



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MADSON ALBERTINI BRUNO

**ESTUDO DE MISTURAS DE PIGMENTOS DE INTERESSE
ARQUEOMÉTRICO PELAS ESPECTROSCOPIAS RAMAN E
EDXRF**

Londrina
2017

MADSON ALBERTINI BRUNO

**ESTUDO DE MISTURAS DE PIGMENTOS DE INTERESSE
ARQUEOMÉTRICO PELAS ESPECTROSCOPIAS RAMAN E
EDXRF**

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni

Co-Orientador: Prof. Dr. Henrique de Santana

Londrina
2017

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

BRUNO, MADSON ALBERTINI.

ESTUDO DE MISTURAS DE PIGMENTOS DE INTERESSE ARQUEOMÉTRICO PELAS ESPECTROSCOPIAS RAMAN E EDXRF / MADSON ALBERTINI BRUNO. - Londrina, 2017.
232 f. : il.

Orientador: CARLOS ROBERTO APPOLONI.

Coorientador: HENRIQUE DE SANTANA.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.
Inclui bibliografia.

1. ESPECTROSCOPIA RAMAN - Tese. 2. EDXRF - Tese. 3. CARACTERIZAÇÃO DE PIGMENTOS - Tese. 4. QUANTIFICAÇÃO DE MISTURAS DE PIGMENTOS - Tese. I. APPOLONI, CARLOS ROBERTO. II. DE SANTANA, HENRIQUE. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

MADSON ALBERTINI BRUNO

**ESTUDO DE MISTURAS DE PIGMENTOS DE INTERESSE
ARQUEOMÉTRICO PELAS ESPECTROSCOPIAS RAMAN E EDXRF**

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto
Universidade de São Paulo - USP

Prof. Dr. Fábio Melquiades
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Márcia de Mathias Rizzo
Pontifícia Universidade Católica de São Paulo -
PUCSP

Prof. Dr. Eduardo Inocente Jussiani
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 14 de dezembro de 2017.

*Dedico este trabalho a todos que
sempre me apoiaram e me
incentivaram.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe Roseli Albertini, a meu pai Edson R. Bruno, minha avó Nair Albertini, minha irmã Ellen Paula, meu tio Ronaldo Albertini e a todos os outros membros da família pelo suporte e apoio incondicional durante todos os dias de minha vida.

Agradeço a Deus por ter me dado à coragem, determinação, vontade, força e capacidade de chegar até aqui.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni, por ser um exemplo, não somente como pesquisador, mas também como amigo (principalmente nos momentos difíceis de depressão), professor, profissional e por ter acreditado e ter me oportunizado a possibilidade de crescer profissionalmente.

Agradeço ao meu co-orientador, Prof. Dr. Henrique de Santana, pela contribuição no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

Agradeço aos professores Dr. Fábio Melquiades, Dra. Marcia de Almeida Rizzutto, Dra. Marcia Mathias Rizzo, Dr. Eduardo Inocente Jussiani, Dr. Renato Ikeoka e Dr. Fábio Lopes, por terem aceitado participar da banca de defesa e por terem contribuído para a melhoria deste trabalho.

Agradeço aos membros da banca do Programa de Pós-Graduação em Física por terem me aceito no programa de doutorado.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro durante todo o período de doutorado.

Agradeço aos meus amigos, Me. Eduardo Pimentel, Me. Rafael Molari e Me. Diego De Dio, pela ajuda e apoio nos estudos e nas correções deste trabalho de pesquisa.

Agradeço aos técnicos dos laboratórios LARX e Lab Spec, Guilherme Nogueira, Aline, Dryeli e Mayara, pelo auxílio nas realizações das medidas.

Agradeço aos meus amigos, Dr. Marcus Vinicius M. Piratelo, Dr^a. Lilian Teixeira, Dr. Lucas Y. Endo, Dr^a. Dani Maia, Dr. Ricardo Vignoto, Dr. Thiago Milani, Dr. Daniel Farinha e ao pessoal do colégio Villanueva de Rolândia-PR, por estarem comigo nesta jornada.

“Se quer viver uma vida feliz, amarre-se a uma meta, não às pessoas e nem às coisas.”

[Albert Einstein]

BRUNO, Madson Albertini. **Estudos de misturas de pigmentos de interesse arqueométrico pelas espectroscopias Raman e EDXRF**, 2017. 232 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

RESUMO

Neste trabalho, objetivou-se realizar medidas de ultravioleta no visível (UV-Vis), de espectroscopia Raman (ER) e de fluorescência de Raios X por dispersão de energia (EDXRF) em amostras puras e de misturas binárias e ternárias, utilizando um tipo específico de tinta, a guache, a fim de quantificá-las. Neste sentido, foram preparadas cerca de 190 amostras, no total, sendo 15 amostras de misturas com plantel de 17 tintas selecionadas. Destas 17 tintas puras, 11 eram de qualidade profissional e 6 eram de qualidade comercial. Das 15 amostras de misturas, 10 foram preparadas com tintas profissionais, sendo 8 amostras binárias e 2 ternárias. As demais 5 amostras de misturas utilizadas foram de qualidade comercial, sendo 4 misturas binárias e 1 ternária. Objetivou-se, também, analisar 3 obras de arte, feitas com o uso de tinta guache, de autores renomados no mundo da arte, que fazem parte do acervo permanente do Museu de Artes da cidade de São Paulo (MASP), a fim de realizar a caracterização dos pigmentos utilizados na produção destas. Assim, no que tange as medidas feitas no UV-Vis, de ER e de EDXRF, estas foram realizadas em 3 diferentes laboratórios da Universidade Estadual de Londrina, a saber, o Laboratório de Física Nuclear Aplicada, o Laboratório de Espectroscopia e o Laboratório de Análises de Raios X. Com relação à análise das obras de arte utilizadas neste trabalho, as medidas destas foram realizadas no MASP. Para todos os espectros Raman obtidos, utilizou-se a ferramenta *baseline*, fornecida nos softwares *NuSpec*. As técnicas de análises de componentes principais (PCA), análises de agrupamentos por métodos hierárquicos (HCA) e regressão pelo método dos quadrados mínimos parciais (PLSR), foram feitas com o uso de um programa para se obter o resultado quantitativo das misturas. Por fim, os resultados mostraram ser bem próximos dos valores das concentrações reais para cada mistura preparada, tanto utilizando os dados de Raman quanto os de EDXRF. A utilização dos dados de EDXRF mostrou ser mais indicada para este método utilizado, pois, apresentou menores erros na validação de calibração dos dados. Foi possível distinguir tintas com mesma coloração com a utilização da técnica de PCA com muito mais facilidade que a forma mais comum utilizada, à sobreposição espectral. Também por PCA foi possível sugerir, em muitos casos de misturas, uma possível relação de proporção, pois, as posições das amostras ficaram separadamente ordenadas e próximas das amostras de tinta pura que compunham a mistura. As três obras foram analisadas com espectroscopia Raman portátil e os resultados obtidos indica a presença de misturas de tintas. Para as cores branca, vermelha e amarela, foi possível realizar indicações da caracterização dos pigmentos presentes na composição química das tintas. Também foi realizado o procedimento indicado em um dos diagramas do trabalho para verificar a existência de tinta utilizadas nas obras, semelhantes as tintas selecionadas neste trabalho.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman. Caracterização. EDXRF. Misturas de pigmentos. Guaches. Quantificação.

BRUNO, Madson Albertini. **Studies of pigment mixtures of archaeometric interest by Raman and EDXRF spectroscopies**, 2017. 232 p. Thesis (Doctoral in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

The objective of this study was to perform measurements of visible ultraviolet (UV-Vis), Raman spectroscopy (RS) and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) in pure samples and binary and ternary mixtures using a type of ink, gouache, in order to quantify them. In this sense, 190 samples were prepared in total, of which 15 samples of mixtures with 17 selected inks. Of these 17 pure inks, 11 were of professional quality and 6 were of commercial quality. Regarding the 15 samples of mixtures, 10 were prepared with professional ink, being 8 binary and 2 ternary samples. The other 5 samples of mixtures used were of commercial quality, being 4 binary and 1 ternary mixtures. It was aimed as well to analyze 3 works of art, made with the use of gouache, of renowned authors in the art world, which are part of the permanent collection of the São Paulo city Arts Museum (MASP), in order to do the characterization of the pigments used in their production. Thus, with regard to measurements made in UV-Vis, RS and EDXRF, they were carried out in 3 different laboratories on the State University of Londrina, namely the Laboratory of Applied Nuclear Physics, the Spectroscopy Laboratory and the Laboratory of X-Ray Analysis. In relation to the analysis of the art works used in this research, the measurements were performed in MASP. For all Raman spectra obtained, the baseline tool, provided in NuSpec software, was used. Principal component analysis (PCA) techniques, hierarchical clustering (HCA) and partial least squares regression (PLSR) techniques were performed using a program to obtain the quantitative result of the mixtures. Finally, the results showed to be very close to the actual concentration values for each prepared mixture, both using the Raman data and the EDXRF data. The use of the EDXRF data showed to be more suitable for this method, since it presented smaller errors in the validation of data calibration. It was possible to distinguish inks with the same coloration using the PCA technique much more easily than the most common form used, the spectral overlap. Also by PCA it was possible to suggest, in many cases of mixtures, a possible proportion ratio, because the positions of the samples were separately ordered and close to the pure ink samples that made up the blend. The three works were analyzed with portable Raman spectroscopy and the results obtained indicate the presence of ink blends. For the white, red and yellow colors, it was possible to make indications of the characterization of the pigments present in the chemical composition of the inks. The procedure indicated in one of the diagrams of the research was also carried out to verify the existence of ink used in the art works similar to the inks selected in this study.

Key words: Spectroscopy. Raman. Characterization. EDXRF. Pigment mixtures. Gouaches. Quantification.

OBJETIVOS

Os objetivos gerais deste trabalho de pesquisa são:

Estudar sobre misturas de pigmentos em obras de arte e efetuar um levantamento de trabalhos realizados nesta área de pesquisa.
Explorar os materiais e técnicas utilizadas para realização de misturas.
Elaborar estudo de tintas e correlacioná-las para efetuar a combinação adequada.
Desenvolver um protocolo de preparação de misturas de tintas para serem analisados.
Realizar experimentos com misturas selecionadas de tintas e experimentos quantitativos de misturas binárias e ternárias estudando o efeito das proporções das misturas nos espectros de UV-Vis, espectros Raman e de EDXRF.
Analisar três obras de arte por espectroscopia Raman portátil e identificar os pigmentos utilizados por seu autor nestas.
Selecionar pontos das pinturas onde existam misturas de pigmentos de interesse arqueométrico, caracterizá-los e executar o procedimento para verificar a existência de semelhança de tinta entre obra e tintas adquiridas.

Fonte: O autor

No que concerne aos objetivos específicos, estes são:

Selecionar e comprar algumas cores de tintas guache com qualidades profissional e comercial.	
Preparar uma, quantidade adequada e que garanta estatisticamente a confiabilidade dos dados a serem analisados, de amostras de misturas binárias e ternárias de tintas guache, conforme combinações adequadas ao favorecimento da distinção dos espectros Raman das amostras puras de tinta.	
<u>Nas amostras preparadas:</u>	Realizar medidas de Raman portátil no LFNA/UEL; de Raman confocal de bancada no LabSpec/UEL e de fluorescência de Raios X por dispersão de energia no LARX/UEL; Analisar as medidas das amostras

	<p>preparadas de misturas;</p> <p>Estudar o efeito das proporções de pigmentos nas misturas nos espectros medidos;</p> <p>Realizar medidas <i>in situ</i> (MASP-SP) de Raman portátil nas obras selecionando alguns pontos com misturas de tintas e, por fim;</p> <p>Analisar as medidas realizadas <i>in situ</i>.</p>
<p><u>Nas obras:</u></p>	<p>Realizar medidas <i>in situ</i> (MASP-SP) de Raman portátil nas obras selecionando alguns pontos com misturas de tintas e, por fim;</p> <p>Analisar as medidas realizadas <i>in situ</i>.</p> <p>Executar o procedimento de distinção de tonalidades utilizando PCA.</p>

Fonte: o autor

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	16
2.2	INTERAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA	19
2.2.1	Efeito Fotoelétrico.....	19
2.2.2	Espalhamento Thomson	21
2.2.3	Espalhamento Compton	22
2.3	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA NO VISÍVEL (UV-Vis)	23
2.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	25
2.4.1	Regras de Seleção para Espectros Raman.....	30
2.5	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF).....	34
2.5.1	Excitação dos Elementos.....	35
2.5.2	Linhas dos Raios X Característicos.....	36
2.5.3	Linhas Espectrais.....	37
2.5.4	Elétrons Auger.....	39
2.5.5	Intensidade de Emissão e Produção de Fluorescência	40
2.5.6	Deteção dos Raios X Característicos.....	41
2.6	ANÁLISE MULTIVARIADA.....	42
2.6.1	Análise de Componentes Principais (PCA).....	42
2.6.2	Regressão pelo Método dos Quadrados Mínimos Parciais (PLSR)	44
3	REVISÃO DA LITERATURA	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1	AMOSTRAS	52
4.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	55
4.2.1	Preparação das Amostras de Misturas Binárias e Ternárias.....	56
4.3	ESPECTRÔMETROS UTILIZADOS NAS REALIZAÇÕES DAS MEDIDAS	61
4.4	MEDIDAS.....	65
4.5	ESCOLHA DAS BANDAS RAMAN E OS LIMITES DE IDENTIFICAÇÃO NO ESPECTRO RAMAN	67
4.6	SOFTWARES E PROGRAMAS UTILIZADOS	70

4.7	MÉTODO UTILIZADO PARA AS REALIZAÇÕES DAS ANÁLISES DE PCA (<i>SCORES</i> , <i>LOADINGS</i> E <i>BILOT</i>)	72
4.8	MÉTODO UTILIZADO NAS REALIZAÇÕES DAS ANÁLISES DE AGRUPAMENTOS POR MÉTODOS HIERÁRQUICOS (HCA)	78
4.9	MÉTODO UTILIZADO NAS REALIZAÇÕES DAS ANÁLISES DE REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLSR)	79
4.10	REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS DE TRABALHO REALIZADAS	85
4.11	OBRAS MEDIDAS NO MASP.....	85
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS UTILIZADAS.....	87
5.2	RESULTADOS DE UV-VIS	90
5.3	RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN	93
5.3.1	Resultados de Espectroscopia Raman para o <i>Laser</i> com Excitação em 785 nm.....	94
5.3.2	Resultados de Espectroscopia Raman para o <i>Laser</i> com Excitação em 532 nm.....	134
5.4	RESULTADOS DE PCA E HCA PARA A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF)	139
5.5	RESULTADO DE PLSR (<i>PARTIAL LEAST SQUARES REGRESSION</i>) – REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS	154
5.5.1	Resultados das PLS para Medidas Raman com <i>Laser</i> em 785nm com Potência e Tempo Variável	154
5.5.2	Resultados das PLSR para Medidas Raman com <i>Laser</i> em 532 nm.....	158
5.5.3	Resultados das PLSR para Medidas de EDXRF	161
5.6	DIAGRAMA MODELO PARA QUANTIFICAÇÃO DE MISTURAS DE TINTAS	173
5.7	ANÁLISES DAS OBRAS MEDIDAS NO MASP – SP.....	175
5.7.1	Análise da pintura “Projeto de Jardim” de Roberto Burle Marx.....	175
5.7.2	Análise da pintura de Alexander Calder.....	191
5.7.3	Análise da pintura “Paisagem Urbana” de Ernesto De Fiori.....	195
5.7.4	Análise de PCA dos pigmentos comerciais e profissionais com os pigmentos das obras	196
6	CONCLUSÕES	199

REFERÊNCIAS	202
TRABALHOS FUTUROS.....	214
ANEXO 1 – RESULTADOS DE PLSR COM OS DADOS RAMAN	
785 nm	215
ANEXO 2 – RESULTADOS DE PLSR COM OS DADOS RAMAN	
532 nm	224

1 INTRODUÇÃO

A abordagem do tema “cor” é bastante complexa e esteve presente no pensamento de artistas, pintores, alquimistas, cientistas, escritores e filósofos por séculos. Para estes, a cor era o fundamento principal na realização do trabalho que viessem a desenvolver, qualquer que fosse o tipo de tinta (a óleo, acrílica, aquarela, guache, nanquim, pastel e etc) envolvida.

A escolha da tinta pelo artista ajuda a descrever superfície e textura, tamanho e volumetria e é, também, parte vital da composição da obra. A cor, certamente, cria a noção de espaço, pode afetar o humor e provocar fortes reações em muitas pessoas. Neste sentido, não há dúvidas de que os artistas precisam compreender bem as cores e tintas para expressar visualmente suas ideias (SIDAWAY, 2012).

A atual variedade de pigmentos disponíveis aos artistas aumentou drasticamente durante o período da Renascença, facilitando a mistura de cores, e, com os avanços tecnológicos, aumentou-se muito a quantidade e a qualidade de produção destas.

Realizar um estudo sobre misturas de tintas e/ou pigmentos é um dos objetivos deste trabalho, pois sabe-se que grandes artistas produziram obras de arte, desenvolvendo tonalidades diferenciadas, e, para isto, utilizaram-se de duas, três ou mais cores para atingirem um tom desejado. Devido à grande quantidade de obras a serem, ainda, analisadas, e que possuem misturas de tintas em sua criação, assim, criou-se o interesse em realizar uma pesquisa acerca desse tema.

Considerando alguns artistas renomados no mundo da arte, tais como o belga Rene Magritte, que é considerado um dos principais artistas plásticos do Surrealismo (<http://www.suapesquisa.com/quemfoi/magritte.htm>; <https://www.wikiart.org/pt/rene-magritte>), bem como o pintor francês François Boucher e os brasileiros Claudio Tozzi e Romero Britto, os quais utilizavam o guache em suas obras, a realização deste trabalho focou-se no estudo da tinta guache.

Pouco se sabe sobre a tinta guache. Nenhum artigo científico, que descreva sobre sua história, composição química e técnicas de fabricação, até o presente momento, foi encontrado. O que se pode verificar sobre o guache está disponível em alguns sites, como por exemplo <https://www.britannica.com/art/gouache>, quase todos abordando, de maneira simplista o que é este tipo de tinta. Mesmo não sendo o interesse

principal, deste trabalho, realizar uma pesquisa sobre a tinta guache, mas sim utilizar-se da tinta guache, estes achados foram mais uma motivação para iniciar este trabalho que será descrito nesta tese.

De acordo com o site <https://keetonsonline.wordpress.com/2014/05/08/4-important-things-about-gouache>, antes que o guache se tornasse um produto de arte (algo em torno da época pré-Renascimento), utilizava-se a técnica de adicionar pigmento branco às cores a base de água para alcançar um aspecto opaco.

Ainda de acordo com o site supramencionado, há duas maneiras pelas quais o guache é fabricado: 1) permite que o artista adicione branco e outro pigmento que tenha extensores brancos incluídos; 2) por ser uma tinta que está entre o acrílico (possuí como ligante o acrílico) e a aquarela (possuí como ligante a goma arábica). A tinta acrílica começou a ser fabricada depois da I guerra mundial, nos anos 30, pela *Imperial Chemical Industries*, utilizando o polímero sintético PMMA (poli metil metacrilato) (RIZZO, 2015). Já a tinta aquarela, os pigmentos são suspensos em água, inclui mel e/ou glicerina como plastificantes.

Algumas características da tinta guache também são relatadas, tais como: 1) são opacas, como já mencionado, ao contrário das aquarelas, que são transparentes, e, com a adição de água, podem ser semitransparentes; 2) são cores ricas em pigmentos e cores consideradas vibrantes, contendo mais pigmentos que as tintas aquarelas; 3) são solúveis em água e não precisam de solventes orgânicos, desta forma, pode ser corrigido qualquer erro feito no momento da pintura; 4) seca rapidamente; 5) pode ser depositadas em camadas com acrílicos, diferente da tinta óleo que somente pode ser depositada em camadas sobre acrílico, mas não o contrário; 6) a aplicação do guache normalmente é em camada grossa e o cuidado com a secagem, para que não ocorra rachaduras deve sempre ser levado em consideração. Relata-se que o guache foi utilizado, pela primeira vez, pelos egípcios. Era popular com os artistas do Rococó, como François Boucher, que viveu entre 1700-1770.

Sendo o gauche o tipo de tinta a ser utilizado neste trabalho, duas marcas de empresas que fabricam este produto foram escolhidas, sendo elas a *Acrilex* e a *Talens*.

A escolha destas duas marcas se deu pelo fato de possuírem qualidades distintas. A *Acrilex* possui produtos de guache com valores acessíveis a qualquer pessoa interessada e é encontrada em diversos estabelecimentos comerciais. Já

a *Talens* possui um valor unitário de produtos de guache acima do valor desta outra marca mencionada. Os produtos da marca *Talens* podem ser adquiridos em sites e lojas especializadas em artes e, segundo profissionais da área, os produtos *Talens* são os mais utilizados pelos artistas profissionais.

Com os produtos adquiridos, foi desenvolvido um processo de combinações de misturas de cores selecionadas. As combinações de misturas das tintas foram de forma binária e ternária e seguiram um padrão de concentração de massa de cada cor que compunha a mistura, até estabelecer a quantidade de um grama por mistura.

Foram utilizados produtos descartáveis no processo de montagem destas misturas, segundo o protocolo desenvolvido e descrito neste trabalho e a secagem feita em ambiente de laboratório, sem a utilização de estufas ou qualquer outro mecanismo.

Outro motivo para a realização desta pesquisa foi o fato de existir poucos trabalhos nesta área da arqueometria que realizaram algum tipo de estudo similar, com misturas de pigmentos. É possível citar o grupo Europeu da Universidade Politécnica da Catalunha, Barcelona – Espanha, que publicou alguns artigos científicos e trabalhos de dissertação de mestrado e teses de doutorado neste seguimento de estudo (CASTANYS et al., 2006; CASTANYS et al., 2011; VIDAL, 2010; BREITMAN et al., 2003; BREITMAN et al., 2007; PEREZ-PUEYO et al., 2004; COMA et al., 2000) e alguns outros pesquisadores (PALLIPURATH et al., 2014; VANDENABEELE, 2011).

Assim como feito por alguns pesquisadores citados acima, a análise multivariada de dados foi utilizada como método para a busca dos resultados quantitativos das misturas preparadas. Os dados foram obtidos através das espectroscopias Raman e Fluorescência de Raios X por dispersão de energia, utilizando para tal finalidades os equipamentos dos laboratórios de pesquisas da Universidade Estadual de Londrina, especificamente o LFNA, LabSpec e LARX.

Como forma complementar desta pesquisa, foram analisadas e caracterizadas os pigmentos presentes em três obras artísticas que fazem parte da coleção do Museu de Arte de São Paulo (Museu Assis Chateaubriand – MASP), que são catalogadas como sendo pinturas com a tinta gauche, feitas pelos artistas Roberto Burle Marx, Ernesto de Fiori e Alexander Calder.

O estudo realizado neste trabalho certamente somará aos trabalhos já citados e contribuirá na área de patrimônio cultural em diversas análises de pinturas que

tenham misturas de tintas e/ou pigmentos envolvidos e poderá vir a ser utilizado como um guia para o desenvolvimento de pesquisas com este interesse.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

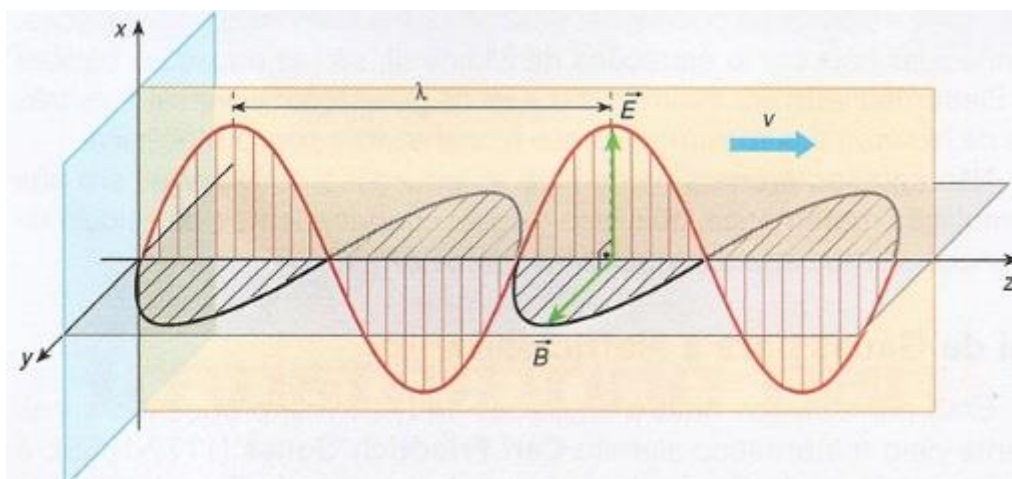
2.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

A radiação é algo natural do 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, que no vácuo se propagam com velocidade $c = 3 \times 10^8$ m/s. Sabe-se que as ondas envolvem o transporte de energia e não de matéria.

Uma onda de radiação eletromagnética polarizada viajando na direção z, composta pela componente elétrica (E) na direção x e componente magnética (B) na direção y, estão perpendiculares uma em relação à outra, como mostrado na figura 1.

Figura 1 – Radiação eletromagnética plana polarizada



Fonte: Google imagens

A intensidade do campo elétrico (E) em um dado tempo (t) pode ser expressa pela equação,

$$E = E_0 \cos 2\pi ft, \quad 1$$

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico e f é a frequência da radiação.

O comprimento de onda representado pela letra λ é a distância entre 2 pontos de uma mesma fase em sucessivas ondas e pode ser medido em unidades de cm (centímetro).

A frequência, f , é o número de ondas na distância que a luz percorre

em um segundo. Assim,

$$f = c / \lambda \quad 2$$

A unidade de medida de frequência é dada por (cm/s) / (cm) = 1 / s. Esta unidade é também chamada de Hertz (Hz).

Para a espectroscopia vibracional é mais comum o uso do termo número de onda (N_o), definido por;

$$N_o = f / c \quad 3$$

A dimensão de número de onda é definida por (1 / s) / (cm / s) = 1 / cm ou cm^{-1} .

Se a molécula interage com um campo elétrico, uma transferência de energia do campo para a molécula pode ocorrer somente quando a condição de frequência de Bohr é satisfeita. Isto é,

$$\Delta E = hf = hcN_o \quad 4$$

Aqui ΔE é a diferença em energia entre dois estados quantizados e h é a constante de Planck (6.62×10^{-27} erg.s). Assim, N_o é diretamente proporcional à energia de transição.

Supondo que

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad 5$$

onde E_2 e E_1 são as energias de excitação e fundamental respectivamente. Então, as moléculas “absorvem” ΔE quando são excitadas de E_1 e E_2 , e “emitem” ΔE quando reverte de E_2 para E_1 .

Desta forma, a equação 5 pode ser escrita como,

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hcN_o \quad 6$$

sendo h e c são constante conhecidas, ΔE pode ser expressa em termos de várias unidades de energias.

A magnitude de ΔE é diferente dependendo da origem da transição. Transições vibracionais para espectro Raman aparecem na região entre 10^2 a 10^4 cm^{-1} e

originária de vibrações de núcleos que representam a molécula.

Como será mostrado mais a frente, espectros Raman são imediatamente relacionados à transições eletrônicas. Assim, é importante conhecer a relação entre estados eletrônicos e vibracionais. Por outro lado, espectros vibracionais de pequenas moléculas no estado gasoso exibem estrutura rotacional fina. Portanto, também é importante conhecer a relação entre estados vibracionais e rotacionais.

Para dar início a fundamentação da interação eletromagnética com a matéria é necessário antes explicitar algo chamado Raios X.

Os Raios X foram descobertos por Wilhelm Conrad Röntgen, no fim do ano de 1895, após intenso trabalho experimental que culminou com Röntgen publicando a primeira descrição sobre um novo tipo de radiação, que recebeu a denominação “Raios X” por ser de natureza desconhecida (MARTINS, 1997).

Os Raios X tem origem em dois processos físicos distintos: 1) 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; 2) pela transição de elétrons entre as camadas mais internas dos átomos.

Os tubos de Raios X contêm dois eletrodos, com um potencial elétrico entre eles. Com o aquecimento do cátodo, elétrons são emitidos e capturados pelo ânodo. Por meio de colisões, os elétrons transformam energia cinética em energia térmica. Alguns elétrons interagem com o campo elétrico produzido pelos átomos do alvo. Quando um elétron passa próximo ao núcleo ou eletrosfera de um átomo, ocorre a atração pelo núcleo ou repulsão pela eletrosfera provocando o desvio de sua trajetória original. Desta forma, o elétron ao sofrer interação com o alvo, perde parte de sua energia cinética original emitindo-a como um fóton. 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 de uma das camadas mais internas, elétrons de camadas superiores migram para ocupar o espaço deixado. Esta transição provoca a emissão de uma cascata de fótons com energias bem definidas pela diferença entre a energia de ligação eletrônica da camada mais interna e a energia de ligação da camada mais externa que cede o elétron para o preenchimento, formando assim um espectro

discreto de distribuição de energia (Raios X característicos) e está diretamente associado ao número atômico do elemento alvo.

2.2 INTERAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA

Por terem caráter ondulatório, ausência de carga e massa de repouso, as radiações X podem penetrar em um material, percorrendo grandes espessuras antes de sofrer a primeira interação. O poder de penetração depende da probabilidade ou secção de choque de interação para cada tipo de evento que pode absorver ou espalhar a radiação incidente, pois a secção de choque dos Raios X é menor comparado com a secção de choque para colisão inelástica das partículas carregadas (KAPLAN, 1978; LEO, 1994).

Quando um fóton de Raios X penetra em algum material, o mesmo é removido inteiramente do feixe incidente por absorção ou espalhamento com os elétrons atômicos, enquanto a partícula carregada perde a sua energia cinética gradualmente até parar e ser absorvida. A radiação eletromagnética diminui o valor de sua intensidade enquanto as partículas carregadas se degradam em energia quando ocorre a penetração desta com algum material (KAPLAN, 1978; LEO, 1994).

Dos efeitos de interação da radiação eletromagnéticas com a matéria, serão descritos para este trabalho apenas os: Efeito Fotoelétrico; Espalhamento Thomson; Espalhamento Compton e, em um tópico a parte, os espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

2.2.1 Efeito Fotoelétrico

Alguns resultados experimentais, que não podiam ser explicados pela teoria clássica da luz, levaram Einstein a propor uma hipótese para o efeito fotoelétrico baseado numa extensão das ideias de Planck sobre a quantização: 1) Se a luz de uma dada frequência pode liberar elétrons ao atingir uma superfície, a corrente de elétrons produzida será proporcional à intensidade da luz; 2) Existe um valor mínimo de frequência para o qual a luz incidente, em uma determinada superfície metálica, possa liberar elétrons. Luz de menor frequência não conseguirá liberar elétrons, independentemente do tempo de exposição 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 (MOLARI, 2016).

Em 1905, Einstein propôs que o valor da energia E da radiação eletromagnética de frequência f consiste em:

$$E = hf \quad 7$$

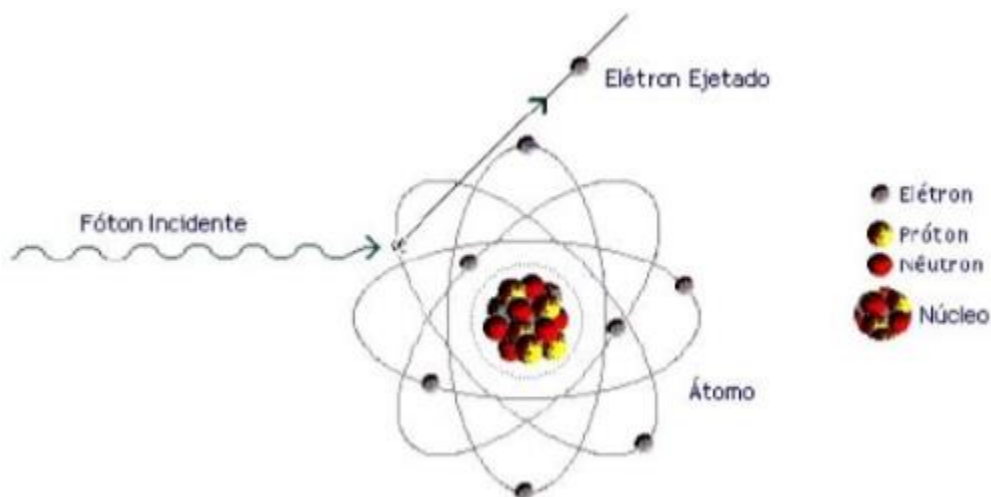
Para Einstein, um quantum de luz transfere toda a sua energia a um único elétron. A energia cinética máxima de um elétron corresponde à energia E fornecida pela luz menos o trabalho necessário para extrair o elétron da superfície metálica. Logo, a equação de Einstein para o efeito fotoelétrico é:

$$\frac{1}{2} m_e V^2 = hf - W \quad 8$$

onde W é uma função denominada trabalho com característica do material empregado.

