

Pode-se escrever a secção de choque diferencial para o espalhamento Rayleigh $d\sigma_R$, para energias não relativísticas ($h\nu \ll m_e c^2$) como sendo (BURCHAM, 1974)

$$d\sigma_R = \left(\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \right)^2 |f_\theta|^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} d\Omega \quad (6)$$

onde f_θ é o fator de espalhamento atômico, que leva em conta a distribuição de carga da nuvem eletrônica, θ é o ângulo de espalhamento do fóton, m_e é a massa do elétron, e é a carga do elétron, Ω é o ângulo sólido e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

3.2.3 Espalhamento Thomson

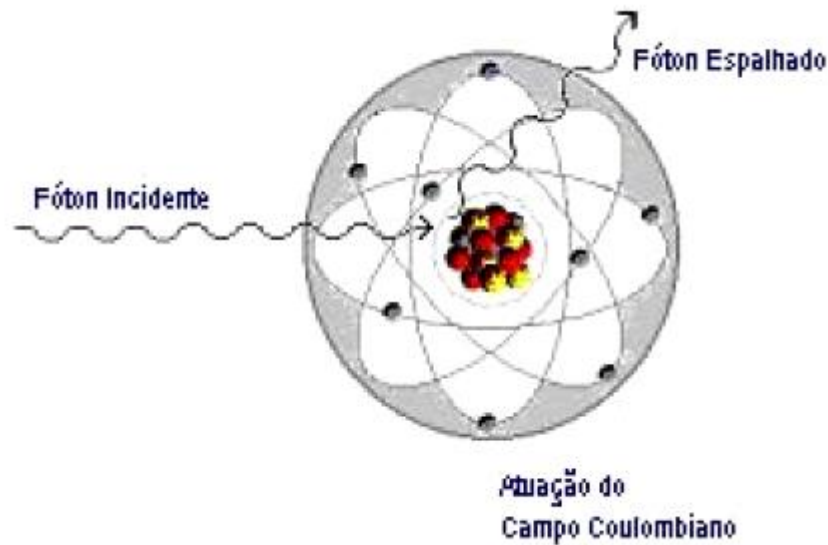
O espalhamento Thomson é um processo de espalhamento elástico, pois não há transferência de energia dos fótons espalhados.

Esse processo de espalhamento dos fótons no qual não há mudança em seu comprimento de onda é chamado espalhamento Thomson em homenagem a um físico que desenvolveu por volta de 1900 uma teoria clássica de espalhamento de raios X por átomos. Thomson considerou os raios X como sendo um feixe de ondas eletromagnéticas cujo campo elétrico oscilante interage com as cargas dos elétrons do alvo. Esta interação faz com que o elétron oscile. Como resultado de suas acelerações, os elétrons vão irradiar ondas

eletromagnéticas com a mesma frequência e a mesma fase das ondas incidentes. Portanto, os elétrons atômicos absorvem energia do feixe de raios X incidente e o espalha em todas as direções, sem modificar seu comprimento de onda (EISBERG, 1979).

Embora a teoria clássica de Thomson explique os dados observados através de medidas, sabe-se que o espalhamento Thomson se deve à interação dos fótons da radiação incidente com o campo coulombiano do núcleo do átomo alvo.

Figura 6 – Espalhamento Thomson.



Fonte: MOREIRA (2006)

A secção de choque diferencial para o espalhamento Thomson $d\sigma_T$ é dada por (BURCHAM, 1974)

$$d\sigma_T = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \right)^2 \quad (7)$$

válida para $h\nu \ll m_e c^2$.

3.2.4 Espalhamento Compton

Evidências diretas de propriedades corpusculares da luz foram obtidas por Artur H. Compton, entre 1919 e 1923, a partir de observações do espalhamento de raios X monocromáticos. Compton recebeu o prêmio Nobel de 1927 por esses trabalhos.

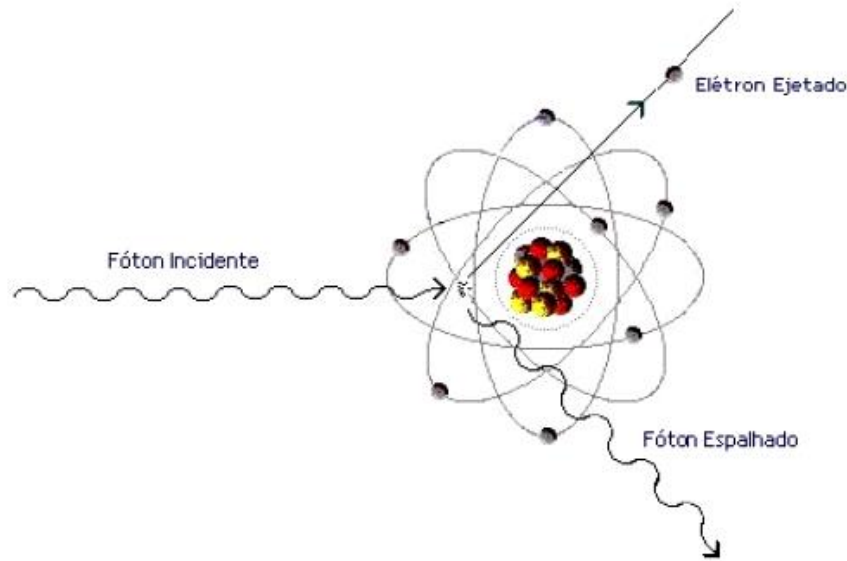
Compton fez com que um feixe de raios X de comprimento de onda λ_0 incidisse sobre um alvo de grafite, ele então mediu a intensidade dos raios X espalhados como função de seu comprimento de onda para diversos ângulos de espalhamento.

Compton encontrou uma componente de mesmo comprimento de onda λ_0 que a radiação incidente e outra de comprimento de onda $\lambda > \lambda_0$, onde o valor de λ variava com o ângulo de espalhamento: $\Delta\lambda \equiv \lambda - \lambda_0$ é denominado *deslocamento Compton*.

A presença do comprimento de onda λ não podia ser compreendida se os raios X fossem encarados como uma onda eletromagnética clássica. No modelo clássico o campo elétrico oscilante com frequência ν_0 da onda incidente age sobre os elétrons livres do alvo fazendo-os oscilar com a mesma frequência. Esses elétrons, como cargas oscilando em uma pequena antena de rádio, irradiam ondas eletromagnéticas com a mesma frequência ν_0 . Portanto, no modelo clássico a onda espalhada deveria ter a mesma frequência ν_0 e o mesmo comprimento de onda λ_0 da onda incidente.

Para explicar esses resultados, Compton levou às últimas consequências a hipótese de Einstein, tratando os raios X em termos de fótons, ou seja, como partículas de energia dada pela relação de Einstein. Compton interpretou seus dados experimentais postulando que o feixe de raios X incidente não era uma onda de frequência ν_0 , mas um conjunto de fótons, cada um com energia $E_0 = h\nu_0$, e que esses fótons colidiam com os elétrons livres do alvo da mesma forma que colidem duas bolas de bilhar. Com esse ponto de vista, a radiação espalhada é composta por fótons que colidiram com elétrons do alvo. Já que o fóton incidente transfere parte de sua energia para o elétron com o qual colide, o fóton espalhado deve ter uma energia E menor; portanto, ele deve ter uma frequência mais baixa $\nu = E/h$, o que implica um comprimento de onda $\lambda = c/\nu$ maior. Esse ponto de vista explica qualitativamente a variação do comprimento de onda, $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$. Deve-se observar que nesta interação os fótons são encarados como partículas, e não como ondas, e que, ao contrário de seu comportamento no efeito fotoelétrico, eles são espalhados em vez de serem absorvidos.

Figura 7 – Espalhamento Compton



Fonte: MOREIRA (2006)

Para encontrar de que forma λ depende do ângulo de espalhamento θ dos raios X, Compton aplicou as leis de conservação da energia e do momento na colisão, em forma relativística, porque o fóton é uma partícula relativística. A relação a seguir dá a variação de comprimento de onda em função do ângulo θ de espalhamento, ou seja, o *deslocamento Compton*:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) \quad (8)$$

onde m_e é a massa de repouso do elétron, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo.

O deslocamento Compton depende apenas do ângulo de espalhamento θ , e não do comprimento de onda inicial λ_0 .

A energia do fóton espalhado é dada por (BURCHAM, 1974)

$$h\nu = \frac{h\nu_0}{1 + h\nu_0/m_e c^2 (1 - \cos \theta)} \quad (9)$$

E a energia do elétron de recuo é dada por (BURCHAM, 1974)

$$T = h(\nu_0 - \nu) = h\nu_0 \frac{(h\nu_0/m_e c^2)(1 - \cos \theta)}{1 + (h\nu_0/m_e c^2)(1 - \cos \theta)} \quad (10)$$

Experiências posteriores detectaram o elétron atingido no processo e mostraram que ele aparecia simultaneamente com o raio X espalhado, e confirmaram quantitativamente a previsão para a sua energia e direção de espalhamento.

A secção de choque para o espalhamento Compton, calculada utilizando-se eletrodinâmica quântica, é conhecida como fórmula de Klein-Nishina (LEO, 1994):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2} \frac{1}{[1 + \gamma(1 - \cos\theta)]^2} \left[1 + \cos^2\theta + \frac{\gamma^2(1 - \cos\theta)^2}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)} \right] \quad (11)$$

onde $\gamma = h\nu_0/m_e c^2$ e r_e é o raio clássico do elétron.

A integração dessa fórmula sobre $d\Omega$, fornece a secção de choque total para o espalhamento Compton (LEO, 1994):

$$\sigma_C = 2\pi r_e^2 \left\{ \frac{1 + \gamma}{\gamma^2} \left[\frac{2(1 + \gamma)}{1 + 2\gamma} - \frac{1}{\gamma} \ln(1 + 2\gamma) \right] + \frac{1}{2\gamma} \ln(1 + 2\gamma) - \frac{1 + 3\gamma}{(1 + 2\gamma)^2} \right\} \quad (12)$$

3.2.5 Produção de Pares

Em 1928, Dirac deduziu uma equação que descreve, com sucesso, o tratamento relativístico do elétron, conhecida com *equação do elétron de Dirac*. Para resolver a equação de Dirac é necessário supor que o elétron pode existir em dois conjuntos de estados quânticos, um de energia positiva (incluindo a energia de repouso) e o outro de energia negativa. Descobriu-se que os valores possíveis de energia de um elétron livre ou são maiores que $+m_e c^2$, ou menores que $-m_e c^2$, e que não existe energia possível para o elétron entre estes dois limites.

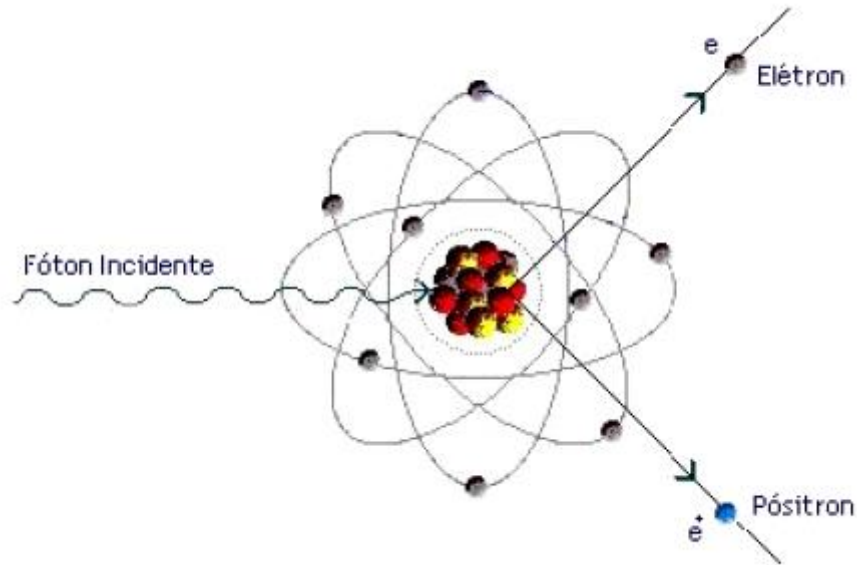
Os elétrons nos estados de energia positiva se comportam da maneira usual em que os elétrons são ordinariamente observados, enquanto que os elétrons em estados de energia negativa devem ter propriedades que não tem analogia clássica. Um estado de energia negativa não teria significado físico real, sabendo-se que o valor de energia do elétron pode mudar somente de maneira contínua, e um elétron num estado de energia positivo não podia saltar a descontinuidade entre um estado de energia $+m_e c^2$ e um de energia $-m_e c^2$. Entretanto de acordo com a teoria quântica, um elétron pode fazer uma transição descontínua entre um estado de energia e outro, de modo que não existe nenhuma maneira de impedir um salto de um estado de energia positiva para um estado de energia negativa.

Dirac superou a dificuldade supondo que os estados de energia negativa são reais, mas que todos eles estão usualmente ocupados. Os elétrons que são observados são aqueles em estados de energia positivo. Supondo que um elétron esteja faltando na distribuição de estados de energia negativa. O estado vazio, de acordo com Dirac, apareceria como uma partícula de energia positiva e carga positiva, já que uma partícula de energia negativa e carga negativa está faltando. Este lugar vazio, ou “buraco de Dirac”, se comportaria, portanto, como uma partícula carregada positivamente. Dirac supôs primeiramente que ele representava um próton, mas esta hipótese teve que ser descartada porque ele não podia explicar a diferença de massa entre um próton e um elétron.

O problema foi resolvido em 1933 quando Anderson, durante o estudo de raios cósmicos por meio de uma câmara de nuvens, observou partículas com a mesma massa de um elétron e uma carga elétrica igual em magnitude mas de sinal oposto à do elétron. Deu-se o nome de pósitron a esta partícula e ela foi identificada com os “buracos de Dirac”. Em termos da teoria de Dirac, a produção de um pósitron é interpretada da seguinte maneira: um fóton de energia maior que $2m_e c^2$ pode elevar um elétron de um estado energia negativa para um estado de energia positiva. O desaparecimento de um elétron de um estado de energia negativo deixa um buraco, o que significa o aparecimento de um pósitron e o aparecimento de um elétron num estado positivo significa o aparecimento de um elétron comum. Assim é criado um par de partículas. Como cada partícula deve ter uma massa de repouso igual a $m_e c^2$, o fóton deve ter uma energia de pelo menos $2m_e c^2$, ou $1,02 \text{ MeV}$ (KAPLAN, 1978).

O processo de criação geralmente ocorre no campo elétrico da vizinhança do núcleo quando se trata da produção de pares pelo campo coulombiano do núcleo, e na vizinhança da eletrosfera quando se trata da produção de pares pelo campo coulombiano dos elétrons (menor probabilidade), porque alguma massa deve absorver energia e momento, para que energia e momento sejam conservados no sistema.

Vale ressaltar, novamente, que o fenômeno de produção de pares não ocorre para a faixa de energia compreendida neste trabalho.

Figura 8 – Produção de Pares

Fonte: MOREIRA (2006)

A secção de choque diferencial para a formação de pares sendo emitido um pósitron com energia cinética dada por T_+ é expressa por (BURCHAM, 1974)

$$d\sigma_p = \frac{\sigma_0 Z^2 P}{h\nu - 2m_e c^2} dT_+ \quad (13)$$

onde $\sigma_0 = \frac{1}{137} \left(\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \right)^2 = 5,8 \times 10^{-32} \text{ m}^2$;

$P = P(h\nu, Z)$ mostra a simetria na distribuição de energia entre e^- e e^+ , perturbada pela carga nuclear que acelera o pósitron e freia o elétron.

3.3 FUNDAMENTOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A análise por fluorescência de raios X é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

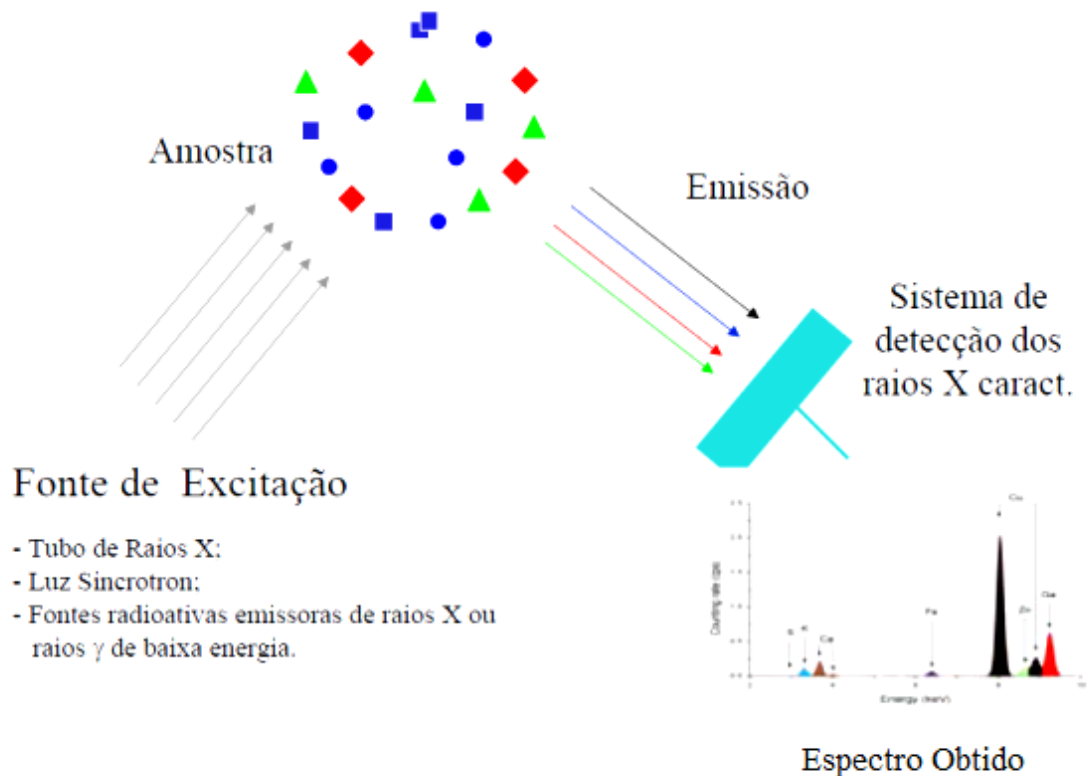
Os raios X emitidos por tubos de raios X (ou raios X e raios gama de baixa energia emitidos por fontes radioativas) excitam os elementos que constituem a amostra,

esses, por sua vez emitem linhas espectrais com energias características de cada elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento presente na amostra.

Quando um elemento presente em uma amostra é excitado, este tende a ejetar elétrons do interior dos níveis atômicos, e conseqüentemente elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X com energia característica e bem definida para cada elemento.

De forma resumida, a análise por fluorescência de raios X é composta por três etapas: 1. excitação dos elementos constituintes da amostra; 2. dispersão dos raios X característicos emitidos pelos elementos presentes na amostra; 3. detecção dos raios X característicos. A figura 9 ilustra o processo descrito.

Figura 9 – Esquema de excitação – amostra – detecção



Fonte: PARREIRA (2006)

3.3.1 Excitação dos Elementos Químicos

Para provocar a emissão dos raios X característicos dos elementos que constituem a amostra, a excitação pode ser realizada de várias maneiras: excitação por partículas aceleradas como elétrons, prótons ou íons; excitação por raios X, partículas alfa, partículas beta negativas ou raios gama emitidos por radionuclídeos, além do processo mais utilizado que é através de raios X gerados em tubos.

Para haver produção de raios X característicos há necessidade de se retirar elétrons localizados nas camadas mais internas dos átomos, por exemplo, camada K, e para isto a energia mínima deve ser superior a energia de ligação do elétron nessa camada, denominada energia de ligação eletrônica ou também de corte de absorção.

Esta energia de ligação eletrônica pode ser calculada de modo aproximado, aplicando-se a teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio e átomos hidrogenóides e, posteriormente, fazendo-se algumas considerações sobre as experiências de Moseley. Desse modo, a equação abaixo permite o cálculo aproximado dessa energia para os elétrons das camadas K e L dos átomos de um elemento (NASCIMENTO FILHO, 1999).

$$E = \frac{m_e e^4 (Z - b)^2}{8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (14)$$

onde:

E = energia de ligação eletrônica [J];

m_e = massa de repouso do elétron = $9,11 \times 10^{-31}$ kg;

e = carga eletrônica do elétron = $1,6 \times 10^{-19}$ 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 = permissividade elétrica no vácuo = $8,8534 \times 10^{-12}$ C.N¹.m⁻²;

h = constante de Planck = $6,625 \times 10^{-34}$ J.s;

n = número quântico principal do nível eletrônico ($n = 1$ para camada K, $n = 2$ para camada L, etc.).

Substituindo-se os valores das constantes no sistema internacional de unidades na equação, a energia de ligação (em joules) é dada por:

$$E = \frac{2,18 \times 10^{-18} (Z - b)^2}{n^2} \quad (15)$$

e sabendo-se que $1 \text{ elétronvolt} = 1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$, a equação acima pode ser reescrita em termos de elétronvolts:

$$E = 13,65 \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (16)$$

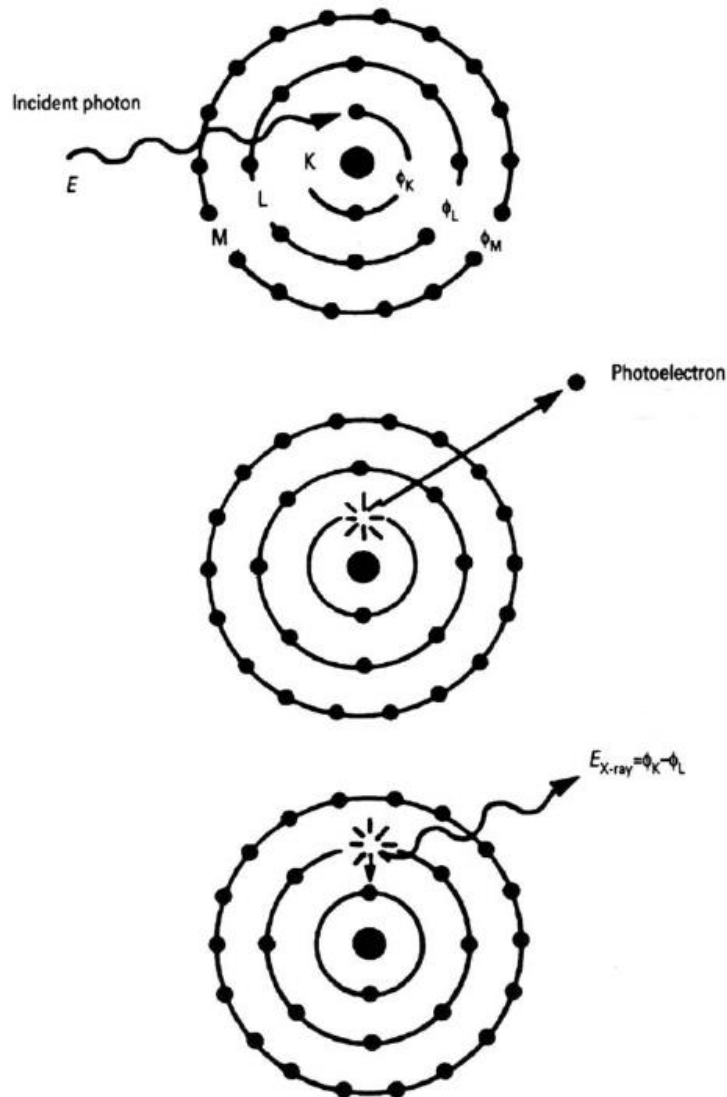
Pode ser observado nesta equação que a energia de ligação para uma dada camada é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento.

3.3.2 Linhas dos Raios X Característicos

Quando um átomo de um dado elemento químico é devidamente excitado, ocorre a ejeção de elétrons das camadas mais internas deste átomo, ficando assim vacâncias a serem preenchidas nessas camadas. Em consequência disto, elétrons de níveis eletrônicos mais externos realizam um salto quântico para ocupar essas vacâncias.

Cada transição eletrônica é acompanhada pela emissão de energia na forma de um fóton monoenergético de raio X, por exemplo, a transição entre os níveis L e K de cada átomo, como mostrado na figura 10. A energia do fóton de raio X dependerá do tipo de transição eletrônica dos elétrons no átomo, ou seja, da diferença de energia entre os níveis inicial e final, sendo impossível existir dois átomos de elementos químicos diferentes com as mesmas energias para uma mesma transição.

Figura 10 – Emissão de raios X característicos



Fonte: GAUGLITZ e VO-DINH (2003)

Cada estado energético do átomo é caracterizado por uma sequência de números quânticos que dão as informações do estado.

Cada estado quântico é caracterizado pelos seguintes números quânticos: n , l , m_l , s , m_s , j , e m_j . O número quântico $n = 1, 2, 3, \dots$ é denominado número quântico principal, ele especifica os níveis quânticos K, L, M, \dots caracterizados pela sequência numérica de n , respectivamente. Este número quântico representa os níveis discretos de energia, por isso pode valer qualquer número inteiro. O número quântico $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ é conhecido como número quântico de momento angular orbital do elétron; o número quântico $m_l = -l, (-l + 1), \dots, 0, 1, 2, \dots, +l$ é o número quântico relacionado à componente z do momento angular orbital do elétron; s é o número quântico de spin do elétron, sendo $m_s = -1/2$ ou $+1/2$

o número quântico relacionado com as duas projeções do spin, antiparalela ou paralela; j é o número quântico de momento angular total devido ao resultado do acoplamento dos números quânticos l e s do elétron, com $m_j = |l - s| \dots |l + s|$.