O efeito fotoelétrico é exemplificado na figura 2.

Figura 2 – Diagrama esquemático do efeito fotoelétrico



Fonte: (MOREIRA, 2006, p.20)

Para Einstein, luz infravermelha, por mais intensa que seja não produz efeito fotoelétrico. Por outro lado, luz ultravioleta de intensidade extremamente fraca produz fotoelétrons alguns nanossegundos (MOLARI, 2016).

Se a energia dos fótons for pequena, mas, suficientes para a ionização da camada K, a secção de choque do efeito fotoelétrico por átomo é dada por (KAPLAN, 1978):

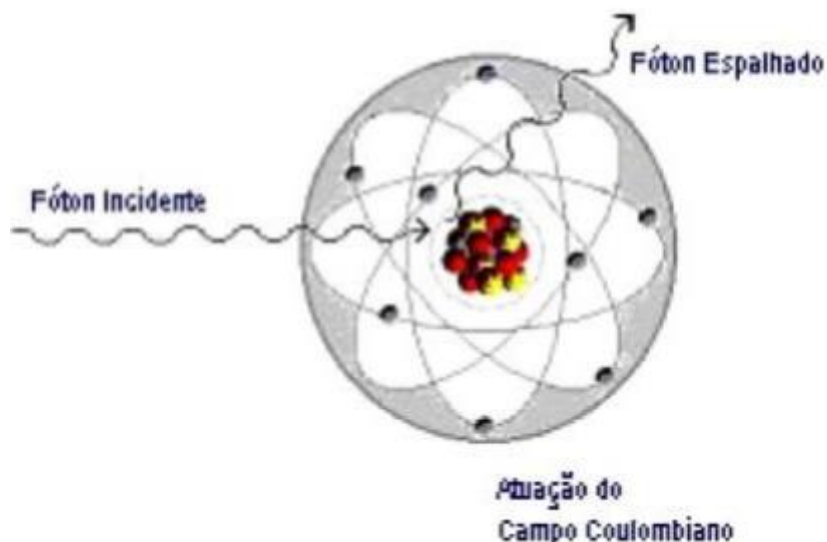
$$\sigma_F = \Phi_o Z^5 \left(\frac{1}{137} \right)^4 4\sqrt{2} \left(\frac{m_e c^2}{hf} \right)^{7/2} \quad 9$$

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

2.2.2 Espalhamento Thomson

O espalhamento Thomson é um processo de espalhamento elástico, pois não há transferência de energia dos fótons espalhados. O que ocorre é à interação dos fótons com o campo Coulombiano do núcleo do átomo, provocando acelerações nos elétrons. Estes elétrons vão reemitir ondas eletromagnéticas de mesma frequência e fase com relação às ondas incidentes, espalhando radiações em todas as direções. (EISBERG, 1979; MOLARI, 2016; LOPES, 2016).

Figura 3 – Diagrama esquemático do espalhamento Thomson



Fonte: (MOREIRA, 2006, p. 23)

A secção de choque diferencial para o espalhamento Thomson $d\sigma_T$ é

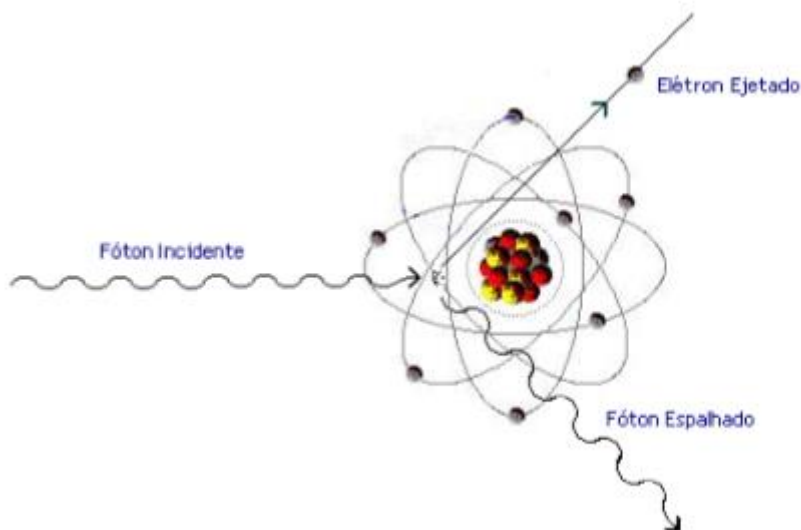
dada por (BURCHAM, 1974), válida para $hf \ll m_e c^2$.

$$d\sigma_T = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \right)^2 \quad 10$$

2.2.3 Espalhamento Compton

O espalhamento Compton é um espalhamento inelástico. O fóton incidente é espalhado por um elétron atômico fracamente ligado, geralmente são elétrons das camadas externas. O fóton incidente transfere parte da energia para o elétron atômico, ejetando-o da eletrosfera do átomo. O elétron ejetado sairá com uma energia cinética igual à energia transferida do fóton incidente menos a sua energia de ligação. Conseqüentemente, o fóton sai com certo ângulo com relação a sua direção original e com menor energia que tinha inicialmente (KNOLL, 2000; LEO, 1994; APPOLONI, 2006; KAPLAN, 1978; IKEOKA, 2014). A representação esquemática do espalhamento Compton está ilustrada na figura 4.

Figura 4 – Diagrama esquemático do espalhamento Compton



Fonte: (MOREIRA, 2006, p. 21)

A energia do fóton espalhado é dada por:

$$h\nu' = \frac{hf}{1 + \frac{hf}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)} \quad 11$$

onde m_0c^2 é a energia de repouso do elétron (0,511 MeV) e θ é o ângulo com que o fóton incidente foi espalhado com relação a sua direção original (KNOLL, 2000; LEO, 1994; APPOLONI, 2006).

Quando a energia de ligação dos elétrons orbitais se torna desprezível, quando comparada com a energia do fóton incidente, aumenta-se a probabilidade de ocorrer o espalhamento Compton. Também é importante ressaltar que o espalhamento Compton depende linearmente com o Z do material absorvedor e é inversamente proporcional à energia do fóton incidente.

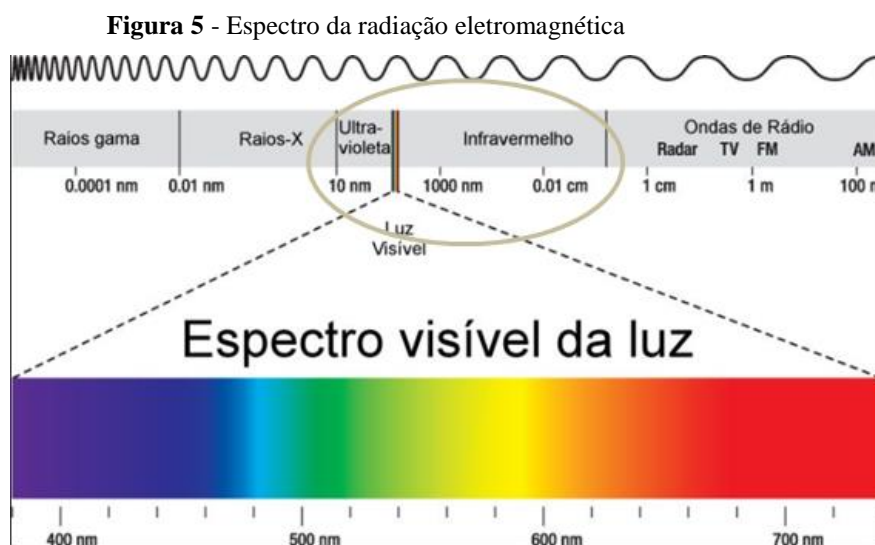
A seção de choque para o espalhamento Compton é descrita pela fórmula de Klein-Nishina,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = Zr_0^2 \left(\frac{1}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)} \right)^2 \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \left(1 + \frac{\alpha^2(1 - \cos \theta)^2}{(1 + \cos^2 \theta)[1 + (1 - \cos \theta)]} \right) \quad 12$$

onde $\alpha = hf / m_0c^2$, r_0 é o raio do elétron clássico e Z é o número atômico (KNOLL, 2000).

2.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA NO VISÍVEL (UV-VIS)

O estudo da interação da radiação com a matéria, na faixa do ultravioleta visível e infravermelho, é parte consistente da espectroscopia, qualquer que seja o seu estado físico, sólido, líquido ou gasoso desta. O espectro destas faixas de radiação e outras podem ser visto na figura 5, apresentado esquematicamente.



Fonte: Google imagens

Processos físicos como reflexão, refração, absorção, espalhamentos, fluorescência e reações químicas, como quebras de ligações moleculares, podem ocorrer simultaneamente quando a radiação interage com a matéria.

A energia que as moléculas adquirem devido à incidência da radiação pode ser expressa como a soma das energias vibracionais, rotacionais e eletrônicas, sendo a energia eletrônica o tipo de energia mais intensa destas citadas (BRANDÃO, 2006).

Como a absorção de energias depende da estrutura eletrônica da molécula, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis tem ampla aplicação na caracterização de diversas espécies orgânicas e inorgânicas (TEIXEIRA, 2010).

O espectro de uma única transição eletrônica, a princípio, deveria corresponder a uma única linha discreta, porém, está hipótese não se concretiza, devido ao fato da energia absorvida ser quantizada. Como a absorção eletrônica se sobrepõe a subníveis rotacionais e vibracionais, o espectro de UV-Vis tem o aspecto de uma banda larga (TEIXEIRA, 2010).

A banda de absorção tem como características principais a posição e a intensidade. O centroide da banda da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia necessária para que ocorra a transição eletrônica é de igual valor. A dependência da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico corresponderá ao valor da intensidade da banda (TEIXEIRA, 2010).

A banda do ultravioleta é formada por radiações mais energéticas que a luz visível, ou seja, com menor comprimento de onda e é por isso que penetra mais profundamente na pele, causando queimaduras quando um indivíduo fica muito tempo exposto à radiação solar.

O processo de absorção se inicia quando a luz passa através da amostra. A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente (I_0) e a radiação emitida (I). A quantidade de luz emitida é expressa tanto em transmitância (T) como absorbância (A). A transmitância é definido como sendo:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 13$$

E a relação da transmitância com a absorbância (A) é:

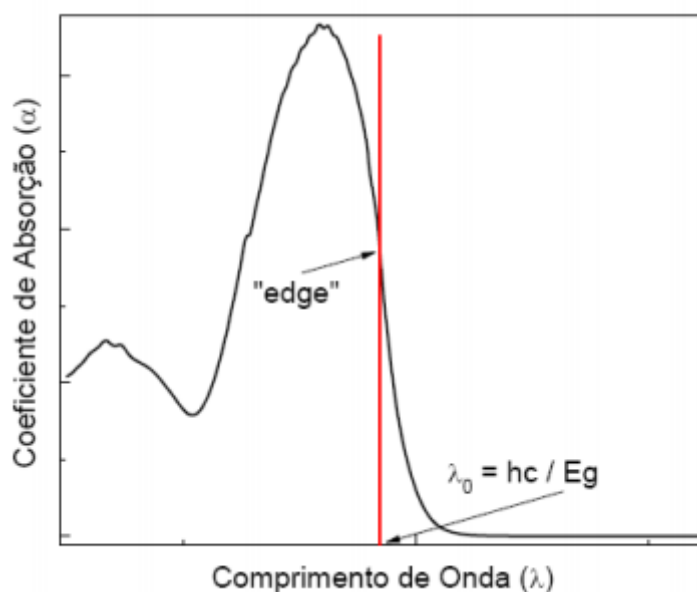
$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T \quad 14$$

A fração de luz absorvida por cada camada da amostra é a mesma. A Lei de Lambert-Beer é a expressão mais comumente utilizada para expressar a intensidade da luz. Esta Lei estabelece que absorvância é diretamente proporcional ao caminho (b) que a luz percorre na amostra, à concentração (c) e à absortividade (ϵ):

$$A = \epsilon cb = \log \frac{I_0}{I} \quad 15$$

As medidas de absorção óptica também são de grande utilidade por permitirem a determinação do *gap* óptico de materiais orgânicos depositados na forma de filmes finos (QUIRINO, 2007). Para isso, determina-se o comprimento de onda da absorção fundamental, chamado de “*edge*”, obtido a partir do ponto de inflexão da curva de absorvância, conforme pode ser visto na figura 6.

Figura 6 – Exemplo de um espectro de absorção com a identificação do *gap* óptico



Fonte: (TEIXEIRA, 2010, p. 88)

2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

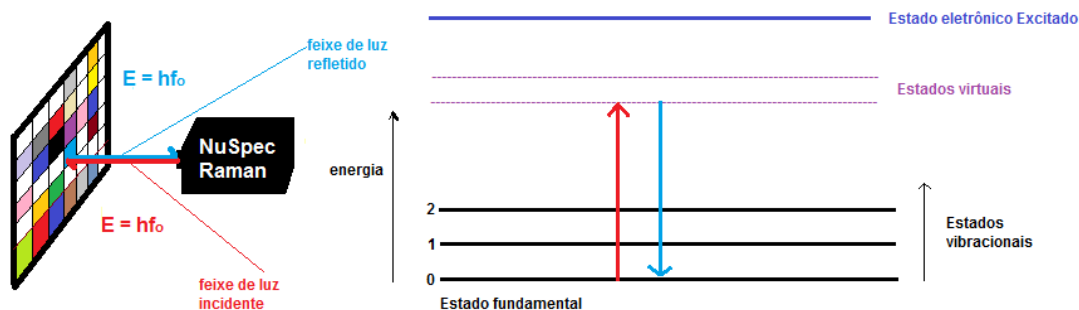
Ao incidir-se luz monocromática (na faixa do visível ou do ultravioleta) em uma amostra (gasosa, líquida ou sólida) a ser estudada, é possível,

através de um detector apropriado, observar-se o espectro da luz espalhada pelo material.

Podemos observar dois tipos de luz espalhada: a que provém do espalhamento Rayleigh, que é intensa e possui a mesma frequência da luz incidente (f_0), e a que provém do espalhamento Raman, que é muito fraca (com intensidades da ordem de 10^{-5} da intensidade do feixe incidente) e possui frequências $f_0 + f_m$ e $f_0 - f_m$, onde f_m é a frequência vibracional (FERRARO, 2003; WILSON JUNIOR, 1980).

Transições vibracionais podem ser observadas em infravermelho ou Raman. Na espectroscopia Raman, a amostra é irradiada por um intenso feixe de laser na região visível (f_0), e a luz espalhada é usualmente observada na direção perpendicular ao feixe incidente. A luz espalhada consiste de 2 tipos: uma, a radiação espalhada é inalterada em número de onda e isto é conhecido como espalhamento Rayleigh. Esta corresponde à maior parte da radiação espalhada, é forte e tem a mesma frequência que o feixe incidente (f_0).

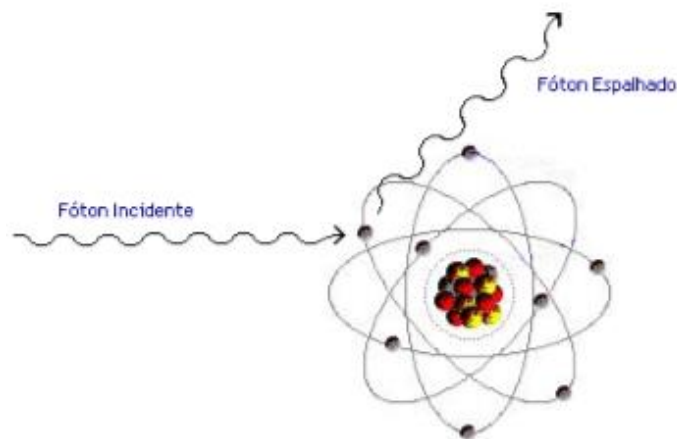
Figura 7 – Esquema representativo do espalhamento Rayleigh



Fonte: (BRUNO, 2013, p. 14)

O espalhamento Rayleigh é um espalhamento elástico do fóton incidente, de baixa energia, com o elétron atômico fortemente ligado a eletrosfera. Esse fenômeno também é conhecido como espalhamento coerente. Como se trata de um espalhamento elástico, o fóton espalhado continua com a mesma energia inicial, mudando apenas o seu momento linear (KNOLL, 2000; APPOLONI, 2006; TAUHATA, 2003). A representação esquemática do espalhamento Rayleigh está ilustrada na figura 8.

Figura 8 – Diagrama esquemático do efeito Rayleigh



Fonte: (MOREIRA, 2006, p. 22)

A maior probabilidade de ocorrência do espalhamento Rayleigh é para fótons de baixa energia e para materiais absorvedores de alto Z (TAUHATA, 2003).

A seção de choque do espalhamento Rayleigh é dada pela equação 16.

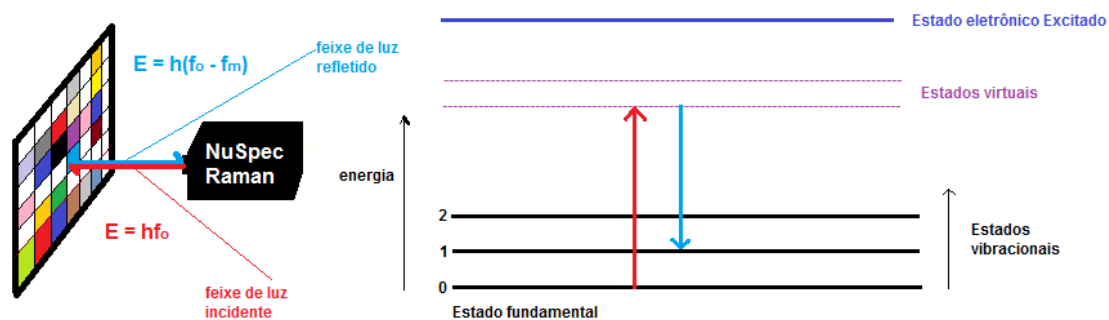
$$d\sigma_R = \left(\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m}\right) |f(\theta)|^2 \left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2}\right) d\Omega \quad 16$$

onde, $f(\theta)$ é o fator de espalhamento atômico, θ é o ângulo do espalhamento e $d\Omega$ é o ângulo sólido na direção de θ e $f(\theta)$ (BURCHAM, 1974).

De acordo com a equação 16, para λ grande, $f(\theta) \rightarrow Z$, e para λ pequenos (aproximação relativística menos válida) o espalhamento Rayleigh se concentra em ângulos dianteiros (Teoria da Difração). Por exemplo, a difração de Raios X por cristais é um espalhamento Rayleigh (BURCHAM, 1974).

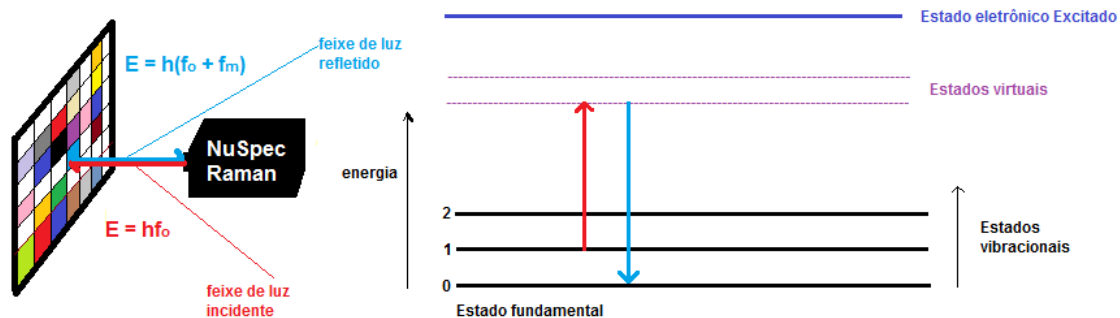
A outra forma de espalhamento de luz é chamada de espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes. Pequena proporção da luz espalhada é levemente aumentada ou diminuída em número de ondas. É muito fraca, aproximadamente 10^{-5} do feixe incidente, e tem frequências $f_0 \pm f_m$, onde f_m é a frequência vibracional da molécula. Quando se aumenta o número de onda, o processo é conhecido como espalhamento Raman Stokes ($f_0 - f_m$), enquanto que o decréscimo no número de onda é associado com o espalhamento Raman anti-Stokes ($f_0 + f_m$) (FERRARO, 2003; WILSON JUNIOR, 1980).

Figura 9 – Esquema representativo do espalhamento Stokes



Fonte: (BRUNO, 2013, p. 14)

Figura 10 – Esquema representativo do espalhamento anti-Stokes



Fonte: (BRUNO, 2013, p. 15)

Portanto, em espectroscopia Raman, mede-se a frequência vibracional (f_m) como uma mudança do feixe de frequência incidente (f_0). Espectros Raman são medidos na região do visível onde a excitação, bem como as linhas Raman, aparecem.

De acordo com a teoria clássica, espalhamento Raman pode ser explicado da seguinte forma: a intensidade do campo elétrico (E) da onda eletromagnética (feixe de laser) flutua com tempo (t) (Eq. 1).

Se uma molécula diatômica é irradiada por esta luz, um momento de dipolo elétrico P é induzido:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi f_0 t, \quad 17$$

Aqui, α é uma constante de proporcionalidade e é chamada de

polarizabilidade. Se a molécula está vibrando com uma frequência f_m , o deslocamento nuclear q é escrito;

$$q = q_0 \cos 2\pi f_m t, \quad 18$$

onde q_0 é a amplitude vibracional. Para uma amplitude de vibração pequena, α é uma função linear de q . Assim, pode-se escrever,

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha / \partial q)_0 q_0 + \dots \quad 19$$

aqui, α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, e $(\partial\alpha / \partial q)_0$ é a taxa de troca de α com respeito a troca em q , avaliada na posição de equilíbrio.

Combinando as equações 17 com 18 e 19, obtem-se;

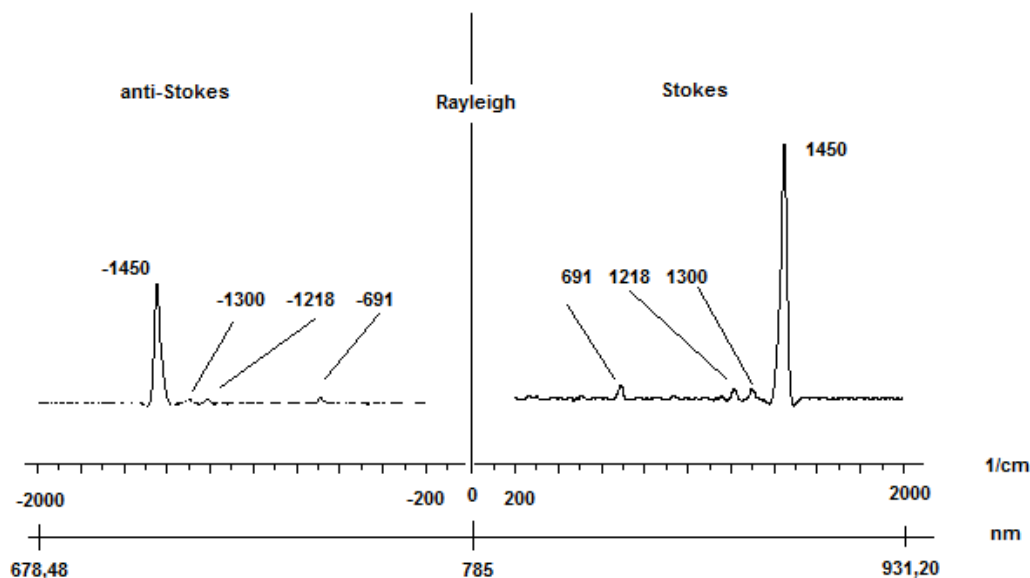
$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos 2\pi f_0 t \\ P &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi f_0 t + (\partial\alpha / \partial q)_0 q E_0 \cos 2\pi f_0 t \\ P &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi f_0 t + (\partial\alpha / \partial q)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi f_0 t \cos 2\pi f_m t \\ P &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi f_0 t + \frac{1}{2} (\partial\alpha / \partial q)_0 q_0 E_0 [\cos \{2\pi(f_0 + f_m)t\} \\ &\quad + \cos \{2\pi(f_0 - f_m)t\}]. \end{aligned} \quad 20$$

De acordo com a teoria clássica, o primeiro termo representa um dipolo oscilante que irradia luz de frequência f_0 (espalhamento Rayleigh), enquanto o segundo termo corresponde ao espalhamento Raman de frequência $f_0 + f_m$ (anti-Stokes) e $f_0 - f_m$ (Stokes). Se $(\partial\alpha / \partial q)_0$ é zero, a vibração não é Raman ativo. Para se ter Raman ativo, a taxa de troca de polarizabilidade (α) com a vibração não deve ser zero.

A figura 11 mostra um espectro da luz espalhada após interagir com o pigmento amarelo indiano. A diferença entre a energia da luz incidente e da luz espalhada está indicada no eixo horizontal. A unidade utilizada para representar espectros Raman é o número de onda e é dada por cm^{-1} . A escala é diretamente proporcional à energia e a frequência (1 cm^{-1} corresponde a $1,24 \times 10^{-4} \text{ eV}$). Verifica-se que no espectro gerado está presente os três espalhamento descritos acima e para o espalhamento anti-Stokes a intensidade é menos intenso comparado com o espalhamento Stokes. Na região Rayleigh o espectrômetro efetua um corte no espectro e posteriormente fornece apenas a região de maior interesse que é a região Stokes. A

posição de corte corresponde ao comprimento de onda de excitação do laser, no caso deste trabalho foram utilizados em 532 nm e 785 nm.

Figura 11 – Espectro Raman do pigmento Amarelo Indiano com excitação do laser em 785 nm



Fonte: (BRUNO, 2013, p. 17)

Espalhamento Raman Ressonante (RR) ocorre quando a linha de excitação é escolhida de modo que a energia intercepta os diversos estado eletrônico excitado. No estado líquidos e sólido, níveis de vibração são ampliados para produzir um contínuo. No estado gasoso, existe um nível contínuo acima de uma série de níveis discretos. Excitação desses níveis contínuos produz espectros RR que mostram um aumento extremamente forte de bandas Raman originárias nesta transição eletrônica particular. Ressonância de Fluorescência (RF) ocorre quando a molécula é excitada para um nível discreto de estados eletrônicos excitados (FERRARO, 2003). Espectros de fluorescência são observados quando a molécula do estado excitado decai para um nível vibracional menor via transições radionizantes e então emitem radiação. O tempo de vida de estado excitado em RR é muito curto ($\sim 10^{-14}$ s), enquanto aqueles em RF e fluorescência são muito longos ($\sim 10^{-8}$ a 10^{-5} s).

2.4.1 Regras de Seleção para Espectros Raman

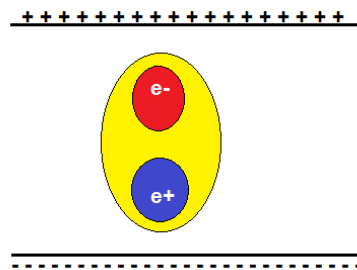
A regra de seleção deve ser aplicada para cada vibração normal para determinar se a vibração é ativa nos espectros Raman. De acordo com a mecânica

quântica uma vibração é um Raman ativo se a polarizabilidade é trocada durante a vibração (FERRARO, 2003).

Quando uma molécula esta sujeita a receber um feixe de *laser*, um campo elétrico está interagindo com a mesma, ocasionando distorções desde que núcleos carregados positivamente sejam atraídos para o polo negativo, e elétrons para o polo positivo (Fig. 12). Essa separação de cargas produz um momento de dipolo induzido (P) dado por:

$$P = \alpha E \quad 21$$

Figura 12 – Polarização de uma molécula diatômica em um campo elétrico



Fonte: (FERRARO, 2003, p. 23)

Sendo P e E vetores consistindo de três componentes nas direções (x, y e z), a equação 21 deve ser escrita como;

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z, \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z, \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad 22$$

Em forma de matriz isto pode ser escrito como

$$\begin{vmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{vmatrix} \quad 23$$

A primeira matriz do lado direito é chamada de *tensor de*

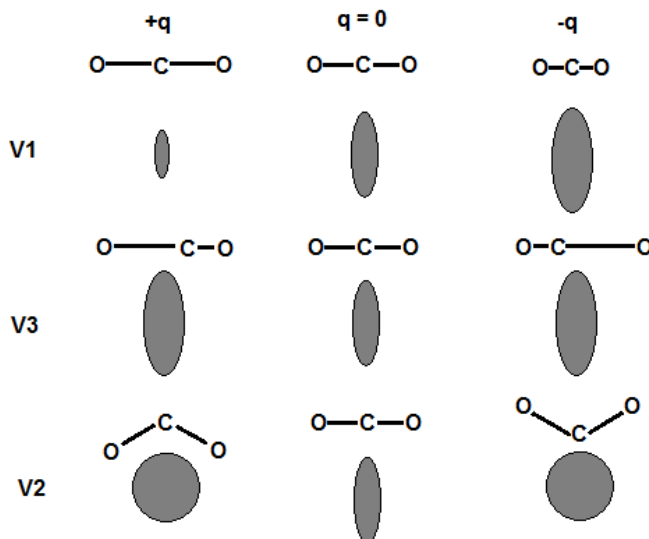
polarizabilidade. Em espalhamento Raman normal, este tensor é simétrico:

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx}, \alpha_{xz} = \alpha_{zx} \text{ e } \alpha_{yz} = \alpha_{zy} \quad 24$$

Se um desses componentes do tensor de polarizabilidade é alterado durante a vibração, de acordo com a mecânica quântica, a vibração é dita ser Raman ativo.

Uma molécula linear tal como CO₂, possui sua núvem de elétrons em forma ovulada com seção transversal circular. Nas moléculas, os elétrons são mais polarizados, ou seja, possuem polarizabilidade alta ao longo da ligação química do que na direção perpendicular a ela. Se plotar α_i (α na direção i) do centro de gravidade em todas as direções, uma superfície tridimensional aparecerá. Convencionalmente, plota-se $1/\sqrt{\alpha_i}$ ao invés de α_i sozinho e chama-se o resultado do corpo tridimensional de polarizabilidade elipsoide. A figura 13 mostra a mudança de um certo elipsoide durante a vibração normal.

Figura 13 – Mudanças em polarizabilidade elipsoide durante vibração da molécula do CO₂

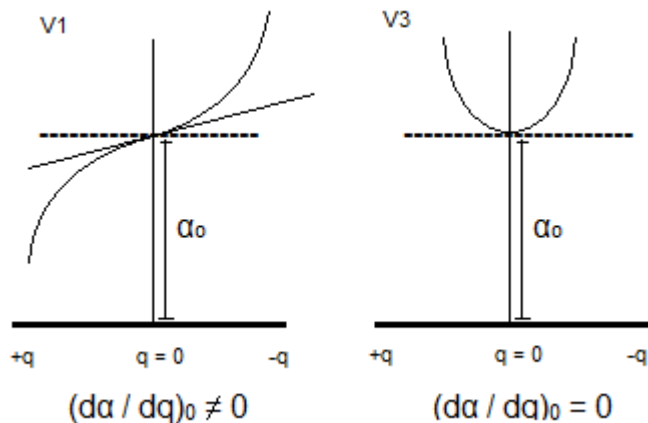


Fonte: (FERRARO, 2003, p. 24)

Em termos da polarizabilidade elipsoide, a vibração será Raman ativa se o tamanho, forma ou orientação muda durante a vibração normal. Na vibração ν_1 , o tamanho da elipsoide é mudada; os elementos diagonais (α_{xx} , α_{yy} e α_{zz}) são alteradas durante a vibração ν_3 , a elipsoide nos dois deslocamentos extremos (+q e -q) são

exatamente a mesma neste caso, logo, esta vibração não é Raman ativo se considerar um deslocamento pequeno. A diferença entre o v_1 e v_3 é mostrado na figura 14.

Figura 14 – Diferença entre a vibração v_1 e v_3 na molécula de CO_2

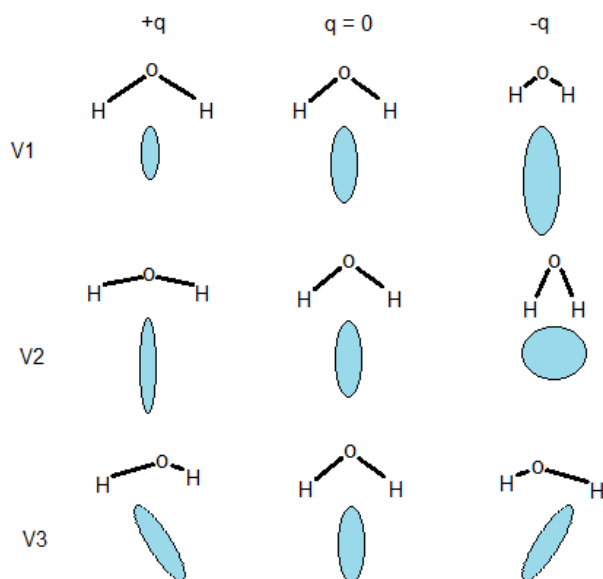


Fonte: (FERRARO, 2003, p. 24)

A atividade Raman é determinada por $(d\alpha/dq)_0$ (declive perto da posição de equilíbrio). Durante a vibração v_2 , a forma da elipsoide é como uma esfera nas duas configurações extremas. No entanto, o tamanho e a forma da elipsoide são exatamente a mesma em $+q$ e $-q$. Assim, esta não é Raman ativo pela mesma razão de v_3 . Como estes exemplos mostram, não é necessário descobrir o tamanho exato, forma ou orientação da elipsoide para determinar atividade Raman.

A figura 15 ilustra a troca na polarizabilidade elipsoide durante a vibração normal da molécula de H_2O .

Figura 15 – Alterações na polarizabilidade elipsoide durante a vibração normal da molécula de H₂O



Fonte: (FERRARO, 2003, p. 25)

A vibração v_1 é Raman ativo, assim como a vibração v_2 também é Raman ativo por causa do formato diferente do elipsoide em +q e -q. Em termos do tensor de polarizabilidade, α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} , são todos mudados com diferentes taxas. Finalmente, a vibração v_3 é Raman ativo por causa da orientação da elipsoide que é alterada durante a vibração. Esta atividade ocorre por que o elemento diagonal (α_{yz} neste caso) é alterado.

2.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF)

A análise por fluorescência de Raios X é um método qualitativo baseado nos número de Raios X detectados por unidade de tempo. Quando devidamente excitados, os elementos que constituem a amostra emitem energia e intensidade dos Raios X característicos de cada elemento (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Para que ocorram as transições eletrônicas, que darão origem aos Raios X característicos nos átomos é necessário retirar os elétrons das camadas K, L, M e N, que são as mais internas dos átomos, através do efeito fotoelétrico e por consequência, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância deixada pelos elétrons retirados.

Para cada transição eletrônica realizada, ocasionará em perda de energia para o elétron. Esta energia é emitida na forma de um fóton de Raios X de energia característica e bem definida para cada elemento.

A concentração de cada elemento que constitui a amostra definirá as intensidades dos Raios X característicos. (PARREIRA, 2007; NASCIMENTO FILHO, 1999).

2.5.1 Excitação dos Elementos

A excitação dos elementos que compõem a amostra emitirá Raios X característicos quando: a excitação ocorrer por elétrons, prótons ou íons acelerados; a excitação ocorrer por Raios X, partículas alfa, beta negativas e Raios gama emitidos por radionuclídeos (NASCIMENTO FILHO, 1999).

O menor valor de energia de excitação, para ocasionar na emissão de Raios X característicos, deve ser superior à energia de ligação do elétron das camadas mais internas do átomo (IKEOKA, 2009). Esta energia de ligação eletrônica pode ser calculada pela equação 25.

$$E = \frac{me^4(Z-b)^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad 25$$

onde E é a energia de ligação eletrônica, m é a massa de repouso do elétron, e é a carga elétrica do elétron, Z é o número atômico do elemento emissor de Raios X, b é a constante de Moseley (b = 1 e b = 7,4 para as camadas K e L, respectivamente), ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo, h é a constante de Planck e n o número quântico principal (n = 1 para a camada K, n = 2 para a camada L, etc.) (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Substituindo na equação 25, os valores das constantes no Sistema Internacional de unidades (SI), a energia é dada por

$$E = \frac{13,65 (Z-b)^2}{n^2} \quad 26$$

2.5.2 Linhas dos Raios X Característicos

Os elétrons da camada mais interna do átomo, após serem ejetados, deixa uma vacância na camada eletrônica ficando com a configuração eletrônica em um estado excitado. Por consequência, os elétrons das camadas mais externas irão preencher a vacância deixada na camada mais interna, ocorrerá a emissão de Raio X de energia característica, cujo valor depende da diferença entre a energia de ligação do elétron nos dois níveis inicial e final assim como mostra a equação 27 (KNOLL, 2000; NASCIMENTO FILHO, 1999):

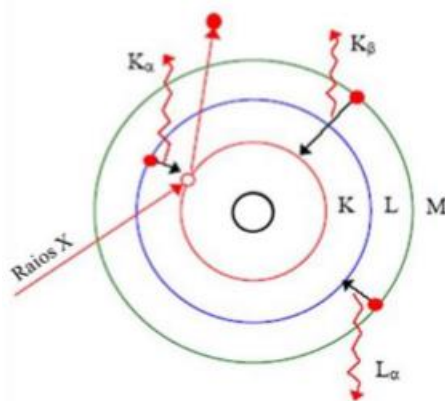
$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad 27$$

onde E_x é a energia do Raio X característico emitido; E_{ni} é a energias do elétron no nível inicial; e E_{nf} energias do elétron no nível final (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A vacância deixada pelo elétron que fez a transição eletrônica será preenchida por outro elétron mais energético, repetindo-se até que o íon resultante terá uma vacância na camada de valência, podendo compartilhar elétrons com outros átomos do meio (IKEOKA, 2014).

Quando a vacância situada na camada K é preenchida por um elétron das camadas L ou M, ocorrerá à emissão dos Raios X K_α ou K_β , respectivamente, sendo que a probabilidade de ocorrer a emissão do Raio X K_α é maior que a emissão do K_β . Quando a vacância situada na camada L é preenchida por um elétron das camadas M ou N, ocorrerá a emissão dos Raios X L_α ou L_β , respectivamente, como mostra a figura 16.

Figura 16 – Diagrama esquemático da emissão de Raios X característicos e algumas das possíveis transições



Fonte: (IKEOKA, 2014, p. 48)

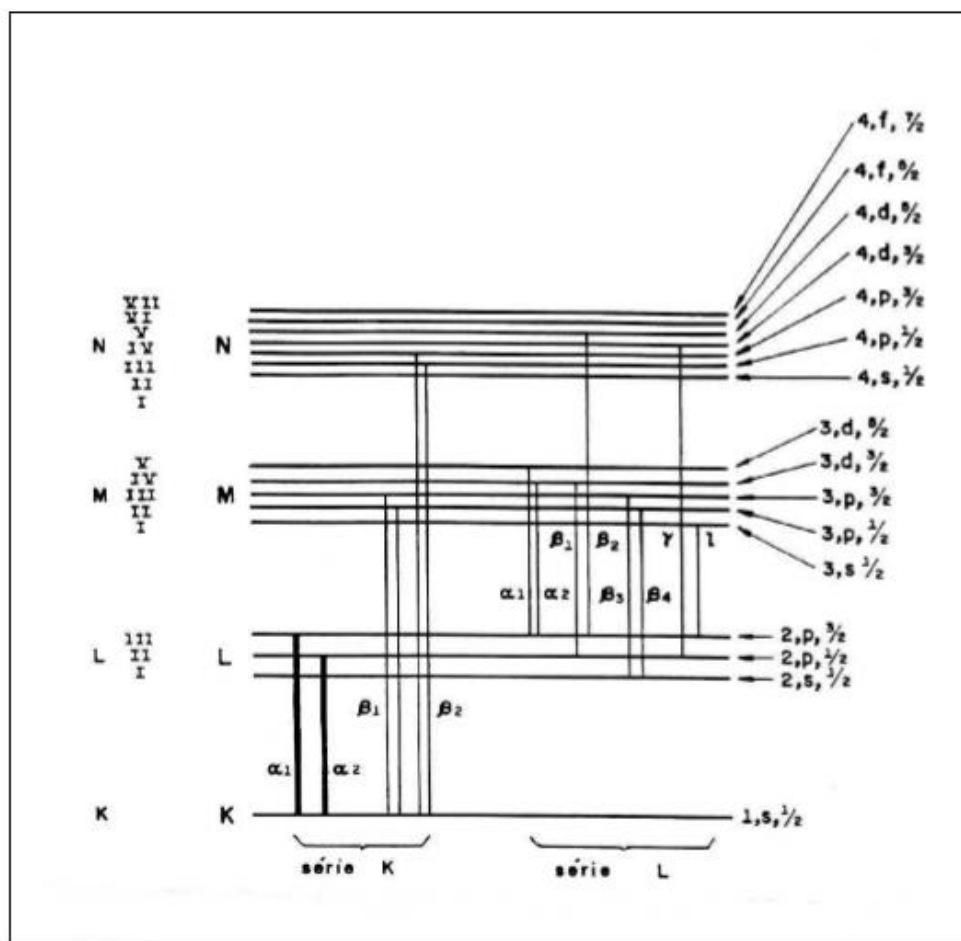
2.5.3 Linhas Espectrais

Cada camada ou nível é dividido em vários subníveis, onde esses subníveis têm energias muito próximas. A emissão das linhas espectrais dos Raios X característicos de um elemento qualquer obedece às regras de seleção da mecânica quântica (IKEOKA, 2014). Os números quânticos associados a cada estado energético do átomo são: n - número quântico principal, associado às camadas orbitais K, L, M, N..., onde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, respectivamente; ℓ - número quântico angular, associado aos subníveis s, p, d, f, g..., onde $\ell = 0$ a $n - 1$; S - número quântico de spin, sendo $S = \frac{1}{2}$; J - número quântico total, onde $J = \ell \pm S$, com a restrição que ele não assuma valores negativos.

Para que ocorra a transição eletrônica, a variação entre os estados inicial e final deve obedecer às seguintes condições: $\Delta n \geq 1$; $\Delta \ell = \pm 1$; $\Delta J = \pm 1$ ou 0 .

A figura 17 mostra o diagrama parcial dos níveis de energia que conduzem à emissão das linhas espectrais K e L, sendo que a energia dos Raios X característicos é obtida pela equação 27.

Figura 17 – Diagrama parcial dos níveis de energia que conduzem à emissão das linhas espectrais das séries K e L para um elemento qualquer

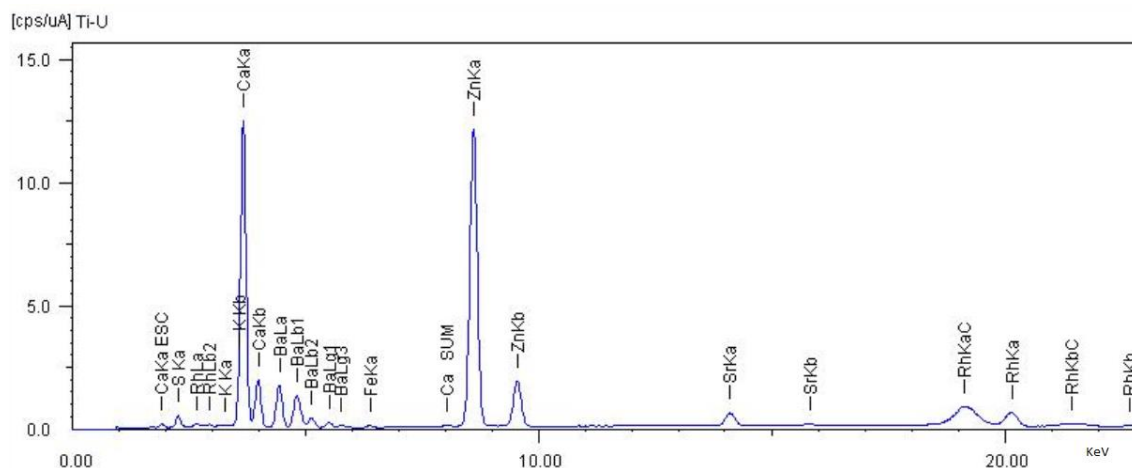


Fonte: (BIRKS, 1969)

Para os elementos de número atômico pequeno, as transições $L_{II} \rightarrow K$, $L_{III} \rightarrow K$, $M_{II} \rightarrow K$ e $M_{III} \rightarrow K$ têm energias muito próximas devido aos seus subníveis serem muito próximos. Mesmo utilizando um detector de alta resolução, como Si(Li), não é possível separar esses Raios X. Por isso, esses Raios X são denominados genericamente de Raios X K_α para as transições L e K_β para as transições M (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Com isso, nota-se que para um trabalho experimental as considerações feitas no item 2.5.2 abordam claramente as transições eletrônicas observadas nos espectros, conforme está ilustrada na figura 18.

Figura 18 – Espectro de energia de uma amostra de tinta guache medido com tubo de Raios X com ânodo de Rh

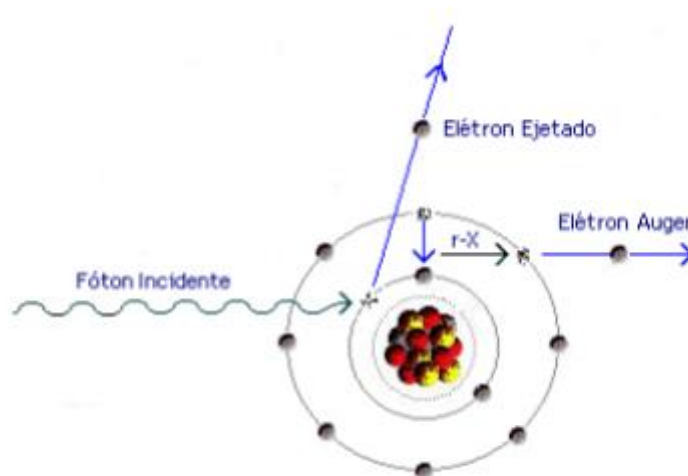


Fonte: O autor

2.5.4 Elétrons Auger

A liberação do excesso de energia em um átomo excitado, pode ocorrer transferindo-a diretamente para um elétron de uma camada mais externa, ao invés de ser liberada pela emissão de Raios X característicos. Estes elétrons são denominados de elétrons Auger e são bastante significativo para elementos de baixo Z (KNOLL, 2000; LEO, 1994; TAUHATA, 2003; APPOLONI, 2006; IKEOKA, 2014). A representação esquemática do processo de emissão dos elétrons Auger está ilustrada na figura 19.

Figura 19 – Diagrama esquemático do processo de emissão dos elétrons Auger



Fonte: (IKEOKA, 2014, p.51)

2.5.5 Intensidade de Emissão e Produção de Fluorescência

Considerando a linha $K_{\alpha 1}$, a intensidade de emissão desta linha depende da: 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 pelo próprio átomo através do efeito Auger.

A primeira condição está relacionada com a absorção dos fótons pela matéria, caracterizada pelo coeficiente de absorção de massa μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), que inclui os efeitos fotoelétrico e espalhamento Compton (TERTIAN, 1982; IKEOKA, 2014);

$$\mu = \tau + \sigma \quad 28$$

onde, τ é o coeficiente de absorção por efeito fotoelétrico ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e σ é o coeficiente de absorção por espalhamento Compton ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

O efeito predominante no coeficiente de absorção de massa, para a faixa de energia de 0 a 100 keV é o efeito fotoelétrico τ , que corresponde a aproximadamente 95% do coeficiente de absorção total μ .

A regra de seleção da mecânica quântica rege a segunda condição, que é a probabilidade de transição, sendo responsável, em princípio, pelas intensidades relativas das linhas emitidas dentro de uma mesma série espectral.

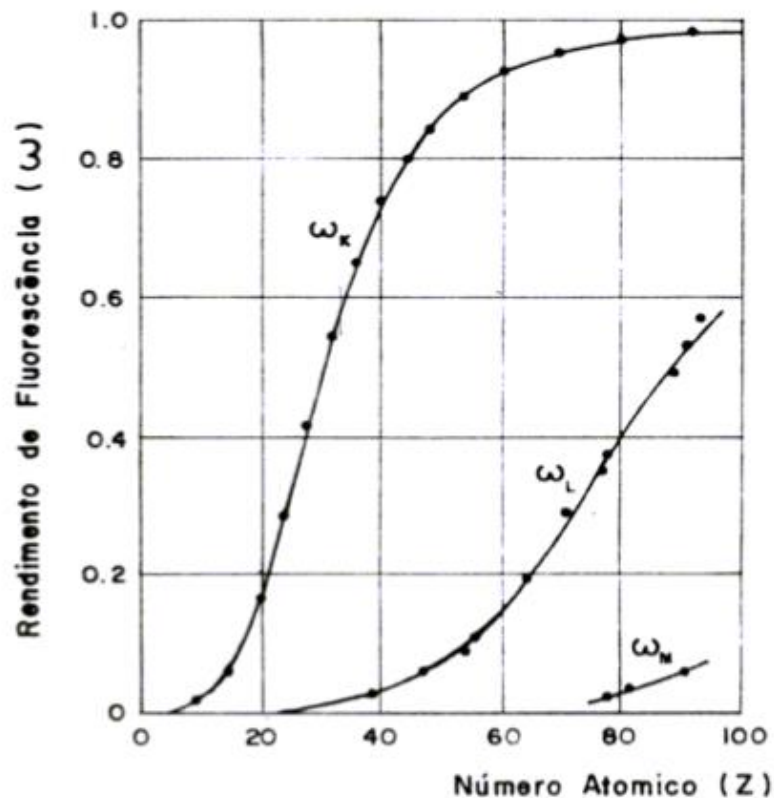
A probabilidade de não ocorrer o efeito Auger, terceira condição, está relacionada ao rendimento de fluorescência para a camada K, ω_K , definida como (TERTIAN, 1982; IKEOKA, 2014):

$$\omega_K = N_f / N_k \quad 29$$

onde, N_f é o número de fótons característicos que efetivamente abandonaram o átomo e N_k é o número de vacâncias na camada K.

Do mesmo modo pode ser definido o rendimento para as camadas L e M, como ω_L e ω_M . A figura 20 mostra o rendimento de fluorescência em função do número atômico dos elementos.

Figura 20 – Rendimento de fluorescência para a camada K, L e M para alvo fino, em função do número atômico dos elementos



Fonte: (TERTIAN, 1982)

2.5.6 Detecção dos Raios X Característicos

Os Raios X são detectados, em um mesmo espectro, e selecionados através dos pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado.

Os equipamentos de EDXRF normalmente utilizam: detectores semicondutores para a detecção dos Raios X característicos emitidos pela amostra; devem ser de alta resolução em energia e capazes de produzir pulsos eletrônicos com amplitudes proporcionais às energias dos Raios X detectados.

Um analisador multicanal acoplado ao sistema detector-amplificador irá separar os pulsos em cada canal de acordo com a sua amplitude. Acoplado ao analisador multicanal encontra-se um microcomputador programado para receber os pulsos já separados por canais e transformá-los em espectros. Estes espectros são gráficos que apresentam as contagens de pulsos em função dos canais do detector, sendo a área sob o pico proporcional à intensidade do Raio X emitido por um elemento e conseqüentemente proporcional à sua concentração na amostra (IKEOKA, 2014).

2.6 ANÁLISE MULTIVARIADA

A análise multivariada utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para aquisição e tratamento de informações relevantes, obtidas em procedimentos analíticos (CORREIA, 2007; FERREIRA, 2015.a.).

A análise de componentes principais (PCA – *Principal Component Analysis*) será uma das ferramentas a serem utilizadas neste trabalho.

Dos principais modelos de calibração, tais como, a Regressão Linear Múltipla (MLR - *Multiple Linear Regression*), a Regressão por Componentes Principais (PCR - *Principal Components Regression*) e a Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS - *Partial Least Squares*), apenas será utilizado neste trabalho o modelo PLS. A principal diferença entre estes procedimentos está na forma como os coeficientes de regressão são obtidos. (ALVES, 2009).

2.6.1 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A análise de componentes principais foi introduzida em 1901 por Karl Pearson (PEARSON, 1901), como um análogo ao teorema dos eixos perpendiculares na mecânica. Na década de 1930, o método foi desenvolvido por Harold Hotelling (HOTELLING, 1933; HOTELLING, 1936) revolucionando a utilização dos métodos multivariados (FERREIRA, 2015.b.)

PCA é um método que utiliza-se de dados multivariados, reduzindo a dimensão do espaço original do conjunto de dados, sem afetar a relação que existente dos dados analisados. O resultado desta redução de espaço é a indicação dos principais dados do conjunto de dados inicial, tornando-se assim mais evidente a análise visual. Desta forma, pode-se verificar as diferenças entre variáveis e amostras (MOLARI, 2016; FERREIRA, 2015.b.).

No conjunto de dados, caso haja correlações relevantes entre as variáveis, é aplicado uma redução do número de variáveis que descreverão todas as informações contidas no conjunto original de dados. Esta compressão dos dados é obtida realizando combinações lineares entre as variáveis originais, separando as que possuem informações semelhantes e o resultado é um novo conjunto de dados reduzido. Desta forma, é atribuído a este novo conjunto de dados a definição de componentes principais (FERREIRA, 2015.b.).

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 (MOLARI, 2016).

Dois propriedades importantes são relacionadas às componentes principais (PC): 1) não há relação entre elas e são ortogonais entre si. PC1 não está relacionada a PC2. Por exemplo, PC1 possui algumas informações e PC2 possui outro conjunto de informações; 2) PC1 é definida pela direção que descreve a máxima variância dos dados originais e PC2 tem a direção de máxima variância dos dados no subespaço ortogonal à PC1. As próximas PC são ortogonais as anteriores e orientadas de maneira que descrevam a máxima variância restante (FERREIRA, 2015.b.; ABDI, 2010).

Para iniciar a análise de componentes principais é necessário criar uma matriz de dados X ($l \times c$), onde l são as linhas que correspondem as amostras e c são as colunas, que correspondem as variáveis, que para este trabalho são os valores de intensidade dos espectros de cada amostra.

Algumas formas de se calcular as matriz de *Scores* e *Loadings* são descritas por FERREIRA, 2015.b.: Decomposição por Valores Singulares (SVD); Diagonalização da matriz de correlação; e Algoritmo NIPALS (*Non-linear Iterative Partial Least-Squares*).

O procedimento seguinte é a decomposição da matriz X em duas matrizes, nomeadas como S (*Scores*) e a matriz ortonormal L (*Loadings*).

$$X = S.L^X \quad 29$$

A matriz *Scores* está relacionada as amostras e a matriz *Loadings* relacionada as variáveis (SHAW, 2009; MOLARI, 2016). Cada c coluna da matriz L define a direção de um eixo ou variável.

Após definidos os novos eixos para cada componente principal, as amostras são projetadas em um novo conjunto de base que está relacionada a matriz de *Scores* representando-a da seguinte forma:

$$T = X.R \quad 30$$

Onde R é a matriz transformação dos eixos originais para as componentes principais e R é igual a L por ter suas colunas ortonormais. Tem-se, portanto:

$$T = X.L \quad 31$$

Após obtido o valor das n número de componentes principais, a matriz X pode ser reescrita como:

$$X = X' + r \quad 32$$

Onde r ($l \times c$) é a matriz de resíduos e $X' = S_n \cdot L_n$. As matrizes S_n e L_n são definidas como $S_n = [s_1 \dots s_n]$ e $L_n = [l_1 \dots l_n]$, assim:

$$[X] = X' + r = T_n L_n^T + r \quad 33$$

A equação 33 representa a redução da dimensionalidade do sistema, concentrando assim um valor menor de novas variáveis e a matriz residual deverá ser descartada.

Dentro deste contexto de análise exploratória de dados, neste trabalho também utilizou-se da análise de agrupamento por métodos hierárquicos, conhecida, também, como HCA (*Hierarchical Cluster Analysis*) que consiste em um outro método de reconhecimento de padrões não supervisionados.

HCA é utilizada para reduzir a dimensionalidade de grandes quantidades de dados. A finalidade principal é reunir amostras de tal modo que aquelas pertencentes a um mesmo grupo sejam mais parecidas entre si do que com amostras dos outros grupos (FERREIRA, 2015.b.).

Os resultados são apresentados na forma de dendograma (estrutura hierárquica dos dados).

2.6.2 REGRESSÃO PELO MÉTODO DOS QUADRADOS MÍNIMOS PARCIAIS (PLSR)

A regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) originou-se nas ciências sociais, mais especificamente na economia (WOLD, 1966), tornando-se o

método de regressão mais popular em quimiometria. (WOLD, 2001; FERREIRA, 2015.b.).

PLSR prevê um conjunto de variáveis dependentes a partir de um conjunto de variáveis independentes (ABDI, 2007), destacando-se de outros métodos de calibração pela simplicidade do algoritmo, excelente poder de previsão e robustez (ZAMORA et al., 1997).

Como em outros métodos, a PLSR aproxima o espaço dos dados originais por um espaço com dimensões reduzidas, diferenciando-se na decomposição da matriz X como solução principal, sendo a propriedade de interesse. A informação da propriedade de interesse é inserida no cálculo das variáveis latentes, que são mais eficazes na captura das informações relevantes para que seja construído do modelo de calibração (FERREIRA, 2015.b.).

Existem dois tipos de variantes no método PLSR, assim chamadas de PLS1 e PLS2. Na PLS1 cada coluna da matriz Y é modelada individualmente, calculando um conjunto separado de *Scores* e variáveis latentes. Na PLS2, calcula-se um único conjunto de *Scores* e variáveis latentes para todas as colunas da matriz Y (FERREIRA, 2015.b.).

As equações que regem o método PLS são:

$$X = T_n L_n^T + r \quad 34$$

$$Y = T_n b + r' \quad 35$$

Onde b é o vetor regressão e é estimado pelo método de quadrados mínimos; r e r' são matrizes resíduos que contêm a informação em X e Y, respectivamente e não foram modeladas.

A relação da matriz X com a Y se dá pela variável latente. A variável latente é obtida maximizando a covariância entre os *Scores* s das matrizes X e Y.

Os *Scores* são as coordenadas das amostras num sistema de eixos. Os gráficos de *Scores* permitem a identificação destas, bem como a análise de semelhanças, agrupamentos e *outliers*. Os *Loadings* se referem às variáveis presentes nos conjuntos de dados e, através da análise gráfica é possível à identificação das variáveis importantes, a classificação e a seleção das mesmas (ALVES, 2009).

O número de variáveis latentes utilizado para a construção do modelo de calibração deve proporcionar o menor erro possível de previsão. Quando é incluído

um grande número de variáveis latentes, os ruídos estatísticos são também incorporados causando o fenômeno conhecido por *overfitting*. No caso contrário, um número diminuto de variáveis latentes, existe o *underfitting* que é o resultado de um modelo não ajustado e inadequado para a previsão de novas amostras. (FERREIRA, 2015.a.).

A construção do modelo é dividida nas etapas de calibração e validação. A calibração é definida como uma série de operações que estabelecem, sob condições específicas, uma relação entre medidas instrumentais e valores para uma propriedade de interesse correspondente (FERREIRA, 2015.a.).

A saber, FERREIRA, 2015.b. aborda no livro “*Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações*” diversas técnicas envolvidas em análises multivariada de dados, dentre elas estão PCA, HCA e PLSR.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Desde a descoberta do efeito Raman, melhorias instrumentais continuam a dar novos impulsos à pesquisa espectroscópica. Exemplos são: a introdução de *lasers*, Raman por transformada de Fourier, espalhamento Raman por superfície melhorada, detectores de dispositivo de carga acoplado, espectroscopia Raman confocal e fibra óptica (VANDENABEELE, 2006). Com estas evoluções, novas aplicações da espectroscopia Raman em arte e arqueometria foram desenvolvidas (CLARK, 1995; HUONG, 1996; VANDENABEELE et al., 1999; DERBYSHIRE et al., 1999; BRODY et al., 2001).

Vandenabeele et al., 2007, abordaram a comparação da análise de dados, obtidas com instrumentos Raman portáteis, e enfatizaram as vantagens que este tipo de equipamento fornece para a análise em arte e arqueometria.

Vandenabeele, Edwards, Moens e Clark são alguns dos pesquisadores que publicaram diversos artigos com ênfase em análises de pinturas utilizando a espectroscopia Raman (EDWARDS et al., 2015; VANDENABEELE et al., 2001; CASADIO et al., 2012; VANDENABEELE et al., 2012). Estes, também, são autores de artigos que estabelecem critérios sobre como fazer este tipo de análise e sobre a fundamentação teórica de Raman (VANDENABEELE et al., 2006; VANDENABEELE et al., 2012; CLARK et al., 2004).

Muitas são as razões para a análise espectroscópica de antiguidades e objetos de arte. Uma dessas é o interesse nos materiais e técnicas que foram aplicados em um determinado período ou região. Ademais, a existência de anacronismos pode ser um sinal de restauração, retoque ou até falsificações (GALLI et al., 2014).

A identificação dos materiais por espectroscopia Raman é muitas vezes baseada na comparação do espectro Raman da substância desconhecida com um banco de dados Raman de materiais de referência. Uma das primeiras bibliotecas espectrais que foram publicadas é a do *University College London* (BELL et al., 1997), muitos outros bancos de dados de vários grupos foram surgindo (SCHERRER et al., 2009; AGUAYO et al., 2010; VANDERNABEELE et al., 2007; BURGIO et al., 2001; CASTRO et al., 2005; BURRAFATO et al., 2004), incluindo o trabalho do autor deste projeto, na pesquisa realizada em seu mestrado que pode ser facilmente acessado através do website <http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?view=vtls000189578> (BRUNO, 2013).

Nesta área de arqueometria, a cooperação entre historiadores da arte, trabalhadores dos museus, cientistas de conservação, físicos e químicos é muito produtiva e continuará a ser indispensável.

Outras áreas também estão em ascensão (biologia, forense e produtos farmacêuticos) no estudo com espectroscopia Raman (VANDENABEELE, 2010). Ruchita et al., 2011, ressalta a versatilidade das pesquisas com Raman.

No grupo LFNA da Universidade Estadual de Londrina, além das obras de arte e arqueometria, pesquisadores iniciaram trabalhos na área de agronomia com foco em pesticidas, algo que em nosso país será de grande contribuição, devido a grande produção de alimentos. O início deste trabalho pode ser verificado no site <http://www.uel.br/projetos/ramandatabase> onde o pesquisador apresenta um banco de dados Raman de pesticidas.

Ao olhar para a literatura, várias tendências podem ser observadas. Baraldi et al., 2008, abordam os trabalhos realizados em conferências de estudo com Raman.

Pesquisas em pigmentos utilizados em tatuagens (KELVIN et al., 2008; YAKES et al., 2017), WOLEDs em tecidos (DA SILVA et al., 2016), óleos e cosméticos (JENTZSCH et al., 2015), têm sido desenvolvidas, recentemente.

Na área forense, Buzzini e Susuki, 2016, apresentam uma revisão das aplicações Raman em diversas tintas do tipo: pintura automotiva, carimbo, canetas, tatuagem, entre outras. De Almeida et al., 2013, apresentam uma análise realizada em notas de dinheiro falsas e verdadeiras. Penido et al., 2016, apresentaram uma revisão, também nesta área, mas, com ênfase em toxicologia, onde a espectroscopia Raman é utilizada para identificar cocaína e outros tipos de drogas.

Dentro da pesquisa espectroscópica Raman sobre objetos arqueológicos e artísticos, diferentes linhas de pesquisa podem ser distinguidas: cerâmicas (DE WAAL, 2004; LOFRUMENTO et al., 2004; IKEOKA, 2014), porcelana (EDWARDS et al., 2004), vidros (COLOMBAN, 2004; ROBINET et al., 2004; BELLOT-GURLET et al., 2004), pinturas murais (MAZZEO et al., 2004; BRYLSBAERT et al., 2004; BERSANI et al., 2004; EDWARDS et al., 2007), pinturas em papéis (VANDENABEELE et al., 2005; CASTRO et al., 2004; WISE et al., 2004), pedras preciosas (REICHE et al., 2004), produtos de corrosão (HAYEZ et al., 2004; NEFF et al., 2004), óleos (EDWARDS et al., 2014) e minerais (COCCATO et al., 2016).

Tentar obter a quantidade máxima de informação de um objeto analisado é a melhor maneira de fazer análise em arte. Técnicas não-destrutivas, como a espectroscopia Raman, são de grande importância neste contexto. Além disso, a combinação de técnicas e métodos sempre é adequada.