As transições eletrônicas que ocorrem entre os níveis de energia de um átomo, que conseqüentemente culminam na emissão das linhas espectrais dos raios X característicos para um átomo de um dado elemento, não ocorrem aleatoriamente, mas são governadas pelas leis da mecânica quântica. Uma condição fundamental para as transições eletrônicas é que elas devem obedecer às regras de seleção, dadas por:

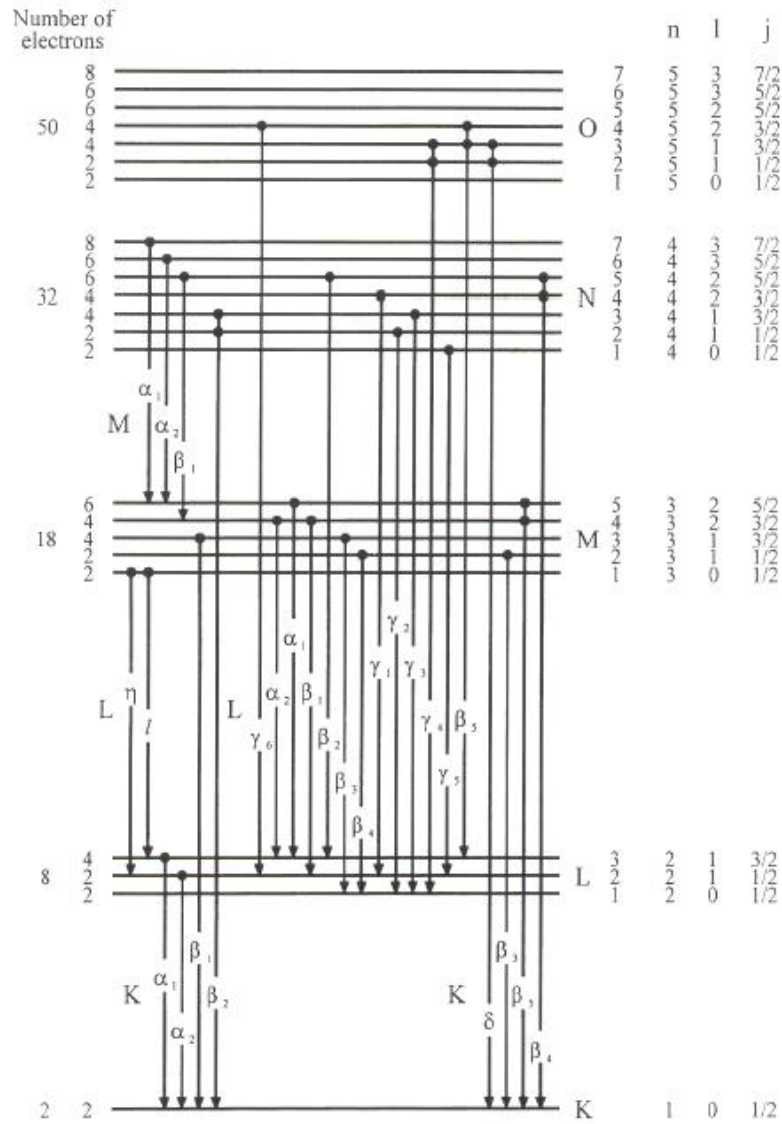
$$\Delta n \geq 1$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

A figura 11 mostra um diagrama dos níveis de energia e indica as principais transições que levam à emissão das linhas espectrais K, L e M.

Figura 11 – Diagrama de níveis de energia e mais importantes transições de raios X possíveis. O número máximo de elétrons em cada camada, os números quânticos n, l e j para cada camada e subcamada também são mostrados



Fonte: CESAREO (2000)

Como os raios X característicos são emitidos a partir de uma dada transição eletrônica, que está relacionada com a diferença de energia de ligação entre os níveis quânticos envolvidos, pode-se calcular a energia de um raio X característico, por consequência da transição eletrônica entre os níveis inicial (n_i) e final (n_f), como sendo (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$E_X = E_{n_i} - E_{n_f} \tag{17}$$

Lembrando que a energia de ligação para uma dada camada é dada pela equação 16:

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

Reescrevendo a equação 17, a energia do raio X característico é

$$E_X = 13,65 \frac{(Z-b)^2}{n_i^2} - 13,65 \frac{(Z-b)^2}{n_f^2} \quad (18)$$

$$E_X = 13,65 (Z-b)^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (19)$$

3.3.3 Intensidade de Emissão e Produção de Fluorescência

A intensidade de emissão das linhas dos raios X característicos de um elemento químico qualquer, utilizando como exemplo a linha $K\alpha_1$, depende dos seguintes eventos probabilísticos:

1. Probabilidade dos fótons incidentes ionizarem o átomo na camada K;
2. Probabilidade da vacância criada na camada K ser preenchida por um elétron da camada L_{III} ;
3. Probabilidade do fóton $K\alpha_1$ não ser absorvido por um elétron atômico, ocasionando a emissão de um elétron Auger.

A primeira condição está relacionada com a absorção dos fótons pela matéria, mais especificamente pelos seus átomos constituintes. É caracterizada pelo coeficiente de absorção de massa μ (cm^2/g), o qual corresponde a uma somatória dos coeficientes de absorção de massa dos efeitos fotoelétrico, Compton e produção de pares, dado por:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma(E) + \kappa(E) \quad (20)$$

onde:

$\tau(E)$ = coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico (cm^2/g);

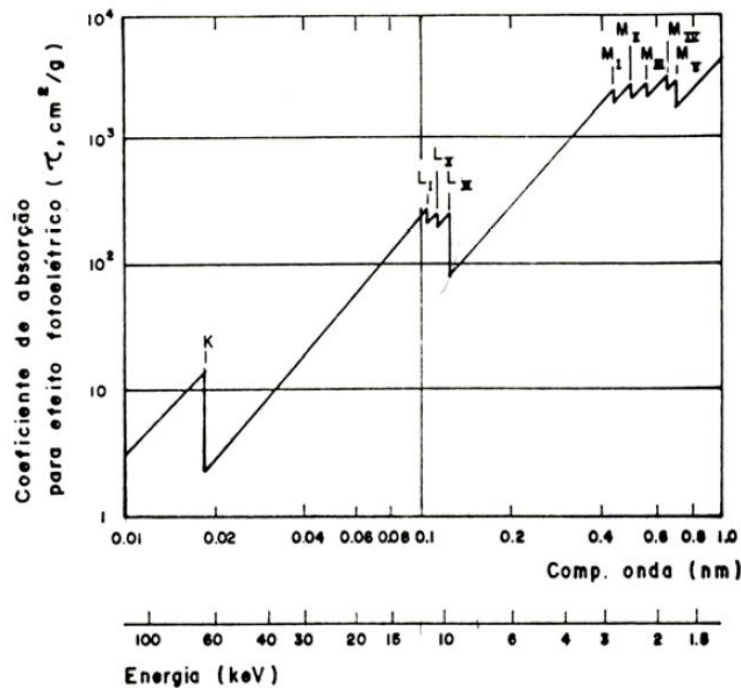
$\sigma(E)$ = coeficiente de absorção de massa para o espalhamento Compton (cm^2/g);

$\kappa(E)$ = coeficiente de absorção de massa para a produção de pares (cm^2/g).

Para energias menores que 1,02 MeV não acontece produção de pares, logo o termo que corresponde ao coeficiente de absorção de massa para a produção de pares não existe. Assim, para a fluorescência de raios X, o termo $\kappa(E)$ é nulo.

Para o intervalo de energia de excitação de 100 keV à 1,02 MeV o efeito predominante na interação dos fótons com a matéria é devido ao espalhamento Compton, portanto para essa faixa de energia o termo $\sigma(E)$ é dominante no coeficiente de absorção de massa total μ . Entretanto, para energias de excitação até 100 keV o efeito predominante no coeficiente de absorção de massa total é o efeito fotoelétrico $\tau(E)$, que corresponde a aproximadamente 95% do coeficiente de absorção de massa total μ . A figura 12 mostra o gráfico do coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico no tungstênio em função da energia e do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente.

Figura 12 – Coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico para o elemento tungstênio em função da energia e do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente



Fonte: TERTIAN e CLAISSE (1982)

Na figura 12, as discontinuidades apresentadas são chamadas cortes de absorção, os valores das energias correspondentes a essas discontinuidades são as energias necessárias para a ionização de cada nível quântico correspondente, ou seja, para que ocorra a ionização do nível K o feixe de excitação deve possuir energia superior ao valor de energia referente ao corte de absorção para a camada K.

A segunda condição está relacionada com a probabilidade de transição e é governada pela regra de seleção da mecânica quântica, sendo responsável, em princípio, pelas intensidades relativas das linhas emitidas dentro de uma mesma série espectral.

A terceira condição, isto é, a probabilidade de não ocorrer o efeito Auger, está relacionada ao rendimento de fluorescência para a camada K, w_K , definida como (VAN GRIEKEN e MARKOWICZ, 2002):

$$w_K = \frac{N_f}{N_K} \quad (21)$$

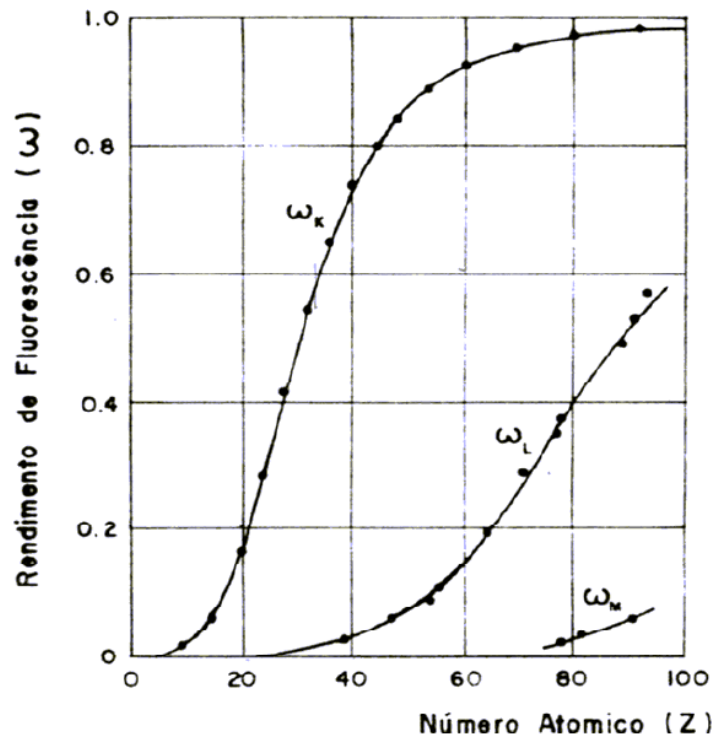
onde:

N_f = número de fótons característicos que efetivamente abandonaram o átomo;

N_K = número de vacâncias na camada K.

Seguindo o mesmo raciocínio, pode-se definir o rendimento de fluorescência de raios X que ocorre para os outros níveis quânticos do átomo, sendo w_L e w_M o rendimento para as camadas L e M respectivamente. A Figura 13 mostra o rendimento de fluorescência em função do número atômico dos elementos.

Figura 13 – Rendimento de fluorescência para as camadas K, L e M, para alvo fino, em função do número atômico dos elementos

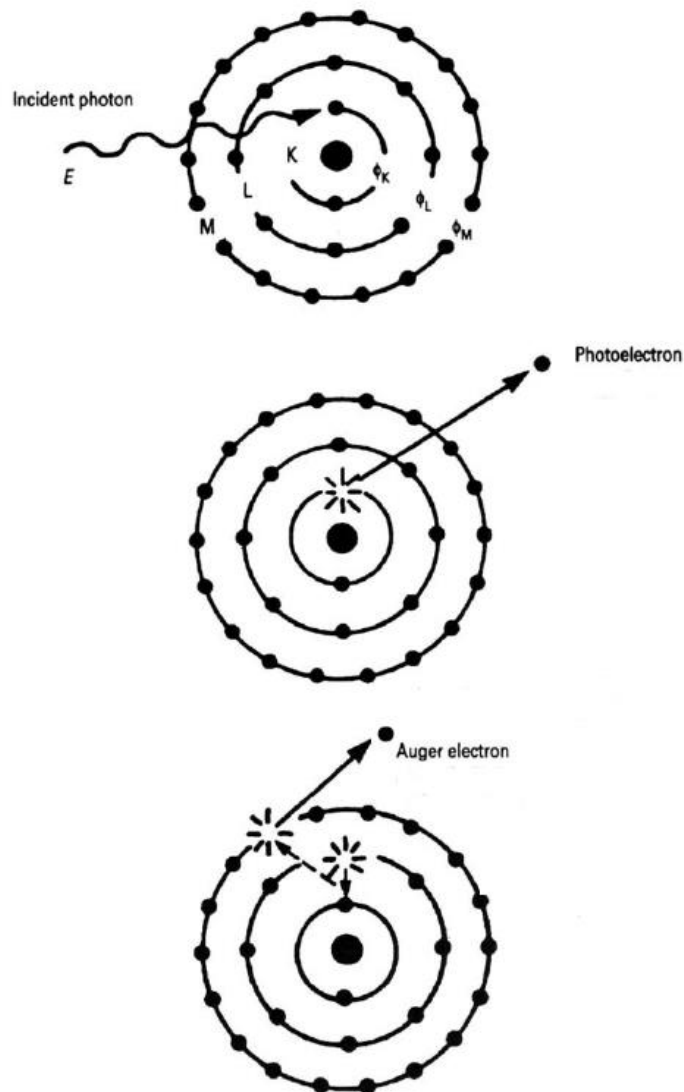


Fonte: TERTIAN e CLAISSE (1982)

3.3.4 Elétrons Auger

Já é bem estabelecido que o excesso de energia que um átomo possui após a remoção de um dos seus elétrons pertencente a uma camada interna, seja por qualquer processo, pode ser emitida como radiação característica. Alternativamente, no entanto, um átomo excitado pode retornar a um estado de menor energia ejetando um dos seus próprios elétrons pertencente a um estado menos fortemente ligado. Esse efeito é conhecido como efeito Auger, e os elétrons ejetados são chamados de elétrons Auger. O efeito Auger é descrito como um processo de conversão interna. A figura 14 apresenta um diagrama ilustrativo do efeito Auger.

Figura 14 – Representação esquemática do efeito Auger



Geralmente, a probabilidade de ocorrer o efeito Auger aumenta com a diminuição na diferença de energia dos estados correspondentes, e é mais elevado para os elementos de baixo número atômico (VAN GRIEKEN e MARKOWICZ, 2002).

3.3.5 Detecção dos Raios X Característicos

Em EDXRF, os fótons de raios X são medidos com um detector, acoplado à um analisador de pulsos multicanal, que produz pulsos proporcionais à energia dos raios X. Para a análise por fluorescência de raios X, baseada na dispersão em energia dos fótons de raios X característicos, são necessários detectores de alta resolução capazes de discriminar com alta precisão raios X de energias próximas. São comumente utilizados os detectores semicondutores de Si(Li), Ge(Li), Si-PIN e Si-drift.

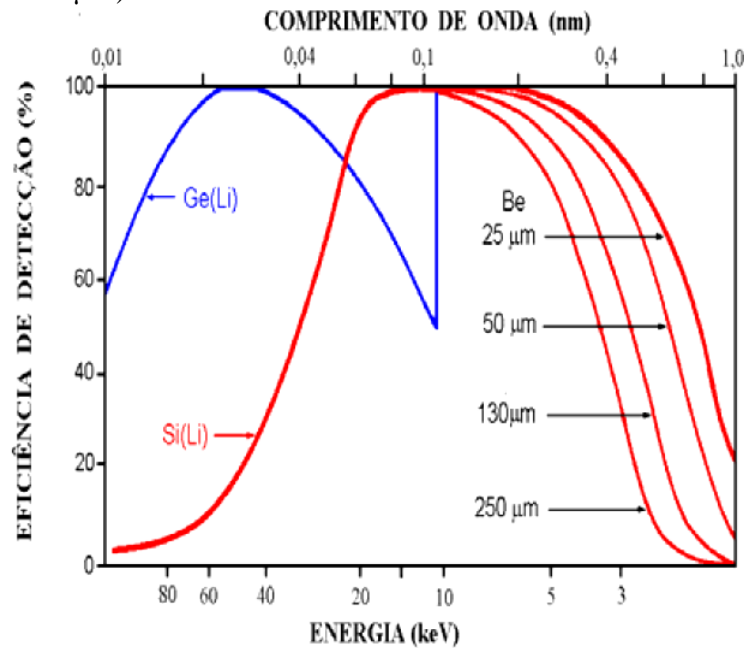
Os detectores de Si(Li) são detectores semicondutores compostos por uma zona empobrecida de silício tipo p e uma zona empobrecida com lítio tipo n. As radiações X e γ interagem com o silício produzindo pares elétrons-buracos na região de depleção (região onde existe um desequilíbrio de cargas). Esses portadores de carga (elétron, buraco) são atraídos para as extremidades do cristal pela ação de um campo elétrico produzido pela alta tensão aplicada no cristal. A carga coletada produz um pulso proporcional à quantidade de energia depositada no detector pelos fótons X ou γ (KNOLL, 1999).

Esses detectores necessitam de uma energia de aproximadamente 3 eV para que a radiação ionizante produza um par elétron-buraco no silício, o que resulta em uma ótima resolução em energia, da ordem de 100–200 eV para a linha de 5,9 keV da fonte de ^{55}Fe (KNOLL, 1999).

Detectores de Si(Li) são empregados na detecção de raios X K, emitidos pelos elementos de número atômico na faixa de 13(Al) a 50(Sn) e raios X L dos elementos pesados ($Z > 50$). Devido a sua baixa eficiência para raios X de baixa energia, não são aconselháveis na detecção dos raios X emitidos por elementos leves, ou seja, de número atômico menor que 13 (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Para os raios X de alta energia, emitidos pelos elementos de número atômico alto ($Z > 50$), é mais aconselhável o uso de detectores de Ge(Li), por possuírem maior eficiência que os detectores de Si(Li) nessa região. A figura 15 mostra um gráfico da eficiência de detecção em função da energia dos raios X para esses dois tipos de detectores.

Figura 15 – Eficiência relativa de detecção para os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge(Li), de 3 e 5 mm de espessura, respectivamente, em função da energia ou comprimento de onda do raio X, para diferentes espessuras da janela de berílio (25 a 250 μm)



Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999)

A principal desvantagem encontrada nesses detectores semicondutores é a alta mobilidade do lítio à temperatura ambiente causando deterioração das características dos detectores, conseqüentemente, esses devem ser mantidos permanentemente à temperatura do nitrogênio líquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Os detectores semicondutores Si-PIN compactos e com resfriamento por efeito Peltier, que podem ser usados em temperaturas ambiente, são uma alternativa aos detectores citados anteriormente, e possui a vantagem de serem empregados em equipamentos portáteis. Um detector Si-PIN com uma espessura de 300 ou 500 μm , uma área de 6 ou 10 mm^2 apresenta uma resolução em energia de aproximadamente 160–200 eV à 5,9 keV. Estes detectores tem uma eficiência que decresce rapidamente em 20 keV devido à sua pequena espessura (BLONSKI, 2007).

Além dos detectores semicondutores Si-PIN, existe a possibilidade de se usar os detectores Si-drift com resfriamento por efeito Peltier. Um detector Si-drift com espessura de 300 μm e área de 4 mm^2 apresenta uma resolução em energia de 140–160 eV à 5,9 keV. A eficiência destes detectores diminui em torno de 15 keV, mas é melhor que o detector Si-PIN para altas taxas de contagens (BLONSKI, 2007).

3.4 ANÁLISE QUALITATIVA

A definição de métodos qualitativos, de acordo a Comunidade Europeia, é: “avaliação da presença ou ausência de um ou mais elementos em uma amostra devido as suas propriedades físicas e químicas” (657/EC, 2002).

Muitas técnicas analíticas de caracterização química, com diferentes metodologias empregadas, são utilizadas na análise de variados tipos de matrizes. A escolha da técnica, da metodologia empregada e do tipo de análise a ser aplicada depende fortemente do tipo de resposta que se almeja encontrar. Sendo assim, para muitos estudos torna-se suficiente, e não menos importante, apenas a avaliação da presença ou da ausência de alguns elementos químicos constituintes de uma amostra em análise, ou seja, a identificação dos elementos. Uma análise puramente qualitativa em metodologias de caracterização elementar de uma dada amostra de interesse é definida como aquela que possui o principal objetivo de verificar a presença ou a ausência de alguns elementos químicos na matriz sob análise.

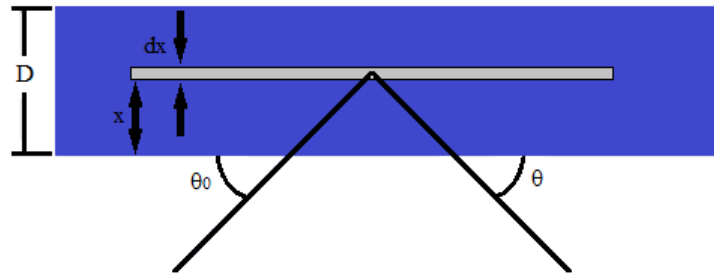
Métodos analíticos qualitativos são usados para encontrar se uma amostra contém um ou mais elementos específicos. Nestes casos o resultado da análise pode ser somente binário: presença/ausência ou sim/não. A resposta presença/ausência está relacionada a um nível específico de concentração, abaixo desse limite, a concentração do elemento é desprezada.

3.5 ANÁLISE QUANTITATIVA

3.5.1 Equação dos Parâmetros Fundamentais

Para excitação monoenergética, como as obtidas em tubos de raios X (com irradiação direta, utilizando-se filtros, ou indireta, com alvos secundários) e fontes radioativas, há uma relação simples entre a intensidade de uma linha característica ($K\alpha$ e $L\alpha$) e a concentração de um elemento na amostra. Assumindo uma amostra homogênea com espessura uniforme D e desprezando os efeitos de reforço (*enhancement*), a intensidade da linha $K\alpha$ de um elemento de interesse produzida numa camada dx a uma profundidade x (Figura 16) é produto de três probabilidades (NASCIMENTO FILHO, 1999):

Figura 16 – Representação esquemática da geometria de excitação para feixe monoenergético em fluorescência de raios X



Fonte: O próprio autor

1. A probabilidade da radiação de excitação atingir a camada dx a uma profundidade x :

$$P_1 = e^{-\mu_0 \rho_0 x \text{sen} \theta_0} \quad (22)$$

onde

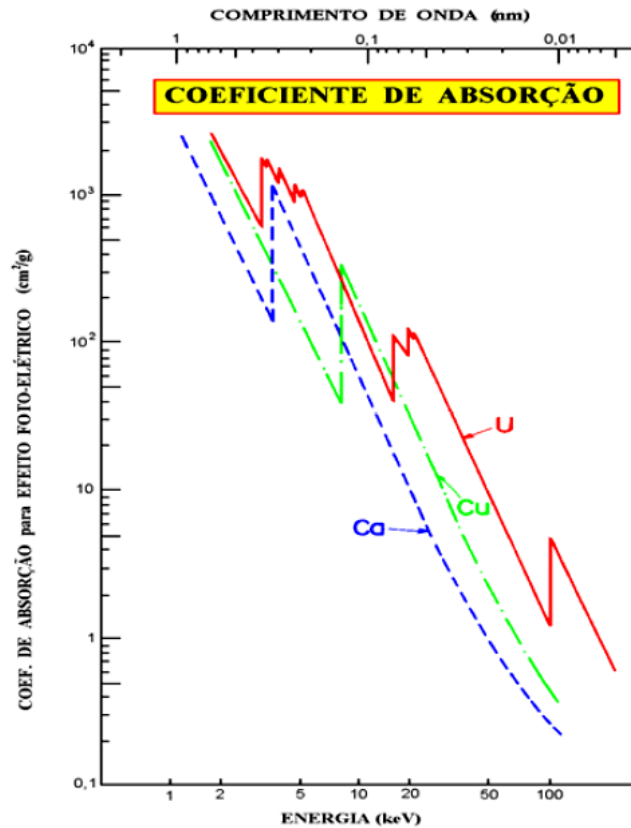
μ_0 = coeficiente de absorção de massa da matriz (cm^2/g) na energia dos fótons incidentes;

ρ_0 = densidade da matriz (g/cm^3);

θ_0 = ângulo de incidência (entre a direção do feixe incidente e a superfície da amostra).

O valor de μ_0 pode ser calculado como a somatória dos produtos dos coeficientes de absorção de massa pela fração em massa de todos os elementos presentes na amostra. A figura 17 mostra a dependência deste coeficiente em função da energia da radiação para os elementos Ca, Cu e U, onde pode ser notado os cortes de absorção da camada K para os dois primeiros elementos, e os cortes K, L (com 3 sub-níveis) e M (com 5 sub-níveis) para o U.

Figura 17 – Dependência do coeficiente de absorção de massa em função da energia, para os elementos Ca, Cu e U



Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999)

2. A probabilidade da radiação de excitação produzir uma vacância nos átomos de um elemento de interesse presente na camada dx , com conseqüente produção de raios X característicos:

$$P_2 = \tau w \left(1 - \frac{1}{j} \right) f \rho dx \quad (23)$$

onde

τ = coeficiente de absorção de massa para efeito fotoelétrico do elemento de interesse (cm^2/g) na energia de excitação;

w = rendimento de fluorescência da camada K;

j = razão de salto (*jump ratio*) $K \rightarrow L$;

f = fração de fótons K emitidos como raios $K\alpha$ característicos;

ρ = “densidade” (g/cm^3) ou concentração do elemento de interesse em base de volume na camada dx .

O coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico exatamente na energia do corte de absorção tem dois valores: um superior, que indica a probabilidade de se retirar

elétrons de todas as camadas K, L, M, etc., e um inferior, que indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas, com exceção da camada K (ou seja, camadas L, M, etc.).