Ao usar métodos complementares, a quantidade de informação obtida de uma determinada amostra é maximizada. A conclusão da técnica com a espectrometria de fluorescência de Raios X (XRF) é uma boa combinação, especialmente utilizando da instrumentação PXRF (ROSI et al., 2004; RICCI et al., 2004; CAMPOS et al., 2013; KAJIYA et al., 2014; RIZZUTTO et al., 2013; THOMÉ et al., 2012). WEST et al., 2015, apresentam uma revisão que descreve avanços no grupo de fluorescência de Raios X de técnicas publicadas aproximadamente entre abril de 2014 e Março de 2015 e, portanto, é restrito a uma seleção de trabalhos com desenvolvimentos no arsenal XRF. Um tópico ativo durante este período de revisão foi o de técnicas de imagem e, mais particularmente, da espectrometria micro XRF. Detectores semicondutores de Raios X a base de silício, como SDD e Si (PIN), continuam a refletir o uso rotineiro generalizado de tais dispositivos. A expansão significativa em estudos que avaliam o uso do campo instrumentação XRF portátil em aplicações geológicas, muitas vezes ainda provando a qualidade dos dados, em vez de adotar a técnica em aplicações de rotina. A radiação Síncrotron tornou-se uma técnica preferida para a análise de uma ampla gama de amostras arqueológicas, obras de arte, espécimes de museus e estudos ambientais. Houve um aumento substancial no número de pesquisadores chineses que investigam objetos de patrimônio cultural, especialmente porcelana, esmaltes e vidro. Avanços em TXRF e técnicas relacionadas continuam a aparecer com estudos sobre filmes e nanomateriais.

Outras técnicas também são utilizadas em combinação com a espectroscopia Raman para fazer análise de pigmentos (GALLI et al., 2004; LIMA et al. 2001; RIZZUTTO et al., 2014; PAG`ES-CAMAGNA et al., 2004.a. e 2004.b.; APPOLONI et al. 2013; RUIZ-MORENO et al.2004; CAMPOS, 2015; DONAIS et al., 2016; GAVRILOV et al., 2014).

Vandenabeele, 2004, já dizia que implementações de técnicas quimiométricas de processamento de dado seriam de extrema importância e traria resultados relevantes.

Pesquisadores começaram a implementar técnicas quimiométricas em seus algoritmos de processamento de dados (SMITH et al., 2001). Estas técnicas

abrangem a extração e a interpretação de dados. Análises do tipo: análise de componentes principais (PCA), análise de agrupamento hierárquico (HCA) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR), utilizando programas, são utilizadas para melhorar os resultados.

Alguns pesquisadores utilizaram análises multivariadas e algoritmos para tentar identificar bandas Raman automaticamente e também desenvolveram métodos para tentar quantificar misturas de pigmentos e outros (PALLIPURATH et al., 2014; CASTANYS et al., 2011; VIDAL, 2010; BREITMAN et al., 2003; BREITMAN et al., 2007; NUMATA et al., 2011; VANDENABEELE, 2011; COMA et al., 2000).

Essas técnicas e métodos de processamento de dados se tornarão cada vez mais importantes, especialmente quando a velocidade de coleta de dados estiver sendo reduzida. Por exemplo, quando planeja mapear uma determinada região de um artefato, esses métodos de processamento de dados podem ser muito úteis (PEREZ-PUEYO et al., 2004).

No artigo, *Estudo de espectros Raman de misturas de pigmentos* de Breitman et al., 2003, devido ao fato de que, na maioria dos casos, não é possível obter espectros de pigmentos únicos, desenvolveram uma ferramenta informatizada (denominada Analisador de Pigmentos) para identificar todos os pigmentos presentes nas amostras testadas. Quando misturas de pigmentos não se comportam como esperado, surgem problemas de identificação. Foi realizado um estudo comparativo com diferentes concentrações de dois pigmentos (Azul Ultramarino e *Massicot*). Utilizando das técnicas para análises de espectros, apresentadas neste artigo, descobriu-se que, em comparação com os resultados teóricos, alguns picos Raman de um pigmento não foram detectados na maioria das misturas de espectros Raman. Desta forma é apresentada a teoria de que, quando o coeficiente de reflexão de um componente é maior que o outro, pode ocorrer uma contribuição para os espectros de mistura.

Em outro artigo, Breitman et al., 2007, embora alguns problemas estejam envolvidos, a identificação de pigmentos individuais em misturas é tratada. Com a hipótese do princípio da superposição, o espectro da mistura deve ser a soma direta de cada espectro individual ponderado. Neste trabalho são mostradas várias misturas, onde se pode notar que o espectro da mistura não é qualitativamente proporcional à soma dos espectros individuais ponderados. Também houve alguns casos em que as bandas de um dos pigmentos não puderam ser detectadas no espectro da mistura. Esse comportamento não-linear pode ser atribuído a propriedades específicas

de cada material que são reveladas quando interagem uns com os outros. Por exemplo, as diferentes refletâncias ou o comprimento de onda do laser podem ser fatores determinantes nos resultados obtidos. Neste artigo citado, um método experimental foi projetado para caracterizar o comportamento quantitativo das bandas de Raman correspondentes a cada pigmento em uma mistura. Os coeficientes adequados são definidos e calculados para facilitar o estudo da contribuição espectral dos diferentes componentes de uma mistura.

Coma et al. (2003, apresentam as vantagens e desvantagens de dois métodos para a separação de misturas dos espectros Raman e uma nova solução para superar os problemas mencionados. Para tal fim, é fornecida a identificação das espécies e os resultados quantitativos (determinar seus perfis de concentração) dos métodos. As análises experimentais foram realizadas em duas etapas: primeiro calibrando os métodos com misturas conhecidas de dois compostos preparados no laboratório. Em segundo lugar, são testados os métodos com uma obra de arte real de 'El Greco'. Procedimentos para minimizar problemas, como extrema fluorescência e ruído, que surgem em obras de arte reais também são apresentados.

Vandenabeele, 2011, apresenta neste artigo uma proposta de abordagem inovadora, que se baseia em uma comparação multivariada de posições das bandas Raman. Podem ser utilizadas diferentes medidas de similaridade e são avaliadas com os espectros de amostras testes que foram registrados em diferentes espectrômetros, usando diferentes comprimentos de onda do *laser*. Além disso, este estudo avalia os desempenhos deste algoritmo para identificar diferentes compostos em misturas, por meio de uma abordagem interativa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os materiais utilizados para a realização deste trabalho de pesquisa, bem como as técnicas e os métodos usados para a obtenção dos resultados. Primeiramente, são descritas as amostras e suas preparações para início das medidas. Após, discorre-se, respectivamente, sobre os equipamentos, os laboratórios, as técnicas e os métodos de aquisição dos dados.

4.1 AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho consistiram em um tipo de tinta comumente utilizada por pintores, a saber, o guache.

Segundo o site <https://pt.wikipedia.org/wiki/Guache>, o guache é uma tinta parecida com a aquarela, porém, possui uma consistência mais líquida. Essa liquidez é devido a maior concentração de aglutinante (goma arábica) usada para fabricá-la. A tinta guache também é mais opaca, comparada à tinta aquarela, pois, adiciona-se carga até que se obtenha uma textura suficiente para que o papel, onde a tinta é aplicada, não seja visto. Além da goma arábica, que atua como ligante na composição da tinta guache também está a glicerina (plastificante), que a torna mais solúvel em água e garante a umidade para que a tinta não fique seca excessivamente; xarope, que resulta na maciez e age como plastificante; agente umectante, que favorece a fluidez; a dextrina, usada para suavizar a textura e a qualidade de alguns pigmentos.

O critério utilizado para a seleção das cores se baseou em cores que, na realização de medidas em espectroscopia Raman, resultassem em espectros Raman com bandas fortes e com boa relação sinal ruído. Também, o conhecimento do autor deste trabalho de pesquisa sobre os espectros Raman de diversos pigmentos e tintas relacionados à obra foi fundamental para a seleção de cores e para a compra destes materiais (BRUNO, 2013).

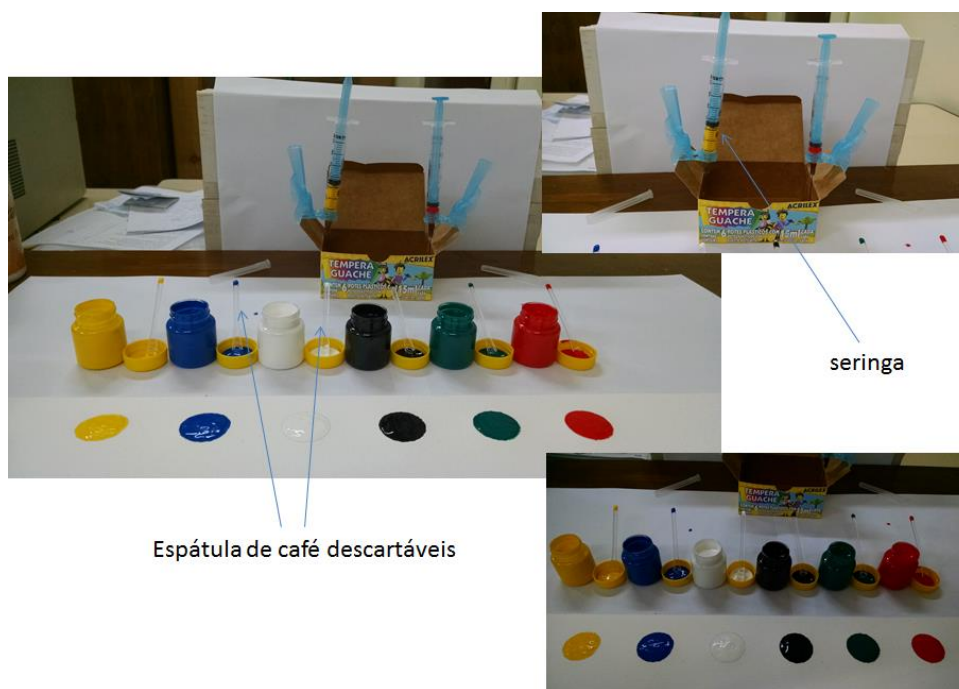
Após a seleção das cores, foi realizada uma pesquisa para a escolha da qualidade da tinta a ser estudada. Para tanto, buscou-se informações com restauradores da cidade de São Paulo, especificamente, do Museu de Arte Contemporânea (MAC-SP), para comprar a tinta guache, de melhor qualidade e a mais utilizada no ramo de pinturas em obras de arte, utilizadas por artistas que trabalham com esse tipo de tinta, atualmente. Optou-se também por utilizar outra opção de tinta guache, porém, com qualidade inferior.

A tinta guache de alta qualidade mais utilizada no ramo de pintura em obras de arte sugerida pelos restauradores foi à tinta da marca *Talens*. A tinta de baixa qualidade escolhida, a qual é facilmente encontrada em papelarias, foi à tinta guache da marca *Acrilex*.

As tintas *Acrilex* são facilmente encontradas em livrarias e papelarias e possui um valor de compra acessível, correspondendo a poucos reais a caixa com 6 cores.

Na figura 21 é apresentada a caixa de tintas guache da marca *Acrilex* utilizada nesse trabalho e suas 6 cores, a saber: amarelo, azul, branco, preto, verde e vermelho.

Figura 21 – Tintas guaches da marca *Acrilex*



Fonte: O autor

Foram compradas 11 diferentes cores de tinta guache da marca *Talens*, sendo 2 tonalidades de amarelos, 3 tonalidades de azuis, 1 tonalidade de branca, 1 tonalidade de preta, 3 tonalidades de verdes e 1 tonalidade de vermelha.

Na figura 22 são apresentadas às tintas guaches da marca *Talens* utilizadas neste trabalho.

Figura 22 – Tintas guaches da marca *Talens*



Fonte: O autor

É importante salientar que foram adquiridas e usadas 11 cores das 63 que a empresa *Talens* disponibiliza em seu site. O plantel de cores disponíveis desta empresa pode ser visto na figura 23. Além das tonalidades disponibilizadas pela empresa é possível verificar outras informações a respeito da tinta guache *Talens*, individualmente por cor, tais como, código universal dos pigmentos utilizados na preparação da tinta e o grau de luminosidade que a tinta produzirá com o passar dos anos em um ambiente comparado ao de um museu.

Figura 23 – Informativo de cores produzidas pela empresa *Talens*

colour chart Gouache Extra Fine Quality

White +++ 100 X PW6/PW5	Opaque white +++ 106 PW6/PW5	Naples yellow +++ 255 PW6/PY139/PY184	Lemon yellow (P) ++ 205 X PY3	Light yellow ++ 201 PY74/PY3	Yellow +++ 200 X PY74/PO67	Deep yellow +++ 202 X PY74/PO67	Light orange +++ 236 PY74/PO67	Orange * 235 X PR4/PY74
Flesh tint +++ 374 X PW6/PY42/PO43	Vermilion + 311 X PR4	Light red ++ 301 PR112	Scarlet ++ 334 X PR112/PV19	Deep red ++ 302 PR112/PV19	Carmine + 318 X PR112/PR23	Bordeaux + 375 PR23	Permrose (mag.) (P) +++ 397 X PV19/PR122	Rose +++ 357 X PV19
Deep rose ++ 362 X PV19/PR23	Red violet +++ 545 X PV19/PB29	Lilac +++ 556 X PV23/PV19/PW6	Violet +++ 536 X PV23/PV19	Blue violet +++ 548 X PV23/PB15/PB29	Ultramarine light +++ 505 X PB29	Ultramarine deep +++ 506 X PB29	Cobaltbl.(ultram.) +++ 512 X PB29/PB15	Orient blue ++ 524 PB15
Cerulean bl. (pthalo) +++ 535 X PB15	Prussian bl. (pthalo) +++ 566 X PB15	Light blue (cyan) (P) +++ 501 X PB15	Azure blue +++ 526 PB15/PG7	Turquoise blue ++ 522 X PB15/PG7/PW5	Greenish yellow ++ 243 X PY3/PG7	Light green +++ 601 X PY74/PG7	Green ++ 600 X PY74/PG7	Emerald green ++ 615 PY3/PG7
Deep green ++ 602 X PY3/PG7	Vindian +++ 616 X PG7	Turquoise green ++ 661 PG7/PB15	Fir green +++ 654 X PY74/PG7/PBk7	Olive green +++ 620 X PG7/PB7/PY74	Yellow ochre +++ 227 X PY42	Raw sienna +++ 234 X PY42	Raw umber +++ 408 PBk6/PY42/PO67	Light brown +++ 401 X PY42
Deep brown +++ 402 X PB7/PO67	Light oxide red +++ 339 PR101/PO67	Burnt sienna +++ 411 X PR101	Havana brown + 427 PR83-1/PBk7/PB7	Burnt umber +++ 409 X PB7/PBk11	Sepia +++ 416 X PB7/PBk11	Cold grey +++ 717 X PBk6	Warm grey +++ 718 X PBk6/PB7	Black intenso +++ 703 PBk9
Neutral black +++ 737 X PBk9								
Metal colours	Silver +++ 800 X PW6/PW15/PW20	Light gold +++ 802 X PW6/PW15/PW20	Deep gold +++ 803 X PW6/PW15/PW20	Copper +++ 805 X PW6/PW15/PW20	Bronze +++ 811 X PW6/PW15/PW20			

Fonte: [https://www.royaltalens.com/media/4471837/Gouache-Extra-Fine-Quality-](https://www.royaltalens.com/media/4471837/Gouache-Extra-Fine-Quality-ENG.pdf)

ENG.pdf

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) do departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

O primeiro estágio de preparação foi desenvolvido para as amostras de tintas guaches puras, que consiste em retirar com a espátula de café descartável uma quantidade pequena de tinta diretamente do pote e colocá-la em um pedaço de papel específico utilizado para fazer pinturas com este tipo de material. O papel aqui utilizado é o *Montval* da marca *Canson*. Este papel também foi sugerido por especialistas em pinturas e, portanto, utilizado neste trabalho.

Na figura 24, é indicado o formato escolhido para o depósito da tinta,

forma circular, e o recorte quadricular, realizado para facilitar a realização das medidas.

Após a colocação da tinta pura no papel, ou seja, retirar diretamente a tinta do pote e depositar no papel, esperou-se um dia para a secagem total do material e a partir disto foram realizadas as primeiras medidas, que serão descritas no decorrer deste capítulo.

Feita a preparação das 17 amostras puras, isto é, 11 amostras puras das tintas guaches da marca *Talens* e 6 amostras puras da marca *Acrilex*, foram preparadas, também, as amostras de misturas binárias e ternárias com o objetivo de analisá-las e quantificá-las de acordo com o percentual de tinta existente em cada mistura.

4.2.1 Preparação das Amostras de Misturas Binárias e Ternárias

Foram preparadas 4 amostras binárias e 1 ternária utilizando as tintas guaches comerciais e 8 amostras binárias e 2 ternárias utilizando as tintas profissionais.

As amostras binárias seguem um padrão de preparação, tanto para as tintas comerciais quanto para as profissionais, com as seguintes razões de proporções: 90% de tinta de uma cor com 10% de outra cor de tinta; 80% com 20%; 70% com 30%; 60% com 40%; 50% com 50%; 40% com 60%; 30% com 70%; 20% com 80% e 10% com 90%, totalizando 9 amostras de proporções diferentes dentro de cada mistura binária. Foi utilizado um grama (1g) no total da mistura, tanto para misturas binárias quanto para as ternárias.

A amostra ternária utilizando a tinta guache comercial foi feita utilizando as seguintes razões em porcentagem: 35x25x40; 40x25x35; 45x25x30, 50x25x25, 55x25x20, 20x10x70, 25x15x60, 30x20x50, 40x30x30, 45x35x20, 10 proporções no total. Já para as amostras ternárias, as razões para as 2 amostras profissionais são: 20x30x50, 30x20x50, 50x30x20, 50x20x30, 20x50x30, 30x50x20, 6 proporções no total.

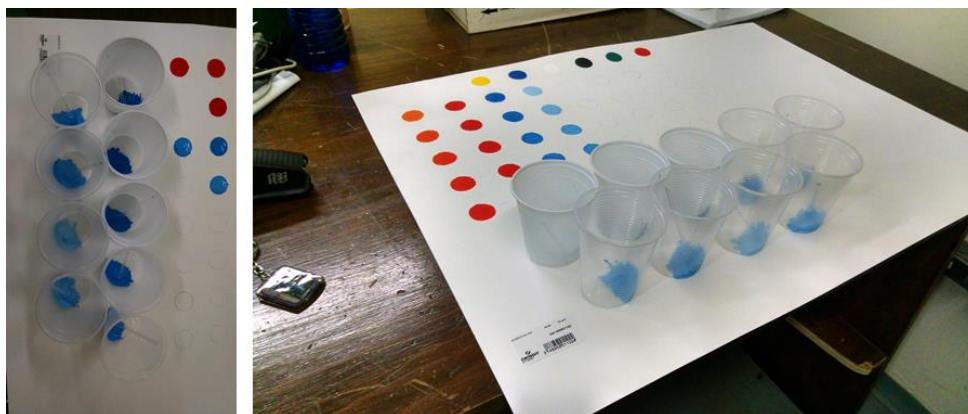
As misturas binárias e ternárias utilizando as tintas guaches profissionais foram também depositadas em substratos de vidros com o objetivo de realizar medidas em UV-Vis (ultravioleta no visível). As razões escolhidas para esta finalidade para as amostras binárias foram: 70x30, 50x50 e 30x70. Para as duas amostras ternárias a razão utilizada foi: 50x30x20. Todas as amostras puras de tintas guache profissionais foram depositadas, também, em substratos de vidro.

A retirada da tinta pura, diretamente do seu pote, foi inicialmente realizada com a utilização de uma seringa para, em seguida, depositá-la em um copo

descartável, o qual foi colocado em cima de uma balança de precisão para garantir a porcentagem exata da mistura desejada. O mesmo ato foi refeito, utilizando outra seringa, para a outra cor que compôs a mistura e, por fim, efetuar o processo de misturar utilizando uma espátula de café descartável individual para cada proporção. Foram gastos 5 minutos por proporção.

Após a mistura, utilizando da mesma espátula do processo de misturar, a tonalidade obtida foi depositada no papel e esperou-se a secagem. A secagem destas 9 amostras de proporções levou um dia por mistura. A utilização de seringa foi substituída por espátula descartável nas demais preparações.

Figura 24 – Processo de mistura das tintas comerciais



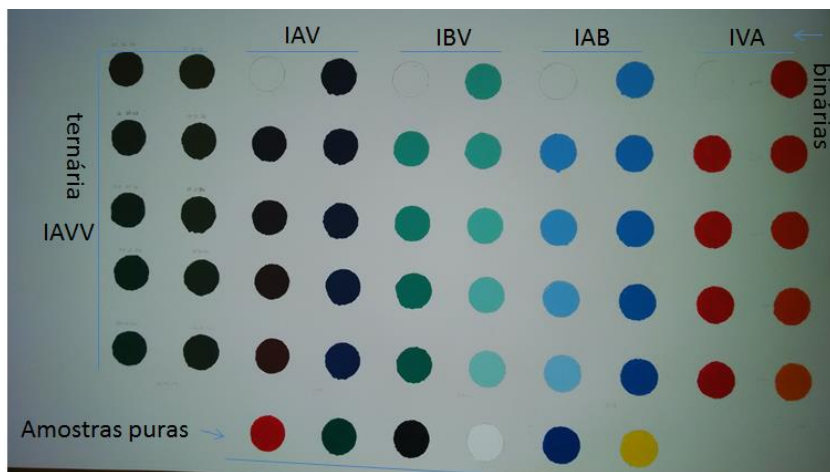
Fonte: O autor

Nas amostras comerciais foram feitas misturas binárias de: azul com branco (IAB); azul com vermelho (IAV); branco com verde (IBV) e amarelo com vermelho (IVA), e a mistura ternária azul com vermelho e com verde (IAVV).

A letra I nos códigos das misturas significa que a mistura foi realizada com tintas comerciais. Quando o código da mistura não apresentar a letra I, inicialmente, significa que a mistura foi realizada com tintas profissionais.

Na figura 25, são apresentadas as misturas de tintas comerciais realizadas neste trabalho de pesquisa.

Figura 25 – Mistura com as tintas comerciais

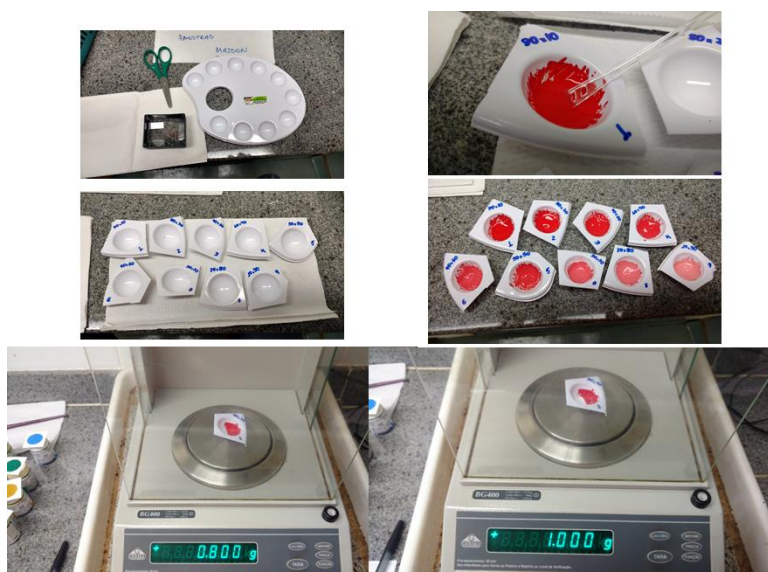


Fonte: O autor

Para as preparações das amostras de misturas binárias e ternárias utilizando as tintas profissionais foram aperfeiçoados os métodos e optou-se por substituir o copo descartável por outro objeto que desse mais garantia que a mistura das tintas fosse realizada com mais perfeição.

O copo descartável foi substituído por um suporte específico utilizado em trabalhos de pinturas. Este suporte não possui irregularidades em seu fundo e é geometricamente ovulado, deixando assim o trabalho de misturar mais fácil. Como havia a necessidade de colocar o substrato na balança de precisão, foi preciso recortá-lo para fazer uso (Fig. 26).

Figura 26- Demonstração do processo de preparação das misturas



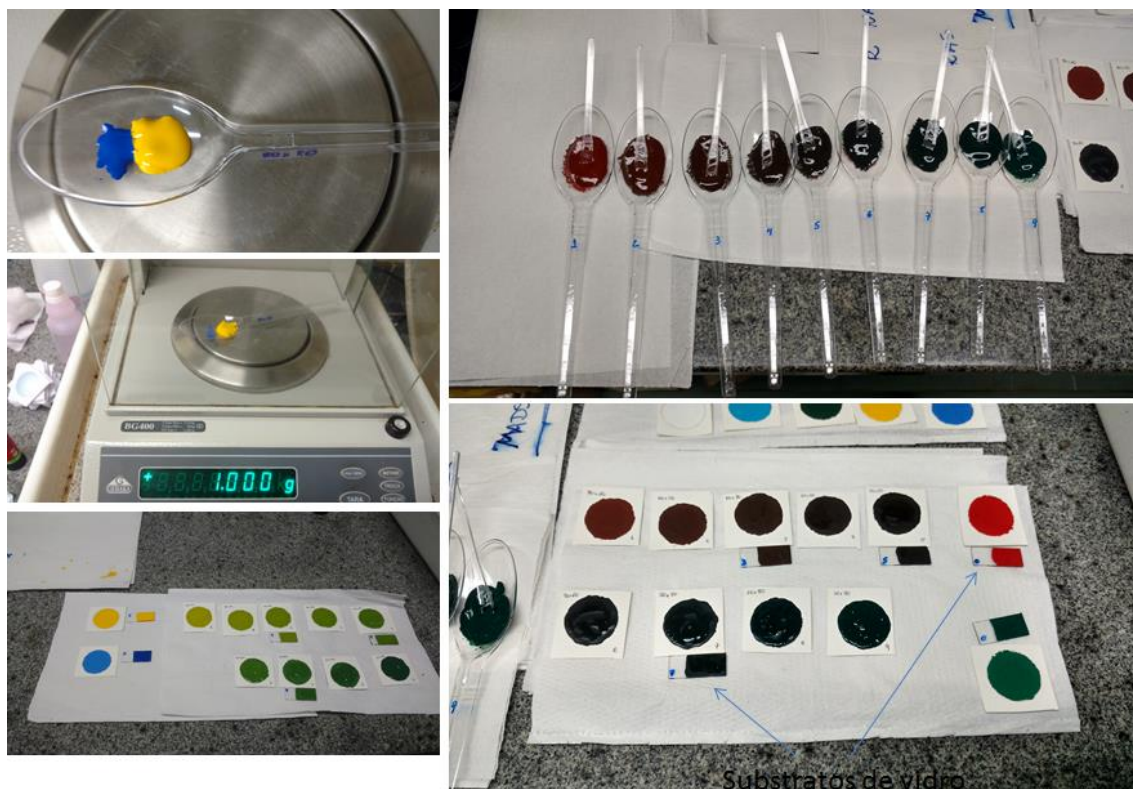
Fonte: O autor

Em todos os casos houve o extremo cuidado em se preparar a mistura na exata quantidade de proporção de cada tinta que iria à composição.

Este novo substrato não foi reutilizado, pois, mesmo executando a lavagem com água corrente, acetona e álcool, não pode ser retirado 100% do composto que cada recorte do substrato tinha. A execução da mistura realizada com a espátula deixou o substrato áspero e impossibilitou a sua reutilização. Sendo assim, houve uma nova troca do substrato, desta vez, foram utilizadas colheres descartáveis, o que facilitou ainda mais no processo de preparação.

A figura 27 mostra o processo final desenvolvido para misturar as demais combinações de cores escolhidas.

Figura 27 – Definição do substrato de preparação “colher descartável”



Fonte: O autor

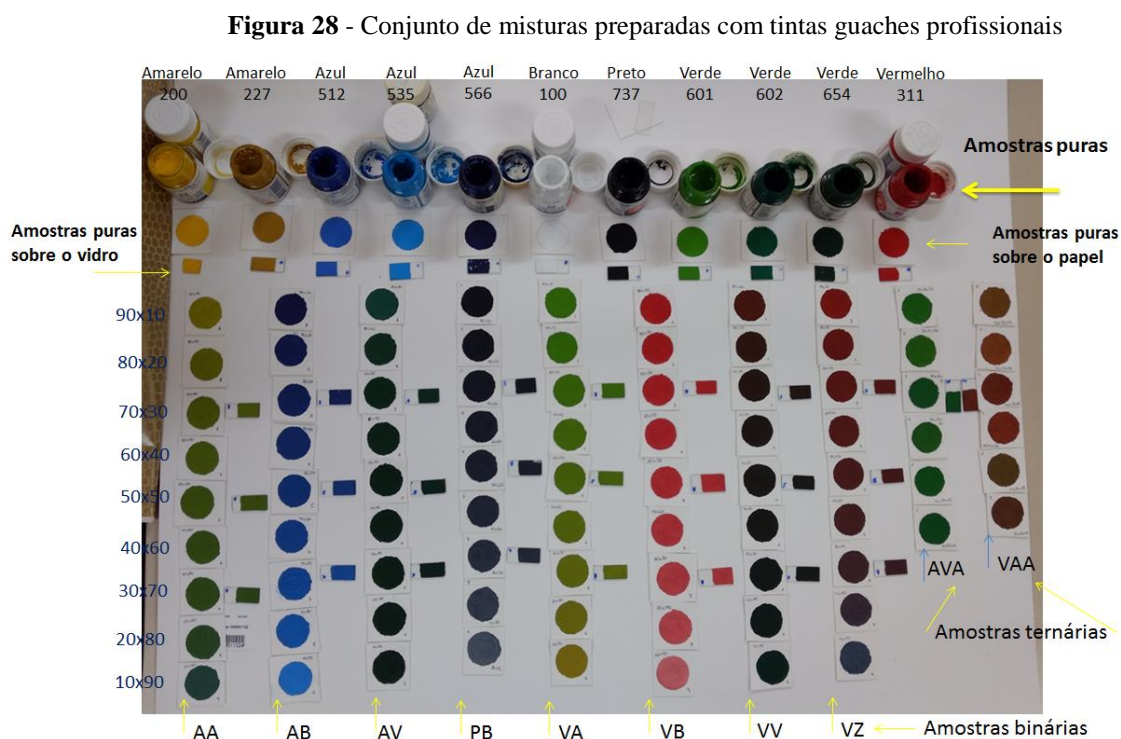
As escolhas das misturas foram feitas de acordo com os espectros Raman de cada amostra pura. Assim, a mistura de cores que continham espectros Raman com bandas principais em regiões distintas, para facilitar na caracterização do espectro da mistura.

Vale destacar que mesmo misturando cores que continham espectros

Raman com bandas principais em regiões distintas, os resultados dos espectros Raman não contribuíram para a identificação dos espectros das misturas.

As misturas binárias utilizando as tintas guaches profissionais foram as seguintes: amarelo 200 com azul 512 (AA); azul 566 com branco 100 (AB); azul 535 com verde 654 (AV); preto 737 com branco 100 (PB); verde 601 com amarelo 227 (VA); vermelho 311 com branco 100 (VB); vermelho 311 e verde 602 (VV); vermelho 311 com azul 535 (VZ). Para as duas amostras ternárias, as misturas foram: azul 512 com verde 602 e com amarelo 200 (AVA); vermelho 311 com azul 535 e com amarelo 200 (VAA).

A figura 28 apresenta o conjunto de misturas preparadas com tintas guaches profissionais.



Fonte: O autor

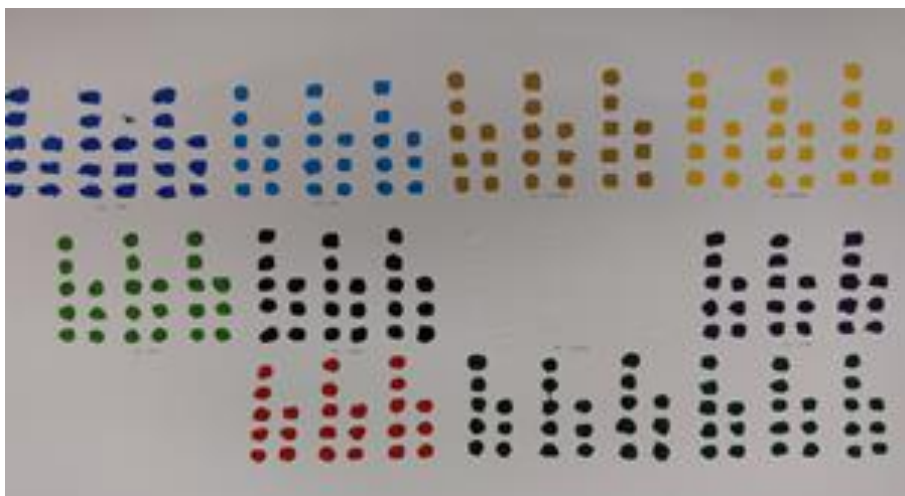
No total, 15 amostras de misturas binárias e ternárias foram preparadas para a realização deste trabalho.

Para a realização das medidas em UV-Vis em absorção, foi necessário retirar das amostras a tinta depositada sobre o vidro, diluí-las em água boricada e novamente, depositá-las sobre o mesmo vidro.

Um conjunto de amostras puras foi criada a fim de executar um

procedimento teste para verificar se houve degradação nas amostras com a incidência dos laser com comprimento de ondas 532 nm e 785 nm em todas as intensidades disponíveis pelo equipamento. Os tempos de incidência dos lasers variaram de 1, 3 e 5 segundos. Este teste foi executando como simulação de medida, seguindo o mesmo padrão, inclusive sendo obtidos espectros com dez repetições, assim como em todas as medidas realizadas neste trabalho. A figura 29 mostra esse conjunto de amostras criado para tal finalidade.

Figura 29 – Conjunto de amostras puras para teste (guache profissional)



Fonte: O autor

4.3 ESPECTRÔMETROS UTILIZADOS NAS REALIZAÇÕES DAS MEDIDAS

Dois espectrômetros Raman, sendo um portátil e outro de bancada, composto por microscópio confocal, foram utilizados nesta pesquisa. Ambos os espectrômetros usados são da marca DeltaNu.

O espectrômetro portátil, pertencente ao LFNA da UEL, contém *laser* com comprimento de onda de 785 nm, com resolução de 8 cm^{-1} e alcance espectral entre 200 a 2000 cm^{-1} . O espectrômetro de bancada confocal, pertencente ao laboratório de espectroscopia (Lab Spec) da UEL, contém *laser* com comprimento de onda de 532 nm, com resolução de 6 cm^{-1} e alcance espectral de 200 a 4000 cm^{-1} .

Nas tabelas 1 e 2, os valores máximos e mínimos das intensidades de potência atingidas no atual estágio de uso desses dois espectrômetros Raman, supracitados, são informados.

Tabela 1 – Valores nominais das potências do *laser* com comprimento de onda centrado em 785 nm do espectrômetro DeltaNu medidos com o equipamento OPHIR – *laser power meter*

POTÊNCIA NOMINAL	POTÊNCIA REAL (mW) (2011)	POTÊNCIA REAL (mW) (2013)	POTÊNCIA REAL (mW) (2017)
ALTA (High)	51,0	0,0	0,0
MÉDIA ALTA (medium high)	35,0	31,5	29,9
MÉDIA (medium)	28,0	25,3	22,3
MÉDIA BAIXA (medium low)	6,7	4,9	4,3
BAIXA (low)	3,8	2,6	2,2

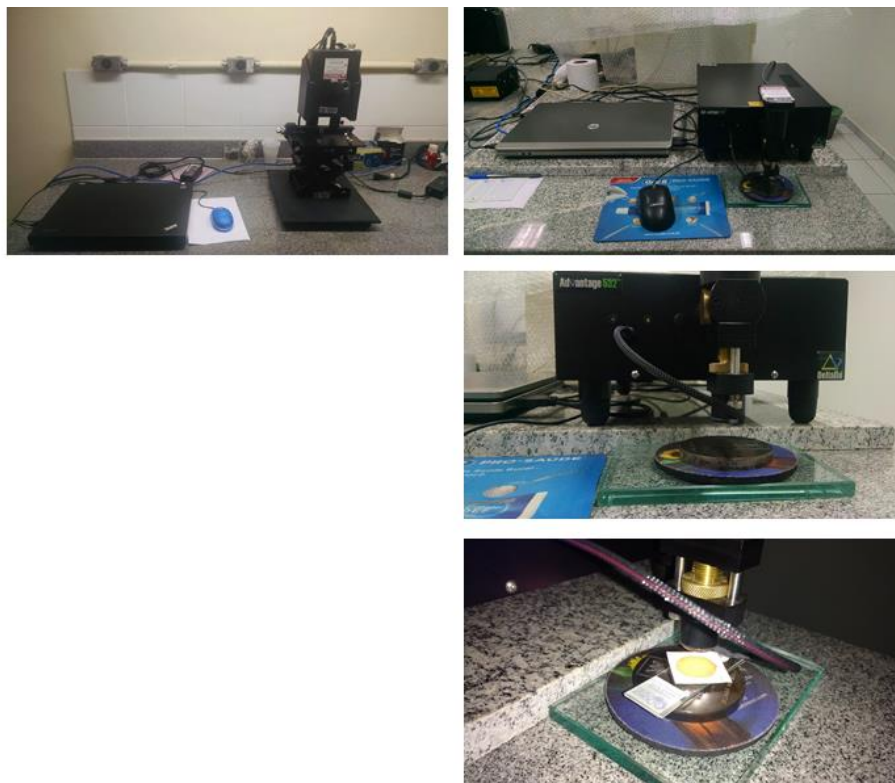
Fonte: O autor

Tabela 2 – Valores nominais das potências do *laser* com comprimento de onda centrado em 532 nm do espectrômetro DeltaNu medidos com o equipamento OPHIR – *laser power meter*

POTÊNCIA NOMINAL	POTÊNCIA REAL (mW) (2016)	POTÊNCIA REAL (mW) (2017)
ALTA (High)	24,04	20,81
MÉDIA ALTA (medium high)	23,31	20,45
MÉDIA (medium)	8,60	7,50
MÉDIA BAIXA (medium low)	3,79	3,30
BAIXA (low)	1,12	0,98

Fonte: O autor

Vale ressaltar que, para a emissão de *laser* 785 nm em potência alta, o espectrômetro não está emitindo sinal e isto resulta como sendo zero o resultado medido da potência (Tab. 1).

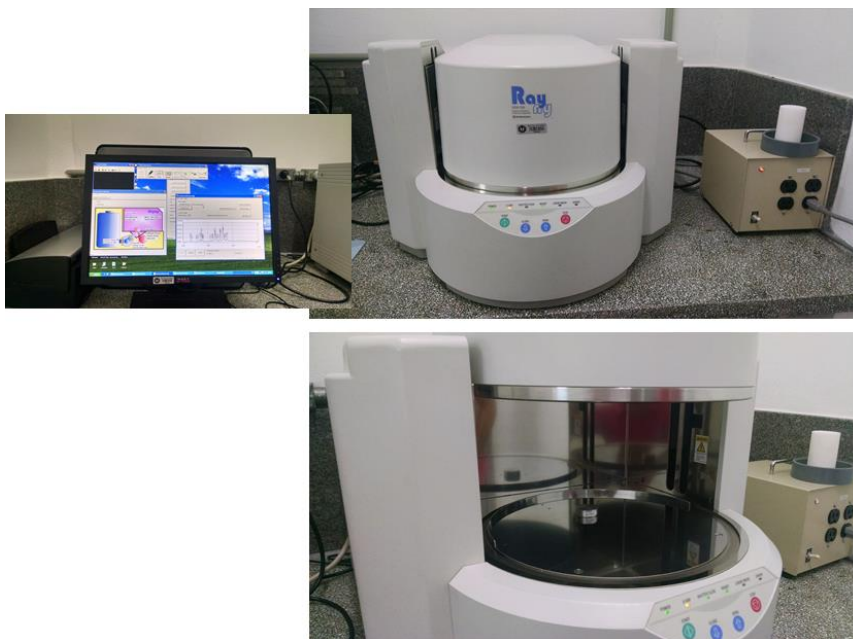
Figura 30 – Espectrômetros Raman DeltaNu**Espectrômetro Raman DeltaNu
Inspector 785****Espectrômetro Raman DeltaNu
Advantage 532**

Fonte: O autor

Para as medidas realizadas por fluorescência de Raios X, foi utilizado o equipamento de bancada RayNy EDX-720 da marca *Shimadzu*, pertencente ao laboratório de aplicações de Raios X da UEL (LARX). Este equipamento possui as seguintes especificações: escala de medição de $_{11}\text{Na}$ a $_{92}\text{U}$; tamanho máximo de amostras com 300 mm de diâmetro e 150 mm de altura; tubo gerador de raios-X de Rh; voltagem do tubo de 5 a 50 kV; corrente do tubo de 1 a 1000 μA ; método de resfriamento de Ar; área de exposição com opções de 1, 3, 5 e 10 mm; detector do tipo semicondutor Si (Li).

Na figura 31, o equipamento supracitado é apresentado.

Figura 31 – Equipamento de fluorescência de Raios X por dispersão de energia
RayNy EDX-720 Shimadzu



Fonte: O autor

Por fim, foi utilizado o espectrofotômetro de bancada de UV-2600 da marca *Shimadzu*, pertencente ao laboratório de espectroscopia da UEL (LabSpec), para realizações das medidas de ultravioleta no visível (UV-Vis). Este equipamento possui dois detectores, é possível analisar amostras na região do infravermelho próximo, em uma faixa de trabalho de 220 a 1400 nm.

Figura 32 – Espectrofotômetro UV-2600 Shimadzu



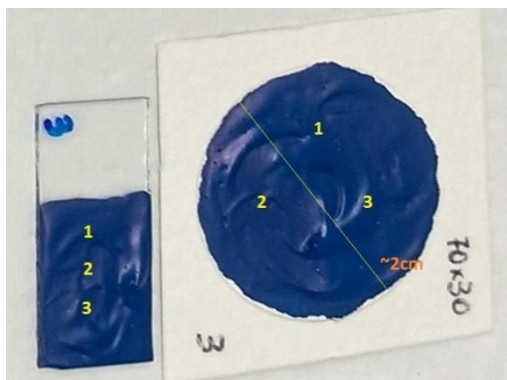
Fonte: O autor

4.4 MEDIDAS

As medidas nas amostras de tintas guache puras, misturas binárias e ternárias foram realizadas nos laboratórios onde cada equipamento utilizado está localizado.

Nas medidas realizadas com Raman, foram medidos três pontos em cada amostra. Em cada ponto medido, dez espectros foram adquiridos. O espectro da média destes dez adquiridos foi salvo e utilizado para análise. Como houve a reprodutibilidade espectral em todos os casos, nos três pontos medidos, apenas um foi usado para a continuação das análises a serem desenvolvidas.

Figura 33 – Amostras sob suportes de vidro e papel; regiões determinadas para aquisição dos dados; e valor do diâmetro da amostra circular



Fonte: O autor

Para as medidas utilizando o Raman com *laser* centrado em 785 nm, houve duas etapas diferentes de medições.

Na primeira etapa buscou-se obter os melhores espectros Raman possíveis em cada amostra medida. Para isto, utilizou-se de potência de excitação e tempo do *laser* exposto na amostra no valor que resultasse em melhores espectros. Como houve variações nos valores de potência e tempo em grande parte das combinações de misturas, por exemplo, a mistura de vermelho com branco, o vermelho puro foi medido com certos valores de potência e tempo e o branco puro com outros valores distintos do vermelho, as amostras de misturas de vermelho com branco também teve a escolha adequada, de acordo com o critério descrito no início deste parágrafo, seus valores também mudaram ou não, com relação aos valores de tempo e potência de suas amostras puras.

As nove amostras de misturas da combinação de vermelho com branco foram medidas com um único valor de potência e tempo, não necessariamente igual aos valores para a amostra de vermelho puro ou para o branco puro, mas sim, para valores que resultassem no melhor espectro para as nove amostras. Houve casos em que os valores das nove amostras de misturas foram iguais aos de uma componente pura da mistura e o mesmo para a outra componente pura da mistura.

Na segunda etapa de medidas de Raman em 785 nm, foram fixados os valores de potência e tempo de aquisição para todas as amostras a serem medidas. Utilizou-se a potência média (22,3 mW) e tempo em 2 segundos. Assim, tanto as amostras puras quanto as amostras das misturas foram medidas e obtidos os espectros nesta padronização. O objetivo em fazer esta padronização era observar o comportamento das intensidades das bandas Raman, pois, este fator mostrou-se de extrema importância nas análises realizadas para determinar a quantificação das misturas fazendo o uso da análise de PLSR. As próximas medidas de Raman foram realizadas com excitação do *laser* em 532 nm. Para esta excitação de *laser*, também foram testados as duas formas descritas acima, utilizando os mesmo critérios.

Nos dois espectrômetros Raman utilizados, houve a necessidade de calibração do sistema para dar início as medidas. A calibração foi feita utilizando um padrão de poliestireno.

A primeira vez que um instrumento é conectado ao computador, o usuário deve configurar um arquivo de parâmetro de calibração com o software. Tais parâmetros são usados para correlacionar os pixels dos espectros visualizados na janela, para um alcance específico de números de onda e a padronização do dispositivo para o padrão de poliestireno ASTM.

A ferramenta linha de base “*baseline*” pode estar ligada ou desligada para efetuar as aquisições dos espectros. Quando ligada, o espectro de fundo é subtraído do espectro do pigmento, dando o efeito de suavização ao espectro.

Desafios surgem quando a amostra possui um inerente fundo, devido à fluorescência. Neste caso, a fluorescência também aumenta quando o tempo de integração aumenta e, assim, pequenas melhorias são obtidas quando o tempo de integração é menor. Se a amostra fluoresce, esta pode saturar o detector.

A ferramenta *baseline* executa em tempo real a correção para remover a fluorescência do espectro. Assim, se a amostra possui um pobre espalhamento Raman, utiliza-se a ferramenta *baseline* para obter melhores espectros.

Em todas as medidas realizadas com espectroscopia Raman, nos dois espectrômetros utilizados neste trabalho, a ferramenta *baseline* foi utilizada.

Nas medidas de EDXRF foram utilizadas as seguintes condições de medidas: o grupo selecionado no programa do próprio equipamento EDX-720 *Shimadzu* foi o *Easy*; a atmosfera envolvida foi o ar; o colimador escolhido foi de 10 mm; o tempo de aquisição foi de 100s.

A realização das medidas para cada amostra consiste em duas etapas: A primeira etapa é usada para a seleção de elementos, entre titânio (Ti) e urânio (U), com tensão de 50 kV e corrente aplicada ao tubo variando de 28 a 138 μ A. Na segunda etapa, a seleção de elemento é na região entre sódio (Na) e escândio (Sc), com tensão de 15 kV e corrente aplicada variando de 157 a 856 μ A.

Antes de realizar qualquer medida de amostra para este trabalho, o equipamento necessitou de calibração, utilizando, para isto, uma amostra de alumínio 750. Esta amostra pode ser vista na figura 31 posicionada na região central, onde é feita a emissão de Raios X e a detecção destes pelo detector. Os valores para calibração são os mesmo descritos acima.

Nas medidas de UV-Vis, realizadas utilizando as amostras preparadas sob os substratos de vidro (Fig. 28), o objetivo foi obter os espectros de refletância, inicialmente, e, posteriormente, os espectros por transmitância.

Vale ressaltar que as amostras preparadas sobre substratos de vidro foram: todas as amostras puras com guache de qualidade profissional; três das nove amostras para cada tipo de mistura binária e; uma amostra para a mistura ternária.

4.5 ESCOLHA DAS BANDAS RAMAN E OS LIMITES DE IDENTIFICAÇÃO NO ESPECTRO RAMAN

Em espectroscopia, para se determinar um pico, a intensidade deve ser, pelo menos, igual a duas ou três vezes o ruído. É comum, em espectroscopia Raman, o ruído do detector no escuro, bem como outras fontes de ruído, ser baixo, comparado com o ruído de um sinal medido (EDWARDS, et al., 1999).

O limite de detecção de uma banda Raman pode ser definido como na equação 36 (VANDENABEELE, et al., 2012.a.).

$$\text{Limite de detecção} = 3 \times \sqrt{I_{\text{total}}} = 3 \times \sqrt{(I_{\text{Raman}} + I_{\text{Fundo}})} \quad 36$$

Onde I_{Total} é a intensidade da medida total naquele ponto do espectro. Esta intensidade total é igual à soma do sinal Raman (I_{Raman}) mais o sinal de fundo (I_{Fundo}).

Este critério é muito válido para identificar bandas Raman em espectros obtidos com boa relação sinal ruído. Quando obtidos espectros com uma relação sinal ruído ruim, há a necessidade de utilizar o critério com mais rigidez, ou seja, utilizar como limite de detecção $4 \times \sqrt{I_{\text{total}}}$.

Em espectroscopia Raman dispersiva, o ruído não é homogêneo ao longo de todo o espectro, mas, é dependente na intensidade daquela posição no espectro. O sinal de ruído é incerto na medida do sinal de intensidade e de acordo com as leis estatísticas. Este é igual a raiz quadrada do sinal total. Portanto, pode-se concluir que o sinal de ruído é causado não somente pelo material, mas também por todos os componentes que contribuem para o sinal medido. Assim, a luz difusa e o fundo por radiação de fluorescência também contribuem para a medida do ruído, causando, assim, um grande limite de detecção.

A obtenção do limite de detecção pode ser considerada como uma função de 3 diferentes grupos de variáveis, ou seja, variáveis que estão relacionadas a amostra (α), o conjunto experimental (β) e o algoritmo para determinar o limite de detecção dos espectros (γ) (VANDENABEELE, et al., 2012.a.).

$$\text{Limite de detecção} = f(\alpha, \beta, \gamma) \quad 37$$

Amostras de parâmetros relacionados (α) incluem, entre outros, a natureza do material a ser analisado (a eficiência intrínseca do espalhamento Raman) e efeitos de matriz (absorção, fluorescência, interferência, etc...). O conjunto experimental (β) consiste de um grande grupo de parâmetros, tais como a configuração experimental (tempo das medidas, números de acumulações, *laser*, comprimento de onda, potência do *laser*, etc), a geometria das medidas (retro espalhamento, foco, estabilidade, tamanho do ponto, e profundidade focal) e, por fim, a eficiência do espectrômetro (sensibilidade do detector e eficiência de transmissão através do espectrômetro), que está relacionada à detecção dos espectros (γ).

Deve ser notado que todos estes parâmetros podem contribuir para atingir o limite de detecção, mas, estes não são independentes um do outro. A eficiência

intrínseca do espalhamento Raman de um produto é, por instante, dependente na seleção de comprimento de onda do *laser* (VANDENABEELE, et al., 2012.a.).

Se a mesma amostra ou o padrão podem ser analisados, o limite de detecção pode ser usado como um critério objetivo para comparar dois diferentes procedimentos experimentais (VANDENABEELE, et al., 2012.a.). Não é possível identificar o produto com base apenas em uma banda Raman, sendo necessário definir um limite de identificação.

Quando produtos são identificados pelos seus espectros Raman, o espectro desconhecido é comparado com o espectro de uma coleção de referência. Diferentes coleções de espectros de referência estão disponíveis atualmente (SCHERRER, 2008; SCHULTE, 2008).

Ao estudar os espectros Raman, um espectroscopista usualmente examina diferentes características dos espectros, tais como a posição da banda e as intensidades relativas das bandas (VANDENABEELE, et al., 2012.a.). Espectros similares têm suas bandas Raman na mesma posição. Assim, ter uma boa combinação em posição de bandas dos espectros de um desconhecido e o espectro do produto de referência, é necessário ter uma boa calibração instrumental (HUTSEBAUT, et al., 2005).

Por um lado, mudanças podem ser causadas por ligeiras diferenças de composição química (p.e. diferentes fases de cristais), ou efeitos de degradação que podem acontecer. Por outro lado, a determinação da exata posição da banda pode ser difícil, especialmente quando são consideradas bandas muito largas ou bandas Raman fracas.

A partir da presença e posição das bandas Raman, a intensidade da banda Raman é também examinada por espectroscopistas para avaliar se certo produto está presente ou não. Neste sentido, na prática usual, indicações de intensidades de bandas relativas são mencionadas na literatura (VANDENABEELE, et al., 2012.b.).

Tipicamente é usado um código com intervalos de intensidades relativas de muito forte (vs) (*very strong*) à muito fraca (vw) (*very weak*). De acordo com a literatura específica, dois possíveis sistemas são usados: um sistema de sete níveis e um de cinco níveis. Identificada as bandas Raman do espectro obtido, as intensidades relativas, como relatado na literatura, pode ser utilizado o intervalo de intensidades presentes na tabela 3. (VANDENABEELE, et al., 2012.b).

Tabela 3 – Indicação de intensidades relativas de bandas Raman comumente usado na literatura

INDICAÇÃO	INTENSIDADE RELATIVA À BANDA MAIS INTENSA (%)
[VW] <i>VERY WEAK</i> (MUITO FRACA)	0 – 10
[W] <i>WEAK</i> (FRACA)	10 – 30
[M] <i>MEDIUM</i> (MÉDIA)	30 – 70
[S] <i>STRONG</i> (FORTE)	70 – 90
[VS] <i>VERY STRONG</i> (MUITO FORTE)	90 – 100

Fonte: (VANDENABEELE, et al., 2012.b, p. 1549)

Quando se compara as intensidades relativas das bandas com as obtidas na literatura da área, ou quando se trabalha com referência de base de dados, deve-se ter cautela ao se comparar espectros obtidos com um *laser* de mesmo comprimento de onda, pois, intensidades das bandas Raman são dependentes do uso do comprimento de onda do *laser*, por causa, entre outros fatores, do efeito de ressonância (LONG, 1977). Deve-se ressaltar que em misturas de pigmentos, a avaliação da intensidade relativa da banda Raman pode ser prejudicada, devido à presença de múltiplas séries de bandas Raman (de diferentes produtos), bem como por causa das bandas Raman coincidentes.

Ao se tentar estabelecer uma definição para o limite de identificação de um produto, em certo estágio, é necessário definir quantas bandas Raman de um produto devem estar presentes, a fim de concordar em uma identificação positiva. O limite de identificação pode ser definido de tal forma que o pico muito forte (vs) (*very strong*), o forte (s) (*strong*) e o médio (m) (*medium*) de um certo produto devem estar presentes. Isto não deve ser levado como uma regra, pois haverá casos em que existirão espectros Raman com bandas fortes e fracas, fortes e muito fracas, dentre outros casos.

4.6 SOFTWARES E PROGRAMAS UTILIZADOS

Para a realização desta pesquisa e aquisição dos dados discutidos neste trabalho, três *softwares* foram utilizados. Os *softwares* em questão foram disponibilizados pela empresa fabricante do equipamento aqui utilizado, a saber, dois destes três *softwares* são componentes dos espectrômetros Raman, ambos da marca DeltaNu. Estes *softwares* possuem o nome de NuSpec e, por meio deles, é possível fazer todos os ajustes necessários para a obtenção dos dados Raman. A única diferença

entre os dois *softwares* NuSpec está na inclusão do uso de câmera microscópica na utilização do *Advantage Raman 532*, onde é possível realizar a focalização da amostra com extrema facilidade. Já o uso do NuSpec para o *Inspector Raman 785*, a focalização na amostra é realizada manualmente e requer muita paciência e sensibilidade para fazê-la.

Após as aquisições dos dados Raman, através do uso do *software* acima mencionados, foi utilizado o programa OriginPro 9 64-bit para a realização das análises dos espectros Raman obtidos para este trabalho.

O terceiro *software* utilizado neste trabalho também foi disponibilizado pela empresa fabricante do equipamento. Neste caso, a *Shimadzu* disponibiliza seu próprio *software* para a realização das aquisições de dados em EDXRF.

Na aquisição dos dados de EDXRF é gerado pelo programa do equipamento de RayNy EDX-720 *Shimadzu* o espectro de energia por intensidade, com a indicação dos elementos químicos identificados na realização da medida na amostra. Dois espectros são gerados em cada medida, pois, o programa realiza a medição em duas etapas. Assim, na primeira etapa, é efetuada a aquisição dos dados com energia entre as energias do titânio (Ti) e urânio (U) em 50 kV. Na segunda etapa de aquisição, os dados adquiridos estão entre as energias do sódio (Na) e escândio (Sc) em 15 kV.

Também é informada por este programa uma tabela de resultados quantitativos da amostra que está sendo medida. Esta tabela apresenta os elementos químicos presentes nas duas aquisições espectrais realizadas, o resultado em porcentagem destes elementos encontrados na amostra, o desvio padrão e a intensidade de cada elemento encontrado.

A tabela 4 mostra um exemplo das informações geradas na aquisição de dados de uma amostra medida para este trabalho.

Tabela 4 – Dados informados pelo programa EDX-720 após a medição

Resultados Quantitativos – Amostra AA5				
ELEMENTOS	RESULTADO	DESVIO PADRÃO	LINHA	VALOR CALC.
	(%)	PROC (Quan-FP)		Int. (cps/μA)
Ca	71,113	0,062	CaK α	40.5464
Ba	12,037	0,071	BaL α	5.7705
S	5,679	0,028	SK α	1.4369
Si	5,356	0,101	SiK α	0.1439
Zn	5,000	0,009	ZnK α	60.1568
K	0,529	0,011	KK α	0.2457
Sr	0,160	0,001	SrK α	4.2306
Cu	0,125	0,002	CuK α	1.2832

Fonte: O autor

Para a análise dos resultados, foram utilizados os valores das intensidades que são definidas como sendo: contagens por segundo dividido pelo valor da corrente elétrica em micro *Âmpere* (cps/ μ A). Estes valores estão na última coluna da tabela 4.

Os resultados de PCA (técnica de projeção), HCA (técnica de agrupamento) e PLS (técnica de regressão) deste trabalho, foram obtidos utilizando o programa MATLAB_{R2009a} versão 7.8.0. Este programa possibilita o uso de diversas técnicas de análises de decomposição como o agrupamento, a regressão e a classificação, entre outras. É válido ressaltar que apenas as técnicas mencionadas acima foram utilizadas nas análises dos dados deste trabalho.

4.7 MÉTODO UTILIZADO PARA AS REALIZAÇÕES DAS ANÁLISES DE PCA (*SCORES*, *LOADINGS* E *BILOT*)

Para as realizações das análises de componentes principais (PCA), onde, gráficos de *Scores*, *Loadings* e *Biplot* foram obtidos, foi necessário fazer a montagem de matrizes de dados para serem inseridas no programa MATLAB_{R2009a}.

As matrizes foram diferentes para cada caso de análise realizada. No caso dos dados Raman com excitação do *laser* em 785 nm e 532 nm, foram criadas 2 matrizes para cada excitação de *laser*, totalizando 4 matrizes. Para os dados de EDXRF foram criadas 3 matrizes.

A tabela 5 mostra o total de linhas e colunas para cada matriz criada.

Tabela 5 – Informações sobre as matrizes geradas e inseridas para análises de PCA

Matrizes	Quantidade de Linhas x Colunas
Raman 785 nm condições aleatórias de medidas	187 x 1801
Raman 785 nm condições fixas de medidas	186 x 1801
Raman 532 nm condições aleatórias de medidas	186 x 3201
Raman 532 nm condições fixas de medidas	84 x 3201
EDXRF 1ª aquisição	187 x 28
EDXRF 2ª aquisição	149 x 28
EDXRF 3ª aquisição	149 x 28

Fonte: O autor

Na tabela 5, verifica-se que os valores das linhas divergem entre elas. A explicação para o fato é a seguinte: Da primeira matriz para a segunda, o valor cai de 187 para 186 linhas, pois, foi excluída a segunda amostra de papel. Vale ressaltar que havia, na análise em questão, duas amostras de papéis. Da terceira matriz para a quarta, o valor cai de 186 para 84, pois, foram retiradas as amostras de tintas sob o vidro e as amostras que continham a tinta vermelha, porque nas medidas de Raman com excitação do *laser* em 532 nm, não foram obtidos espectros destas amostras. O *laser* 532 nm não provoca na amostra vermelha o surgimento das bandas Raman. Da quinta matriz para a sexta e sétima, o valor cai de 187 para 149 porque foram retiradas as amostras de tintas sob o vidro e a segunda amostra de papel.

As linhas das matrizes de dados Raman são compostas por todas as amostras puras e de misturas, incluindo o papel e vidro, enquanto que as colunas são compostas pelo intervalo espectral. No caso do espectrômetro Raman 785 nm o intervalo espectral é de 200 a 2000 cm^{-1} e para o espectrômetro Raman 532 nm é de 200 a 3200 cm^{-1} . Os valores que irão compor a matriz são os valores da intensidade da banda Raman do espectro correspondente ao ponto do intervalo espectral em questão.

As análises das matrizes Raman são obtidas, em todos os casos, utilizando o processamento *mean center*. O tipo de validação cruzada é o *leave one out*.

Na figura 35 é mostrado parte de uma matriz Raman para demonstração.

Figura 35 – Demonstração de parte de uma matriz Raman criada

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1		classes	classes	200	201	202	203	204	205	206	207
2	amarelo	amarelo	comercial	767	713	663	617	575	535	497	460
3	azul	azul	comercial	1925	1741	1570	1415	1274	1148	1032	923
4	branco	branco	comercial	439	274	136	24	-67	-141	-203	-258
5	papel 1	papel 1	papel 1	468	437	409	384	361	341	322	304
6	preto	preto	comercial	1720	1617	1523	1438	1361	1290	1222	1158
7	verde	verde	comercial	364	324	285	249	218	192	171	154
8	vermelho	vermelho	comercial	2236	2032	1844	1672	1514	1366	1227	1097
9	amarelo 200	amarelo 200	profissional	1352	1233	1125	1027	938	856	781	709
10	amarelo 200v	amarelo 200v	profissional	2484	2315	2160	2015	1880	1753	1630	1512
11	amarelo 227	amarelo 227	profissional	11	7	5	4	4	6	7	8
12	amarelo 227v	amarelo 227v	profissional	51	42	34	27	22	19	16	13
13	azul 512	azul 512	profissional	3374	3166	2974	2796	2628	2470	2318	2172
14	azul 512v	azul 512v	profissional	2430	2282	2144	2016	1897	1786	1679	1577
15	azul 535	azul 535	profissional	3808	3527	3269	3031	2808	2596	2392	2193
16	azul 535v	azul 535v	profissional	4225	3939	3676	3433	3206	2991	2785	2585
17	papel 2	papel 2	papel 2	527	491	459	431	406	384	364	345
18	vidro	vidro	vidro	593	542	496	456	421	389	360	332
19	azul 566	azul 566	profissional	797	736	680	628	581	537	495	455
20	azul 566v	azul 566v	profissional	2749	2577	2418	2271	2135	2007	1885	1767
21	branco 100	branco 100	profissional	1234	1154	1075	998	924	851	782	715
22	branco 100v	branco 100v	profissional	2056	1944	1832	1719	1604	1487	1369	1250
23	preto 737	preto 737	profissional	119	109	99	91	85	80	76	71
24	preto 737v	preto 737v	profissional	229	214	201	189	180	171	164	157

Fonte: O autor

As linhas das matrizes de dados por EDXRF são compostas, assim como a matriz de Raman, por todas as amostras puras e de misturas, incluindo o papel e o vidro, enquanto que as colunas são compostas pelos elementos químicos identificados na medição. Os valores que compõem a matriz de EDXRF são os valores das intensidades que nada mais é que a contagem por segundo dividido pelo valor de corrente elétrica dada em micro *Àmpere* (intensidade é igual à cps/ μ A) de cada elemento químico encontrado na medição.

As análises das matrizes de EDXRF são obtidas, em todos os casos, utilizando o processamento *auto escale*. O tipo de validação cruzada é o *leave one out*.

Na figura 36, é mostrado parte de uma matriz de EDXRF para demonstração.