Desse modo, a razão entre os valores superior e inferior denominada de razão de salto ou *jump ratio*, indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas em relação à probabilidade das camadas L, M, etc. Por outro lado, o termo $(I - I/j)$ representa a probabilidade de se ionizar a camada K em relação a todas as camadas K, L, M, etc., e assim o termo $\tau(I - I/j)$ representa o número de ionizações ocorridas na camada K.

Os parâmetros fundamentais τ , w , j e f para um dado elemento dependem unicamente da energia de excitação e podem ser agrupados em um único termo K , denominado de constante dos parâmetros fundamentais, e assim a equação pode ser reescrita como

$$P_2 = K \rho dx \quad (24)$$

onde

$$K = \tau w \left(I - \frac{I}{j} \right) f \quad (25)$$

3. A probabilidade do raio X $K\alpha$ característico produzido na camada dx não ser absorvido na espessura x e atingir o detector, produzindo um pulso eletrônico (ou uma contagem), é dada por:

$$P_3 = e^{-\mu \rho_0 x / \sin \theta} \varepsilon \quad (26)$$

onde

μ = coeficiente de absorção de massa da matriz (cm^2/g);

ε = eficiência do detector na energia dos fótons característicos;

θ = ângulo de emergência (entre a superfície da amostra e a direção do feixe emergente).

A eficiência ε do detector pode ser calculada teoricamente a partir das dimensões dos componentes do detector especificados pelo fabricante, distância entre a amostra e detector, e condições de excitação (sob vácuo, ar ou gás hélio).

Deste modo, a intensidade fluorescente dI (ou a taxa de contagem) produzida pelo elemento de interesse contido na camada dx pode então ser escrita como:

$$dI = G e^{-\mu_0 \rho_0 x \sin \theta_0} \tau w \left(I - \frac{I}{j} \right) f \rho dx e^{-\mu \rho_0 x / \sin \theta} \varepsilon \quad (27)$$

onde a variável G , denominada de fator de geometria, é uma constante de proporcionalidade e depende da geometria do sistema de excitação-deteção, da corrente do tubo ou da atividade da fonte, etc., mas não do próprio elemento de interesse.

A equação 27 pode ser reescrita como:

$$dI = G e^{-(\mu_0/\text{sen}\theta + \mu/\text{sen}\theta_0)\rho_0 x} \tau_w \left(I - \frac{I}{j} \right) f \rho \varepsilon dx \quad (28)$$

Definindo-se o coeficiente de absorção de massa total χ como:

$$\chi = \mu_0/\text{sen}\theta + \mu/\text{sen}\theta_0 \quad (29)$$

e utilizando a expressão 25, a equação 28 pode ser reescrita na forma:

$$dI = G \varepsilon K e^{-\chi \rho_0 x} \rho dx \quad (30)$$

Integrando a equação acima sob a espessura total D da amostra, se obtém a intensidade fluorescente I (contagens/segundo) para um dado elemento de interesse:

$$I = G \varepsilon K \rho \frac{1 - e^{-\chi \rho_0 D}}{\chi \rho_0} \quad (31)$$

A razão ρ/ρ_0 representa a “densidade” do elemento de interesse (grama do elemento/cm³ da amostra) em relação à densidade da matriz (grama da amostra/cm³ da amostra), e portanto, é a própria concentração C do elemento de interesse na amostra (grama do elemento/grama da amostra), ou seja, a concentração fracional do elemento em base de massa. Sendo assim:

$$I = G \varepsilon K C \frac{1 - e^{-\chi \rho_0 D}}{\chi} \quad (32)$$

Tomando-se:

$$S = G \varepsilon K \quad (33)$$

onde S representa a sensibilidade do espectrômetro de raios X para o elemento de interesse, a equação 32 pode ser escrita como:

$$I = S C \frac{1 - e^{-\chi \rho_0 D}}{\chi} \quad (34)$$

Em alguns casos, ao invés de se referir à concentração C do elemento em fração de massa (grama do elemento/grama de amostra), prefere-se referir à densidade superficial c do elemento na amostra (grama do elemento na amostra/cm²), ou seja:

$$C = \frac{c}{\rho_0 D} \quad (35)$$

e deste modo a equação 34 pode ser reescrita na forma:

$$I = S c \frac{1 - e^{-\chi \rho_0 D}}{\chi \rho_0 D} \quad (36)$$

A razão apresentada na equação 36 é denominada de fator de absorção A para o elemento de interesse:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \rho_0 D}}{\chi \rho_0 D} \quad (37)$$

e desse modo a equação 36 pode ser reescrita na forma:

$$I = S c A \quad (38)$$

Foi apresentado um modelo para os raios X característicos da camada K, ou seja, linha $K\alpha$. De maneira análoga, as mesmas equações podem ser obtidas para as linhas $L\alpha$, onde os parâmetros fundamentais apresentarão outros valores.

Deve ser enfatizado que para amostras consideradas finas, ou seja, $D \rightarrow 0$, o fator de absorção tem valor unitário:

$$A = 1 \quad (39)$$

Cabe aqui ressaltar que a densidade superficial máxima, para garantir que uma amostra se encaixa na geometria de filme fino, é de 0,0135 g/cm² (VAN GRIEKEN e MARKOWICZ, 2002; MELQUIADES *et al.*, 2015).

No outro caso extremo, para amostras consideradas espessas, ou seja, $D \rightarrow \infty$, o fator de absorção assume o valor:

$$A = \frac{1}{\chi \rho_0 D} \quad (40)$$

Vale destacar que se a variável intensidade I , dada nas equações 36 e 38 para um dado elemento, for expressa em contagens por segundo e por mA, como na excitação com tubo de raios X, a sensibilidade S terá as dimensões de $\text{cps.g}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mA}^{-1}$, considerando-se que a densidade superficial da amostra $\rho_0 D$ é expressa em g/cm^2 e o coeficiente de absorção total em cm^2/g .

O levantamento da curva de sensibilidade elementar pode ser realizado utilizando-se amostras padrões espessas ou ultrafinas, de compostos puros ou compostos simples. Neste caso, pode-se calcular o fator de absorção A para estes padrões (equação 37) e com base na medida da taxa de contagem I pode-se estimar a sensibilidade elementar S pela equação 34 ou 36.

Por outro lado, a sensibilidade elementar S é relacionada aos parâmetros fundamentais K e à eficiência de detecção ε através de uma constante elementar independente, chamada de fator de geometria G , como descrito na equação 33, que pode ser reescrita na forma:

$$G = \frac{S}{\varepsilon K} \quad (41)$$

Este fator de geometria deve permanecer constante para todas as energias e desse modo pode-se obter um fator de geometria médio, a ser utilizado posteriormente nas análises quantitativas.

3.5.2 Limite de Detecção

Em um espectro de pulso de raios X pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõem a amostra. Esta linha decorre principalmente das interações das radiações espalhadas pela amostra com o detector.

Assim, em cada pico no espectro de pulsos há uma área correspondente à intensidade líquida dos raios X característicos de um elemento i , e sob a intensidade líquida há também uma área devida ao *continuum* ou *background* (BG) naquela região i .

O limite de detecção LD_i para cada elemento i está diretamente relacionado com a intensidade do *background* sob o pico do elemento i de interesse. Conforme descrito em detalhes por Currie (1968, 1977), o limite de detecção na fluorescência de raios X, pode ser calculado através da equação:

$$LD_i = \frac{3}{S_i A} \left(\frac{I_{BGi}}{t} \right)^{1/2} \quad (42)$$

onde

LD_i = limite de detecção para o elemento i de interesse (g/cm^2);

I_{BGi} = intensidade (cps) do *background* (fundo) sob o pico do elemento i de interesse;

S_i = sensibilidade analítica ($\text{cps} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) do elemento i de interesse;

A = fator de absorção;

t = tempo de medida (s).

3.5.3 Limite de Quantificação

Uma grandeza que também deve ser considerada é o limite de quantificação (LQ_i), definido como o menor valor de concentração, para o elemento i de interesse, possível de se determinar com níveis aceitáveis de acurácia e precisão.

Conforme descrito em detalhes por Currie (1968, 1977), o limite de quantificação na fluorescência de raios X, pode ser determinado a partir da equação:

$$LQ_i = \frac{10}{S_i A} \left(\frac{I_{BGi}}{t} \right)^{1/2} \quad (43)$$

onde

LQ_i = limite de quantificação para o elemento i de interesse (g/cm^2);

I_{BGi} = intensidade (cps) do *background* (fundo) sob o pico do elemento i de interesse;

S_i = sensibilidade analítica ($\text{cps} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) do elemento i de interesse;

A = fator de absorção;

t = tempo de medida (s).

3.6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A análise de componentes principais (PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*) foi introduzida por Karl Person. É a principal base dos métodos modernos de tratamento de dados multivariados, trata-se de uma importante ferramenta de compressão de dados que permite a redução da dimensionalidade original, preservando as informações relevantes, onde a informação inicial é transformada em um conjunto de informações mais compacto e resumido que o anterior.

A PCA é um método de modelamento bilinear que torna possível a interpretação e avaliação de informações multidimensionais. Portanto quando um estudo conduz determinações simultâneas de diversas informações, em uma ou mais amostras, os métodos multivariados podem ser empregados, reduzindo as dimensões dos dados originais, sem perda de informação relevante. Estes métodos também identificam problemas quando há interferência de linhas de base em métodos espectrométricos, ajudando a interpretação dos resultados (ALEXANDRE, 2013).

O ponto inicial da análise de componentes principais é a matriz de dados X ($n \times p$), onde n são as linhas (“objetos”, que no caso correspondem às amostras), e p são as colunas (“variáveis”, no caso, os valores de energia dos espectros de cada amostra). O objetivo de se aplicar PCA na matriz X é, em geral: simplificar; reduzir a matriz; modelar; detectar amostras anômalas (*outliers*); identificar as variáveis de maior importância; classificar; prever dados; ou organizar a matriz de dados.

Quando a análise multivariada é aplicada à informação contida nas variáveis originais, ela projeta, em um pequeno número de variáveis subjacentes (variáveis latentes), um novo conjunto de dados contendo apenas informações estatisticamente relevantes. É criado um novo sistema de eixos, componentes principais, que representam as amostras.

A primeira componente principal, PC1, é a combinação linear de máxima variância, isto é, representa o maior número de informações possível a partir das variações nos dados. A segunda componente principal, PC2, é ortogonal à primeira (portanto, não-correlacionada a ela) e representa um segundo maior número de variações possíveis nos dados restantes. A terceira, PC3, apresenta a terceira maior variância e é ortogonal às duas primeiras PCs. E, assim por diante, ocorrerá com as demais componentes. Como esses eixos são calculados em ordem decrescente de importância, a informação relevante fica concentrada nas primeiras PCs.

A PCA redireciona as variáveis dentro de um espaço vetorial, ou seja, ela reescreve as variáveis originais em novas variáveis, através da transformação de coordenadas, que é um processo simples, quando feito através de cálculos matriciais. A matriz X inicial é decomposta em um produto de duas matrizes menores T e P' , que possuem as informações essenciais da matriz X .

$$X = T.P' + E$$

Na equação acima, T ($n \times A$) representa a matriz de *scores*, e P' ($A \times p$), a matriz de *loadings*. O valor de n representa as linhas e p , as colunas. A é a dimensão

intrínseca, ou seja, o número de componentes principais, PCs, necessário para descrever toda a informação no conjunto de dados. E representa a matriz dos resíduos.

A matriz de *scores* expressa a relação entre as amostras, mostrando as suas coordenadas no novo sistema de eixos. A matriz de *loadings* mostra a relação entre as variáveis e representa o quanto cada variável contribui na variação significativa dos dados.

Através da representação gráfica das componentes principais, é possível visualizar as relações entre as diferentes variáveis, detectar e interpretar um padrão entre as amostras, agrupando as similaridades e diferenças entre estas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAGEM

Neste trabalho foram analisadas 40 amostras de sombras para os olhos, representando diversas cores e tonalidades, adquiridos de 4 diferentes fabricantes e fornecedores disponíveis no mercado nacional. Para cada amostra foi atribuído um código: as letras B, K, N, V indicam o fabricante e os números indicam o número do produto no conjunto de amostras de um mesmo fabricante. Em particular, para o fabricante B, devido ao grande número de amostras, foi atribuído uma segunda letra (F, J, L, O ou T) representando cada um dos 5 estojos diferentes. As amostras podem ser visualizadas nas figuras 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 e 25.

Figura 18 – Conjunto de amostras “V”



Fonte: O próprio autor

Figura 19 – Conjunto de amostras “K”



Fonte: O próprio autor

Figura 20 – Conjunto de amostras “N”



Fonte: O próprio autor

Figura 21 – Conjunto de amostras “BJ”



Fonte: O próprio autor

Figura 22 – Conjunto de amostras “BF”



Fonte: O próprio autor

Figura 23 – Conjunto de amostras “BL”



Fonte: O próprio autor

Figura 24 – Conjunto de amostras “BO”



Fonte: O próprio autor

Figura 25 – Conjunto de amostras “BT”



Fonte: O próprio autor

As amostras foram preparadas em triplicata, depositadas em um papel translúcido, não absorvente e livre de impurezas (papel manteiga) com o auxílio de um pincel apropriado (pincel de espuma, próprio para aplicação de cosméticos ao redor dos olhos), pesadas utilizando uma balança analítica (Shimadzu Corp.) e posteriormente montadas em suporte próprio para análise (Chemplex Inc.). A tabela 1 traz os valores de massa e de densidade superficial das amostras de cosméticos, sendo que cada uma das triplicatas foi medida por três vezes a fim de se chegar a um melhor valor estatístico para a massa de cada amostra.

Tabela 1 – Massa líquida e densidade superficial das amostras de cosméticos

Amostra	Massa (g)	Densidade superficial (g/cm²)
BF1	0,00219 ± 0,00005	0,000525 ± 0,000012
BF2	0,00352 ± 0,00005	0,000820 ± 0,000012
BF3	0,00256 ± 0,00005	0,000602 ± 0,000012
BF4	0,00292 ± 0,00005	0,000736 ± 0,000013
BJ1	0,00231 ± 0,00005	0,000556 ± 0,000012
BJ2	0,00289 ± 0,00005	0,000768 ± 0,000013
BL1	0,00330 ± 0,00005	0,000786 ± 0,000012
BL2	0,00441 ± 0,00005	0,001015 ± 0,000012
BL3	0,00218 ± 0,00005	0,000476 ± 0,000011
BL4	0,00371 ± 0,00005	0,000797 ± 0,000011
BO1	0,00406 ± 0,00005	0,000822 ± 0,000010
BO2	0,00387 ± 0,00005	0,001175 ± 0,000015
BO3	0,00259 ± 0,00005	0,000544 ± 0,000010
BO4	0,00526 ± 0,00005	0,001097 ± 0,000010
BT1	0,00170 ± 0,00005	0,000379 ± 0,000011
BT2	0,00231 ± 0,00005	0,000533 ± 0,000012
BT3	0,00326 ± 0,00005	0,000743 ± 0,000011
BT4	0,00451 ± 0,00005	0,001091 ± 0,000012
K1	0,00162 ± 0,00005	0,000412 ± 0,000015
K2	0,00186 ± 0,00005	0,000440 ± 0,000013
K3	0,00168 ± 0,00005	0,000468 ± 0,000014
K4	0,00172 ± 0,00005	0,000429 ± 0,000016
K5	0,00218 ± 0,00005	0,000829 ± 0,000015
K6	0,00141 ± 0,00005	0,000437 ± 0,000016
K7	0,00158 ± 0,00005	0,000499 ± 0,000015
K8	0,00168 ± 0,00005	0,000395 ± 0,000018
N1	0,00098 ± 0,00005	0,000219 ± 0,000017
N2	0,00100 ± 0,00005	0,000220 ± 0,000018
N3	0,00112 ± 0,00005	0,000227 ± 0,000013
N4	0,00106 ± 0,00005	0,000217 ± 0,000012
V1	0,00167 ± 0,00005	0,000505 ± 0,000014
V2	0,00132 ± 0,00005	0,000336 ± 0,000012
V3	0,00110 ± 0,00005	0,000304 ± 0,000019
V4	0,00113 ± 0,00005	0,000360 ± 0,000015
V5	0,00203 ± 0,00005	0,000615 ± 0,000016
V6	0,00159 ± 0,00005	0,000509 ± 0,000012
V7	0,00109 ± 0,00005	0,000323 ± 0,000011
V8	0,00133 ± 0,00005	0,000491 ± 0,000011
V9	0,00225 ± 0,00005	0,000786 ± 0,000010
V10	0,00150 ± 0,00005	0,000525 ± 0,000010

Fonte: O próprio autor

Pode se observar através da Tabela 1 que todas as amostras se enquadram na geometria de filme fino, uma vez que todas as amostras apresentam densidade superficial inferior à $0,0135 \text{ g/cm}^2$, que como já relatado é a densidade superficial máxima para se garantir a geometria de filme fino. A figura 26 apresenta uma amostra devidamente montada.

Figura 26 – Amostra montada em suporte apropriado para medida



Fonte: O próprio autor

4.2 PADRÕES CERTIFICADOS

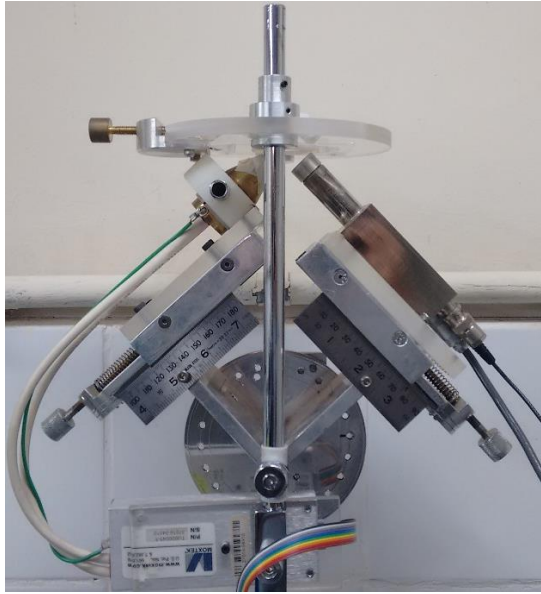
Foram realizadas medidas de 16 padrões certificados (MicromatterTM). Os padrões têm suas concentrações informadas pelo fabricante e apresentam grau de pureza de 99,9% (MICROMATTER, 2016). Os elementos analisados foram S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Sr, Mo e Bi.

4.3 INSTRUMENTAÇÃO

4.3.1 Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X

O sistema PXRF utilizado neste trabalho é de posse do Laboratório de Física Nuclear Aplicada vinculado à Universidade Estadual de Londrina e é composto por um detector de raios X, um mini tubo de raios X, uma fonte de alta tensão para o tubo de raios X e notebook para aquisição, armazenamento e tratamentos dos dados. A figura 27 apresenta o sistema portátil de fluorescência de raios X utilizado.

Figura 27 – Sistema portátil de fluorescência de raios X



Fonte: O próprio autor

4.3.1.1 Tubo de raios X

O tubo de raios X utilizado durante a aquisição dos dados foi o mini tubo MAGNUM MUHV50 (Moxtek Inc.), equipado com alvo de Ag, filtro de Ag de 50 μm , temperatura operacional entre -10 e +50 $^{\circ}\text{C}$, resfriado a ar, tensão entre 4 e 40 kV, e corrente elétrica de 0 a 100 μA , controlados através da fonte de tensão e com potência máxima de 4 W.

Na figura 28 é apresentada uma ilustração do tubo utilizado durante a aquisição de dados para este trabalho.

Figura 28 – Tubo de raios X MAGNUM MUHV50



Fonte: MOXTEK (2016)

4.3.1.2 Fonte de alta tensão

A fonte de alta tensão utilizada para controle da tensão e da corrente elétrica aplicada ao tubo foi a fonte FTC-200 (Moxtek Inc.).

A figura 29 mostra uma imagem da fonte de alta tensão utilizada durante a aquisição de dados para este trabalho.

Figura 29 – Fonte de alta tensão FTC-200



Fonte: MOXTEK (2009)

4.3.1.3 Detector

Neste trabalho foi utilizado o detector de raios X do tipo Si-PIN, modelo X-123 (Amptek Inc.). Este detector possui um cristal de Si com área de 6 mm² e espessura de 500 μm, janela de Be de 12,7 μm e resolução de 153 eV para a linha de 5,9 keV. A figura 30 mostra uma imagem do detector utilizado durante a aquisição de dados para este trabalho. O detector X-123 Si-PIN é controlado e configurado através do software de aquisição e visualização DppMCA (Amptek Inc.). Em conjunto com o detector de raios X foi utilizado um colimador de Al, para bloquear fótons espúrios, a fim de se obter uma melhor razão sinal/*background* nos espectros de pulsos de raios X, mas ainda assim permitir a presença dos picos de espalhamento elástico dos raios X nos espectros.

Figura 30 – Detector X-123 Si-PIN



Fonte: Amptek (2016)

4.3.2 Espectrômetro Shimadzu EDX 720

As amostras de cosméticos também foram medidas pelo espectrômetro EDX 720 (Shimadzu Corp.). O sistema é equipado com um tubo de raios X com anodo de Rh e um detector Si(Li).

As condições de medida foram: tempo de aquisição de dados de 100 s, colimador de 10 mm, tensão de 15 kV (para os elementos de Na à Sc) ou 50 kV (para os elementos de Ti à U) aplicada ao tubo e corrente determinada automaticamente pelo sistema de medida. Para cada amostra foram realizadas um total de 3 medidas.

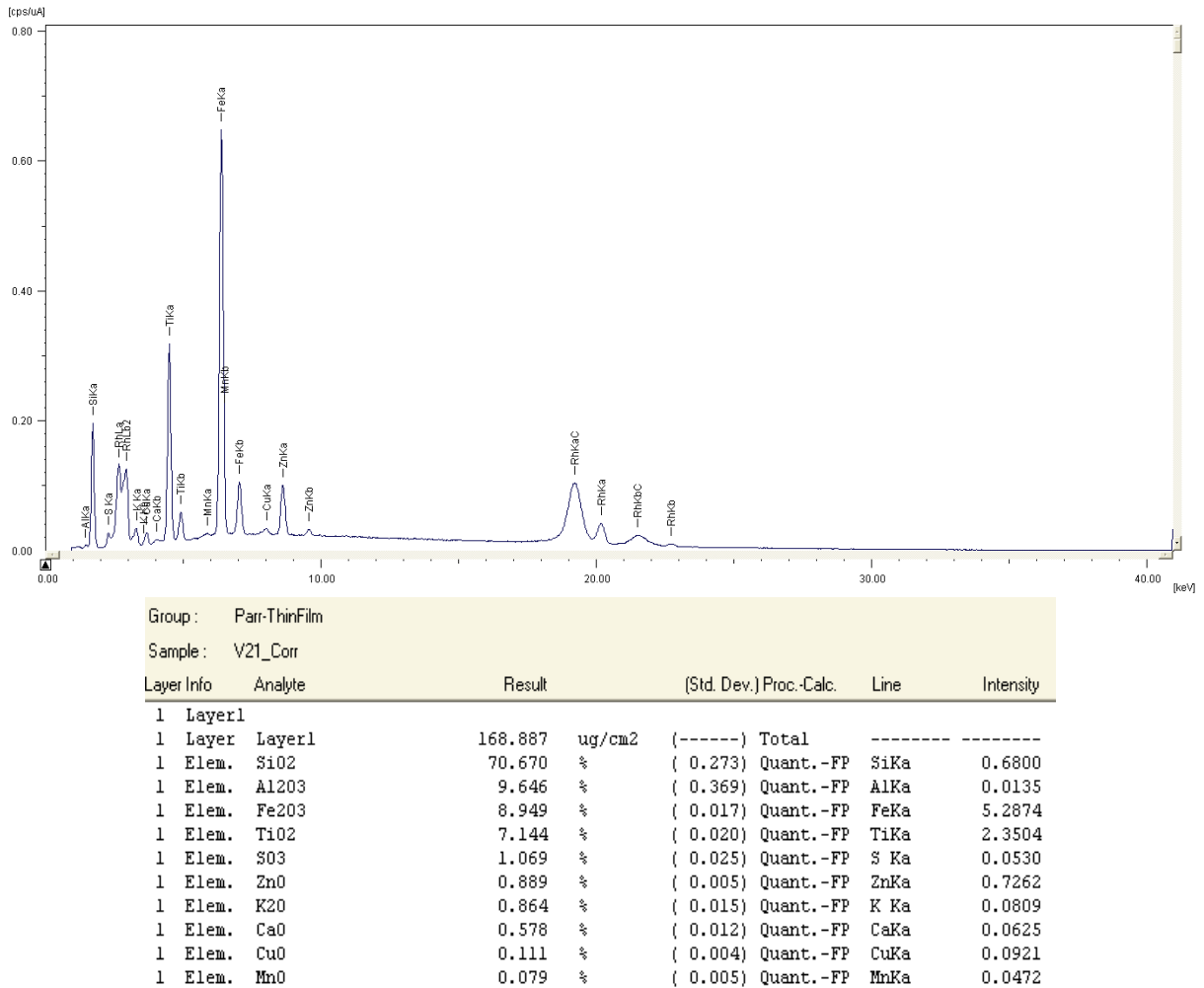
A figura 31 traz uma imagem do equipamento utilizado e a figura 32 apresenta um exemplo do relatório gerado pelo equipamento após a medida de uma amostra de cosmético.