Figura 36 - Demonstração de parte de uma matriz de EDXRF criada

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	3		Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	Mn	Fe
2	PAPEL	PAPEL	0	0,0249	0	0,0253	0	0,1466	10,2243	0	0	0	2,2533
3	amarelo	amarelo	0	0,0618	0	0	0	0,9385	50,2108	0	6,2919	0	1,5709
4	AMARELO 200	AMARELO 200	0	0	0	1,4334	0	0	28,6542	0	0	0	0,8859
5	AMARELO 227	AMARELO 227	0	0	0	0,1094	0	0	41,8215	0,252	0	0,6354	466,0059
6	azul	azul	0	0,064	0	0	0	0,7999	40,6085	0	7,7332	0	1,7622
7	AZUL 512	AZUL 512	0,0183	0,2055	0	1,1549	0	0,3919	44,211	0	0	0	1,4001
8	AZUL 535	AZUL 535	0	0	0	1,6691	0	0	37,9967	0	0	0	0
9	AZUL 566	AZUL 566	0	0	0	1,1463	0	0	44,5818	0	0	0	0
10	branco	branco	0	0,0709	0	0	0	0	28,8646	0	245,5707	0	0,3882
11	BRANCO 100	BRANCO 100	0	0	0	2,4119	0	0	0,2197	0	99,9447	0	0
12	preto	preto	0	0,044	0	0,067	0	0	34,502	0	0	0	1,7107
13	PRETO 737	PRETO 737	0	0,2188	1,4386	0,8897	0	0,1504	30,3431	0	0,2406	0	4,3917
14	verde	verde	0	0,0421	0	0,1505	8,8053	0,4092	37,4109	0	0	0	1,5042
15	VERDE 601	VERDE 601	0	0	0	0,1939	3,8015	0	54,7037	0	0	0	0
16	VERDE 602	VERDE 602	0	0	0	0,1649	16,5218	0	45,6245	0	0	0	0
17	VERDE 654	VERDE 654	0	0	0	0,1641	6,1153	0,5455	42,0407	0	0	0	0
18	vermelho	vermelho	0	0,0565	0	0	0	0,6641	49,7691	0	0	0	1,4718
19	VERMELHO 311	VERMELHO 311	0	0	0	0,2053	3,2535	0	45,2672	0	0,5295	0	0
20	AA1	AA	0	0,0439	0	1,5037	0	0,0778	34,0996	0	0	0	0,7102
21	AA2	AA	0	0,0666	0	1,3766	0	0,1163	34,1508	0	0	0	0
22	AA3	AA	0	0,095	0	1,4271	0	0,1562	37,3718	0	0	0	0
23	AA4	AA	0	0,1143	0	1,3813	0	0,2128	38,9563	0	0	0	0
24	AA5	AA	0	0,1282	0	1,297	0	0,2566	39,643	0	0	0	0
25	AA6	AA	0	0,1578	0	1,3112	0	0,3029	43,0391	0	0	0	0

Fonte: O autor

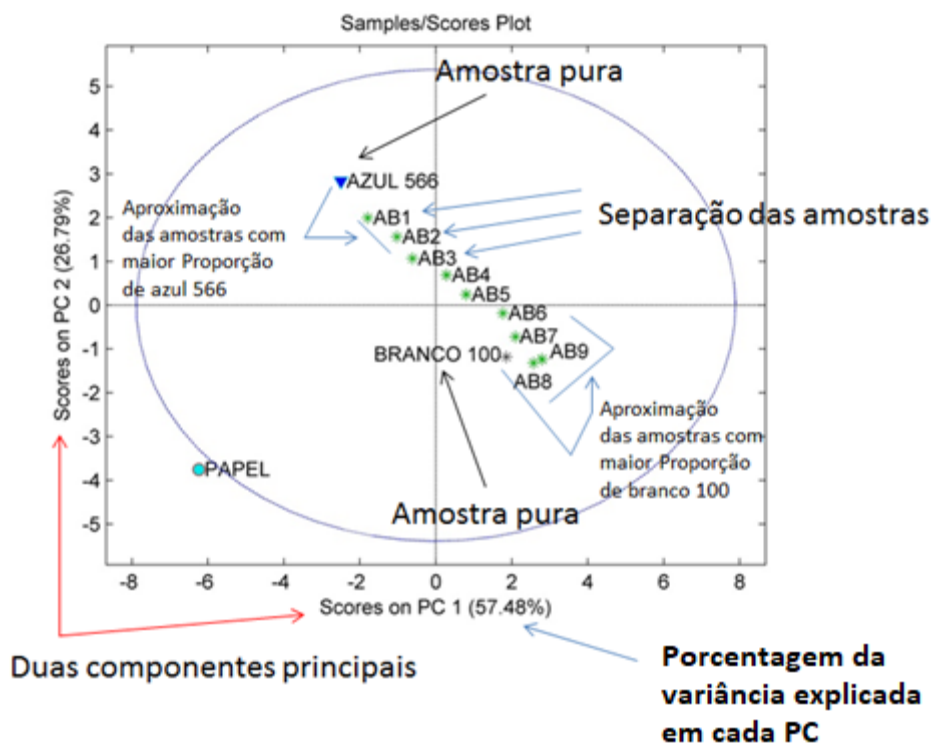
Com a inserção das matrizes no programa MATLAB_{R2009a}, o passo seguinte foi a obtenção dos gráficos de *Scores*, *Loadings*, *Biplot* na análise de PCA.

Com a realização da seleção de amostras envolvidas para cada mistura para serem inseridas na matriz e, em seguida, no programa foi possível analisar cada caso de misturas binárias e ternárias individualmente. Por exemplo, quando selecionado as amostras de misturas azul com branco (azul 566 + branco 100 → amostras AB) eram selecionadas as amostras puras azul 566 e branco 100 e as amostras de misturas da combinação de azul 566 com branco 100, ou seja, as amostras AB. Após a seleção correta, foi possível gerar os gráficos de *Scores*, *Loadings* e *Biplot*, que são gráficos gerados na análise de PCA, e analisá-los.

O gráfico de *Scores* gerado, apresenta a separação das amostras de misturas AB (AB1 a AB9) por meio de duas componentes principais. O posicionamento destas nove amostras serão de acordo com a concentração que cada uma possui. Ocorrerá a aproximação das amostras com maior concentração de uma das componentes da mistura com a respectiva componente. Esta separação proporcionará uma possível indicação de concentração nas amostras que forem testadas conjuntamente.

Na figura 37, é mostrado um gráfico de *Scores* gerado na análise de PCA com as principais informações que serão trabalhadas com detalhes no capítulo de resultados e discussões.

Figura 37 – Gráfico de *Scores* gerado na análise de PCA



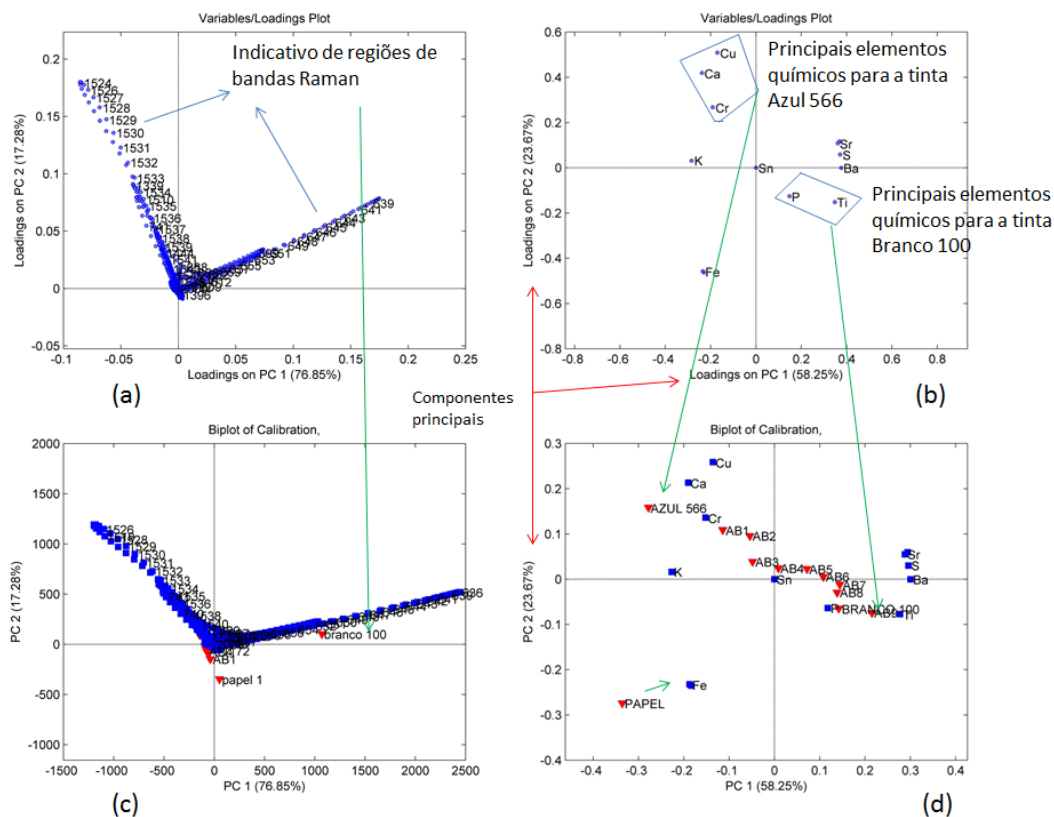
Fonte: O autor

O gráfico de *Loadings* mostra, no caso de análise de espectros, qual banda ou regiões de bandas Raman estão sendo o realce para a separação dos dados utilizados. Para o caso de análise de EDXRF, quais elementos químicos que estão presentes nas amostras, em questão, estão sendo o realce para a análise.

O gráfico *Biplot* une os gráficos de *Scores* e *Loadings* facilitando, em alguns casos, a compreensão dos dados gerados pela PCA. No caso da análise de PCA, utilizando o espectro Raman, o gráfico *Biplot* não contribui de forma tão significativa para o entendimento na grande maioria dos dados gerados neste trabalho, quanto para os gráficos *Biplot* gerados com dados de EDXRF.

A figura 38, mostra com detalhes as principais informações geradas nos gráficos de *Loadings* e *Biplot*.

Figura 38 – Imagem autoexplicativa dos gráficos de *Loadings e Biplot* gerado na análise de PCA: (a) gráfico de *Loadings* para os dados de Raman; (b) gráfico de *Loadings* para os dados de EDXRF; (c) gráfico de *Biplot* para os dados de Raman; (d) gráfico de *Biplot* para os dados de EDXRF



Fonte: O autor

Como é possível verificar na figura 38, os resultados do gráfico *Biplot* para a análise dos dados de Raman não foi tão claro quanto para os dados de EDXRF.

Assim, como no gráfico de *Scores*, os resultados são obtidos no gráfico de *Loadings*, e conseqüentemente nos gráficos de *Biplot*, por meio de duas componentes principais, estabelecendo uma porcentagem de variância dos dados com relação ao total de dados fornecidos para a análise.

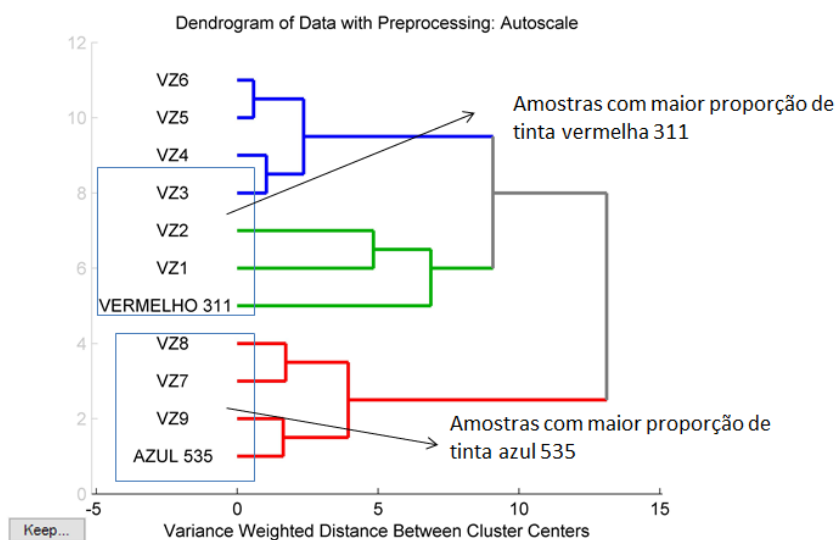
4.8 MÉTODO UTILIZADO NAS REALIZAÇÕES DAS ANÁLISES DE AGRUPAMENTOS POR MÉTODOS HIERÁRQUICOS (HCA)

A análise de HCA é um método não supervisionado de reconhecimento de padrões adequado para descobrir padrões naturais de comportamento entre amostras, com base em seu perfil multivariado (FERREIRA, 2015.b.).

A análise de *Cluster* realiza a ligação por agrupamento das amostras de misturas, juntamente com as amostras puras que as compõem. Estas amostras são colocadas em um gráfico, que realiza a ligação por aproximação das amostras com a maior proporção de tinta com sua respectiva amostra pura, contribuindo de forma significativa para a visualização e trazendo boas informações, principalmente, para as amostras de misturas que contêm maior proporção de uma determinada componente da mistura.

Para a obtenção dos resultados desta técnica, utilizou-se das mesmas matrizes criadas e inseridas no programa MATLAB_{R2009a} para a análise de PCA. Com o uso do mesmo, os gráficos para serem analisados foram gerados. A forma de seleção dos dados na matriz inserida no programa para ser analisada foi similar a aplicada ao PCA. Na figura 39, são indicadas algumas informações resultantes deste tipo de análise.

Figura 39 – Dendograma com informações da análise de HCA



Fonte: O autor

4.9 MÉTODO UTILIZADO NAS REALIZAÇÕES DAS ANÁLISES DE REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLSR)

A última técnica utilizada neste trabalho para as realizações das análises dos dados adquiridos foi o pelo método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR). Com a aplicação desta técnica, foi possível obter os resultados quantitativos, referentes ao objetivo principal proposto para este trabalho de pesquisa.

Para obter os resultados de PLSR dos dados de todas as amostras deste trabalho, primeiramente, foi necessário fazer a preparação dos dados por mistura. Neste tipo de análise só foi possível gerar resultados para misturas binárias. O preparo dos dados foi feito criando matrizes para cada mistura binária, colocando os dados das amostras de tintas puras que compunha a mistura em questão, seguindo um único padrão de montagem das matrizes para todas as misturas binárias disponíveis neste trabalho. A título de exemplo, para se obter a mistura VB (vermelho 311 com branco 100), monta-se a matriz considerando os seguintes passos: 1) inserem-se os dados da amostra de vermelho 311 puro, 2) inserem-se os dados da amostra de branco 100 puro e, em seguida, 3) inserem-se os dados das amostras de misturas de vermelho 311 com branco 100 em ordem crescente, VB1 a VB9, excluindo desta sequência os dados das amostras VB3 e VB7.

A exclusão dos dados das amostras VB3 e VB7 foram realizadas porque estas amostras foram escolhidas para serem amostras testes na validação do modelo a ser construído. Esta sequência de montagem e de critério de seleção foi realizada para todas as misturas binárias. Desta forma foi criada uma matriz para cada mistura.

Figura 40 – Imagem simplificada da matriz criada para a amostra VB

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
1	VERMELHO 311	0	0	0	0,2098	3,2808	0,526	43,3201	3,9386	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	BRANCO 100	0	0	0	2,6657	0	0	0,2217	0	102,784	0	0	0	0	0	0	193,837	0	0
3	VB1	0	0	0	0,8767	2,8679	0,5478	40,0027	0	14,8218	0	0	0	0	0	0,3726	62,0441	0	0
4	VB2	0	0	0	1,247	2,2089	0	29,393	0	26,7192	0	0	0	0	0	0	98,1716	0	0
5	VB4	0	0	0	1,9555	2,4989	0	15,7006	0	51,7652	0	0	0	0	0	0	150,954	0	0
6	VB5	0	0	0	2,1842	1,9978	0	12,5288	0	63,581	0	0	0	0	0	0	164,504	0	0
7	VB6	0	0	0	2,4712	0	0	9,5338	0	75,7628	0	0	0	0	0	0	175,492	0	0
8	VB8	0	0	0	2,9655	0	0	4,5968	0	99,942	0	0	0	0	0	0	206,306	0	0
9	VB9	0	0	0	3,3706	0	0	2,3344	0	114,531	0	0	0	0	0	0	224,845	0	0

Fonte: O autor

Sendo assim, foram criadas 6 matrizes deste tipo para a amostra VB. Duas com os dados gerados com Raman 785 nm, uma com os dados gerados com

Raman 532 nm e três com os dados gerados com EDXRF. A mesma quantidade foi feita para as amostras VV, VZ, IAV e IVA. A tabela 6, informa a quantidade de linhas e colunas que possuem as matrizes geradas para estas amostras.

Tabela 6 – Quantidade de matrizes criadas com números de linhas e colunas

AMOSTRAS	QUANTIDADE – TÉCNICA	MATRIZES LINHA x COLUNA
VB	2 – Raman 785 nm	9 x 1801
VV	1 – Raman 532 nm	9 x 3201
VZ	3 – EDXRF	9 x 27
IAV		
IVA		

Fonte: O autor

Para as demais amostras (AA, AB, AV, PB, VA, IAB e IBV) o número de matrizes aumenta para sete, pois, foi feita mais uma matriz para o Raman 532 nm.

Estes valores de matrizes são variados para as misturas devido a não obtenção dos dados com as técnicas utilizadas.

Após a criação das matrizes, ocorreu a inserção das mesmas no programa MATLAB_{R2009a}. As informações destas entram na calibração do bloco X do programa. Neste sentido, as matrizes foram inseridas individualmente, de acordo com a análise da mistura que se pretendeu fazer.

Seguindo o exemplo, foi inserida apenas a matriz VB, que possuía os valores das intensidades espectrais, no caso do Raman, e os valores das intensidades das energias (cps/ μ A), no caso do EDXRF. A próxima etapa foi fazer a criação de outra matriz para ser colocada no programa. Esta outra matriz foi inserida na calibração do bloco Y e conteve as informações das proporções reais de tinta que possuía cada amostra colocada na matriz anterior.

Sendo assim, esta matriz possui nove linhas e duas colunas porque as misturas são binárias. A primeira coluna apresentou os valores das proporções de vermelho 311, presentes em cada amostra colocada na matriz anterior, e a segunda coluna apresentou os valores das proporções de branco 100, presentes em cada amostra colocada na matriz anterior.

A figura 41 mostra a matriz criada, a qual foi inserida no programa.

Figura 41 – Imagem com informações da segunda matriz de dados

Proporções de tinta (em %) que cada amostra possui de vermelho 311

	A	B	C
1		V	B
2	Vermelho 311	100	0
3	Branco 100	0	100
4	VB1	90	10
5	VB2	80	20
6	VB4	60	40
7	VB5	50	50
8	VB6	40	60
9	VB8	20	80
10	VB9	10	90
11			
12			

Proporções de tinta (em %) que cada amostra possui de Branco 100

Fonte: O autor

Criada a matriz de proporção de tinta nas misturas, esta foi inserida no programa, seguindo-se, assim, para o próximo passo, cujo objetivo foi chegar aos resultados de PLSR. Esta matriz foi criada uma única vez e inserida em todos os procedimentos iniciais das análises de PLSR para todas as misturas, para garantir a padronização de todos os experimentos realizados neste trabalho.

Após a inserção da matriz de contagens reais de proporção (Fig. 41), foi iniciado a geração do modelo, para a mistura em análise, e escolhidos os critérios de criação. Para todos os modelos criados, foi escolhido a validação cruzada *leave one out* para as matrizes criadas com dados Raman, sendo o processamento escolhido para as matrizes criadas com dados Raman o *mean center*, enquanto que para as matrizes criadas com dados de EDXRF o processamento foi o *auto scale*. Assim, com todos os parâmetros escolhidos, o modelo foi criado e iniciou-se a montagem da última matriz de dados que foi a matriz teste.

Nesta matriz foram colocados os dados das duas amostras de misturas que foram excluídas da primeira matriz e estes foram inseridos em outro bloco, onde foram testados pelo programa. O programa apresentou o resultado quantitativo da proporção em porcentagem destas amostras. Na verdade, não apresentou somente os resultados destas, mas também, o de todas as amostras informadas a ele. Assim, estas amostras foram numeradas, como sendo as amostras 10 e 11, da sequência imposta na criação da primeira matriz que foi de 1 a 9, sendo as duas primeiras amostras de tintas

puras da composição da mistura.

Na figura 42, é apresentada uma imagem da criação desta última matriz, matriz teste, a qual foi inserida no programa MATLAB_{R2009a} para a obtenção dos resultados de PLSR.

Figura 42 – Matriz teste

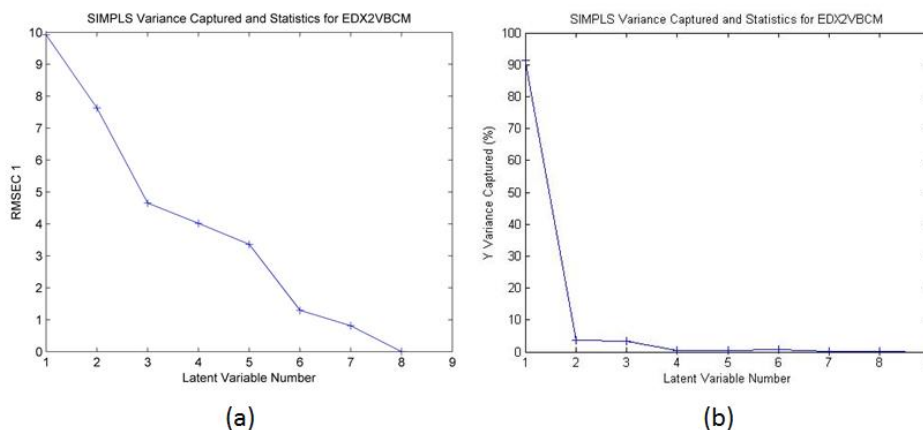
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1		S	Cl	K	Sc	Fe	Zn	Sr	Ba
2	VB3	1,6714	3,1	22,558	41,324	0,2504	129,44	7,6512	17,8475
3	VB7	2,7397	0	7,0498	87,9941	0	191,376	13,9009	35,2814

Fonte: O autor

Esta matriz teste criada foi inserida em outro bloco, chamado de bloco X de validação. Assim como mencionado na tabela 6, as mesmas quantidades de matrizes teste foram criadas, onde as linhas que compõem as matrizes não foram mais nove, mas sim duas. A quantidade de matrizes teste e matrizes de calibrações foram iguais.

Inicialmente são apresentados o gráfico da raiz quadrada do erro médio quadrático da calibração (RMSEC) juntamente com o gráfico da variância capturada.

Figura 43 – Gráficos de: (a) RMSEC e (b) Variância Capturada



Fonte: O autor

No gráfico de RMSEC é informado o valor do erro da calibração e a quantidade de variáveis latentes. Quanto menor for o erro e menor o número de variáveis latentes estiverem envolvidas na criação do modelo, melhor será, pois, isto

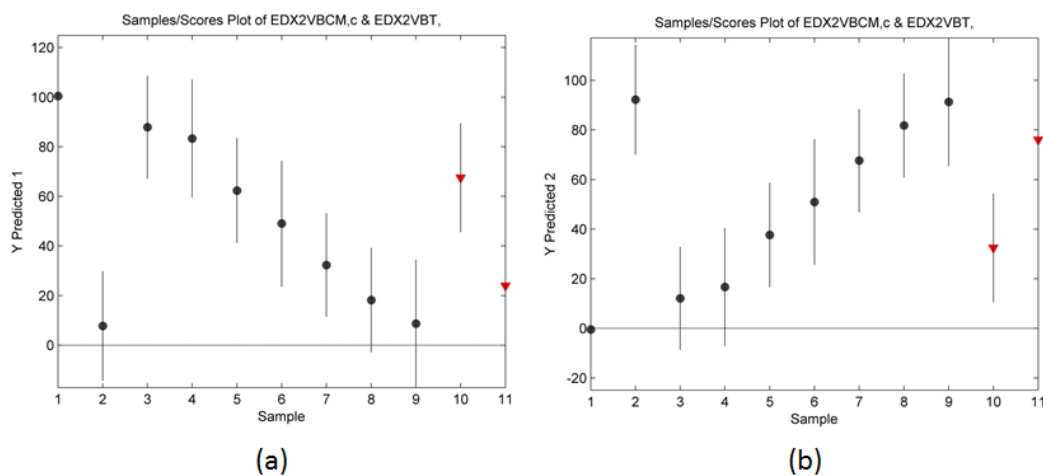
implicará em dizer que os dados informados ao programa foram favoráveis para a utilização deste método.

Como pode ser observado na figura 43 (a), quanto maior o número de variáveis latentes escolhida para a criação do modelo, menor será o valor do RMSEC, mas, isto implica em adicionar ao modelo todos os erros, desde o processo de produção das amostras até a sensibilidade eletrônica de cada equipamento e isto são problemas que somente este trabalho teve. Desta forma, escolheu-se o menor número de variáveis latentes em todas as montagens de modelos neste trabalho. Assim, o gráfico apresentado na figura 43 (b) auxiliou na escolha das variáveis latentes, pois nele se determinou a variância capturada do total dos dados informados.

Os gráficos finais, que trazem as respostas esperadas deste trabalho, informam as posições das amostras, de 1 a 11, com relação aos valores de proporções estabelecidas pelo programa MATLAB_{R2009a}. Dois gráficos deste tipo foram gerados para informar os valores de proporções de cada amostra para cada cor que compõe a mistura. Um gráfico traz as informações da primeira tinta. O gráfico em questão foi decrescente, pois, a primeira tinta que compõe a mistura foi diminuindo a concentração de tinta da primeira amostra de mistura até a última. O segundo gráfico informou exatamente o oposto. Notou-se que a segunda componente de tinta da amostra de mistura foi aumentando a concentração de tinta da primeira para a nona.

Assim que o gráfico foi gerado foi possível obter os valores quantitativos de cada amostra presente na análise.

Figura 44 – Gráficos dos valores de proporções esperados para todas as amostras VB: (a) com relação ao pigmento Vermelho 311 e (b) com relação ao Branco 100



Fonte: O autor

A tabela 7 informa os valores estabelecidos no gráfico supracitado.

Tabela 7 – Estatística dos dados de EDXRF para a análise de PLSR da amostra VB

Sequência	Concentração Real (%) $V_{311} \times B_{100}$		PLSR (%) V_{311}	PLSR (%) B_{100}	Desvio Relativo (%) V_{311}/B_{100}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
1 - Vermelho 311	100	0	100,42	-0,42	+0,42/-0,42	Processamento: <i>Autoscale</i> N° de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 4,01875 RMSECV: 19,028 CV Bias: -3,10247 R ² Cal: 0,98575 R ² CV: 0,812357	Bloco V_{311} Comp This Total 1 68,40 68,40 2 17,69 86,09 3 5,09 91,18 4 6,74 96,92 Bloco B_{100} Comp This Total 1 91,31 91,31 2 3,55 94,86 3 3,23 98,08 4 0,49 98,57
2 - Branco 100	0	100	7,75	92,25	+7,75/-7,75		
3 - VB1	90	10	87,88	12,12	-2,36/+21,20		
4 - VB2	80	20	83,33	16,67	+4,16/-16,65		
5 - VB4	60	40	62,32	37,68	+3,87/-5,80		
6 - VB5	50	50	49,05	50,95	-1,90/+1,90		
7 - VB6	40	60	32,36	67,64	-19,10/+12,73		
8 - VB8	20	80	18,20	81,80	-9,00/+1,50		
9 - VB9	10	90	8,69	91,31	-13,10/+1,46		
10 - VB3 (teste)	70	30	67,52	32,48	-3,54/+8,27		
11 - VB7 (teste)	30	70	23,94	76,06	-20,20/+8,66		

Fonte: O autor

Portanto, como se pode observar, os valores das posições de cada amostra foram dispostos na tabela 7, a qual traz também todas as informações sobre o modelo criado para a mistura, tais como, o valor do RMSEC, os números de variáveis latentes, o R² da calibração, o R² da validação da calibração, o tipo de validação cruzada, o processamento, o percentual da variância capturada e, por fim, a informação esperada dos valores das concentrações.

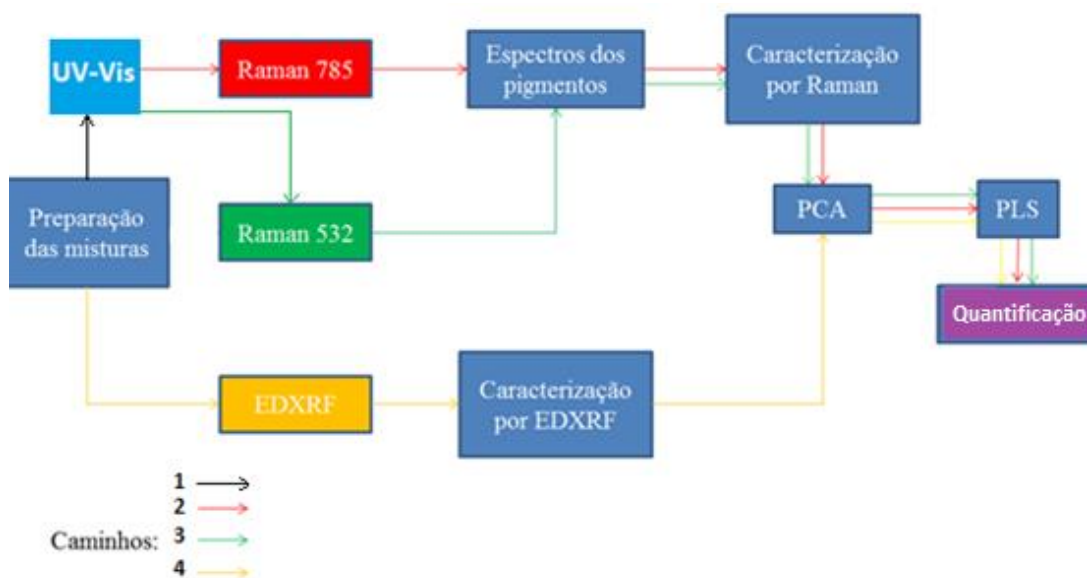
A coluna correspondente ao desvio relativo apresentam valores do percentual de concentração, para mais ou para menos, que foram apresentados pelo programa nas colunas de PLSR com relação aos valores apresentados na coluna de concentração real.

Vale destacar que, as amostras testes, tabela 7, foram estrategicamente posicionadas fora da ordem de concentração para serem devidamente quantificadas pelo programa. Como pode ser visto na figura 44, as amostras testes são posicionadas graficamente na sequência estabelecida na coluna 1 da tabela 7. Se posicionadas de acordo com a concentração calculada na PLSR, os gráficos apresentados na figura 44.

4.10 REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS DE TRABALHO REALIZADAS

O diagrama apresentado na figura 45 resume todas as etapas realizadas neste trabalho de quantificação, desde a etapa de preparação das amostras aos últimos resultados obtidos com a análise de PLS.

Figura 45 – Diagrama das etapas de todo trabalho realizado



Fonte: O autor

4.11 OBRAS MEDIDAS NO MASP

Como forma complementar deste trabalho, foram medidas e analisadas três obras que fazem parte do acervo permanente do Museu Assis Chateaubriant, também conhecido como Museu de Artes da cidade de São Paulo (MASP). Segundo a ficha técnica do Museu, estas obras foram realizadas com o uso de tinta guache pelos artistas Roberto Burle Marx, Alexander Calder e Ernesto De Fiori. Os objetivos da análise realizada nestas obras foram: Tentar caracterizar os pigmentos utilizados nas tintas usadas pelos artistas; Tentar responder se realmente são obras produzidas com o uso da tinta guache. Para isto, fez-se uso da técnica de espectroscopia Raman com excitação do laser em 785 nm. Não foi possível utilizar de outra técnica nestas obras devido ao pouquíssimo tempo que se tinha disponível para trabalhar. Nas figuras a seguir, são apresentadas imagens das obras.

Figura 46 – Imagem da tela Projeto Jardim de Burle Marx



Fonte: O autor.

Figura 47 – Imagem da pintura “sem título” de Alexander Calder



Fonte: O autor

Figura 48 – Imagem da obra “paisagem urbana” de Ernesto De Fiori.



Fonte: O autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para melhor compreensão, cada etapa de análise dos dados foi separada em itens. Portanto, este capítulo inicia-se com a caracterização das tintas utilizadas, seguido dos resultados da espectroscopia no Ultravioleta, espectroscopia Raman, fluorescência de Raios X por dispersão de energia (EDXRF) e as obras.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS UTILIZADAS

Na tabela 8 são apresentadas as tonalidades das cores das tintas comerciais *Acrilex* utilizadas, com as possíveis caracterizações dos pigmentos que compõem cada tinta. A validade da caixa com as seis cores (lote: 021.006 AB) é 07/2018.

Tabela 8 – Descrição das tintas guaches *Acrilex* utilizadas e os possíveis pigmentos

TONALIDADE E NOME COMERCIAL	PIGMENTOS	CÓD. INTERNACIONAL
Amarelo	Amarelo Indiano e/ou Amarelo Gamboge	NY20 e/ou NY24
Azul	Azul de Phtalocianina	PB15
Branco	Branco de Titânio (Rutilo)	PW6
Preto	Preto de osso	PBk9
Verde	Verde Phtalocianina BS (Verde Cinábrio)	PG7
Vermelho	Vermelho Naphthol	PR*

Fonte: O autor

Cada tonalidade de pigmento possui um código internacional e, para os pigmentos da tinta *Acrilex*, os códigos são sugeridos na tabela 8.