Figura 31 – Espectrômetro Shimadzu EDX 720



Fonte: SHIMADZU (2016)

Figura 32 – Exemplo do relatório gerado pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 após a medida de uma amostra de cosmético



Fonte: O próprio autor

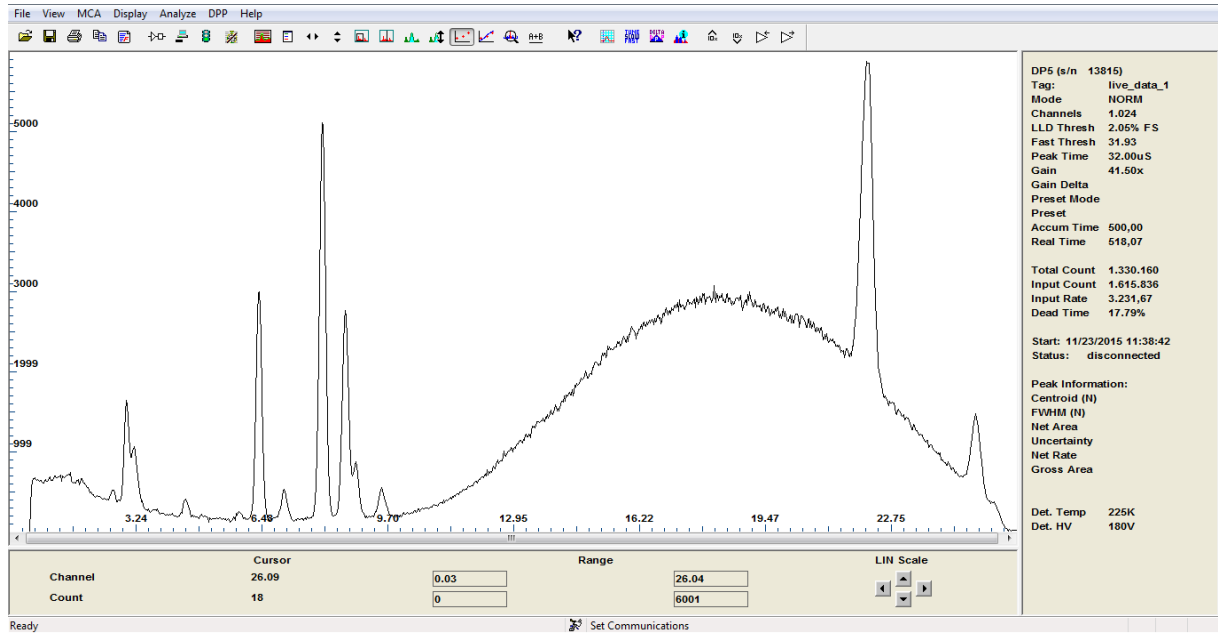
4.4 METODOLOGIA DE ANÁLISE

4.4.1 Aquisição e Análise dos Dados

Para cada amostra foram realizadas um total de doze medidas, sendo quatro medidas para cada triplicata, e a cada medida a amostra foi rotacionada em um ângulo de 90°. As condições de medida utilizadas para a aquisição dos dados foram: tensão de 28 kV e corrente de 10 μ A aplicadas ao mini tubo de raios X e tempo de aquisição de 500 s.

A aquisição dos dados foi realizada utilizando o software DppMCA (Amptek Inc.) que acompanha o sistema de detecção. A figura 33 apresenta um exemplo da aquisição de dados com o software DppMCA.

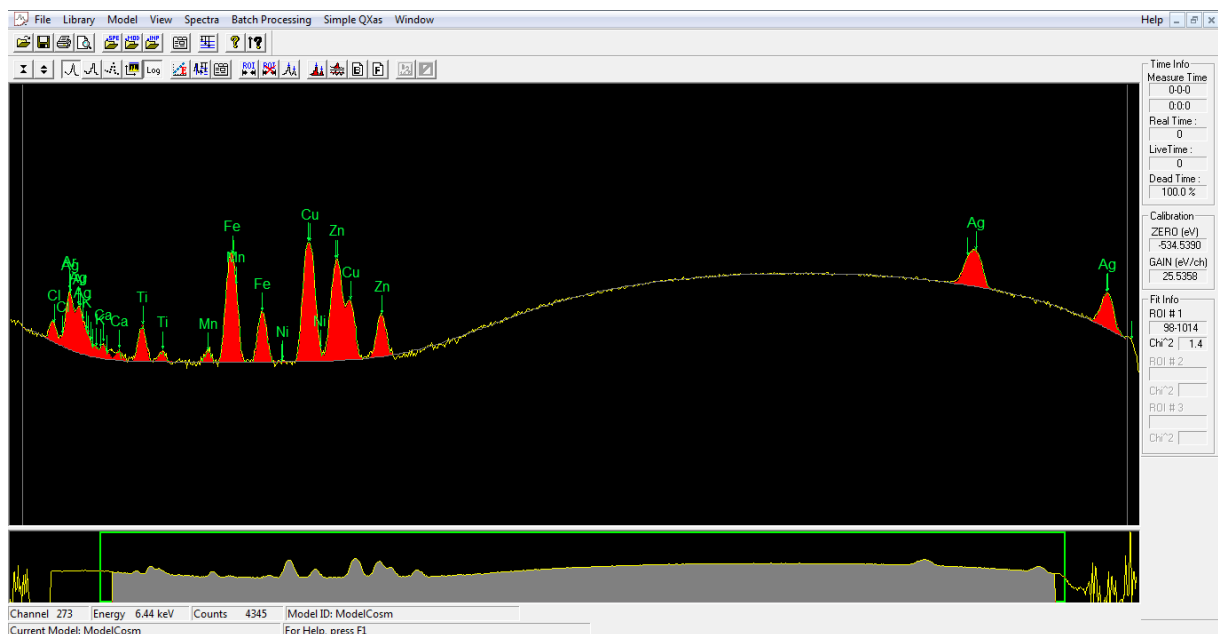
Figura 33 – Aquisição de dados com o software DppMCA



Fonte: O próprio autor

As análises dos espectros, ou seja, a desconvolução dos mesmos e obtenção das áreas líquidas de cada pico, foram realizadas por meio do software *Quantitative X-ray Analysis System - WinQXAS* (QXAS, 1996), disponibilizado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). A figura 34 ilustra a utilização do software WinQXAS na análise de um espectro.

Figura 34 – Análise de dados utilizando o software WinQXAS



Fonte: O próprio autor

4.4.1.1 Aquisição e análise dos dados para os padrões certificados

Para cada padrão certificado foram realizadas quatro medidas. As condições de medida foram as mesmas utilizadas para as amostras de cosméticos, ou seja, tensão de 28 kV e corrente de 10 μ A aplicadas ao mini tubo de raios X e tempo de aquisição de 500 s.

A aquisição dos dados também foi realizada utilizando o software DppMCA (Amptek, Inc.) que acompanha o sistema de detecção e as análises dos espectros, isto é, a obtenção das áreas líquidas de cada elemento de interesse, realizadas por meio do software WinQXAS.

4.4.2 Análise Quantitativa

4.4.2.1 Determinação da sensibilidade elementar

A análise dos espectros dos padrões elementares fornece a intensidade líquida para cada elemento de interesse. Sabendo que os padrões têm suas concentrações informadas pelo fabricante, a sensibilidade elementar, para o sistema utilizado, pode ser encontrada utilizando a equação

$$S_i = \frac{I_i}{A c_i}$$

onde I_i é a intensidade líquida (cps/ μ A) obtida a partir da análise dos espectros dos padrões elementares, c_i é a concentração do elemento de interesse (μ g/cm²) e A é o coeficiente de absorção; $A = 1$ para amostras consideradas finas.

Os resultados obtidos para os 17 elementos analisados são apresentados na seção 5.1.

4.4.2.2 Metodologia de quantificação

Uma vez realizada a análise dos espectros das amostras de cosméticos obtém-se a intensidade líquida para cada pico de interesse. Assim, a quantificação dos elementos inorgânicos presentes nas amostras de cosméticos pode ser realizada utilizando a equação

$$c_i = \frac{I_i}{A S_i}$$

onde I_i é a intensidade líquida (cps/ μ A) obtida a partir da análise dos espectros das amostras de cosméticos, S_i é a sensibilidade elementar (cps.cm²/ μ g. μ A) obtida a partir das medidas dos padrões certificados e A é o coeficiente de absorção, nesse caso, $A = 1$, uma vez que todas as amostras satisfazem a condição da geometria de filme fino.

Os resultados obtidos para as 40 amostras de cosméticos analisadas são apresentados na seção 5.2.

4.4.2.3 Limites de detecção e quantificação

A partir da análise dos espectros das amostras de cosméticos, é possível encontrar, além da intensidade líquida para cada pico de interesse, a intensidade do *background* (fundo) sob o pico do elemento i de interesse. Deste modo, os limites de detecção e quantificação podem ser determinados com o auxílio das equações

$$LD_i = \frac{3}{S_i A} \left(\frac{I_{BGi}}{t} \right)^{1/2}$$

e

$$LQ_i = \frac{10}{S_i A} \left(\frac{I_{BGi}}{t} \right)^{1/2}$$

onde LD_i e LQ_i são, respectivamente, os limites de detecção e quantificação para o elemento i de interesse (μ g/cm²), I_{BGi} é a intensidade (cps/ μ A) do *background* (fundo) sob o pico do elemento i de interesse, S_i é a sensibilidade analítica (cps.cm²/ μ g. μ A) do elemento i de interesse, A é o fator de absorção e t é o tempo de medida (s).

Os valores obtidos, tanto para o limite de detecção quanto para o limite de quantificação, para as amostras de cosméticos analisadas são apresentados na seção 5.2.

4.4.3 Análise de Componentes Principais

O ponto inicial da análise de componentes principais é a matriz de dados X ($n \times p$), onde n são as linhas (correspondente às amostras), e p são as colunas (“variáveis”, no caso, os valores de energia dos espectros de cada amostra). A tabela 2 apresenta uma pequena parcela da matriz de dados utilizada neste trabalho.

Tabela 2 – Pequena parcela da matriz de dados X

<i>Energia</i> <i>Amostras</i>	...	21,99	22,01	22,04	22,06	22,09	22,11	22,14	22,17	22,19	22,22	...
BF1	...	3686	3999	4279	4564	4785	4999	5169	5248	5199	5112	...
BF2	...	3380	3612	3829	4072	4302	4442	4606	4656	4668	4531	...
BF3	...	3431	3695	3910	4186	4370	4580	4706	4728	4811	4620	...
BF4	...	3695	3967	4266	4542	4747	5000	5156	5219	5219	5098	...
BJ1	...	3839	4117	4433	4757	5023	5235	5389	5492	5471	5350	...
BJ2	...	3225	3472	3706	3919	4094	4328	4421	4459	4464	4362	...
BL1	...	3537	3811	4109	4353	4580	4801	4931	5068	5031	4902	...
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
V4	...	4436	4816	5253	5658	5970	6304	6487	6674	6622	6470	...
V5	...	4096	4445	4819	5148	5479	5734	5961	6072	6053	5882	...
V6	...	4313	4708	5120	5493	5800	6119	6324	6499	6538	6351	...
V7	...	4126	4474	4827	5179	5536	5799	6030	6152	6133	6022	...
V8	...	4199	4561	4948	5283	5668	5903	6138	6262	6290	6097	...
V9	...	4268	4708	5075	5485	5791	6138	6301	6498	6478	6314	...
V10	...	4111	4492	4870	5195	5514	5813	5983	6155	6119	5974	...

Fonte: O próprio autor

Para tratamento dos dados, foi empregado o pacote de ferramentas PLS_Toolbox 5.8 em conjunto com o software MATLAB[®] 7.8.0. Os dados passaram por um procedimento de pré-processamento, no qual os espectros foram centrados na média – neste processo, se subtrai o elemento de cada coluna da matriz de espectros pelo valor médio de todos os elementos da mesma coluna, como resultado obtemos uma matriz na qual todas as colunas apresentam o valor médio igual à zero. O tratamento dos dados através de PCA teve como objetivo avaliar possíveis classificações não supervisionadas das amostras a partir dos espectros obtidos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CURVA DE SENSIBILIDADE ELEMENTAR

A sensibilidade elementar para o sistema portátil utilizado, obtida a partir da análise dos padrões elementares, é apresentada na tabela 3. O resultado refere-se à média de quatro medidas.

Tabela 3 – Sensibilidade elementar, para a linha $K\alpha$, obtida a partir da análise dos padrões elementares

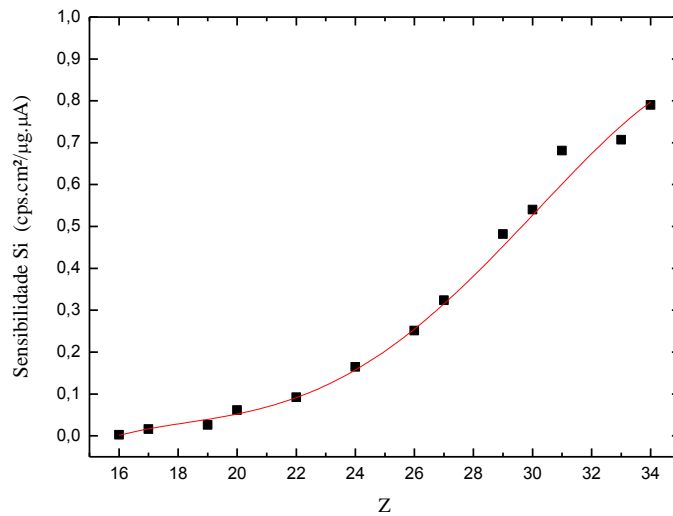
<i>Elemento</i>	<i>Z</i>	<i>Sensibilidade S_i (cps.cm²/μg.μA)</i>
S	16	0,0023 ± 0,0015
Cl	17	0,0158 ± 0,0011
K	19	0,0263 ± 0,0047
Ca	20	0,0612 ± 0,0034
Ti	22	0,0920 ± 0,0029
Cr	24	0,1647 ± 0,0024
Fe	26	0,2510 ± 0,0014
Co	27	0,3236 ± 0,0070
Cu	29	0,4817 ± 0,0078
Zn	30	0,5401 ± 0,0191
Ga	31	0,6808 ± 0,0169
As	33	0,7067 ± 0,0148
Se	34	0,7903 ± 0,0143
Br	35	0,8638 ± 0,0274
Sr	38	0,6402 ± 0,0190
Mo	42	0,2531 ± 0,0070

Fonte: O próprio autor

Um fato a ser considerado é que além das sensibilidades apresentadas na tabela 3, referentes à linha $K\alpha$ dos respectivos elementos, a sensibilidade para a linha $L\alpha$ (referente às transições L3M5 e L3M4) do elemento Bi também foi determinada: $S_{Bi} = 0,3612 \pm 0,0044$ cps.cm²/μg.μA.

A partir dos valores de sensibilidade elementar apresentados na tabela 3, foi obtido dois gráficos de sensibilidade elementar em função do número atômico.

Figura 35 – Curva de sensibilidade elementar para as linhas $K\alpha$ dos elementos de $Z = 16$ à $Z = 34$



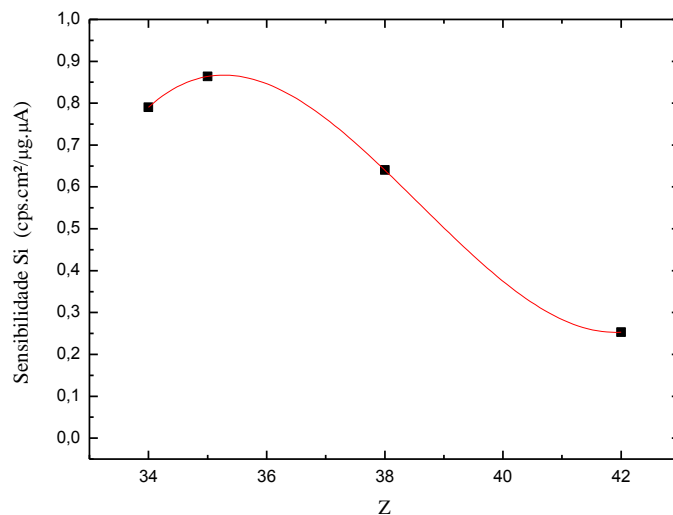
Fonte: O próprio autor

A equação obtida para a sensibilidade elementar para elementos de $Z = 16$ à $Z = 34$:

$$S_i = -5,03345 + 0,92513 Z - 0,06266 Z^2 + 0,00183 Z^3 - 1,89148 \times 10^{-5} Z^4$$

com $R^2 = 0,9965$.

Figura 36 – Curva de sensibilidade elementar para as linhas $K\alpha$ dos elementos de $Z = 34$ à $Z = 42$.



Fonte: O próprio autor

A equação obtida para a sensibilidade elementar para elementos de $Z = 34$ à $Z = 42$:

$$S_i = -236,97808 + 18,74752 Z - 0,4895 Z^2 + 0,00423 Z^3$$

com $R^2 = 1$.

A curva de sensibilidade elementar tem como objetivo verificar a qualidade das respostas fornecidas pelo sistema e, se necessário, obter valores teóricos de sensibilidade para elementos que não estão disponíveis nos padrões certificados.

5.2 RESULTADOS QUANTITATIVOS – PXRf

Os resultados das concentrações dos elementos inorgânicos, obtidos utilizando o sistema portátil de fluorescência de raios X, presentes nas amostras de cosméticos analisadas, são apresentados nas tabelas 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11.

A concentração elementar foi obtida a partir da média de 12 medidas e os desvios referem-se ao desvio propagado no cálculo da concentração. Também são apresentados os valores correspondentes aos limites de detecção e quantificação para cada elemento identificado.

Um ponto importante a ser destacado é que os valores de concentração, com seu respectivo desvio, assim como os limites de detecção e quantificação foram divididos pelo valor da massa de cada amostra em questão, de modo que a quantidade de amostra depositada sobre o papel não interferisse significativamente sobre os resultados obtidos.

Tabela 4 – Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “BF”

	BF1			BF2		
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)
K	5088 \pm 484	1648	5493	K	---	---
Ca	< LD	668	2225	Ca	< LD	421
Ti	14126 \pm 361	453	1510	Ti	19021 \pm 569	290
Fe	2700 \pm 46	146	486	Fe	1821 \pm 31	91
Zn	2080 \pm 45	73	243	Zn	1652 \pm 40	43
	BF3			BF4		
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)
K	2236 \pm 356	1397	4655	K	1450 \pm 187	1234
Ca	< LD	571	1905	Ca	< LD	497
Ti	26113 \pm 1444	390	1300	Ti	13865 \pm 244	332
Fe	1616 \pm 66	125	415	Fe	552 \pm 16	110
Zn	3026 \pm 99	61	202	Zn	2308 \pm 75	56

---: Elemento não encontrado

Fonte: O próprio autor

Tabela 5 – Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “BJ”

	BJ1			BJ2			
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	
K	5328 \pm 527	1579	5265	K	3211 \pm 351	1121	3735
Ca	< LD	646	2154	Ca	---	---	---
Ti	15278 \pm 456	439	1464	Ti	29039 \pm 1137	303	1012
Fe	7032 \pm 115	141	472	Fe	131833 \pm 2961	121	405
Zn	3021 \pm 58	70	232	Zn	3190 \pm 96	57	191

---: Elemento não encontrado

Fonte: O próprio autor

Tabela 6 - Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “BL”

	BL1			BL2			
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	
K	1515 \pm 197	1100	3667	K	---	---	
Ca	< LD	450	1502	Ca	< LD	344	1145
Ti	16046 \pm 504	305	1016	Ti	7734 \pm 365	226	754
Fe	854 \pm 26	97	322	Fe	434 \pm 20	73	243
Zn	1588 \pm 41	47	156	Zn	2064 \pm 65	37	124

	BL3			BL4			
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	
K	---	---	---	K	1155 \pm 125	876	2921
Ca	694 \pm 297	663	2209	Ca	< LD	356	1188
Ti	9712 \pm 565	444	1481	Ti	354 \pm 39	227	758
Fe	480 \pm 39	150	499	Fe	46080 \pm 1541	90	301
Zn	3717 \pm 180	76	253	Zn	1742 \pm 64	43	144

---: Elemento não encontrado

Fonte: O próprio autor

Tabela 7 – Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “BO”

BO1			BO2				
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)
K	2586 ± 244	888	2962	K	< LD	941	3136
Ca	< LD	363	1210	Ca	< LD	385	1283
Ti	10184 ± 182	246	820	Ti	10697 ± 421	260	866
Fe	3252 ± 90	80	267	Fe	427 ± 13	82	273
Zn	1768 ± 53	39	130	Zn	1769 ± 126	41	136

BO3			BO4				
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)
K	2177 ± 560	1341	4469	K	---	---	---
Ca	< LD	546	1819	Ca	---	---	---
Ti	27038 ± 3445	341	1137	Ti	< LD	161	538
Fe	71305 ± 11824	130	435	Fe	91329 ± 6277	64	215
Zn	4103 ± 623	62	207	Zn	2371 ± 156	32	105

---: Elemento não encontrado

Fonte: O próprio autor

Tabela 8 – Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “BT”

BT1			BT2				
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)
K	6775 ± 818	2159	7198	K	5745 ± 597	1541	5136
Ca	< LD	892	2973	Ca	< LD	640	2133
Ti	46413 ± 1688	608	2028	Ti	12209 ± 326	437	1456
Fe	3168 ± 108	212	708	Fe	9447 ± 293	145	482
Zn	3640 ± 92	91	303	Zn	3059 ± 246	71	236

BT3			BT4				
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)
K	1857 ± 222	1002	3339	K	2182 ± 204	765	2549
Ca	< LD	410	1368	Ca	< LD	311	1037
Ti	< LD	264	878	Ti	10282 ± 177	195	651
Fe	75069 ± 1262	105	350	Fe	39326 ± 393	75	251
Zn	3185 ± 75	50	166	Zn	1644 ± 34	36	120

Fonte: O próprio autor

Nas amostras do fabricante “B” foi possível a detecção de 5 elementos diferentes: K, Ca, Ti, Fe e Zn.

O elemento K foi detectado em 13 amostras deste conjunto. A amostra BL4 apresenta a menor concentração detectada, $1155 \pm 125 \mu\text{g/g.cm}^2$; enquanto a maior concentração, $6775 \pm 818 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra BT1. Para a amostra BO2 a concentração encontrada está abaixo do limite de detecção.

Em relação ao Ca, este elemento foi detectado em apenas 1 amostra deste fabricante, a amostra BL3, com concentração de $694 \pm 297 \mu\text{g/g.cm}^2$. Para outras 16 amostras, a concentração encontrada está abaixo do limite de detecção.

O elemento Ti foi detectado em 16 amostras, sendo que a amostra BL4 apresenta a menor concentração detectada, $354 \pm 39 \mu\text{g/g.cm}^2$; enquanto a maior concentração, $46413 \pm 1688 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra BT1. Para as amostras BO4 e BT3 a concentração encontrada está abaixo do limite de detecção.

Referente ao Fe, este elemento foi detectado em todas as 18 amostras deste fabricante. A concentração de Fe variou muito de amostra para amostra. A menor concentração, $427 \pm 13 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra BO2, enquanto a amostra BJ2 apresenta a maior concentração detectada, $131833 \pm 2961 \mu\text{g/g.cm}^2$.

Finalmente, o elemento Zn foi detectado em todas as 18 amostras do conjunto "B". A amostra BL1 apresenta a menor concentração detectada, $1588 \pm 41 \mu\text{g/g.cm}^2$; enquanto a maior concentração, $4103 \pm 623 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra BO3. A concentração de Zn não apresentou variação muito significativa entre as amostras.

Tabela 9 – Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “N”

	N1			N2			
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	
Cl	---	---	---	Cl	8310 ± 2052	7204	24012
K	---	---	---	K	---	---	---
Ca	< LD	1542	5140	Ca	< LD	1496	4988
Ti	4774 ± 333	1038	3461	Ti	2943 ± 256	1047	3489
Cr	9559 ± 238	567	1891	Cr	---	---	---
Fe	478 ± 22	349	1163	Fe	37202 ± 3032	352	1173
Zn	1674 ± 40	162	541	Zn	1735 ± 106	164	548
Bi	4685 ± 139	361	1204	Bi	7429 ± 296	352	1172

	N3			N4			
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	
Cl	7390 ± 1779	6396	21318	Cl	11035 ± 1879	6837	22788
K	3719 ± 496	3256	10854	K	4668 ± 502	3453	11509
Ca	< LD	1347	4490	Ca	< LD	1422	4741
Ti	< LD	950	3168	Ti	3055 ± 205	991	3305
Cr	---	---	---	Cr	---	---	---
Fe	46763 ± 1120	317	1057	Fe	30296 ± 947	326	1087
Zn	2322 ± 121	149	497	Zn	4194 ± 142	205	685
Bi	7857 ± 335	316	1054	Bi	13460 ± 244	336	1121

---: Elemento não encontrado

Fonte: O próprio autor

Nas amostras do fabricante “N” foi possível a detecção de 7 elementos diferentes: Cl, K, Ti, Cr, Fe, Zn e Bi.

O elemento Cl foi detectado em 3 das 4 amostras do conjunto “N”. A menor concentração, $7390 \pm 1779 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra N3, enquanto a amostra N4 apresenta a maior concentração detectada, $11035 \pm 1879 \mu\text{g/g.cm}^2$.

Em relação ao K, este elemento foi detectado em 2 amostras. A amostra N3 apresenta a menor concentração detectada, $3719 \pm 496 \mu\text{g/g.cm}^2$; enquanto a maior concentração, $4668 \pm 502 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra N4.

Para todas as amostras do conjunto “N” a concentração encontrada, para o elemento Ca, está abaixo do limite de detecção.

Referente ao Ti, este elemento foi detectado em 3 das 4 amostras deste fabricante. A amostra N2 apresenta a menor concentração detectada, $2943 \pm 256 \mu\text{g/g.cm}^2$;

enquanto a maior concentração, $4774 \pm 333 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra N1. Para a amostra N3 a concentração encontrada está abaixo do limite de detecção.

Em relação ao Cr, este elemento foi detectado em apenas 1 amostra. A amostra N1 apresenta concentração de $9559 \pm 238 \mu\text{g/g.cm}^2$.

O elemento Fe foi detectado nas 4 amostras do conjunto “N”. A concentração de Fe teve uma variação significativa entre as amostras. A menor concentração, $478 \pm 22 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra N1, por outro lado, a amostra N3 apresenta a maior concentração detectada, $46763 \pm 1120 \mu\text{g/g.cm}^2$.

Referente ao elemento Zn, este elemento foi detectado em todas as 4 amostras do conjunto “N”. A amostra N1 apresenta a menor concentração detectada, $1674 \pm 40 \mu\text{g/g.cm}^2$; enquanto a maior concentração, $4194 \pm 142 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra N4.

Por fim, o elemento Bi foi detectado em todas as 4 amostras deste fabricante. A amostra N1 apresenta a menor concentração detectada, $4685 \pm 139 \mu\text{g/g.cm}^2$; por outro lado, a amostra N4 apresenta a maior concentração detectada, $13460 \pm 244 \mu\text{g/g.cm}^2$.

Tabela 10 – Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “K”

K1			K2				
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)
Ca	1311 \pm 114	940	3132	Ca	989 \pm 114	887	2958
Ti	2511 \pm 430	615	2051	Ti	1139 \pm 411	546	1821
Fe	459 \pm 62	203	675	Fe	332 \pm 59	176	587
Cu	5601 \pm 822	105	350	Cu	447 \pm 46	96	319
Zn	3406 \pm 464	101	337	Zn	602 \pm 63	89	296
K3			K4				
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)
Ca	< LD	995	3316	Ca	< LD	983	3276
Ti	< LD	615	2050	Ti	2562 \pm 569	608	2028
Fe	222 \pm 17	194	645	Fe	422 \pm 44	191	636
Cu	< LD	103	345	Cu	---	---	---
Zn	721 \pm 30	96	319	Zn	477 \pm 24	95	316
K5			K6				
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)
Ca	884 \pm 69	785	2615	Ca	< LD	1211	4035
Ti	2895 \pm 124	482	1605	Ti	3792 \pm 867	743	2477
Fe	584 \pm 17	149	498	Fe	1013 \pm 92	232	773
Cu	---	---	---	Cu	---	---	---
Zn	562 \pm 21	76	252	Zn	632 \pm 55	116	385
K7			K8				
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)
Ca	1201 \pm 151	1054	3513	Ca	< LD	932	3106
Ti	4468 \pm 409	660	2199	Ti	3082 \pm 222	643	2143
Fe	803 \pm 73	208	692	Fe	17886 \pm 1135	207	691
Cu	---	---	---	Cu	---	---	---
Zn	642 \pm 94	101	338	Zn	310 \pm 21	99	331

---: Elemento não encontrado

Fonte: O próprio autor

No conjunto de amostras do fabricante “K” foi possível a detecção de 5 elementos diferentes: Ca, Ti, Fe, Cu e Zn.

Em relação ao Ca, este elemento foi detectado em 4 amostras, sendo que a amostra K5 apresenta a menor concentração detectada, 884 \pm 69 $\mu\text{g/g.cm}^2$; enquanto sua maior concentração, 1311 \pm 114 $\mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra K1. Para as amostras K3, K4, K6 e K8 a concentração de Ca encontrada está abaixo do limite de detecção.

O elemento Ti foi detectado em 7 amostras, sendo que a amostra K2 apresenta a menor concentração detectada, $1139 \pm 411 \mu\text{g/g.cm}^2$; enquanto a maior concentração, $4468 \pm 409 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra K7. Para a amostra K3 a concentração encontrada está abaixo do limite de detecção.

O elemento Fe foi detectado em todas as 8 amostras do fabricante “K”. A amostra K3 apresenta a menor concentração detectada, $222 \pm 17 \mu\text{g/g.cm}^2$; enquanto a maior concentração, $17886 \pm 1135 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra K8. A concentração de Fe não apresenta variação significativa entre as amostras deste conjunto, com exceção da amostra K8, que apresenta um valor muito superior às demais amostras deste fabricante.

Referente ao Cu, este elemento foi detectado em 2 amostras, sendo que a amostra K1 apresentou uma concentração de $5601 \pm 822 \mu\text{g/g.cm}^2$, já a amostra K2 apresentou uma concentração de $447 \pm 46 \mu\text{g/g.cm}^2$. Para a amostra K3 a concentração encontrada de Cu está abaixo do limite de detecção.

Por fim, o elemento Zn foi detectado em todas as 8 amostras. A menor concentração, $310 \pm 21 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra K8. A concentração de Zn não apresenta variação significativa entre as amostras deste conjunto, com exceção da amostra K1 que apresenta uma concentração de $3406 \pm 464 \mu\text{g/g.cm}^2$, muito superior às demais amostras.

Tabela 11 – Concentrações, limite de detecção e limite de quantificação para o conjunto de amostras “V”

V1				V2			
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)
Cl	7902 \pm 1386	4267	14222	Cl	---	---	---
Ca	< LD	839	2796	Ca	< LD	1132	3773
Ti	2216 \pm 227	570	1900	Ti	5437 \pm 640	750	2498
Fe	12528 \pm 1293	203	677	Fe	7932 \pm 439	244	814
Cu	10248 \pm 1005	107	357	Cu	---	---	---
Zn	5078 \pm 524	105	349	Zn	1148 \pm 51	123	408
V3				V4			
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)
Cl	---	---	---	Cl	---	---	---
Ca	< LD	1446	4821	Ca	< LD	1445	4816
Ti	4934 \pm 316	896	2986	Ti	2557 \pm 238	879	2931
Fe	1778 \pm 36	286	952	Fe	810 \pm 24	281	938
Cu	---	---	---	Cu	---	---	---
Zn	560 \pm 33	144	482	Zn	953 \pm 63	143	478
V5				V6			
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)
Cl	---	---	---	Cl	---	---	---
Ca	< LD	750	2500	Ca	< LD	1071	3571
Ti	8411 \pm 823	498	1662	Ti	---	---	---
Fe	791 \pm 68	157	523	Fe	920 \pm 68	203	677
Cu	---	---	---	Cu	---	---	---
Zn	396 \pm 31	77	258	Zn	2320 \pm 204	103	343
V7				V8			
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)
Cl	---	---	---	Cl	---	---	---
Ca	< LD	1533	5111	Ca	< LD	1205	4015
Ti	---	---	---	Ti	1062 \pm 222	763	2543
Fe	3115 \pm 57	296	987	Fe	6276 \pm 600	247	824
Cu	478 \pm 34	159	529	Cu	138 \pm 27	132	440
Zn	651 \pm 38	147	488	Zn	876 \pm 93	122	407
V9				V10			
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LD ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	LQ ($\mu\text{g/g.cm}^2$)
Cl	---	---	---	Cl	---	---	---
Ca	< LD	739	2464	Ca	< LD	1109	3698
Ti	---	---	---	Ti	---	---	---
Fe	1770 \pm 110	144	480	Fe	628 \pm 49	220	732
Cu	---	---	---	Cu	---	---	---
Zn	650 \pm 44	72	240	Zn	315 \pm 29	107	357

---: Elemento não encontrado

Fonte: O próprio autor

No conjunto de amostras do fabricante “V” foi possível a detecção de 5 elementos diferentes: Cl, Ti, Fe, Cu e Zn.

Em relação ao Cl, este elemento foi detectado em apenas uma amostra. A concentração obtida na amostra V1 é de $7902 \pm 1386 \mu\text{g/g.cm}^2$.

Em todas as amostras a concentração encontrada para o elemento Ca está abaixo do limite de detecção.

O elemento Ti foi detectado em 6 amostras deste fabricante. A amostra V8 apresenta a menor concentração detectada, $1062 \pm 222 \mu\text{g/g.cm}^2$; enquanto a maior concentração, $8411 \pm 823 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra V5.

Referente ao Fe, este elemento foi detectado em todas as 10 amostras do conjunto “V”. A concentração de Fe variou de maneira significativa entre as amostras. A menor concentração, $628 \pm 49 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra V10, enquanto a amostra V1 apresenta a maior concentração detectada, $12528 \pm 1293 \mu\text{g/g.cm}^2$.

O elemento Cu foi detectado em apenas 3 amostras. A amostra V8 apresenta a menor concentração detectada, $138 \pm 27 \mu\text{g/g.cm}^2$; enquanto sua maior concentração, $10248 \pm 1005 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra V1.

Finalmente, o elemento Zn foi detectado em todas as 10 amostras do conjunto “V”. A menor concentração, $315 \pm 29 \mu\text{g/g.cm}^2$, foi detectada na amostra V10, por outro lado, a amostra V1 apresenta a maior concentração, $5078 \pm 524 \mu\text{g/g.cm}^2$.

A tabela 12 apresenta um resumo dos resultados quantitativos obtidos empregando o sistema portátil de fluorescência de raios X na aquisição dos dados.

Tabela 12 – Intervalo de concentração, limite de detecção e limite de quantificação para cada conjunto de amostras de cosméticos

Conjunto B				
	Número de amostras	Concentração (µg/g.cm²)	LD (µg/g.cm²)	LQ (µg/g.cm²)
K	14	<LD-6775	765-2159	2549-7198
Ca	17	<LD-694	248-892	828-2973
Ti	18	<LD-46413	161-608	538-2028
Fe	18	427-131833	64-212	215-708
Zn	18	1588-4103	32-91	105-303
Conjunto N				
	Número de amostras	Concentração (µg/g.cm²)	LD (µg/g.cm²)	LQ (µg/g.cm²)
Cl	3	7390-11035	6396-7204	21318-24012
K	2	3719-4668	3256-3453	10854-11509
Ca	4	<LD	1347-1542	4490-5140
Ti	4	<LD-4774	950-1047	3168-3489
Cr	1	9559	567	1891
Fe	4	478-46763	317-352	1057-1173
Zn	4	1674-4194	149-205	497-685
Bi	4	4685-13460	316-361	1054-1204
Conjunto K				
	Número de amostras	Concentração (µg/g.cm²)	LD (µg/g.cm²)	LQ (µg/g.cm²)
Ca	8	<LD-1311	785-1211	2615-4035
Ti	8	<LD-4468	482-743	1605-2477
Fe	8	222-17886	149-232	498-773
Cu	3	<LD-5601	96-105	319-350
Zn	8	310-3406	76-116	252-385
Conjunto V				
	Número de amostras	Concentração (µg/g.cm²)	LD (µg/g.cm²)	LQ (µg/g.cm²)
Cl	1	7902	4267	14222
Ca	10	<LD	739-1533	2464-5111
Ti	6	1062-8411	498-896	1662-2986
Fe	10	628-12528	144-296	480-987
Cu	3	138-10248	107-159	357-529
Zn	10	315-5078	72-147	240-488

Fonte: O próprio autor

Confrontando os resultados obtidos, para as 40 amostras de cosméticos, com as informações fornecidas pelos fabricantes das amostras, é possível partir para uma análise mais individualizada de cada elemento detectado.

O elemento Cl foi detectado em 4 amostras de cosméticos. Quando encontrado em conjunto com o elemento Bi, como nas amostras do fabricante “N”, a presença do elemento Cl está associada ao composto Oxidocloreto de Bismuto (BiOCl). Este composto é usado em cosméticos por apresentar um brilho perolado e por sua grande capacidade de aderência à pele (COSMETICS INFO, 2016).

O elemento K foi detectado em 15 amostras de cosméticos. Este elemento está associado à presença de mica em cosméticos. Mica é um grupo de minerais silicatos. Em produtos cosméticos e de cuidados pessoais, mica, na forma do mineral moscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), é utilizada em uma grande variedade de produtos. A mica confere uma aparência brilhante aos produtos cosméticos e de cuidados pessoais (COSMETICS INFO, 2016).

O elemento Ca, detectado em 5 amostras de cosméticos, está relacionado com a presença do composto Carbonato de Cálcio (CaCO_3). O Carbonato de Cálcio é usado devido seu poder de cobertura e absorção de perfume, também é utilizado como agente opacificante (COSMETICS INFO, 2016).

A presença do elemento Ti, detectado em 32 amostras de cosméticos é devido a presença do composto Dióxido de Titânio (TiO_2). O Dióxido de Titânio é utilizado como corante branco em cosméticos e produtos de cuidados pessoais que são aplicados sobre a pele, incluindo a área dos olhos. Este composto ajuda a aumentar a opacidade, ou seja, diminui a transparência dos produtos. O Dióxido de Titânio também absorve, reflete, ou espalha a luz (incluindo a radiação ultravioleta do sol) que pode causar a deterioração dos produtos cosméticos (COSMETICS INFO, 2016).

O elemento Cr foi detectado em apenas uma amostra (N1). A presença deste elemento nas amostras de cosméticos é associada ao composto químico Hidróxido de Cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). O Hidróxido de Cromo é um pigmento verde, e sua utilização é permitida em produtos cosméticos e produtos de cuidados pessoais de uso externo, incluindo produtos destinados a serem utilizados na região dos olhos (COSMETICS INFO, 2016). A amostra N1 apresenta coloração verde, corroborando as informações apresentadas.

O elemento Fe foi detectado em todas as 40 amostras de cosméticos. Óxidos de Ferro são usados na formulação de uma grande variedade de tipos de produtos cosméticos e de cuidados pessoais. Os Óxidos de Ferro conferem cor aos produtos cosméticos; e

dependendo do óxido (ou mistura de óxidos) utilizado, as cores podem variar do amarelo, laranja, vermelho até o preto. Óxidos de Ferro são seguros para uso na pigmentação de produtos cosméticos e de cuidados pessoais, incluindo aqueles destinados a serem aplicados aos lábios e área dos olhos (COSMETICS INFO, 2016).

O elemento Cu foi detectado em apenas 5 amostras. A presença deste elemento nas amostras de cosméticos pode estar associada com a coloração de cada amostra, o elemento Cu está presente na composição de pigmentos das cores verde, azul e marrom (COSMETIC ANALYSIS, 2016). Todas as 5 amostras, nas quais este elemento foi identificado, apresentam coloração verde ou azul, o que está de acordo com as informações apresentadas.

O elemento Zn foi detectado em todas as 40 amostras de cosméticos analisadas. A presença do elemento Zn está relacionada ao composto Estearato de Zinco ($\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$). O Estearato de Zinco é amplamente utilizado na formulação de produtos cosméticos devido suas propriedades de aderência e de impermeabilização (COSMETICS INFO, 2016).

O elemento Bi foi detectado em amostras de um único fabricante, as 4 amostras do conjunto “N”. A presença do Bi está associada à presença do composto Oxidocloreto de Bismuto (BiOCl). Este composto é usado em cosméticos porque apresenta um brilho perolado, além disso, por ser um pó branco muito fino possui grande capacidade de aderência à pele (COSMETICS INFO, 2016).

Considerando as informações apresentadas, é possível afirmar que as variações nas concentrações dos elementos observados estão relacionadas com as características de cada amostra, tal como sua coloração e tonalidade, brilho, opacidade e capacidade de aderência à pele.

5.3 COMPARAÇÃO ENTRE O SISTEMA PORTÁTIL E O SISTEMA DE BANCADA

Com o objetivo de testar a metodologia aplicada na análise dos cosméticos, a partir das medidas realizadas com o sistema portátil de fluorescência de raios X, as mesmas amostras foram medidas por um equipamento de referência, o espectrômetro EDX 720 (Shimadzu Corp.). As medidas com o espectrômetro EDX 720 foram realizadas utilizando-se o modelo padrão de filmes finos contido no software que acompanha o equipamento, fazendo-se os ajustes necessários para as amostras analisadas neste trabalho.

As tabelas 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 e 20 apresentam os resultados obtidos para os conjuntos de amostras BF, BJ, BL, BO, BT, N, K e V, respectivamente. Para uma melhor visualização dos resultados, gráficos também são apresentados; as barras de erro apresentadas nos gráficos correspondem à um desvio.

Tabela 13 – Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “BF”

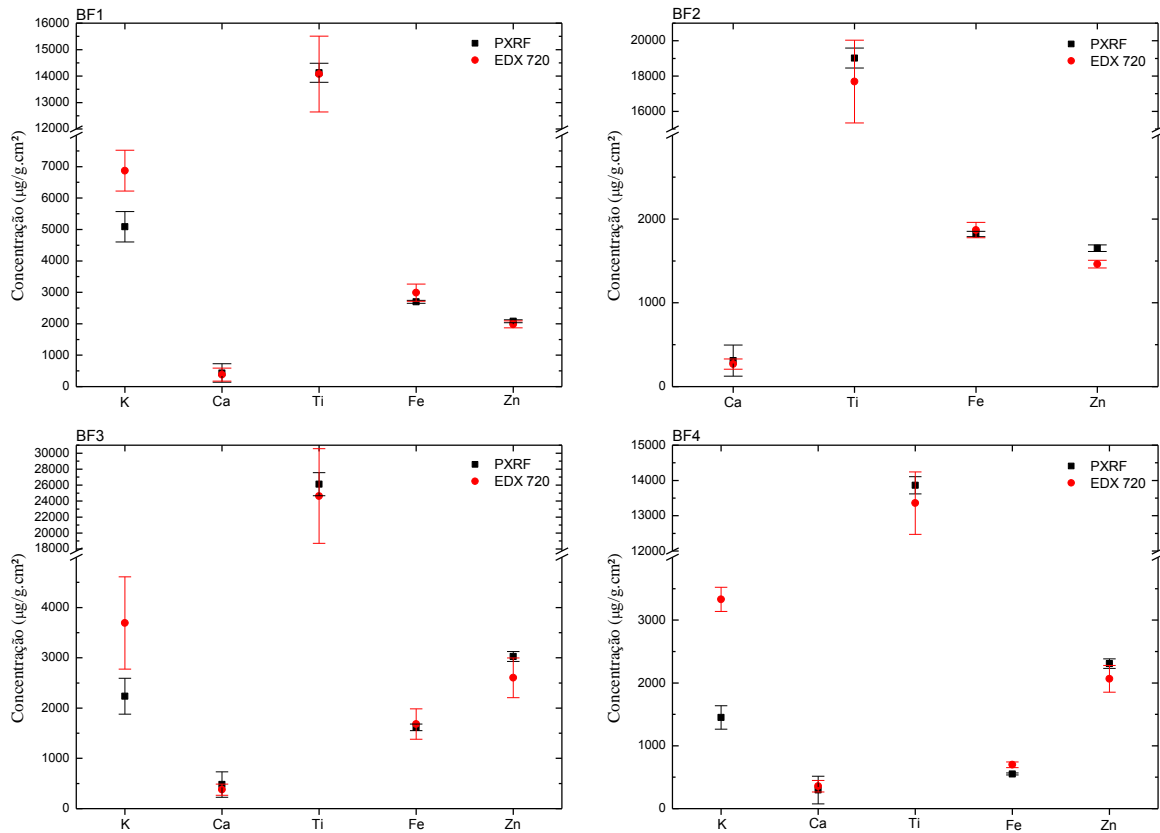
	BF1			BF2		
	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)
K	5088 ± 484	6872 ± 652	-26,0	K	---	
Ca*	434 ± 296	381 ± 206	13,9	Ca*	310 ± 185	269 ± 62 15,2
Ti	14126 ± 361	14079 ± 1432	0,3	Ti	19021 ± 569	17688 ± 2343 7,5
Fe	2700 ± 46	2988 ± 273	-9,6	Fe	1821 ± 31	1868 ± 91 -2,5
Zn	2080 ± 45	1980 ± 110	5,1	Zn	1652 ± 40	1461 ± 46 13,1
	BF3			BF4		
	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)
K	2236 ± 356	3693 ± 919	-39,5	K	1450 ± 187	3330 ± 192 -56,5
Ca*	479 ± 254	378 ± 111	26,7	Ca*	296 ± 221	357 ± 92 -17,1
Ti	26113 ± 1444	24637 ± 5926	6,0	Ti	13865 ± 244	13358 ± 885 3,8
Fe	1616 ± 66	1682 ± 302	-3,9	Fe	552 ± 16	698 ± 44 -20,9
Zn	3026 ± 99	2603 ± 395	16,3	Zn	2308 ± 75	2065 ± 213 11,8

---: Elemento não encontrado

*: A concentração obtida para o sistema PXRF encontra-se abaixo do limite de detecção

Fonte: O próprio autor

Figura 37 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras BF1, BF2, BF3 e BF4



Fonte: O próprio autor

A partir da tabela 13 e da figura 37, é possível verificar que para as amostras BF1 e BF3, os resultados obtidos para os elementos Ca, Ti, Fe e Zn foram compatíveis entre os dois sistemas utilizados, sendo que somente para o elemento K os resultados foram incompatíveis.

Para a amostra BF2, os resultados obtidos para os elementos Ca, Ti e Fe foram compatíveis entre os dois equipamentos utilizados, enquanto que para o elemento K os resultados foram incompatíveis.

Por fim, para a amostra BF4, os elementos Ca, Ti e Zn apresentaram resultados compatíveis entre os dois sistemas utilizados, já para os elementos K e Fe os resultados obtidos não foram compatíveis.

Tabela 14 – Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “BJ”

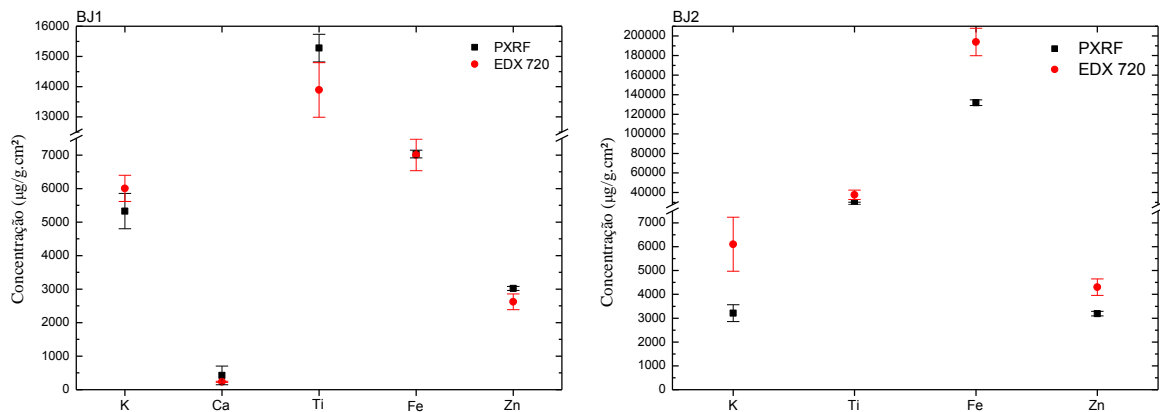
	BJ1			BJ2			
	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença	
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)	
K	5328 \pm 527	6004 \pm 390	-11,3	K	3211 \pm 351	6104 \pm 1132	-47,4
Ca *	424 \pm 278	233 \pm 16	82,0	Ca	---		
Ti	15278 \pm 456	13895 \pm 903	10,0	Ti	29039 \pm 1137	37640 \pm 4776	-22,9
Fe	7032 \pm 115	7003 \pm 471	0,4	Fe	131833 \pm 2961	193857 \pm 14034	-32,0
Zn	3021 \pm 58	2622 \pm 235	15,2	Zn	3190 \pm 96	4302 \pm 344	-25,8

---: Elemento não encontrado

*: A concentração obtida para o sistema PXRF encontra-se abaixo do limite de detecção

Fonte: O próprio autor

Figura 38 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras BJ1 e BJ2



Fonte: O próprio autor

A partir da tabela 14 e da figura 38, é possível verificar que para a amostra BJ1, os resultados obtidos para os elementos K, Ca e Fe foram compatíveis entre os dois sistemas utilizados, enquanto que para os elementos Ti e Zn os resultados foram incompatíveis.

Quanto à amostra BJ2, todos os elementos analisados, isto é, K, Ti, Fe e Zn apresentaram resultados incompatíveis entre os sistemas utilizados.