O pigmento amarelo possui algumas bandas Raman, dentre elas a banda principal (ν_s) compatíveis, nas mesmas regiões espectrais em cm^{-1} , com as bandas Raman apresentadas nos pigmentos amarelo Indiano e amarelo Gamboge (<http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/>). Porém, os espectros apresentados no link relacionado anteriormente foram obtidos com o laser centrado em 632 nm, impossibilitando assim a afirmação do pigmento amarelo presente na tinta amarela *Acrilex*. Outros bancos de dados, incluindo o banco de dados Raman produzido por este autor em seu trabalho de mestrado, foram consultados e não foi obtido êxito na procura. O mesmo foi feito para as demais cores.

O pigmento vermelho presente na tinta vermelha *Acrilex* pode ser o vermelho Naphthol (<http://chsopensource.org/naphthol-red-k-23600/>) assim como visto no link anexado. Para fazer a afirmação do exato código é necessário mais análises químicas, pois, são vários os códigos dos pigmentos que apresentam o elemento Naphthol, como por exemplo PR7, PR8, PR9, PR17, PR22, PR31, PR112, PR119, PR148, PR160, PR170, PR170:1, PR184, PR188, PR210, PR238, PR245, PR266, PR268 e PR269. Por este motivo foi indicado na tabela o código PR*. Todos os códigos de pigmentos de tonalidade vermelha e das demais cores são apresentados no site <http://www.artiscreation.com>. Neste site, além dos códigos, é possível verificar a composição química presente na formulação do pigmento e a quantidade, em alguns casos exorbitante, de compostos que são inseridos para obter o resultado da cor desejada em um determinado pigmento. Esta informação dada justifica a principal causa do porquê pigmentos vermelhos, geralmente, apresentam uma enormidade de bandas Raman em seus espectros. Outra informação relevante para esta tonalidade é que este pigmento vermelho presente na tinta vermelha *Acrilex* é o mesmo apresentado no pigmento guache medido no trabalho de mestrado deste autor que resultou na caracterização do pigmento vermelho que o pintor Claudio Tozzi utilizou na pintura “A Subida do Foguete”.

O pigmento preto presente na tinta preta *Acrilex* pode ser o preto de osso, pois, em sua composição química, identificada pelas medidas de EDXRF consta a presença, com uma grande porcentagem, de Cálcio (Ca), dando o indicativo para esta sugestão de pigmento.

O pigmento azul, branco e verde foram caracterizados facilmente, pois seus espectros Raman coincidem com os espectros Raman do azul de ftalocianina, branco de Titânio na forma rutilo e o verde de ftalocianina, também conhecido como verde Cinábrio (*Cinnabar Green*) respectivamente, apresentados nos bancos de dados deste próprio autor e em outros, como por exemplo <http://chsopensource.org/phthalo-blue-k-23050/> e <http://chsopensource.org/phthalo-green-k-23000/>. A presença do elemento químico Cloro (Cl) na composição química da amostra de tinta verde *Acrilex* confirma a sugestão do pigmento verde ftalocianina (<http://www.artiscreation.com/green.html#PG7>).

Na tabela 9, uma descrição das tonalidades escolhidas para as tintas da marca *Talens* e as suas respectivas informações do fabricante, como data de validade, código universal de tonalidade para cada cor, nome comercial e o pigmento que compõe

a tinta.

Dados sobre a data de fabricação, tipo de aglutinante, ligante, veículo, carga conservantes e outros componentes das tintas não são informados.

Tabela 9 – Descrição das tintas guaches *Talens* utilizadas e os possíveis pigmentos

TONALIDADE	NOME COM.	TON. DO FABRICANTE	PIGMENTOS	VALIDADE	C. INT.
Amarelo	Amarelo 200	Amarelo de Nápoles	Amarelo Arilide 5GX + Laranja de pirazoloquinazolona	10/2019	PY74/PO67
Amarelo	Amarelo 227	Amarelo Ocre	Óxido de ferro hidratado sintético (Marte Amarelo)	10/2017	PY42
Azul	Azul 512	Azul de Cobalto	Azul Ultramarino + Azul de Ftalocianina	10/2017	PB29/PB15
Azul	Azul 535	Azul Cerúleo	Azul de Ftalocianina	indeterminada	PB15
Azul	Azul 566	Azul da Prússia	Azul de Ftalocianina	indeterminada	PB15
Branco	Branco 100	Branco de Titânio	Branco de Titânio (anatase)	10/2018	PW6
Preto	Preto 737	Preto neutro	Preto de Osso	10/2018	PBk9
Verde	Verde 601	Verde <i>Light</i>	Amarelo Arilide 5GX + Verde de Ftalocianina	indeterminada	PY74/PG7
Verde	Verde 602	Verde Profundo	Amarelo Hansa 10G + Verde de Ftalocianina BS	indeterminada	PY3/PG7
Verde	Verde 654	Verde Abeto	Amarelo Arilide 5GX + Verde de Ftalocianina BS + Lamb Black	10/2017	PY74/PG7/PBk7
Vermelho	Vermelho 311	Vermelhão	Vermelho Permanente (Vermilion)	10/2018	PR4

Fonte: O autor

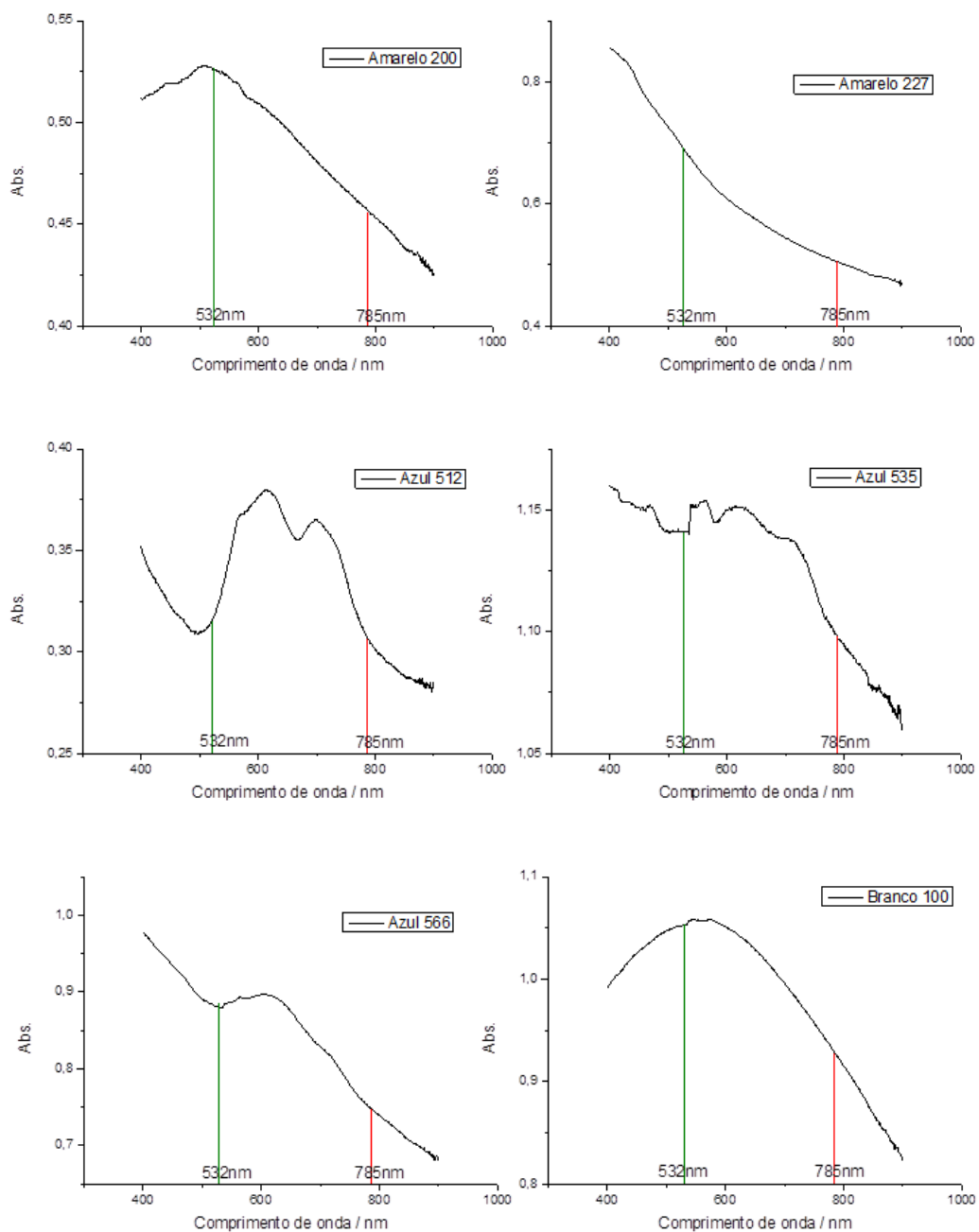
Os nomes dos pigmentos que são codificados internacionalmente podem ser vistos acessando à página http://www.artiscreation.com/color_index_index.html. Neste link diversas informações a respeito dos pigmentos podem ser extraídas.

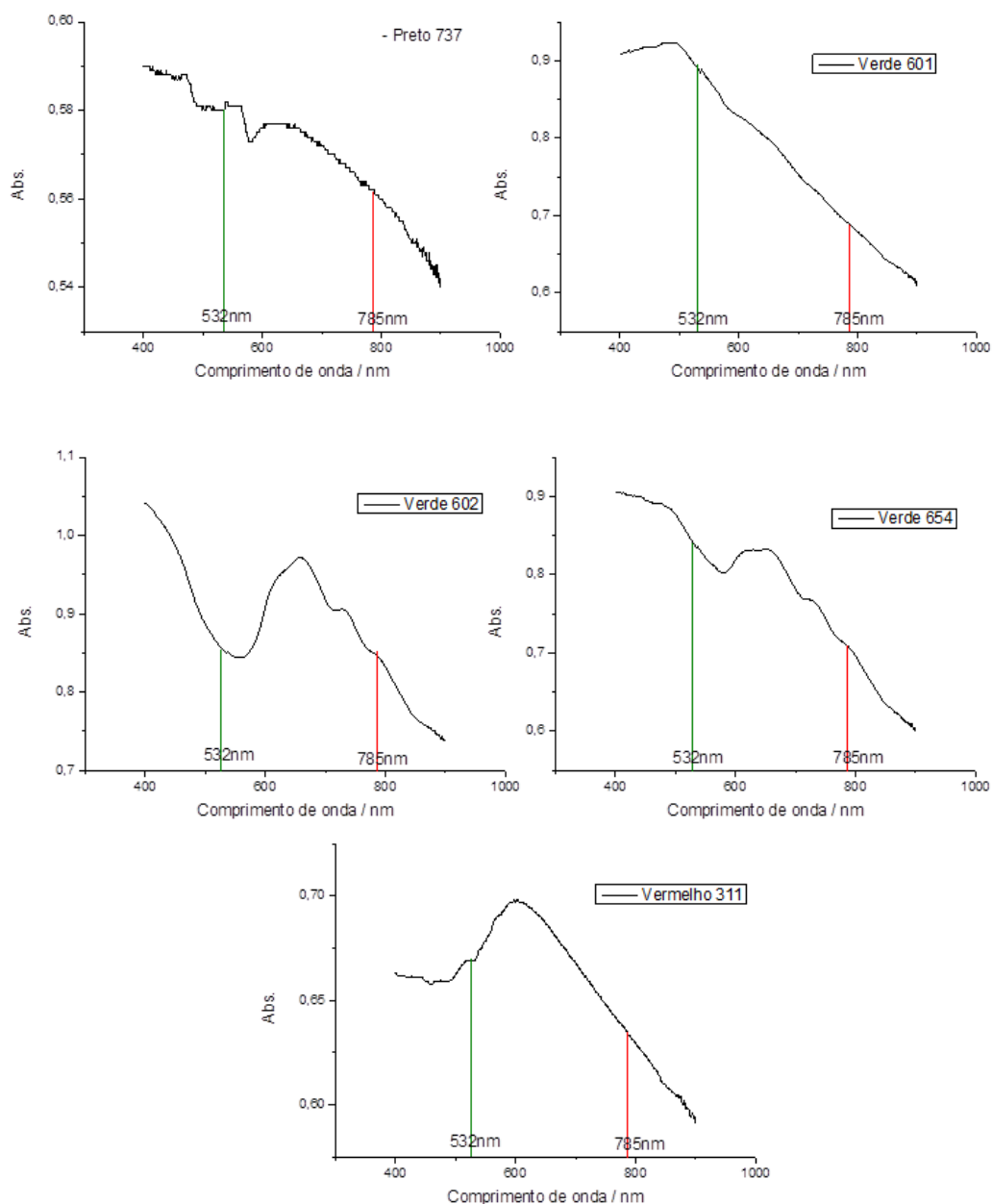
Faz-se necessário saber que às amostras de misturas da marca *Talens* serão chamadas, daqui em diante, neste trabalho de amostras profissionais e as amostras *Acrilex* serão chamadas de comerciais, devido à diferença de qualidade existente entre elas.

5.2 RESULTADOS DE UV-VIS

A seguir serão apresentados os espectros de absorção das medidas de UV-Vis realizadas nas amostras puras de tintas guache com qualidade profissional.

Figura 49 – Espectros de absorção das amostras puras de guaches profissionais





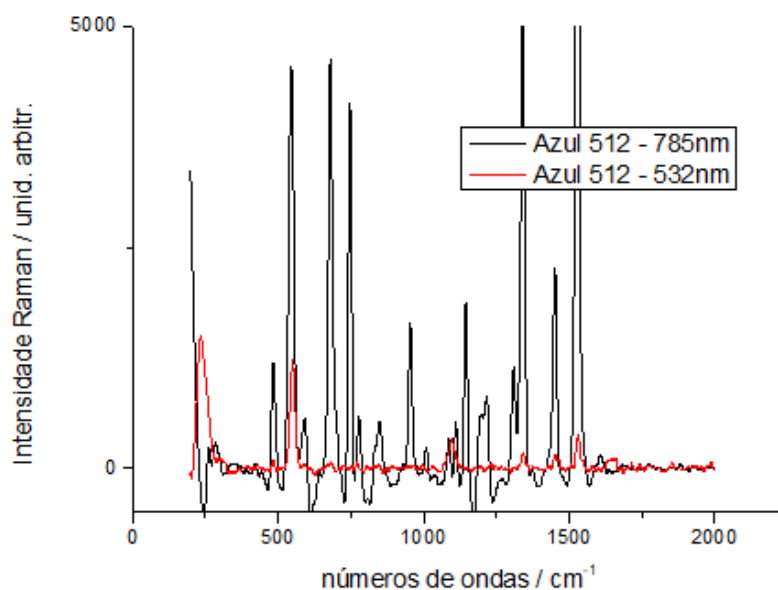
Fonte: O autor

Os espectros de absorção obtidos nas amostras azul 512, verde 602 e vermelho 311 mostraram regiões de comprimento de onda que apresentaram bandas, no qual, podem-se verificar regiões onde a excitação destas amostras com *laser* poderá resultar no surgimento de bandas Raman quando aplicado. Já as demais amostras não tiveram o mesmo resultado.

A amostra de azul 512 apresentou duas regiões com as bandas centradas em 600 e 700 nm. Estas duas regiões indicam a presença de dois grupos cromóforos presentes na composição química da amostra e isto explica os diferentes

espectros Raman obtidos para esta amostra. Quando excitado com o Raman 532 nm o espectro Raman possui bandas diferentes das apresentadas no espectro de 785nm. A sobreposição espectral mostrada na figura 50 resume a descrição feita.

Figura 50 – Espectros Raman da amostra azul 512 excitada com os *lasers* em 532 nm e 785 nm

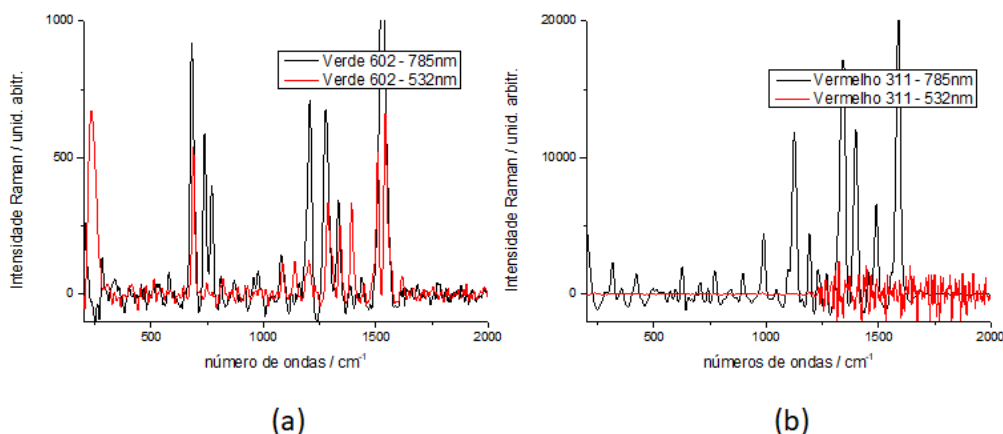


Fonte: O autor

Quando a amostra é excitada com comprimento de onda centrada em 785 nm, as bandas Raman que surgem no espectro Raman desta amostra são do grupo cromóforo presente na região de absorção centrada em 700 nm (Fig. 49). Já com a excitação da amostra com o laser 532 nm provoca o surgimento das bandas Raman do grupo cromóforo presente na região de absorção centrada em 600 nm (Fig. 49). O mesmo fato acontece nas amostras verde 602 e vermelho 311.

A figura 51 apresenta os espectros Raman sobrepostos destas amostras com excitação nos dois *lasers* mencionados.

Figura 51 – Espectros Raman das amostras: **(a)** verde 602 e **(b)** vermelho 311, excitada com os lasers centrados em 532 nm e 785 nm



Fonte: O autor

Como visto na figura 51 (a), a amostra verde 602 quando excitada com 532 nm não está sendo excitada na região onde a absorção de luz visível é mais intensa e onde o grupo cromóforo ou um deles está presente. Já quando a amostra é excitada com laser em 785 nm a parte final desta região de absorção é atingida na sua fase final de absorção, provocando assim a diferenciação dos espectros Raman desta amostra. Este caso é curioso, pois, se trata de uma amostra de tonalidade verde, assim como a luz de excitação do Raman.

Na amostra vermelho 311 o mesmo fato acontece, porém, a excitação com laser em 532 nm atinge o início da região de absorção, centrada em 630 nm e quando excitada em 785 nm atinge a faixa final da banda de absorção (Fig. 51 (b)).

Todas as outras amostras depositadas em vidros, produzidas com misturas de pigmentos também foram testadas, porém, o resultado obtido não foi como o esperado. Esperava-se obter a flutuação da banda de absorção conforme o aumento e/ou diminuição das concentrações fossem colocadas à prova.

5.3 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Por se tratar de duas análises envolvendo espectroscopia Raman, os dados obtidos para cada comprimento de onda utilizado serão apresentados separadamente.

5.3.1 Resultados de Espectroscopia Raman para o *Laser* com Excitação em 785 nm

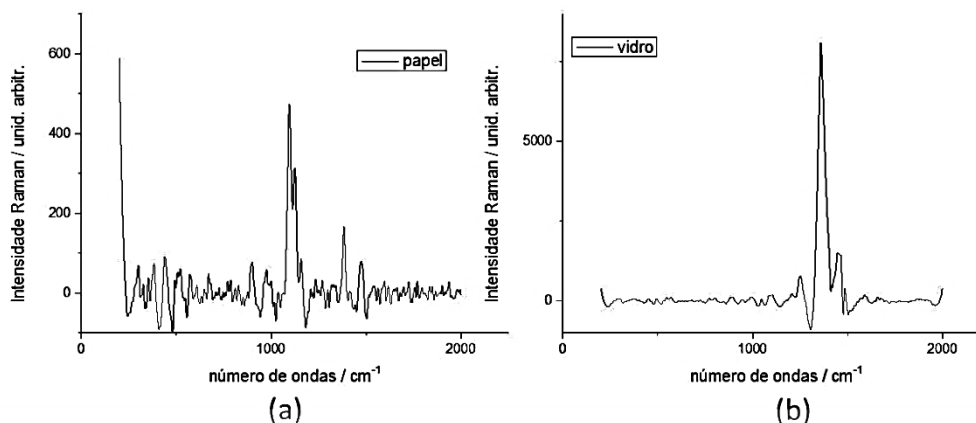
Inicialmente serão apresentados os espectros individuais de todas as amostras que contenham as tintas guaches individuais, incluindo os espectros do suporte (papel e vidro) onde cada tinta e misturas foram depositadas, para deixar clara a influência ou não nos espectros Raman das amostras.

Em seguida, serão apresentados, resumidamente, espectros das 15 amostras preparadas em misturas binárias e ternárias.

5.3.1.1. Análise das amostras de tintas individuais

Na figura 52, são apresentados os espectros Raman dos dois suportes mencionados.

Figura 52 – Espectros Raman do suporte dos pigmentos: (a) papel *Montval* e (b) vidro



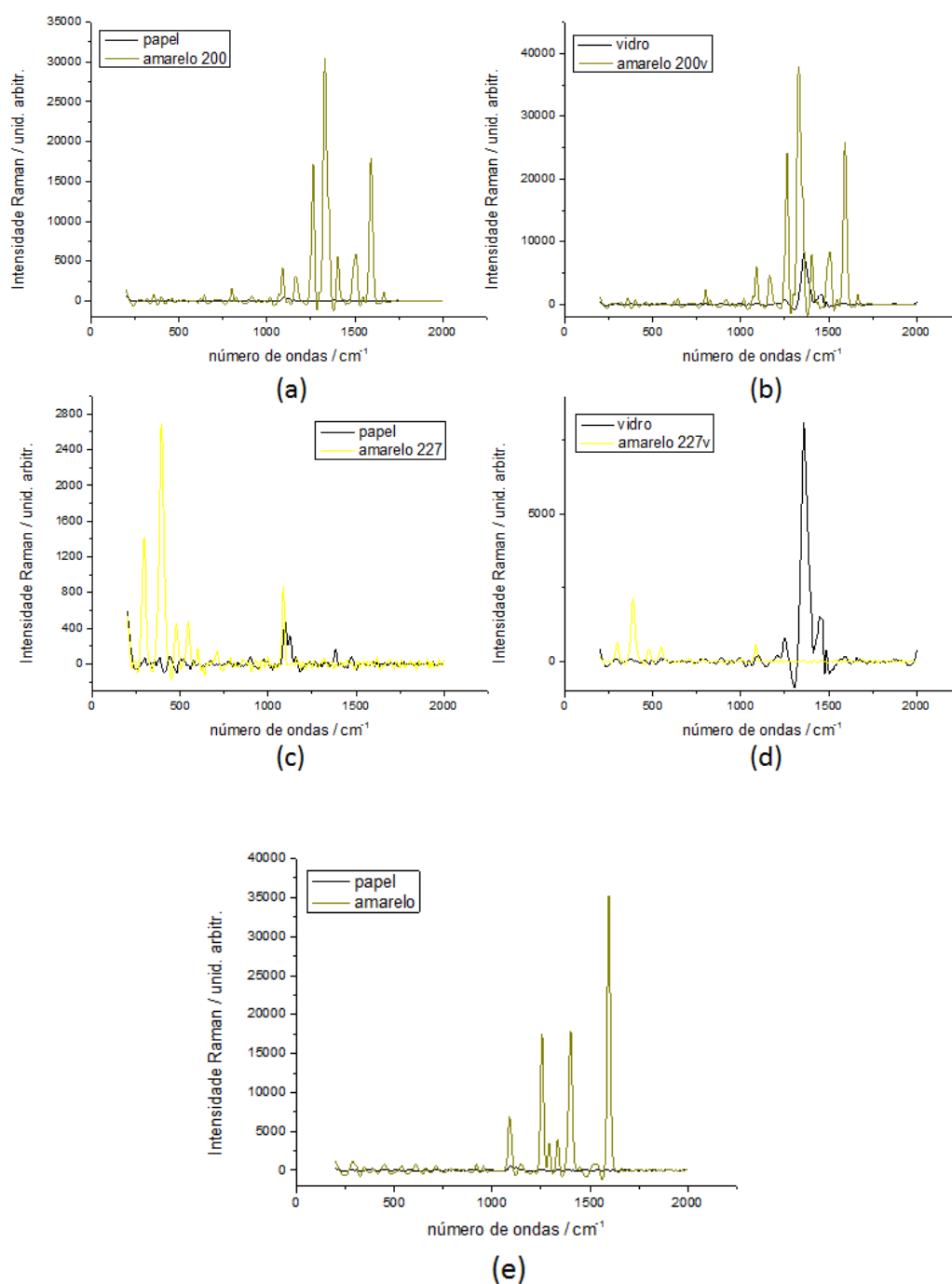
Fonte: O autor

Analisando a figura 52, verifica-se a presença de uma banda Raman característica para o papel em 1096_{vs} e em 1359_{vs} para o vidro. Esta banda atribuída ao vidro na verdade é um efeito de correção executado pela ferramenta *baseline*. Assim como será mostrado nas figuras de 53 a 58, não houve influência destas bandas Raman nos espectros Raman dos pigmentos puros, podendo-se afirmar que são exclusivamente dos respectivos pigmentos, independente da potência do laser, do comprimento de onda de excitação e tempos de aquisições utilizados.

Isto era o esperado, pois, na preparação das amostras tomou-se o

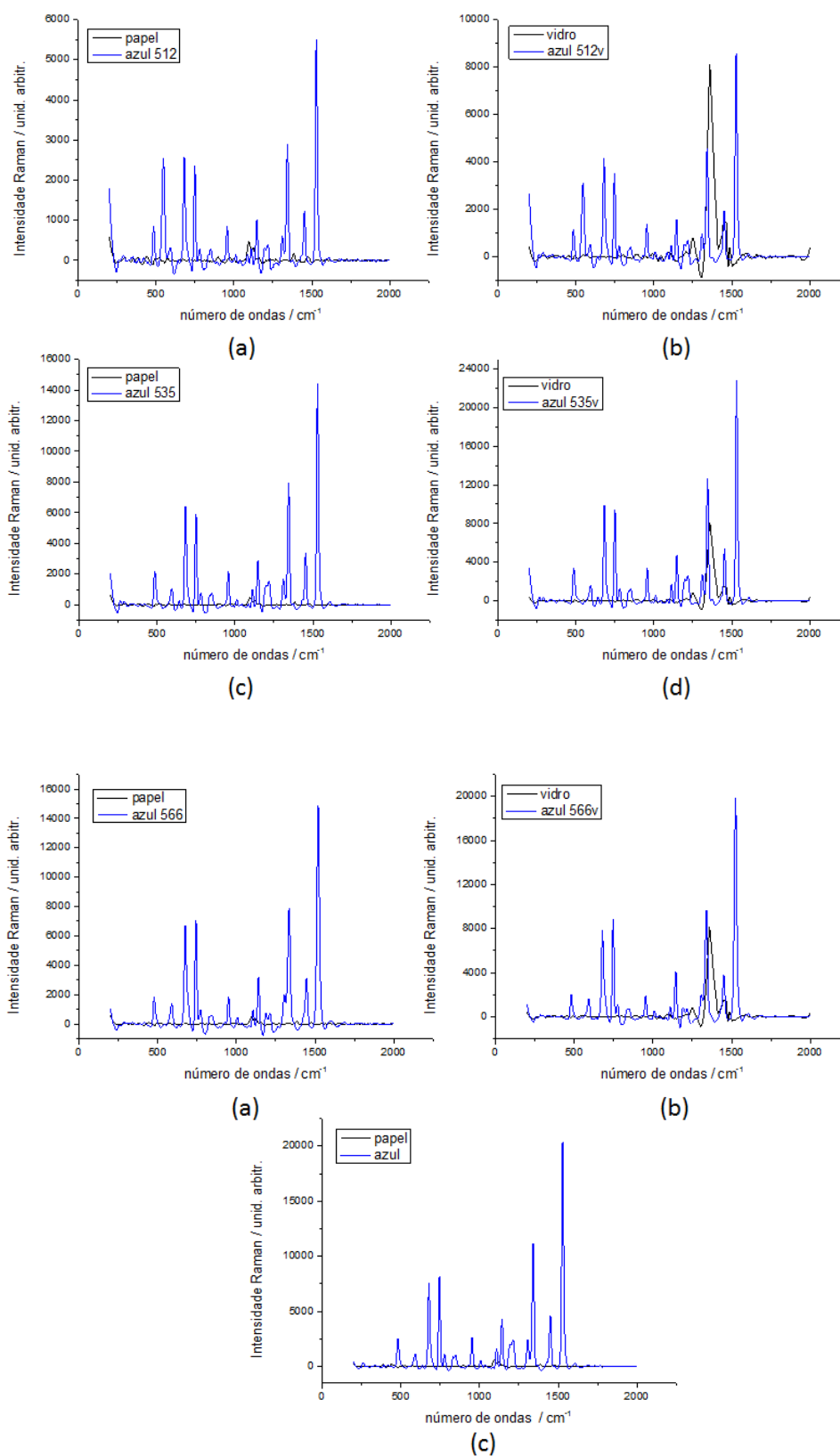
cuidado para produzir uma camada de tinta suficientemente espessa para garantir que a presença do *laser* não ultrapassasse a camada de tinta e atingisse o papel ou o vidro.