Tabela 15 – Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “BL”

BL1			BL2				
PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		
Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		
K	1515 \pm 197	2817 \pm 277	-46,2	K	---		
Ca*	337 \pm 198	358 \pm 72	-5,9	Ca*	321 \pm 148	272 \pm 10	18,0
Ti	16046 \pm 504	15404 \pm 1655	4,2	Ti	7734 \pm 365	6882 \pm 573	12,4
Fe	854 \pm 26	960 \pm 90	-11,0	Fe	434 \pm 20	450 \pm 34	-3,6
Zn	1588 \pm 41	1421 \pm 109	11,8	Zn	2064 \pm 65	1701 \pm 290	21,3

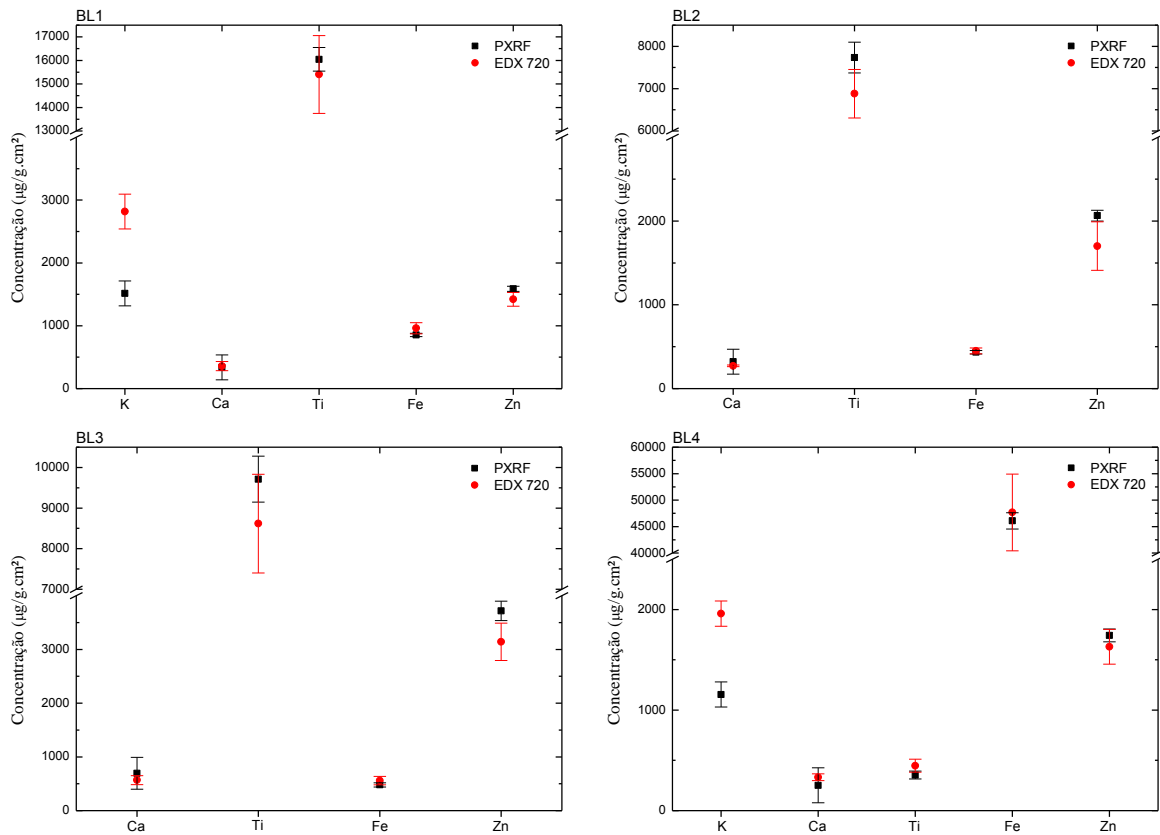
BL3			BL4				
PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		
Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		
K	---		K	1155 \pm 125	1959 \pm 125	-41,0	
Ca	694 \pm 297	568 \pm 83	22,2	Ca*	252 \pm 174	332 \pm 34	-24,1
Ti	9712 \pm 565	8617 \pm 1214	12,7	Ti	354 \pm 39	447 \pm 65	-20,8
Fe	480 \pm 39	558 \pm 79	-14,0	Fe	46080 \pm 1541	47666 \pm 7243	-3,3
Zn	3717 \pm 180	3141 \pm 347	18,3	Zn	1742 \pm 64	1629 \pm 173	6,9

---: Elemento não encontrado

*: A concentração obtida para o sistema PXRF encontra-se abaixo do limite de detecção

Fonte: O próprio autor

Figura 39 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras BL1, BL2, BL3 e BL4



Fonte: O próprio autor

A partir da tabela 15 e da figura 39, é possível verificar que para a amostra BL1, os resultados obtidos para os elementos Ca, Ti e Fe foram compatíveis entre os dois sistemas utilizados, enquanto que para os elementos K e Zn os resultados foram incompatíveis.

Quanto à amostra BL2, todos os elementos analisados, isto é, Ca, Ti, Fe e Zn apresentaram resultados compatíveis entre os dois sistemas utilizados.

Para a amostra BL3, os resultados obtidos para os elementos Ca, Ti e Fe foram compatíveis entre os dois sistemas utilizados, sendo que somente para o elemento Zn os resultados não foram compatíveis.

Por fim, para a amostra BL4, os elementos Ca, Ti, Fe e Zn apresentaram resultados compatíveis entre os dois sistemas utilizados, já para o elemento K os resultados obtidos foram incompatíveis.

Tabela 16 – Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “BO”

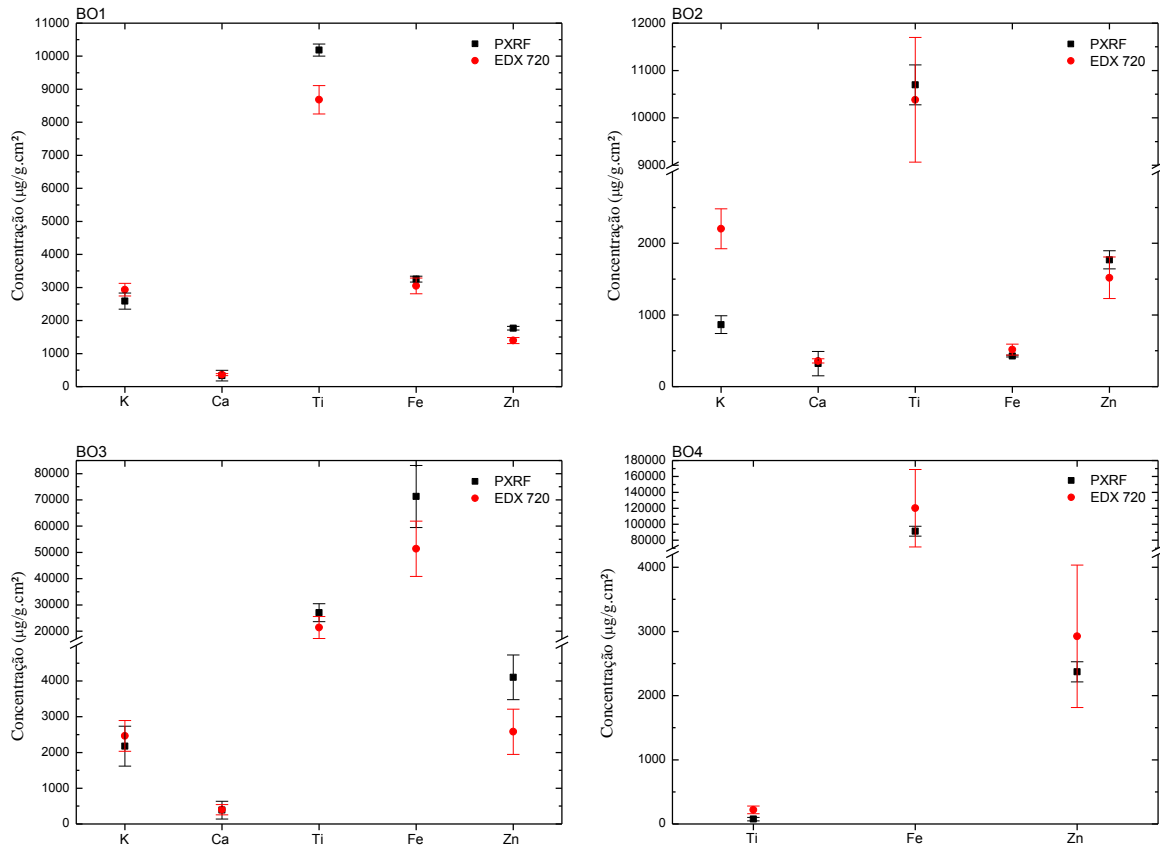
BO1			BO2				
PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		
Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		
K	2586 \pm 244	2934 \pm 193	-11,9	K*	864 \pm 124	2202 \pm 279	-60,8
Ca*	332 \pm 160	362 \pm 30	-8,3	Ca*	321 \pm 169	359 \pm 30	-10,6
Ti	10184 \pm 182	8681 \pm 428	17,3	Ti	10697 \pm 421	10382 \pm 1316	3,0
Fe	3252 \pm 90	3046 \pm 239	6,8	Fe	427 \pm 13	516 \pm 77	-17,2
Zn	1768 \pm 53	1394 \pm 89	26,8	Zn	1769 \pm 126	1519 \pm 290	16,5
BO3			BO4				
PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		
Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		
K	2177 \pm 560	2463 \pm 431	-11,6	K	---		
Ca*	387 \pm 249	401 \pm 143	-3,5	Ca	---		
Ti	27038 \pm 3445	21399 \pm 4186	26,4	Ti*	76 \pm 27	220 \pm 60	-65,5
Fe	71305 \pm 11824	51380 \pm 10520	38,8	Fe	91329 \pm 6277	120239 \pm 48535	-24,0
Zn	4103 \pm 623	2580 \pm 633	59,0	Zn	2371 \pm 156	2924 \pm 1110	-18,9

---: Elemento não encontrado

*: A concentração obtida para o sistema PXRF encontra-se abaixo do limite de detecção

Fonte: O próprio autor

Figura 40 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras BO1, BO2, BO3 e BO4



Fonte: O próprio autor

A partir da tabela 16 e da figura 40, é possível verificar que para a amostra BO1, os resultados obtidos para os elementos K, Ca e Fe foram compatíveis entre os dois sistemas utilizados, enquanto que para os elementos Ti e Zn os resultados foram incompatíveis.

Para a amostra BO2, os elementos Ca, Ti, Fe e Zn apresentaram resultados compatíveis entre os dois sistemas utilizados, somente para o elemento K os resultados não foram compatíveis.

Quanto à amostra BO3, os resultados obtidos para os elementos K, Ca, Ti e Fe foram compatíveis entre os dois sistemas utilizados, sendo que somente para o elemento Zn os resultados não foram compatíveis.

Por fim, para a amostra BO4, os elementos Fe e Zn apresentaram resultados compatíveis entre os dois sistemas utilizados, já para o elemento Ti os resultados obtidos foram incompatíveis.

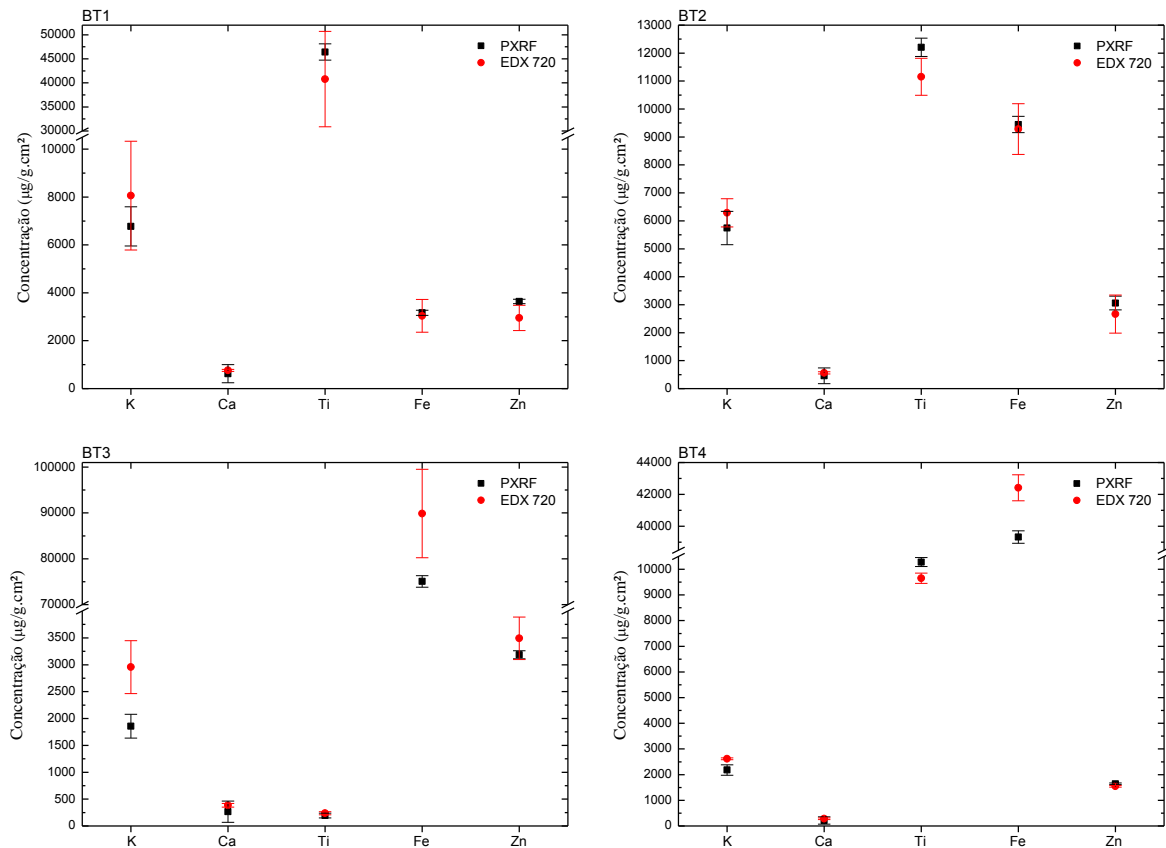
Tabela 17 – Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “BT”

BT1			BT2				
PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		
Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		
K	6775 \pm 818	8057 \pm 2271	-15,9	K	5745 \pm 597	6287 \pm 503	-8,6
Ca*	623 \pm 379	761 \pm 40	-18,1	Ca*	459 \pm 282	564 \pm 40	-19,1
Ti	46413 \pm 1688	40790 \pm 9912	13,8	Ti	12209 \pm 326	11155 \pm 662	9,4
Fe	3168 \pm 108	3038 \pm 683	4,3	Fe	9447 \pm 293	9283 \pm 905	1,8
Zn	3640 \pm 92	2954 \pm 528	23,2	Zn	3059 \pm 246	2665 \pm 681	14,8
BT3			BT4				
PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		
Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		
K	1857 \pm 222	2956 \pm 493	-37,2	K	2182 \pm 204	2619 \pm 34	-16,7
Ca*	265 \pm 198	386 \pm 34	-31,3	Ca*	214 \pm 144	284 \pm 32	-24,6
Ti*	195 \pm 44	237 \pm 28	-17,7	Ti	10282 \pm 177	9651 \pm 199	6,5
Fe	75069 \pm 1262	89873 \pm 9656	-16,5	Fe	39326 \pm 393	42416 \pm 820	-7,3
Zn	3185 \pm 75	3493 \pm 396	-8,8	Zn	1644 \pm 34	1547 \pm 32	6,3

* : A concentração obtida para o sistema PXRF encontra-se abaixo do limite de detecção

Fonte: O próprio autor

Figura 41 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras BT1, BT2, BT3 e BT4



Fonte: O próprio autor

A partir da tabela 17 e da figura 41, é possível verificar que para as amostras BT1 e BT2, os elementos K, Ca, Ti e Fe apresentaram resultados compatíveis entre os dois sistemas utilizados, sendo que somente para o elemento Zn os resultados não foram compatíveis.

Para a amostra BT3, os resultados obtidos para os elementos Ca, Ti e Zn foram compatíveis entre os dois sistemas utilizados, enquanto que para os elementos K e Fe os resultados foram incompatíveis.

Por fim, para a amostra BT4, os elementos Ca e Zn apresentaram resultados compatíveis entre os dois sistemas utilizados, porém, para os elementos K, Ti e Fe os resultados obtidos foram incompatíveis.

Tabela 18 – Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “N”

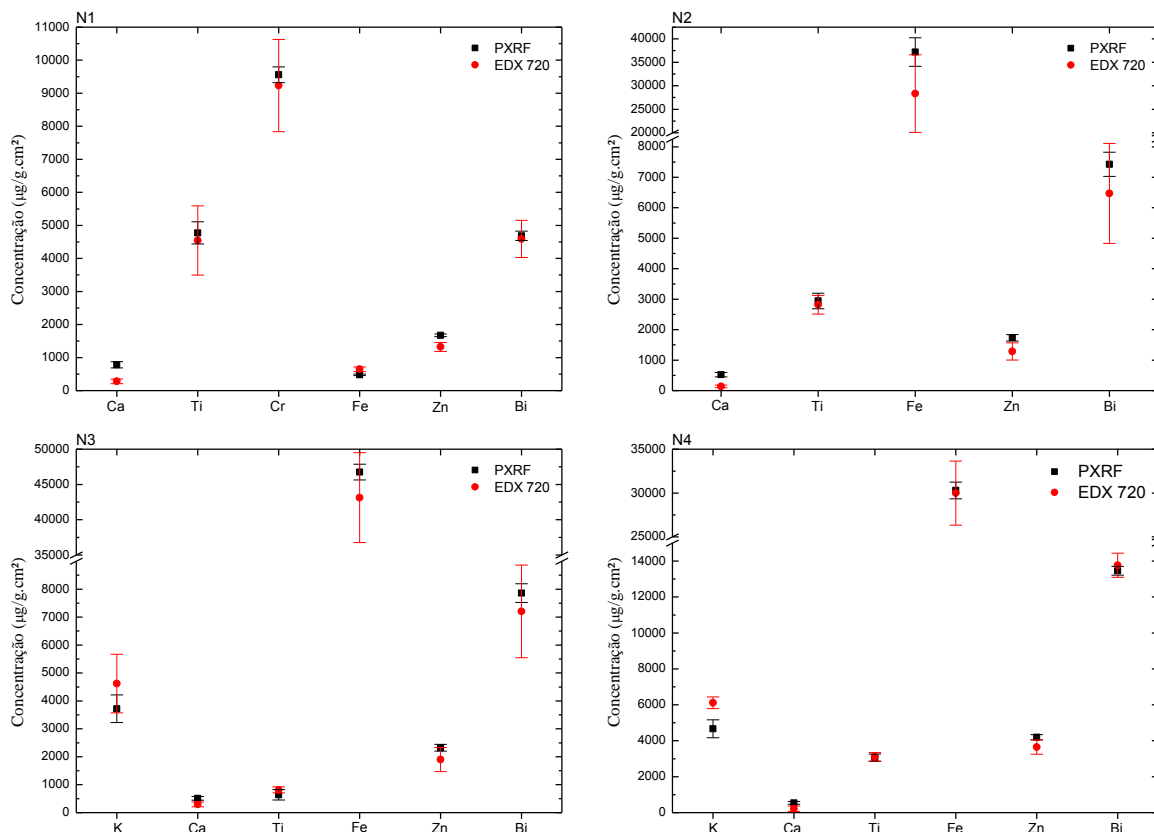
N1			N2				
PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		
Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		
K	---		K	---			
Ca*	783 \pm 95	280 \pm 71	179,6	Ca*	523 \pm 70	136 \pm 42	284,6
Ti	4774 \pm 333	4544 \pm 1049	5,1	Ti	2943 \pm 256	2816 \pm 307	4,5
Cr	9559 \pm 238	9232 \pm 1398	3,5	Cr	---		
Fe	478 \pm 22	648 \pm 69	-26,2	Fe	37202 \pm 3032	28325 \pm 8271	31,3
Zn	1674 \pm 40	1322 \pm 135	26,6	Zn	1735 \pm 106	1285 \pm 281	35,0
Bi	4685 \pm 139	4590 \pm 564	2,1	Bi	7429 \pm 396	6472 \pm 1640	14,8
N3			N4				
PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		
Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		
K	3719 \pm 496	4624 \pm 1049	-19,6	K	4668 \pm 502	6110 \pm 327	-23,6
Ca*	512 \pm 66	296 \pm 83	73,0	Ca*	544 \pm 77	219 \pm 152	148,4
Ti*	637 \pm 187	815 \pm 109	-21,8	Ti	3055 \pm 205	3110 \pm 232	-1,8
Cr	---			Cr	---		
Fe	46763 \pm 1120	43133 \pm 6362	8,4	Fe	30296 \pm 947	29992 \pm 3648	1,0
Zn	2322 \pm 121	1899 \pm 433	22,3	Zn	4194 \pm 142	3648 \pm 394	15,0
Bi	7857 \pm 335	7206 \pm 1659	9,0	Bi	13460 \pm 244	13769 \pm 673	-2,2

---: Elemento não encontrado

*: A concentração obtida para o sistema PXRF encontra-se abaixo do limite de detecção

Fonte: O próprio autor

Figura 42 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRf e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras N1, N2, N3 e N4



Fonte: O próprio autor

A partir da tabela 18 e da figura 42, é possível verificar que para a amostra N1, os elementos Ti, Cr e Bi apresentaram resultados compatíveis entre os dois sistemas utilizados, enquanto que para os elementos Ca, Fe e Zn os resultados não foram compatíveis.

Para a amostra N2, os resultados obtidos para os elementos Ti, Fe e Bi foram compatíveis entre os dois sistemas utilizados, porém, para os elementos Ca e Zn os resultados obtidos foram incompatíveis.

Quanto à amostra N3, os elementos K, Ti, Fe, Zn e Bi apresentaram resultados compatíveis entre os dois sistemas utilizados, somente para o elemento Ca os resultados obtidos não foram compatíveis.

Por fim, para a amostra N4, os resultados obtidos para os elementos Ti, Fe e Bi foram compatíveis entre os dois sistemas utilizados, enquanto que para os elementos K, Ca e Zn os resultados foram incompatíveis.

Tabela 19 – Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “K”

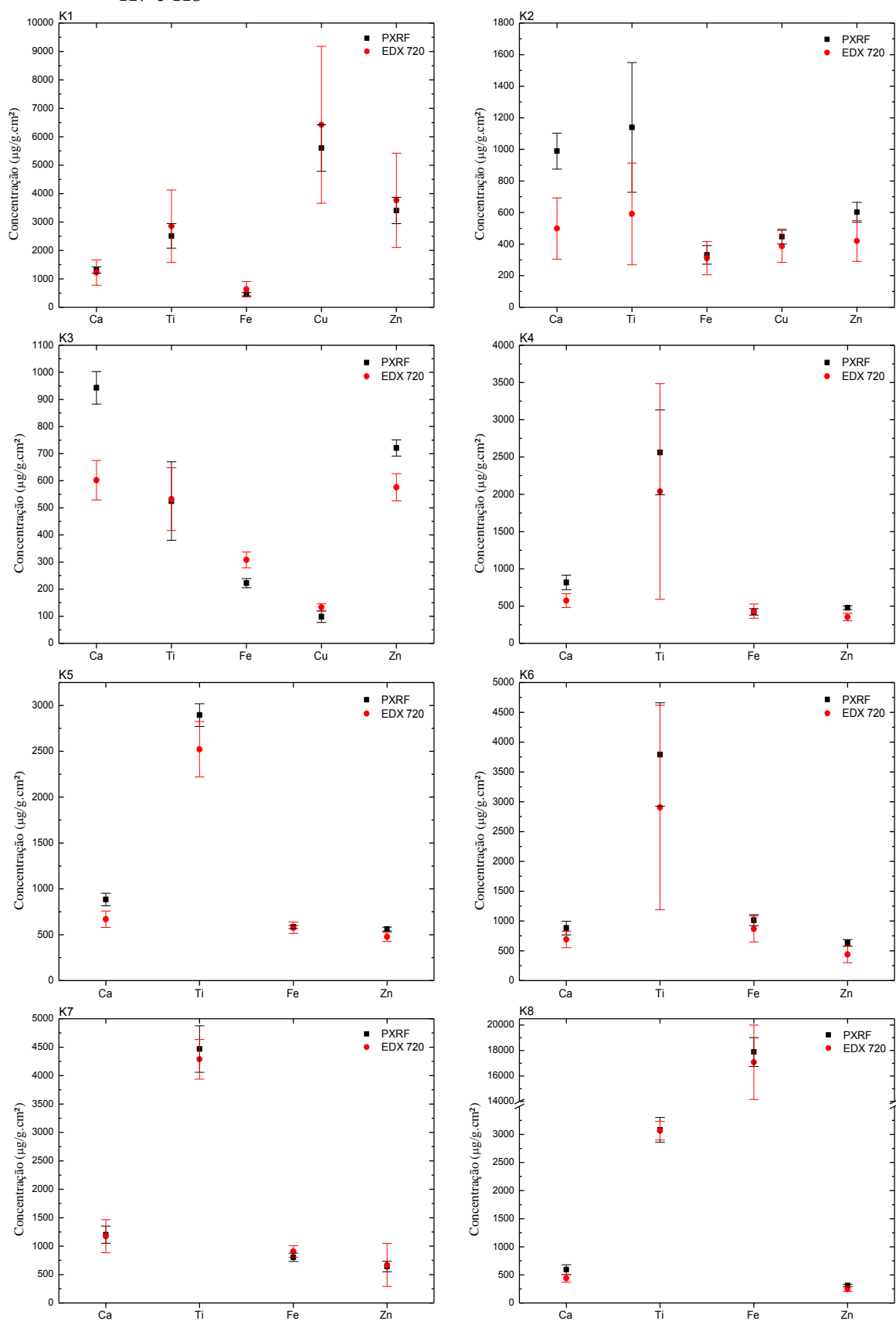
K1				K2			
	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)
Ca	1311 ± 114	1220 ± 445	7,5	Ca	989 ± 114	499 ± 194	98,2
Ti	2511 ± 430	2852 ± 1275	-12,0	Ti	1139 ± 411	591 ± 559	92,7
Fe	459 ± 62	637 ± 269	-28,0	Fe	332 ± 59	311 ± 105	6,8
Cu	5601 ± 822	6419 ± 2759	-12,7	Cu	447 ± 46	386 ± 101	15,8
Zn	3406 ± 464	3763 ± 1659	-9,5	Zn	602 ± 63	420 ± 129	43,3
K3				K4			
	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)
Ca*	943 ± 60	602 ± 73	56,6	Ca*	817 ± 97	572 ± 93	42,8
Ti*	525 ± 145	532 ± 116	-1,3	Ti	2562 ± 569	2038 ± 1447	25,7
Fe	222 ± 17	308 ± 29	-27,9	Fe	422 ± 44	432 ± 96	-2,3
Cu*	98 ± 21	133 ± 13	-26,3	Cu	---		
Zn	721 ± 30	576 ± 50	25,2	Zn	477 ± 24	353 ± 50	35,1
K5				K6			
	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)
Ca	884 ± 69	669 ± 89	32,1	Ca*	881 ± 115	690 ± 138	27,7
Ti	2895 ± 124	2522 ± 302	14,8	Ti	3792 ± 867	2904 ± 1714	30,6
Fe	584 ± 17	576 ± 62	1,4	Fe	1013 ± 92	866 ± 217	17,0
Cu	---			Cu	---		
Zn	562 ± 21	477 ± 49	17,8	Zn	632 ± 55	438 ± 138	44,3
K7				K8			
	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)
Ca	1201 ± 151	1175 ± 291	2,2	Ca*	593 ± 88	438 ± 69	35,4
Ti	4468 ± 409	4286 ± 349	4,2	Ti	3082 ± 222	3067 ± 165	0,5
Fe	803 ± 73	907 ± 102	-11,5	Fe	17886 ± 1135	17083 ± 2921	4,7
Cu	---			Cu	---		
Zn	642 ± 94	669 ± 378	-4,0	Zn	310 ± 21	247 ± 44	25,5

---: Elemento não encontrado

* : A concentração obtida para o sistema PXRF encontra-se abaixo do limite de detecção

Fonte: O próprio autor

Figura 43 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRf e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7 e K8



Fonte: O próprio autor

A partir da tabela 19 e da figura 43, é possível verificar que para a amostra K1, os resultados obtidos para todos os elementos analisados, isto é, Ca, Ti, Fe, Cu e Zn, foram compatíveis entre os dois sistemas utilizados.

Para a amostra K2, os elementos Ti, Fe, Cu e Zn apresentaram resultados compatíveis entre os dois sistemas utilizados, sendo que somente para o elemento Ca os resultados foram incompatíveis.

Quanto à amostra K3, somente os resultados obtidos para o elemento Ti foram compatíveis entre os dois sistemas utilizados, para os elementos Ca, Fe, Cu e Zn os resultados não foram compatíveis.

Para as amostras K4 e K5, os elementos Ti e Fe apresentaram resultados compatíveis entre os dois sistemas utilizados, porém, os resultados obtidos para os elementos Ca e Zn foram incompatíveis.

Por fim, para as amostras K6, K7 e K8, os 4 elementos analisados, isto é, Ca, Ti, Fe e Zn, apresentaram resultados compatíveis na comparação entre os dois sistemas utilizados.

Tabela 20 – Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “V”

(continua)

V1				V2			
	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)
Ca*	696 ± 50	633 ± 193	10,0	Ca*	917 ± 79	552 ± 77	66,1
Ti	2216 ± 227	2277 ± 1099	-2,7	Ti	5437 ± 640	4111 ± 1193	32,3
Fe	12528 ± 1293	14742 ± 5814	-15,0	Fe	7932 ± 439	8006 ± 327	-0,9
Cu	10248 ± 1005	11185 ± 4753	-8,4	Cu	---		
Zn	5078 ± 524	5206 ± 2037	-2,5	Zn	1148 ± 51	1070 ± 143	7,3
V3				V4			
	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)
Ca*	947 ± 144	420 ± 37	125,5	Ca*	897 ± 194	773 ± 147	16,0
Ti	4934 ± 316	2952 ± 356	67,1	Ti	2557 ± 238	2700 ± 198	-5,3
Fe	1778 ± 36	1397 ± 20	27,3	Fe	810 ± 24	912 ± 23	-11,2
Cu	---			Cu	---		
Zn	560 ± 33	396 ± 37	41,4	Zn	953 ± 63	965 ± 279	-1,2
V5				V6			
	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)
Ca*	412 ± 58	272 ± 27	51,5	Ca*	575 ± 86	361 ± 81	59,3
Ti	8411 ± 823	7780 ± 630	8,1	Ti	---		
Fe	791 ± 68	801 ± 68	-1,2	Fe	920 ± 68	1014 ± 373	-9,3
Cu	---			Cu	---		
Zn	396 ± 31	347 ± 79	14,1	Zn	2320 ± 204	2111 ± 857	9,9
V7				V8			
	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença		PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)		Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)
Ca*	720 ± 75	416 ± 56	73,1	Ca*	570 ± 95	521 ± 115	9,4
Ti	---			Ti	1062 ± 222	1574 ± 401	-32,5
Fe	3115 ± 57	3198 ± 880	-2,6	Fe	6276 ± 600	9127 ± 2864	-31,2
Cu	478 ± 34	504 ± 110	-5,2	Cu	138 ± 27	260 ± 49	-46,9
Zn	651 ± 38	571 ± 216	14,0	Zn	876 ± 93	1067 ± 406	-17,9

Tabela 20 – Concentrações obtidas pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para o conjunto de amostras “V”

(conclusão)

	V9			V10			
	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença	PXRF	SHIMADZU EDX 720	Diferença	
	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Concentração ($\mu\text{g/g.cm}^2$)	Relativa (%)	
Ca*	332 ± 51	155 ± 14	114,2	Ca*	413 ± 102	219 ± 34	88,6
Ti	---			Ti	---		
Fe	1770 ± 110	1654 ± 309	7,0	Fe	628 ± 49	624 ± 154	0,6
Cu	---			Cu	---		
Zn	650 ± 44	539 ± 111	20,6	Zn	315 ± 29	245 ± 86	28,6

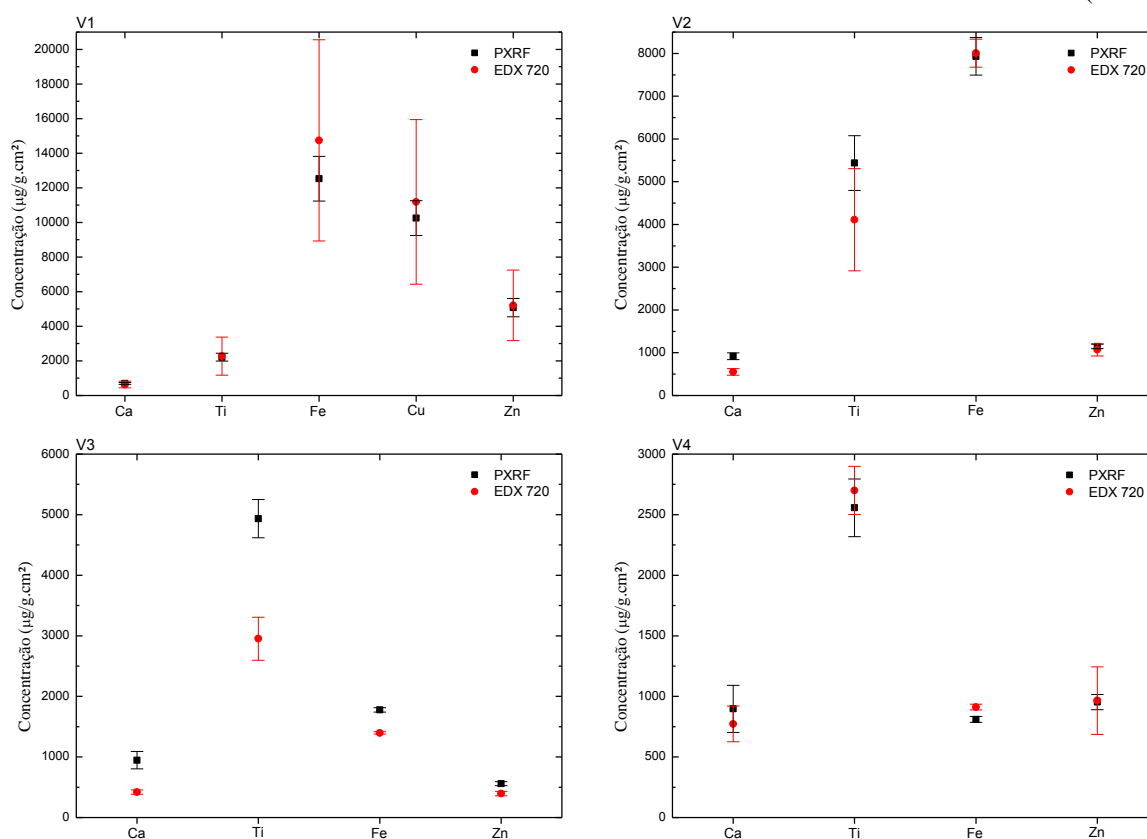
---: Elemento não encontrado

*: A concentração obtida para o sistema PXRF encontra-se abaixo do limite de detecção

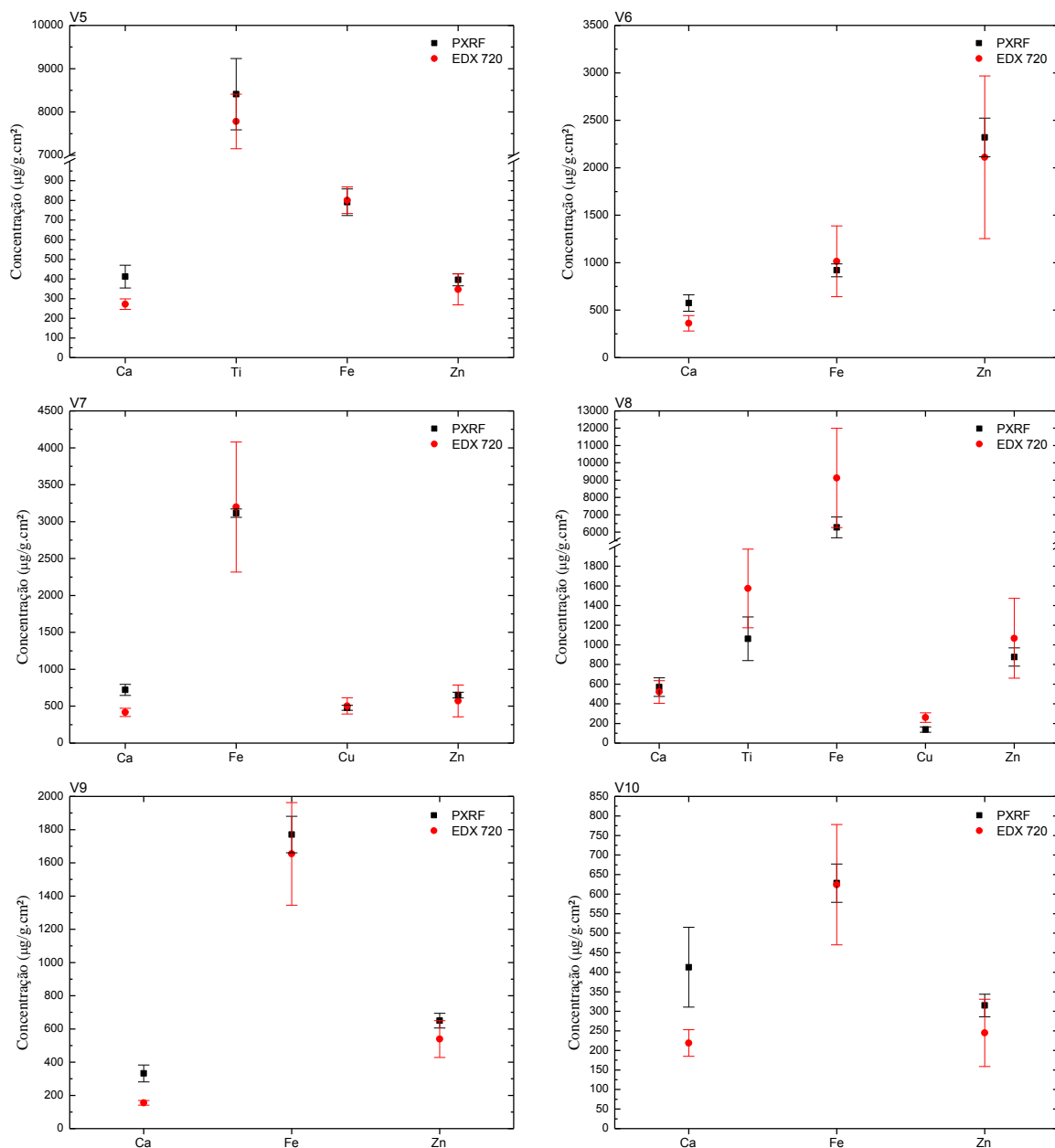
Fonte: O próprio autor

Figura 44 – Gráficos comparativos entre os resultados obtidos pelo sistema PXRF e pelo espectrômetro Shimadzu EDX 720 para as amostras V1, V2, V3, V4, V5, V6, V7, V8, V9 e V10

(continua)



(conclusão)



Fonte: O próprio autor

A partir da tabela 20 e da figura 44, é possível verificar que para a amostra V1, os resultados obtidos para todos os elementos analisado, isto é, Ca, Ti, Fe, Cu e Zn, foram compatíveis entre os dois sistemas utilizados.

Para as amostras V2 e V5, os resultados obtidos para os elementos Ti, Fe e Zn foram compatíveis entre os dois sistemas utilizados, sendo que somente para o elemento Ca os resultados não foram compatíveis.

Quanto à amostra V3, todos os elementos analisados, isto é, Ca, Ti, Fe e Zn, apresentaram resultados incompatíveis na comparação entre os dois sistemas utilizados.

Em relação à amostra V4, os elementos Ca, Ti e Zn apresentaram resultados compatíveis entre os dois sistemas utilizados, somente para o elemento Fe os resultados obtidos não foram compatíveis.

Para a amostra V6, os elementos Fe e Zn apresentaram resultados compatíveis entre os dois sistemas utilizados, enquanto que para o elemento Ca os resultados não foram compatíveis.

Quanto à amostra V7, os resultados obtidos para os elementos Fe, Cu e Zn foram compatíveis entre os dois sistemas utilizados, sendo que somente para o elemento Ca os resultados foram incompatíveis.

Em relação à amostra V8, os elementos Ca, Ti, Fe e Zn apresentaram resultados compatíveis entre os dois sistemas utilizados, enquanto que para o elemento Cu os resultados obtidos não foram compatíveis.

Por fim, para as amostras V9 e V10, os elementos Fe e Zn apresentaram resultados compatíveis entre os dois sistemas utilizados, já para o elemento Ca os resultados obtidos não foram compatíveis.

A partir dos dados apresentados nas tabelas e gráficos comparativos, é possível verificar que os resultados obtidos, através do sistema portátil e do equipamento comercial, estão em boa concordância para a maioria dos elementos analisados. As maiores divergências apareceram para os elementos Ca e K. Outro ponto que cabe ressaltar foi a incapacidade da medida do elemento Cl pelo equipamento comercial.

A incapacidade na medida do elemento Cl no equipamento comercial está relacionada à sobreposição entre as energias características das linhas $K\alpha$ (2,622 keV) e $K\beta$ (2,816 keV) do elemento Cl com as linhas L do elemento Rh ($L\alpha \approx 2,697$ keV, $L\beta_1 \approx 2,835$ keV), provenientes do tubo de raios X. Esta sobreposição impediu a detecção do elemento Cl nas amostras analisadas utilizando o equipamento comercial.

O primeiro ponto a se considerar sobre a divergência associada à medida do elemento K está relacionado com a dificuldade do software de análise dos dados provenientes das medidas com o sistema portátil, em prover um bom ajuste na região de energia deste elemento. Na região das linhas de emissão do elemento K há uma sobreposição de linhas espectrais de diferentes elementos. Esta dificuldade é devido à proximidade entre as energias características das linhas $K\alpha$ (3,313 keV) e $K\beta$ (3,590 keV) do elemento K com as linhas L da Ag ($L\alpha \approx 2,984$ keV, $L\beta_1 \approx 3,151$ keV, $L\beta_2 \approx 3,348$ keV e $L\gamma \approx 3,520$ keV) e a linha $K\beta$ do

Ar (3,191 keV), uma vez que todas as medidas foram realizadas utilizando-se um tubo de raios X com anodo de Ag e em atmosfera de ar.

Assim como para o elemento K, o software de análise dos dados tem dificuldade em prover um bom ajuste na região de energia do elemento Ca. A proximidade entre as energias características das linhas $K\alpha$ (3,691 keV) e $K\beta$ (4,013 keV) deste elemento com as linhas L da Ag ($L\alpha \approx 2,984$ keV, $L\beta_1 \approx 3,151$ keV, $L\beta_2 \approx 3,348$ keV e $L\gamma \approx 3,520$ keV), provenientes do tubo de raios X, geram uma sobreposição de linhas espectrais destes diferentes elementos, o que interfere no ajuste realizado pelo software de análise.

Para resultados mais refinados, medidas em atmosfera de vácuo, He ou N poderiam reduzir a interferência externa na região das linhas espectrais dos elementos Ca e K, o que contribuiria de forma significativa para se alcançar resultados mais satisfatórios para esses elementos, no entanto, isso demandaria um aprimoramento do sistema portátil utilizado.

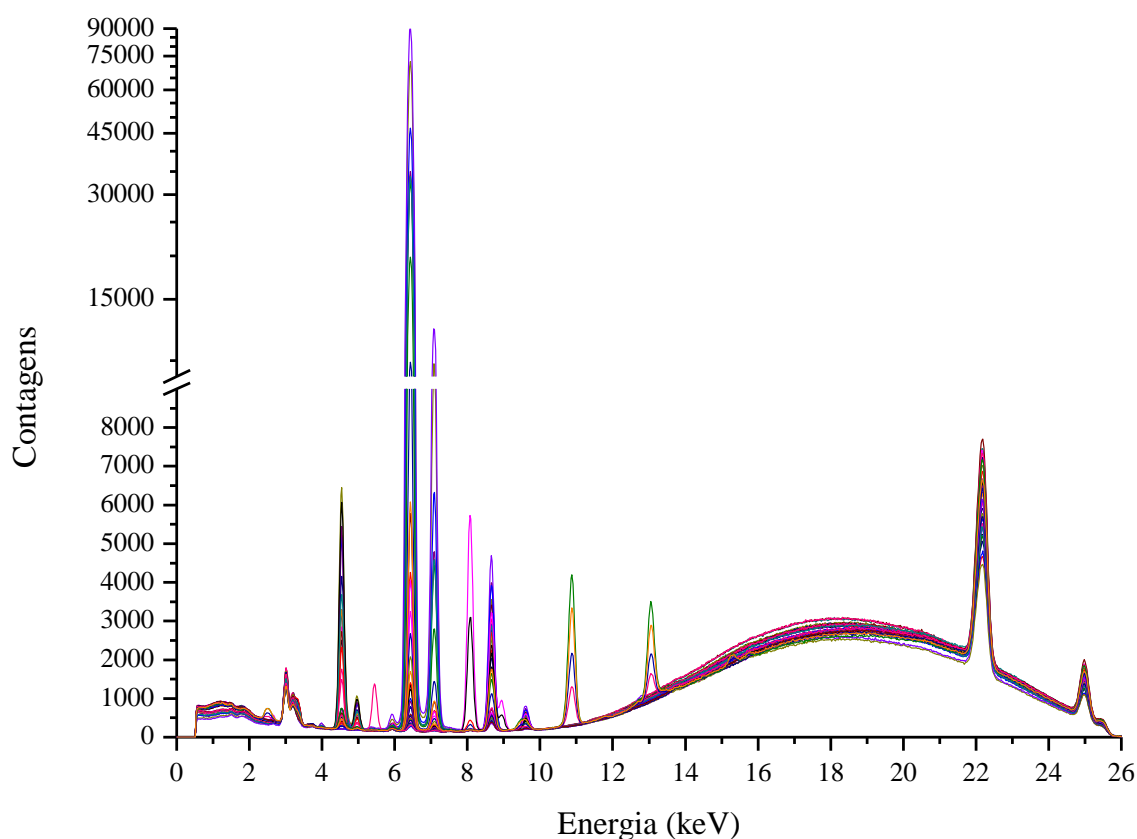
Um ajuste mais acessível está relacionado com a intensidade da corrente elétrica aplicada ao tubo de raios X, um incremento na corrente elétrica aplicada ao tubo poderia gerar um aumento da sensibilidade para os elementos analisados, assim, melhores resultados poderiam ser alcançados, principalmente na região espectral onde se encontram as linhas características dos elementos Ca e K. Contudo, cuidado deve ser tomado a fim de se preservar a eficiência do detector; o aumento da corrente no tubo implicará em número maior de interações entre o feixe de raios X e a amostra e, conseqüentemente, um número maior de fótons de raios X chegando ao detector. Para altas taxas de contagens é grande a probabilidade de se ocorrer efeitos do tipo *pile-up* e *escape peak*; efeitos destes tipos podem distorcer os espectros obtidos, comprometendo a análise dos dados.

A partir das considerações apresentadas e avaliando os resultados expostos é possível verificar a eficácia da metodologia aplicada na análise das amostras de cosméticos empregando o sistema portátil de fluorescência de raios X na aquisição dos dados. Os resultados e argumentos apresentados dão respaldo para a continuação dos trabalhos utilizando o sistema portátil visando o aprimoramento da metodologia utilizada.

5.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A figura 45 mostra uma sobreposição dos espectros, obtidos utilizando o sistema PXRF, das 40 amostras de cosméticos, sendo que cada espectro apresentado refere-se ao espectro médio obtido a partir dos 12 espectros adquiridos para cada amostra.

Figura 45 – Sobreposição dos espectros das amostras de cosméticos



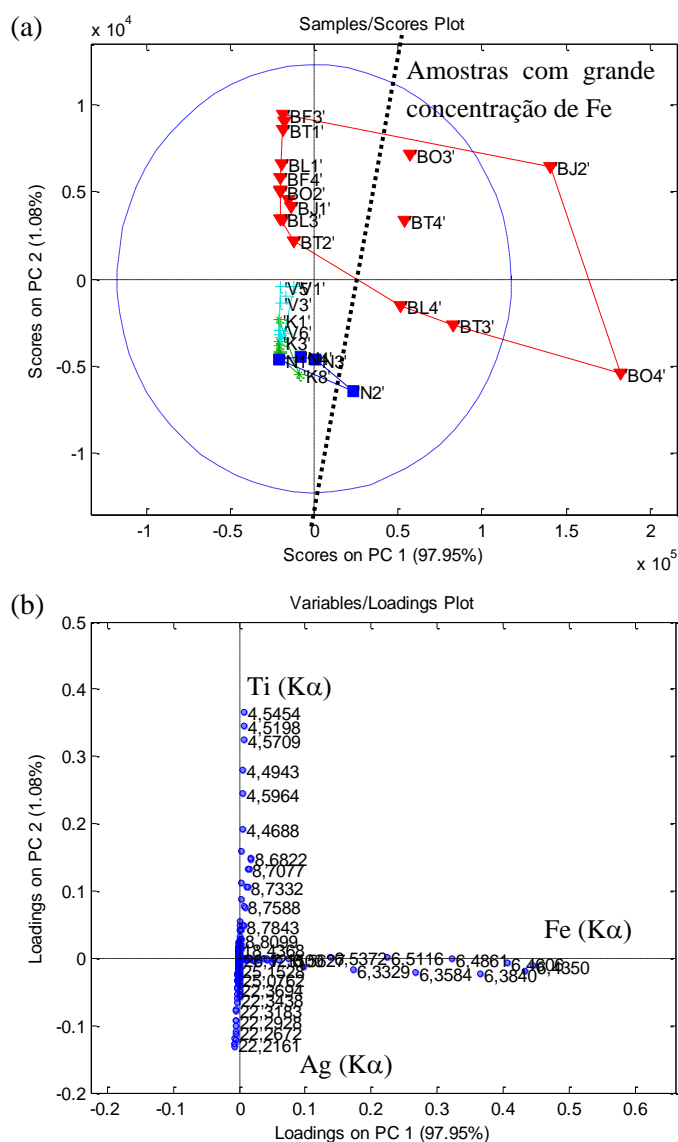
Fonte: O próprio autor

Baseando-se na sua característica multielementar, o conjunto dos espectros de raios X foi avaliado por análise de componentes principais (PCA) para verificar tendências de classificação das amostras.

Primeiramente todo o espectro de raios X foi considerado na análise. A figura 46(a) apresenta o gráfico de *scores* de PC1 x PC2 obtido, no qual já é possível verificar uma separação das amostras. O gráfico de *loadings* da figura 46(b) apresenta as variáveis relevantes que proporcionaram essa separação: valores de energia em torno de 6,40 keV, correspondente à linha K α do Fe, valores de energia em torno de 4,50 keV, correspondente à linha K α do Ti e valores de energia próximos à 22,10 keV, correspondentes à linha K α da

Ag, relacionada ao espalhamento elástico dos raios X, que está diretamente associado à compostos orgânicos presentes nas amostras.

Figura 46 – Gráfico de (a) *scores* e (b) *loadings* para PC1 x PC2 utilizando todo o espectro de XRF



Fonte: O próprio autor

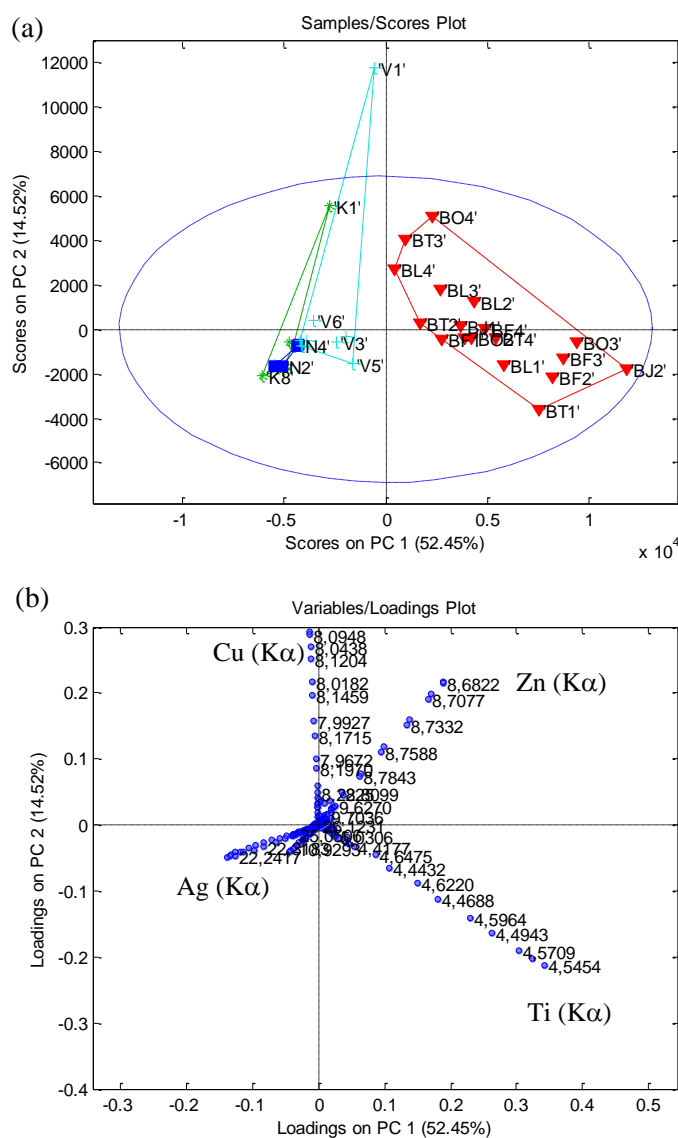
A maior separação observada é devida a concentração de Fe presente em cada amostra e está relacionada com a sua coloração/tonalidade. As amostras que mais se destacam no gráfico de *scores* apresentam cores/tons escuros, tal como preto (BO4), marrom (BJ2, BL4, BT3, BT4), azul escuro (BO3) e verde escuro (N2). Também é possível verificar que as amostras do conjunto “B” se separam das demais devido à concentração de Ti presente nesse conjunto de amostras. As amostras dos conjuntos “N”, “K” e “V” ficaram agrupadas e a

variável que permitiu esse agrupamento está relacionada com a intensidade do espalhamento elástico dos raios X.

Uma vez que a componente principal correspondente à concentração de Fe nas amostras de cosméticos, capaz de explicar 97,95% da variância dos dados, permite separar amostras segundo características possíveis de se distinguir com facilidade (coloração/tonalidade), o mesmo conjunto de espectros foi novamente avaliado por PCA, desta vez excluindo as variáveis correspondentes aos picos $K\alpha$ (6,40 keV) e $K\beta$ (7,06 keV) do Fe.

A figura 47(a) apresenta o gráfico de *scores* de PC1 x PC2 obtido. Já é possível verificar a separação das amostras do conjunto “B” das demais amostras, é possível verificar também que duas amostras se destacam das demais, as amostras “V1” e “K1”. O gráfico de *loadings* da figura 47(b) apresenta as variáveis relevantes que proporcionaram essa separação: linha $K\alpha$ do Ti ($\approx 4,50$ keV), linha $K\alpha$ do Cu ($\approx 8,04$ keV), linha $K\alpha$ do Zn ($\approx 8,63$ keV) e linha $K\alpha$ da Ag ($\approx 22,10$ keV), relacionada ao espalhamento elástico dos raios X.

Figura 47 – Gráfico de (a) *scores* e (b) *loadings* para PC1 x PC2 utilizando todo o espectro de XRF, excluindo as variáveis correspondentes aos picos $K\alpha$ e $K\beta$ do Fe



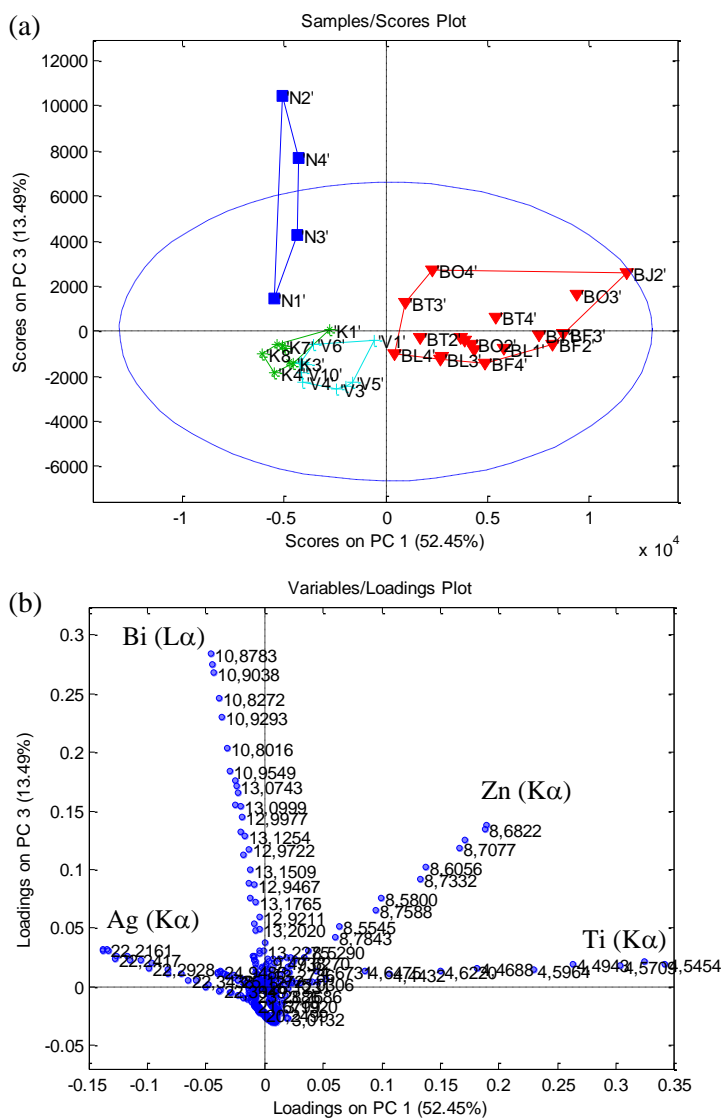
Fonte: O próprio autor

Confrontando os gráficos de *scores* e *loadings*, é possível verificar que as concentrações de Ti e de Zn são determinantes para a discriminação das amostras do fabricante “B”. As amostras “V1” e “K1” se destacam no gráfico de *scores* devido à concentração de Cu presente em sua formulação, e está relacionado com a sua coloração.

A figura 48(a) apresenta, também, o gráfico de *scores* de PC1 x PC3 obtido. É possível verificar uma separação das amostras em 4 grupos, de acordo com o fabricante. O gráfico de *loadings* da figura 48(b) apresenta as variáveis relevantes que proporcionaram essa separação: linha $K\alpha$ do Ti ($\approx 4,50$ keV), linha $K\alpha$ do Zn ($\approx 8,63$ keV), linha $L\alpha$ do

Bi ($\approx 10,80$ keV) e linha $K\alpha$ da Ag ($\approx 22,10$ keV), relacionada ao espalhamento elástico dos raios X, que está diretamente associado à matriz orgânica da amostra.

Figura 48 – Gráfico de (a) *scores* e (b) *loadings* para PC1 x PC3 utilizando todo o espectro de XRF, excluindo as variáveis correspondentes aos picos $K\alpha$ e $K\beta$ do Fe



Fonte: O próprio autor

Confrontando os gráficos de *scores* e *loadings*, é possível verificar que a concentração de Ti e Zn são determinantes para a discriminação das amostras do fabricante “B”, a presença do Bi é o fator decisivo na separação das amostras do fabricante “N”, enquanto a intensidade do espalhamento elástico dos raios X é responsável pela separação das amostras dos fabricantes “K” e “V”.

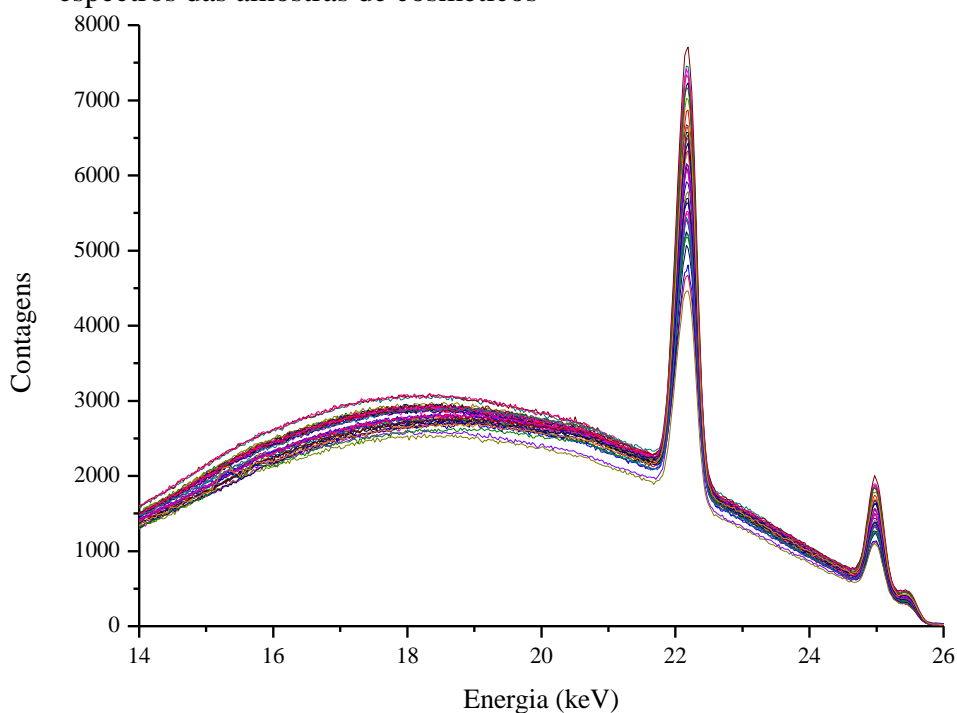
Com base nos resultados apresentados, é possível observar que a análise de componentes principais, destinada ao tratamento dos dados provenientes da técnica de

fluorescência de raios X, é capaz de revelar importantes informações sobre as amostras analisadas. A combinação da fluorescência de raios X com a análise de componentes principais apresenta-se como uma valiosa ferramenta para a classificação de amostras de cosméticos.

O conjunto de espectros de raios X também foi avaliado por análise de componentes principais (PCA) com o objetivo de verificar tendências na classificação das amostras com base nos diferentes perfis de espalhamento dos raios X, resultantes da interação das amostras com o feixe de raios X.

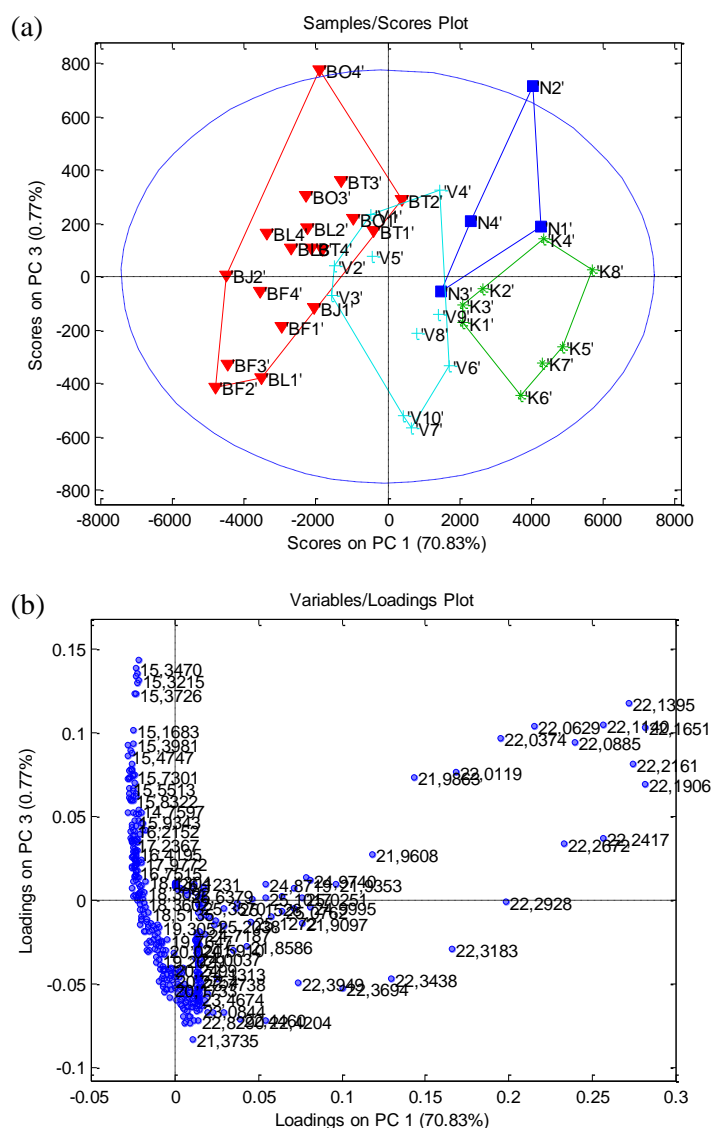
Considerando a região de maior espalhamento mostrada na figura 49, é possível ver a sobreposição dos diferentes espectros indicando a impossibilidade de uma classificação visual das amostras. De fato, o espalhamento apresentado pelas amostras de cosméticos é bem semelhante, entretanto, pequenas variações na composição química da amostra produzem pequenas alterações no perfil de espalhamento dos raios X, que se tornam aparentes quando os dados são submetidos a ferramentas quimiométricas, como a PCA (BORTOLETO *et al.*, 2005; BUENO *et al.*, 2005).

Figura 49 – Expansão da região de espalhamento dos raios X a partir da sobreposição dos espectros das amostras de cosméticos



Fonte: O próprio autor

Figura 51 – Gráfico de (a) *scores* e (b) *loadings* para PC1 x PC3 utilizando a região do espalhamento dos raios X



Fonte: O próprio autor

A partir da figura 51(a), é possível verificar que a PC1 é a principal responsável pela separação das amostras, esta componente principal é capaz de explicar 70,83% da variância dos dados, e como pode ser observado na figura 51(b) é determinada pelo espalhamento elástico dos raios X, isto é, a separação está diretamente associada aos compostos orgânicos presentes nas amostras.

Com base nos resultados apresentados, é possível concluir que os dados referentes à região de espalhamento dos raios X, quando submetidos à análise de componentes principais, podem revelar informações importantes sobre as amostras analisadas, contribuindo de forma significativa na discriminação de amostras de cosméticos.

6 CONCLUSÕES

O sistema portátil de fluorescência de raios X utilizado neste trabalho apresenta-se como uma ferramenta de análise robusta, com alta velocidade analítica e baixo custo operacional, além de possuir a capacidade de ser utilizado nos mais diversos ambientes.

A partir dos dados obtidos com sistema portátil de fluorescência de raios, foi possível a identificação e quantificação dos elementos cloro (Cl) – apenas identificação, potássio (K), cálcio (Ca) – apenas identificação, titânio (Ti), cromo (Cr), ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn) e bismuto (Bi) nas amostras de cosméticos analisadas.

As variações nas concentrações dos elementos observados estão relacionadas com as características de cada amostra, tal como sua coloração, tonalidade, brilho, opacidade e capacidade de aderência à pele.

Também foi possível verificar que os resultados obtidos pelo sistema portátil, desenvolvido no Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA/UEL), apresentaram boa concordância com os resultados obtidos pelo espectrômetro comercial, EDX 720 (Shimadzu Corp.), para a maioria dos elementos analisados.

Com base nas considerações apresentadas e avaliando os resultados expostos é possível constatar a eficácia da metodologia aplicada na análise das amostras de cosméticos utilizando o sistema portátil de fluorescência de raios X na aquisição dos dados. Os resultados e argumentos apresentados dão respaldo para a continuação dos trabalhos utilizando o sistema portátil visando o aprimoramento da metodologia utilizada.

A partir dos dados multielementares provenientes da fluorescência de raios X e das informações obtidas a partir da análise de componentes principais é possível observar as diferenças na matriz de cada conjunto de amostras. As amostras do conjunto “B” foram caracterizadas a partir das concentrações dos elementos Ti e Zn presente em sua composição. Já as amostras do conjunto “N” foram caracterizadas devido à presença do elemento Bi em sua formulação. Enquanto que as amostras dos conjuntos “K” e “V” foram caracterizadas a partir do pico de espalhamento elástico dos raios X, indicando que estas amostras apresentam maiores teores de compostos orgânicos comparado com as amostras das outras marcas analisadas.

Pode se afirmar que a combinação da fluorescência de raios X com a análise de componentes principais apresenta-se como uma valiosa ferramenta para a classificação e caracterização de amostras de cosméticos.

REFERÊNCIAS

657/EC: Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. Official Journal of European Communities, 17/08/2002.

ABIHPEC, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Panorama do Setor de Cosméticos no Brasil**. 2014. Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br/wp-content/uploads/2014/04/2014-PANORAMA-DO-SETOR-PORTUGU%C3%8AS-DEZ-2014.pdf>>. Acesso em: 11 mar. 2015.

ALEXANDRE, T. L. **Espectrometria de raios X aliada à quimiometria no estudo de vegetais**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP. 2013.

AMPTEK. **X-123 Complete X-Ray Spectrometer with Si-PIN Detector**. Amptek Inc., Bedford. Disponível em <<http://www.amptek.com/products/x-123-complete-x-ray-spectrometer-wth-si-pin-detector/>>. Acesso em: 30 jan. 2016.

ANVISA. **Resolução Nº 79/2000**. 2000. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/guia/html/79_2000.pdf>. Acesso em: 11 mar. 2015.

ANVISA. **Resolução – RDC Nº 211/2005**. 2005. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/dfa9b6804ace482bb7a1bfa337abae9d/Resolu%C3%A7%C3%A3o+RDC+n%C2%BA+211,+de+14+de+julho+de+2005.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 11 mar. 2015.

AUNG, W. W. M.; AYE, M. M.; MYITZU, M.; HUN, P. P. **Determination of Toxic Elements in Beauty Creams by X-ray Spectrometric Techniques**, 2002. Disponível em <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/35/002/35002739.pdf#search=%22cosmetics%20edxrf%22>. Acesso em: 25 mai. 2015.

BLONSKI, M. S. **Estudo da composição elementar e estratigrafia das camadas de pigmentos em estátuas de madeira policromada usando um sistema portátil de EDXRF**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR. 2007.

BORTOLETO, G. G.; PATACA, L. C. M.; BUENO, M. I. M. S. A new application of X-ray scattering using principal component analysis – classification of vegetable oils. **Analytica Chimica Acta**, v. 539, n. 1, p. 283-287, 2005.

BRIGGS-KAMARA, M. A. Elemental Analysis of selected epidermal creams by X-ray Fluorescence (XRF) Spectrometry. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, v. 2, Issue 5, 2012.

BUENO, M. I. M. S.; CASTRO, M. T.; DE SOUZA, A. M.; DE OLIVEIRA, E. B. S.; TEIXEIRA, A. P. X-ray scattering processes and chemometrics for differentiating complex samples using conventional EDXRF equipment. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, v. 78, n. 1, p. 96-102, 2005.

BURCHAM, W. E. **Física Nuclear**. 2. ed. Barcelona: Editorial Reverté, 1974.

CESAREO, R. X-ray physics: Interaction with matter, production, detection. **Rivista del Nuovo Cimento**, v. 23, n.7, 2000.

COSMETIC ANALYSIS. **Cosmetic Ingredients according to INCI**. Disponível em <<http://www.cosmeticanalysis.com/cosmetic-ingredients>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

COSMETICS INFO. **Eye Makeup Products**. Disponível em <<http://www.cosmeticsinfo.org>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

CRF-PR, CONSELHO REGIONAL DE FARMÁCIA DO PARANÁ. **Guia da Profissão Farmacêutica**. Curitiba – PR, 2010. Disponível em <http://www.crf-pr.org.br/uploads/comissao/6295/Guia_cosmetico.pdf>. Acesso em: 18 jul. 2015.

CURRIE, L. A. Detection and quantitation in X-ray fluorescence spectrometry. **X-ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples**, Ann Arbor Sci. MI, p. 289–306, 1977.

CURRIE, L. A. Limits for quantitative detection and quantitative determination. **Analytical Chemistry**, v. 40, p. 586–593, 1968.

EISBERG, R. M., RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos e Partículas**. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979.

EUROMONITOR. **Beauty and Personal Care in Brazil**. 2014. Disponível em: <<http://www.euromonitor.com/beauty-and-personal-care-in-brazil/report>>. Acesso em: 10 mar. 2015.

FARURUWA, M. D.; BARTHOLOMEW S. P. Study of Heavy Metals Content in Facial Cosmetics Obtained from Open Markets and Superstores within Kaduna Metropolis, Nigeria. **American Journal of Chemistry and Application**, 2014.

GALEMBECK, F.; CSORDAS, Y. **Cosméticos: a química da beleza**. Disponível em <http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_cosmeticos.pdf>. Acesso em: 09 mar. 2015.

GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. **Handbook of Spectroscopy**, Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, 2003.

HEU. 2013. **Homem Espírito e Universo**. Disponível em: <<http://www.guia.heu.nom.br/ondas.htm>>. Acesso em: 02 mar. 2015.

KAPLAN, I. **Física Nuclear**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1978.

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurements**. 3. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1999.

KULIKOV, E.; LATHAM, K.; ADAMS, M. J. Classification and discrimination of some cosmetic face powders using XRF spectrometry with chemometric data analysis, **X-Ray Spectrometry**, v. 41, Issue 6, pp.410-415, 2012.

LEO, W. R. **Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments**. 2. rev. ed. Berlim: Springer-Verlag, 1994.

LIU, S.; HAMMOND, S. K.; ROJAS-CHEATHAM, A. Concentration and Potential Health Risks of Metal in Lip Products. **Environmental Health Perspectives**, v. 121, Issue 6, 2013.

LIU, Y.; NAKAMURA, S.; YAMABE, Y.; FUJII, H. Evaluation using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry of metal elements in consumer products. **Chinese Journal of Dental Research**, v. 2, p. 134-142, 2002.

LONNI, A.; DUARTE, J.; OLIVEIRA, F.; MELQUIADES, F.; FERREIRA, D.; APPOLONI, C. Fluorescência de raios X por dispersão em energia aplicada no controle de qualidade de protetor solar. **Acta Farmaceutica Bonaerense**, v. 27, p. 661-667, 2008.

MARTINS, R. A. A descoberta dos raios X: o primeiro comunicado de Röntgen. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n. 4, 1998.

MARTINS, R. A. Investigando o invisível: as pesquisas sobre raios X logo após a sua descoberta por Röntgen. **Revista da Sociedade Brasileira de História da Ciência**, Campinas, n. 17, p. 81-102. 1997.

MICROMATTER. **XRF Calibration Standards**. Disponível em <<http://www.micromatter.com/xrf.php>>. Acesso em: 28 jan. 2016.

MELQUIADES, F. L.; PARREIRA, P. S.; ENDO, L. Y.; SANTOS, G. D.; WOUK, L.; PORTEZAN FILHO, O. Portable EDXRF for Quality Assurance of Cosmetics. **Cosmetics**. v. 2, n. 3, p. 277-285, 2015.

MISRA, G; SAWHNEY, K. J.; LODHA, G. S. MITTAL, V. K. SAHOTA, H. S. The Application of Energy-dispersive x-Ray Fluorescence Spectrometry (EDXRF) to the analysis of Cosmetic Evidence in Indian Nail Polishes. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 43, n. 5, p. 609-614, 1992.

MOREIRA, A. C. **Caracterização da microestrutura de materiais porosos por microtomografia de raios X e transmissão de raios gama**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR, 2006.

MOXTEK. **40kV Cable with MAGNUM® X-ray Sources Datasheet**. Moxtek Inc., Orem. Disponível em <http://moxtek.com/wp-content/uploads/pdfs/40kv-cable-with-magnum-reflection-x-ray-source/Magnum_X-ray_Tube_40kV.pdf>. Acesso em: 30 jan. 2016.

MOXTEK. **FTC-200 X-ray Tube Controller Users Manual**. Moxtek Inc., Orem, 2009. Disponível em <<http://moxtek.com/wp-content/uploads/pdfs/FTC-200-X-Ray-Tube-Controller-Users-Manual-TUB-MAN-2101-Rev-A.pdf>>. Acesso em: 30 jan. 2016.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e Reflexão Total (TXRF)**. Centro de Energia Nuclear na Agricultura/CENA-USP, Piracicaba, 1999.

NNOROM, I. C.; IGWE, J. C.; OJI-NNOROW, C. G. Trace metal contents of facial (make-up) cosmetics commonly used in Nigeria. **African Journal of Biotechnology**, v. 4, n. 10, 2005.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica – vol. 4: Ótica, relatividade e física quântica**. 1. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1998.

ORISAKWE, O. E.; OTARAKU, J. O. Metal Concentrations in Cosmetics Commonly Used in Nigeria. **The Scientific World Journal**, 2013.

PARISH, L. C.; CRISSEY, J. T. Cosmetics: A historical review. **Clinics in dermatology**, v. 6, n. 3, p. 1-4, 1988.

PARREIRA, P. S. **Metodologia de ED-XRF e aplicações com um sistema portátil**, laboratório de física nuclear aplicada: publicação técnica. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

QXAS (Quantitative X-ray Analysis System). **User's Manual**. International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, 1996.

RODRIGUES, A. A. O que é irradiação? E contaminação radioativa? Vamos aprender? **Física na Escola**, v. 8, n. 2, 2007.

SCHWAB, N. V.; DA-COL, J. A.; TERRA, J.; BUENO, M. I. M. S. Fast direct determination of titanium dioxide in toothpastes by X-Ray fluorescence and multivariate calibration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 3, pp. 546-554, 2012.

SHIMADZU. **Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer –EDX-720/800HS**. Disponível em <<http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/XRAY/C142-E030E.pdf>>. Acesso em: 05 abr. 2016.

TERTIAN, R.; CLAISSE, F. **Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis**. Londres: Heyden & Son Ltd., 1982.

VAN GRIEKEN, R. E.; MARKOWICZ, A. A. **Handbook of X-ray Spectrometry Second Edition Revised and Expanded**. Nova York-Basel: Marcel Dekker Inc., 2002.