Figura 53 – Espectros Raman das tintas amarelas: (a) amarelo 200 sobre o papel; (b) amarelo 200v sobre o vidro; (c) amarelo 227 sobre o papel; (d) amarelo 227v sobre o vidro; (e) amarelo sobre o papel



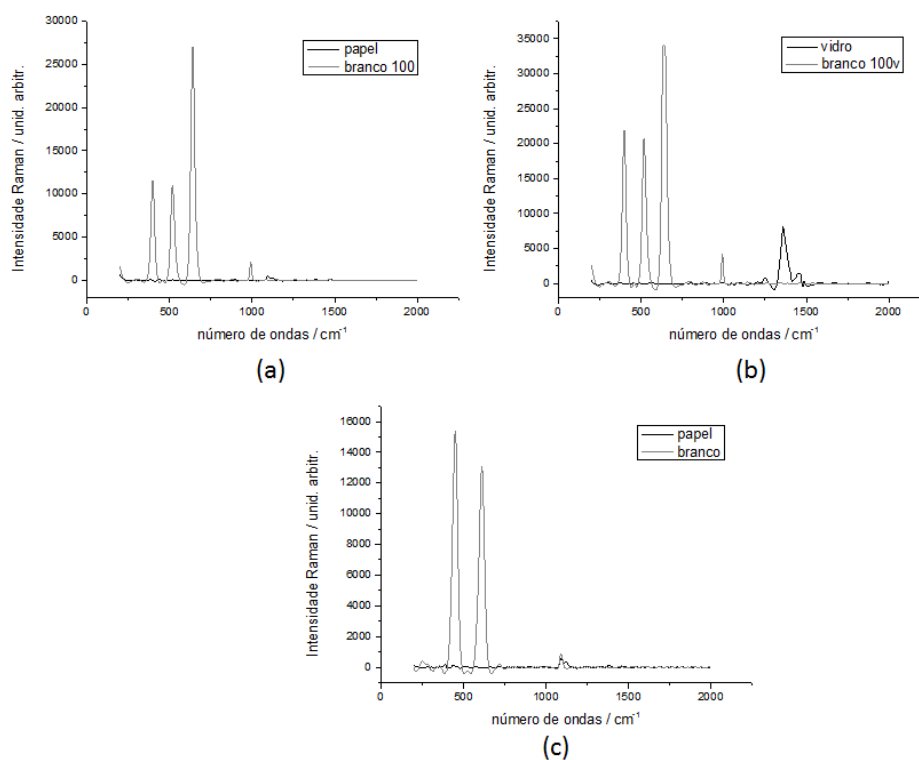
Fonte: O autor

Figura 54 – Espectros Raman das tintas azuis: **(a)** azul 512 sobre o papel; **(b)** azul 512v sobre o vidro; **(c)** Azul 535 sobre o papel; **(d)** azul 535v sobre o vidro; **(e)** azul 566 sobre o papel; **(f)** azul 566v sobre o vidro; **(g)** azul sobre o papel



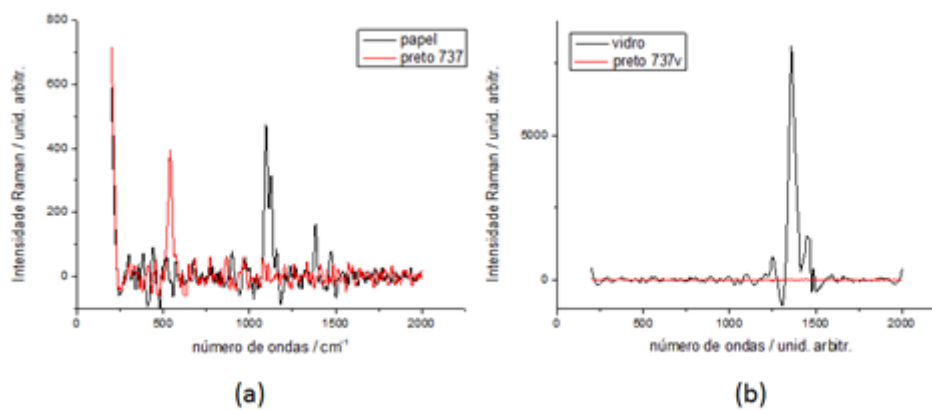
Fonte: O autor

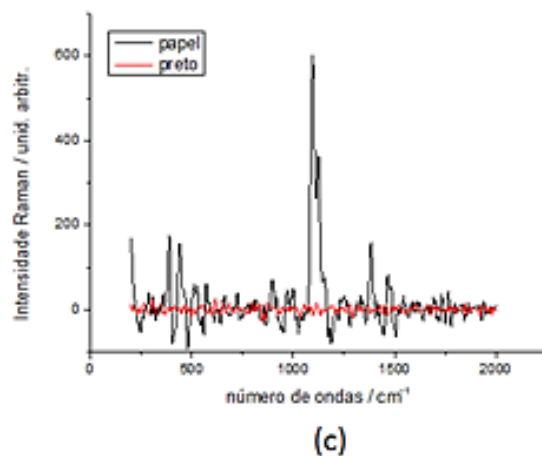
Figura 55 – Espectros Raman das tintas brancas: (a) branco 100 sobre o papel; (b) branco 100v sobre o vidro; (c) branco sobre o papel



Fonte: O autor

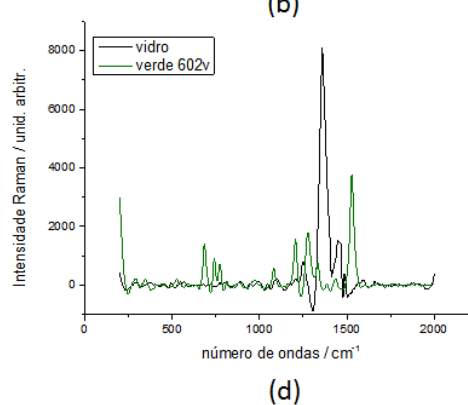
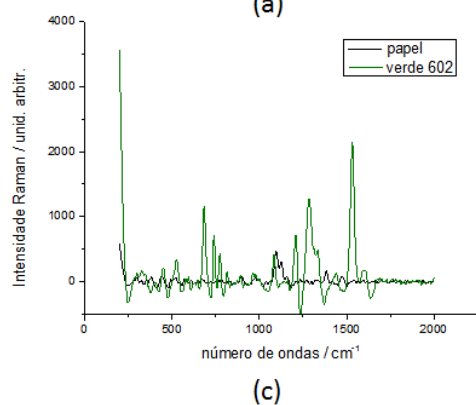
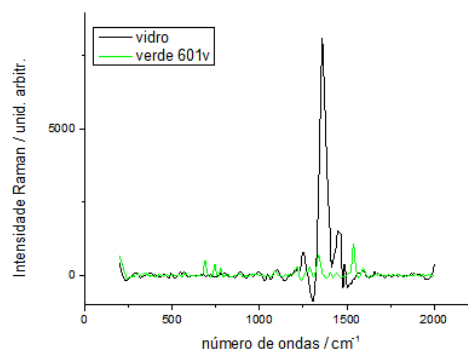
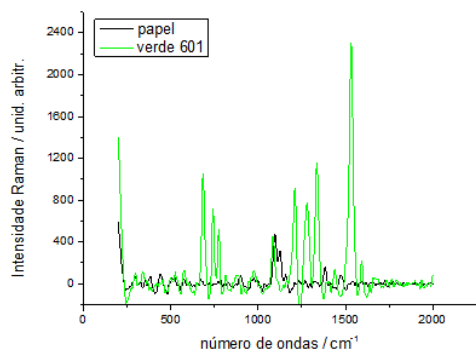
Figura 56 – Espectros Raman das tintas pretas: (a) preto 737 sobre o papel; (b) preto 737v sobre o vidro; (c) preto sobre o papel

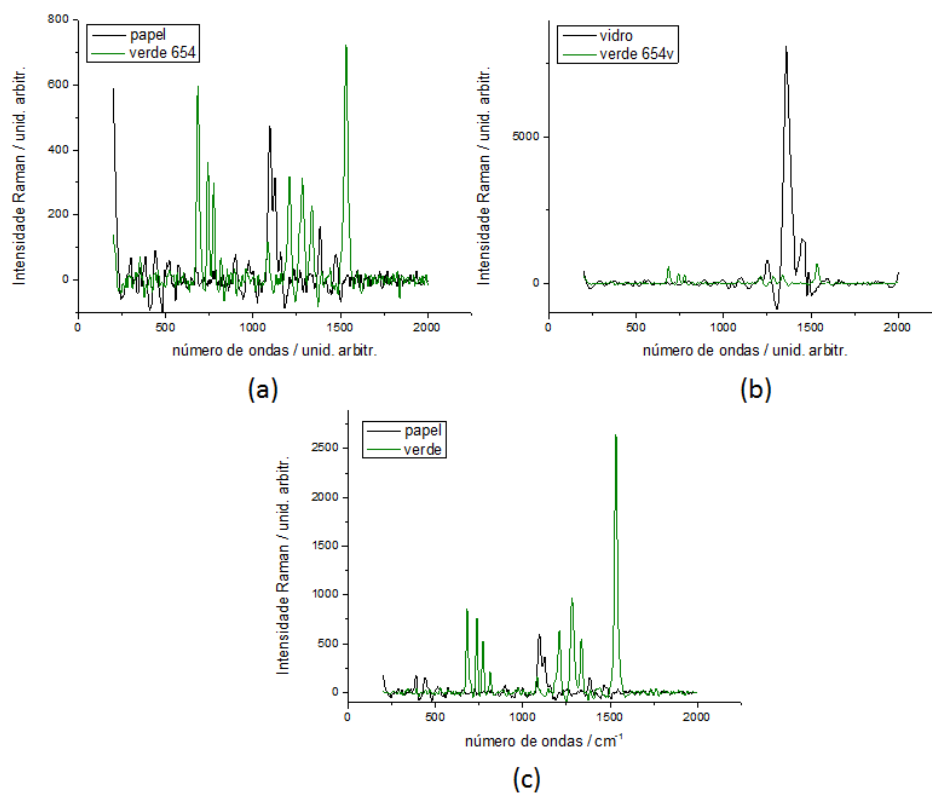




Fonte: O autor

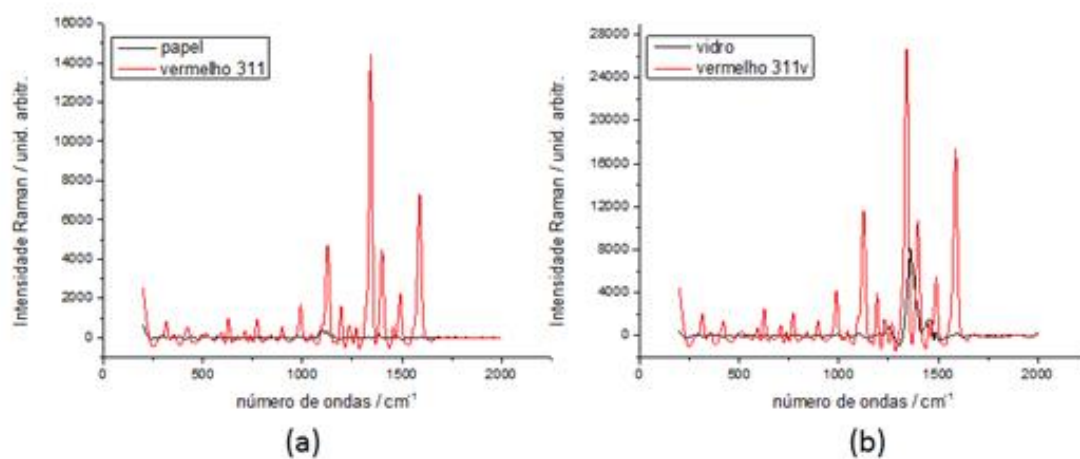
Figura 57 – Espectros Raman das tintas verdes: (a) verde 601 sobre o papel; (b) verde 601v sobre o vidro; (c) verde 602 sobre o papel; (d) verde 602v sobre o vidro; (e) verde 654 sobre o pape; (f) verde 654v sobre o vidro; (g) verde sobre o papel

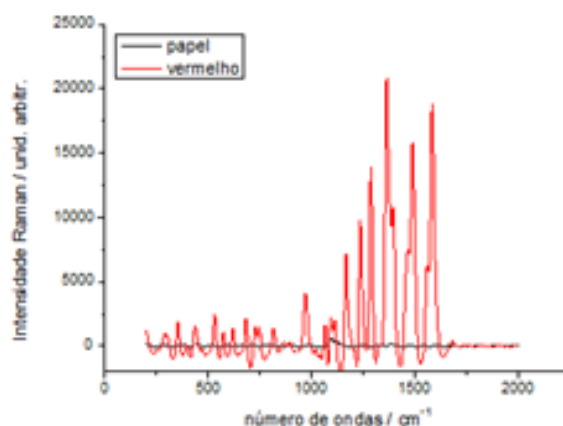




Fonte: O autor

Figura 58 – Espectros Raman das tintas vermelhas: (a) vermelho 311 sobre o papel; (b) vermelho 311v sobre o vidro; (c) vermelho sobre o papel





(c)

Fonte: O autor

Os espectros Raman mostrados nas figuras 53 a 58 foram obtidos com potência e tempo variáveis. Como os espectros Raman obtidos para potência e tempo fixos possuem o mesmo formato espectral, somente os valores das intensidades relativas serão apresentados na tabela 10.

Tabela 10 – Intensidades relativas das bandas Raman das tintas sobrepostas no papel

TINTAS E SUPORTES DE PREPARAÇÃO	POTÊNCIA (mW) / TEMPO DAS MEDIDAS (s)	INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS RAMAN	INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS RAMAN C/ 2 s e 22,3 mW
PAPEL	22,3 / 2 _s	1096 _{vs.} , 1124 _M , 1384 _w .	1094 _{vs.} , 1122 _s , 1381 _w .
VIDRO	22,3 / 2 _s	1251 _{vw} , 1359 _{vs.} , 1452 _w .	1248 _{vw} , 1343 _{vs.} , 1497 _w .
*AMARELO	22,3 / 3 _s	1087 _w , 1254 _M , 1290 _w , 1335 _w , 1401 _M , 1595 _{vs.}	1089 _w , 1256 _M , 1292 _{vw} , 1336 _w , 1402 _M , 1597 _{vs.}
AMARELO 200	22,3 / 1 _s	800 _{vw} , 1089 _w , 1163 _w , 1263 _M , 1329 _{vs.} , 1403 _w , 1506 _w , 1592 _M , 1665 _{vw} .	802 _{vw} , 1091 _w , 1164 _{vw} , 1265 _M , 1331 _{vs.} , 1405 _w , 1508 _w , 1594 _M , 1667 _{vw} .
AMARELO 227	22,3 / 7 _s	296 _M , 394 _{vs.} , 476 _w , 546 _w , 1089 _M .	297 _M , 393 _{vs.} , 472 _w , 544 _w , 1087 _M .
*AZUL	2,2 / 5 _s	481 _w , 590 _{vw} , 678 _M , 745 _M , 777 _{vw} , 832 _{vw} , 846 _{vw} , 952 _w , 1006 _{vw} , 1108 _{vw} , 1142 _w , 1195 _{vw} , 1213 _w , 1306 _w , 1340 _M , 1449 _w , 1528 _{vs.}	484 _w , 592 _{vw} , 678 _w , 745 _w , 771 _{vw} , 832 _{vw} , 845 _{vw} , 950 _w , 1006 _{vw} , 1141 _w , 1188 _{vw} , 1211 _w , 1305 _w , 1334 _M , 1444 _w , 1518 _{vs.}
AZUL 512	22,3 / 2 _s	484 _w , 546 _M , 592 _{vw} , 681 _M , 749 _M , 780 _{vw} , 850 _{vw} , 956 _w , 1147 _w , 1197 _{vw} , 1217 _{vw} , 1310 _w , 1343 _M , 1452 _w , 1529 _{vs.}	483 _w , 545 _M , 591 _{vw} , 679 _M , 747 _M , 777 _{vw} , 848 _{vw} , 954 _w , 1145 _w , 1196 _{vw} , 1215 _{vw} , 1309 _w , 1341 _M , 1450 _w , 1526 _{vs.}
AZUL 535	22,3 / 3 _s	485 _w , 594 _{vw} , 682 _M , 748 _M , 781 _{vw} , 836 _{vw} , 850 _{vw} , 956 _w , 1011 _{vw} , 1113 _{vw} , 1147 _w , 1200 _{vw} , 1218 _w , 1310 _w , 1344 _M , 1453 _w , 1529 _{vs.}	482 _w , 591 _{vw} , 679 _M , 746 _M , 777 _{vw} , 833 _{vw} , 847 _{vw} , 953 _w , 1009 _{vw} , 1144 _w , 1194 _{vw} , 1215 _{vw} , 1307 _w , 1340 _M , 1450 _w , 1526 _{vs.}

Continuação da tabela 10.

TINTAS E SUPORTES DE PREPARAÇÃO	POTÊNCIA (mW) / TEMPO DAS MEDIDAS (s)	INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS RAMAN	INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS RAMAN C/ 2 s e 22,3 mW
AZUL 566	22,3 / 5 _s	477 _w , 588 _{vw} , 675 _M , 743 _M , 771 _{vw} , 829 _{vw} , 842 _{vw} , 949 _w , 1004 _{vw} , 1105 _{vw} , 1140 _w , 1185 _{vw} , 1212 _{vw} , 1304 _w , 1334 _M , 1445 _w , 1519 _{vs} .	480 _w , 591 _{vw} , 676 _M , 745 _M , 774 _{vw} , 831 _{vw} , 845 _{vw} , 951 _w , 1143 _w , 1189 _{vw} , 1215 _{vw} , 1335 _M , 1447 _w , 1521 _{vs} .
*BRANCO	22,3 / 2 _s	449 _{vs} , 614 _s , 1091 _{vw} .	444 _{vs} , 609 _s , 1088 _{vw} .
BRANCO 100	29,9 / 2 _s	398 _M , 518 _M , 640 _{vs} , 991 _{vw} .	395 _M , 514 _M , 636 _{vs} , 987 _{vw} .
*PRETO	22,3 / 3 _s	X	X
PRETO 737	29,9 / 1 _s	538 _{vs} .	X.
*VERDE	4,3 / 2 _s	681 _M , 736 _w , 772 _w , 814 _{vw} , 1209 _w , 1282 _M , 1335 _w , 1533 _{vs} .	686 _M , 741 _w , 771 _w , 1205 _M , 1277 _M , 1330 _w , 1435 _{vw} , 1528 _{vs} .
VERDE 601	29,9 / 3 _s	684 _M , 741 _M , 774 _{vw} , 1210 _M , 1279 _M , 1336 _M , 1533 _{vs} , 1593 _{vw} .	682 _M , 739 _M , 772 _{vw} , 1218 _M , 1279 _w , 1334 _M , 1532 _{vs} , 1590 _{vw} .
VERDE 602	22,3 / 5 _s	449 _{vw} , 525 _w , 684 _M , 740 _M , 774 _w , 815 _{vw} , 1208 _M , 1284 _M , 1312 _w , 1334 _w , 1440 _{vw} , 1532 _{vs} , 1601 _{vw} .	680 _M , 737 _M , 769 _w , 1205 _M , 1276 _M , 1333 _w , 1529 _{vs} ,
VERDE 654	22,3 / 3 _s	684 _s , 740 _M , 774 _M , 816 _{vw} , 1209 _M , 1282 _M , 1337 _M , 1533 _{vs} .	678 _s , 739 _M , 770 _M , 1205 _M , 1275 _M , 1330 _M , 1529 _{vs} .
*VERMELHO	22,3 / 3 _s	288 _{vw} , 352 _{vw} , 434 _{vw} , 530 _w , 573 _{vw} , 618 _{vw} , 682 _w , 727 _{vw} , 749 _{vw} , 815 _{vw} , 969 _w , 1063 _{vw} , 1090 _w , 1110 _{vw} , 1165 _M , 1234 _M , 1285 _M , 1362 _{vs} , 1394 _M , 1487 _s , 1581 _s .	284 _{vw} , 349 _{vw} , 432 _{vw} , 529 _w , 572 _{vw} , 616 _{vw} , 679 _w , 726 _{vw} , 743 _{vw} , 814 _{vw} , 967 _w , 1061 _{vw} , 1088 _{vw} , 1108 _{vw} , 1163 _M , 1231 _M , 1284 _M , 1359 _{vs} , 1392 _M , 1462 _M , 1485 _s , 1554 _M , 1580 _s .

Fonte: O autor

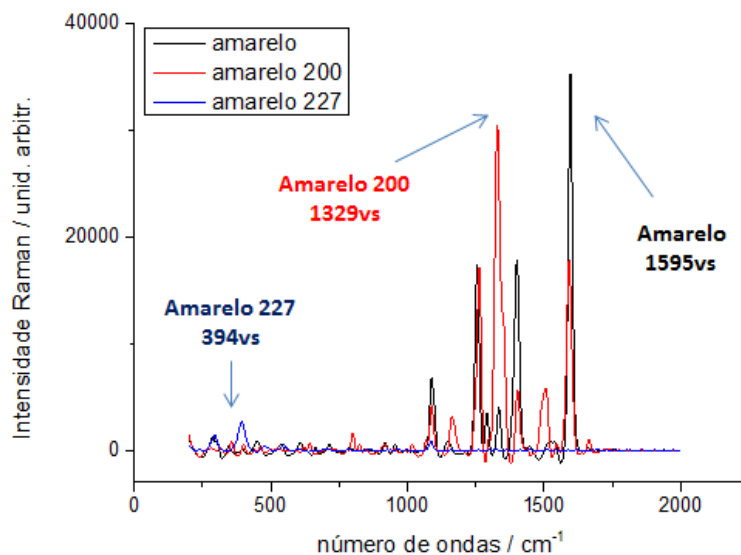
Verificando a tabela 10, pode-se notar a equivalência das bandas Raman, como era o esperado, porém, algumas bandas foram levemente deslocadas para mais ou menos cm^{-1} . Levando em consideração a resolução do equipamento utilizado, que é de 8 cm^{-1} , não é correto afirmar que não houve diferença entre as respectivas bandas Raman individuais.

Vale ressaltar que ocorreu também a alteração de algumas bandas Raman em intensidade relativa. Por exemplo, algumas que eram médias (_M) e passaram a ser fracas (_w). Novamente, este fato também era esperado.

Na figura 53, verificou-se a diferença espectral existente nas três cores de amarelo envolvidas neste trabalho. Na tabela 10, constatou-se que suas bandas principais são: 1329_{vs} para o amarelo 200, 394_{vs} para o amarelo 227, ambos para a qualidade profissional e 1595_{vs} para o amarelo comercial.

Na figura 59, pode-se observar esta diferença espectral envolvida.

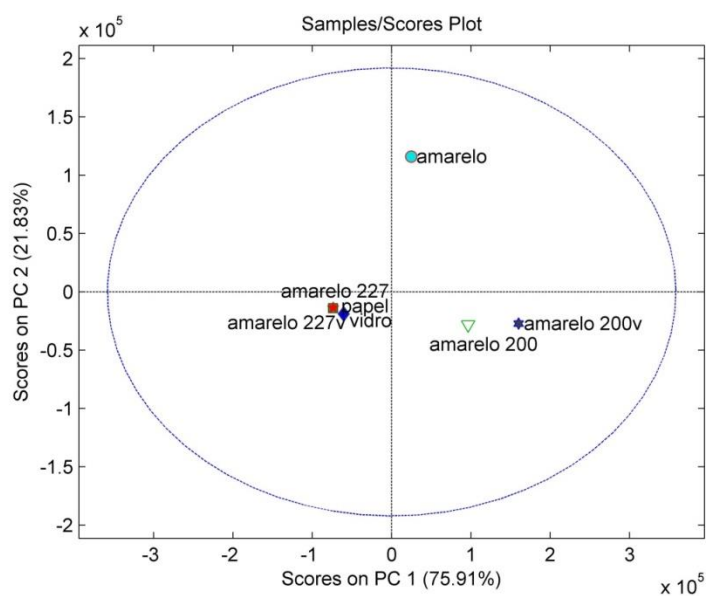
Figura 59 – Sobreposição espectral das tintas amarelas



Fonte: O autor

Outra maneira de verificar a diferença entre as três cores amarelas envolvidas foi pela análise de PCA. Para isto, utilizou-se dos dados espectrais destes elementos e pelo gráfico de *Scores*, observou-se a distinção das três cores.

Figura 60 – Gráfico de *Scores* das tintas amarelas



Fonte: O autor

O gráfico de *Scores* da figura 60, deixa claro a separação das três amostras de cores amarelas, sendo o amarelo 200 e o amarelo 227 diferenciados pela componente principal 1 (PC1), com 75,91% das variâncias do dados, e separados do amarelo comercial pela componente principal 2 (PC2), com 21,83% da variância dos dados.

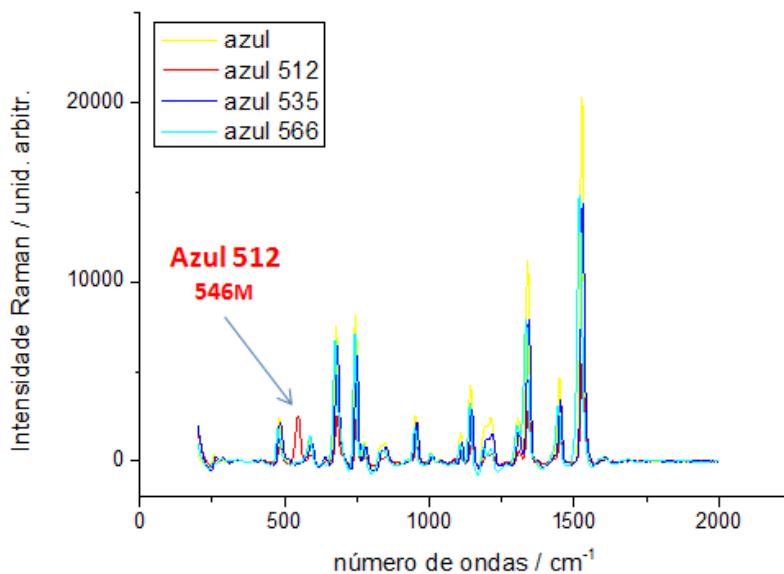
O resultado desta análise gráfica para caracterização do tipo de amarelo envolvido em uma pintura mostrou-se ser mais simples para diferenciar as tintas.

Neste sentido, pode-se sugerir que ao medir por espectroscopia Raman, com *laser* de comprimento de onda em 785 nm, um pigmento amarelo em uma pintura e os dados espectrais forem inseridos aos dados dos três pigmentos amarelos trazidos neste trabalho, ocorrerá que, se este pigmento amarelo medido for um dos três pigmentos apresentados, a aproximação deste pigmento, a ser identificado, com um dos três, será atribuído a este desconhecido a similaridade, uma vez que a similaridade com o que este está próximo é o fator determinante para essa identificação.

Desta maneira, quando ocorre a distinção espectral dos pigmentos de cor igual, assim como os três amarelos deste trabalho, pode-se caracterizar qualquer tonalidade envolvida, utilizando tanto por comparação espectral, quanto por análise de PCA.

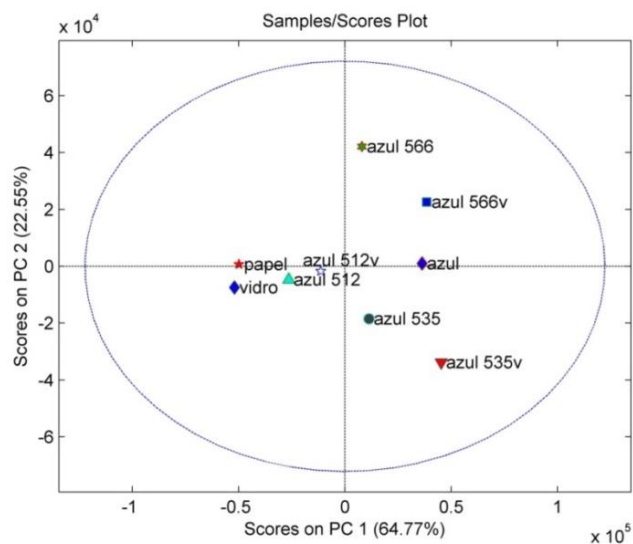
Caso ocorra como o demonstrado para a tonalidade azul (Fig. 54), onde existe uma similaridade nos espectros Raman das quatro cores de azuis envolvidas, o formato espectral destes quatro espectros gerados foi bem parecido, podendo confundir, com facilidade, a identificação de qual azul estaria sendo utilizado em uma futura caracterização de pigmentos em uma obra de arte.

Suas bandas principais estiveram entre 1519_{vs} a 1529_{vs} e devido a resolução espacial do equipamento, que é de 8 cm^{-1} , torna-se impossível caracterizar qual dos azuis estaria sendo utilizado em uma mistura ou mesmo como cor única. A única diferenciação que se pode fazer, para esta sobreposição, foi à diferenciação do azul 512 com os demais (Fig. 61).

Figura 61 – Sobreposição das tintas azuis

Fonte: O autor

Portanto, houve a necessidade de determinar esta diferenciação de outra forma. Realizou-se a análise de PCA e o gráfico de *Scores*, figura 62, mostra de maneira eficaz a diferenciação destas quatro cores de azuis.

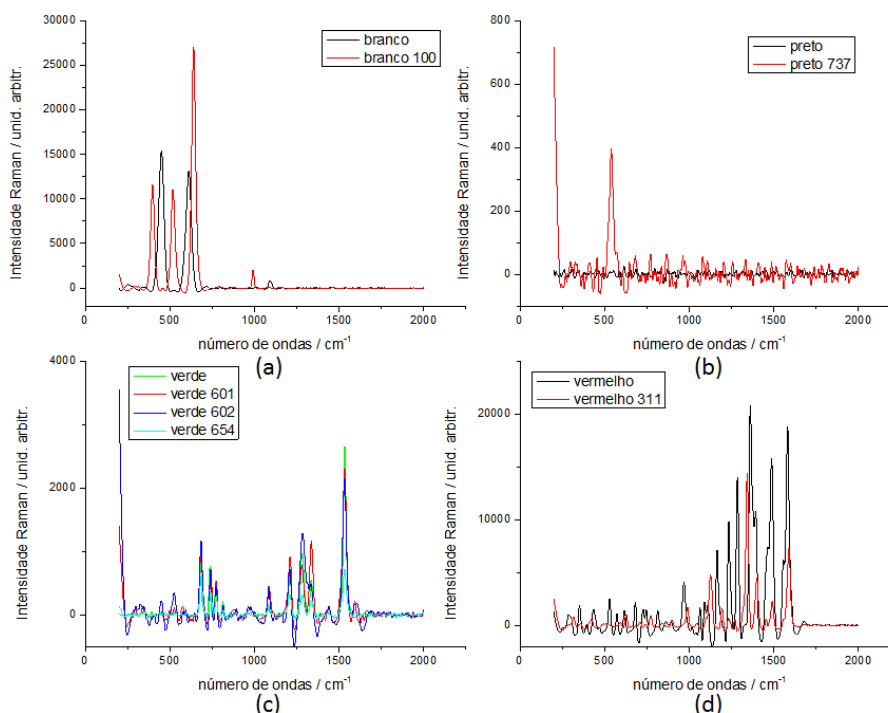
Figura 62 – PCA das tintas azuis

Fonte: O autor.

Desta forma, neste gráfico de *Scores*, houve a distinção das quatro cores de azuis envolvidas neste trabalho.

Agora, serão apresentados os espectros sobrepostos das cores branca, preta, verde e vermelha.

Figura 63 – Sobreposição espectral dos pigmentos: (a) brancos; (b) pretos; (c) verdes; (d) vermelhos



Fonte: O autor

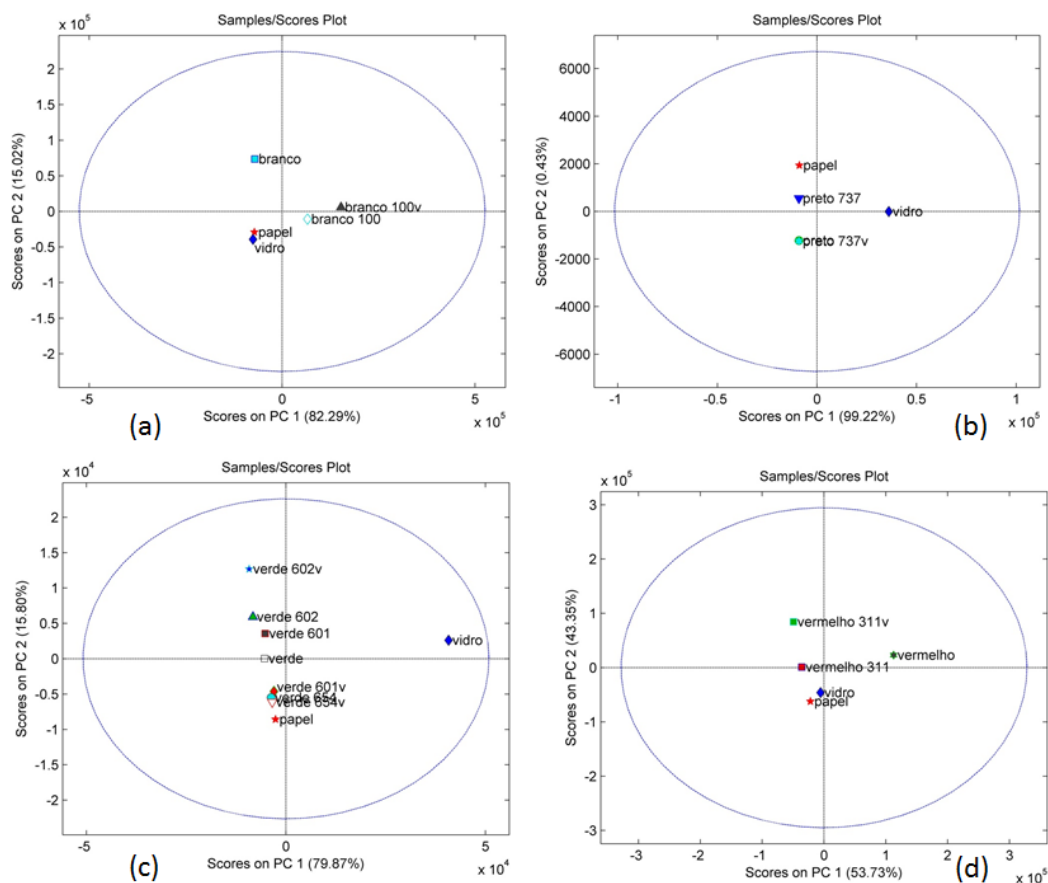
Conforme visto nos espectros da figura 63 (a), (b) e (d), casos similares para a cor amarela ocorreram para as cores brancas, pretas e vermelhas, podendo, assim, fazer a distinção das cores profissionais e comerciais para cada uma destas cores supracitadas, tanto por meio da sobreposição espectral, quanto por gráficos de *Scores* na análise de PCA.

Já para a cor verde, a semelhança espectral dos quatro verdes envolvidos, figura 63 (c), se caracterizou como um caso mais complexo que o analisado para a cor azul, pois, todas as bandas principais de uma das amostras de cor verde estão nas outras três amostras. A diferença ocorreu apenas na intensidade relativa de uma amostra para outra. Assim, verificou-se a existência de algumas bandas Raman de baixa intensidade diferentes de uma amostra para outra. Por sobreposição espectral seria impossível determinar qual seria o tipo de verde envolvido em uma determinada pintura, caso fosse necessário à averiguação. Desta forma, foi imprescindível a

caracterização por análise de PCA, utilizando o gráfico de *Scores*, para se fazer a distinção das tonalidades verdes.

Na figura 64, os gráficos de *Scores* das cores brancas, pretas, verdes e vermelhas, são apresentados.

Figura 64 – Gráficos de *Scores* das tintas: (a) branca; (b) preta; (c) verde; (d) vermelha



Fonte: O autor

Ainda sobre o verde, ao observar o gráfico de *Scores* acima, verificou-se a leve distinção das quatro amostras de verde. Mesmo não tendo ocorrido uma separação mais abrangente, como as das cores branca, preta e vermelha, a PCA mostrou que é possível diferenciar estas amostras.

5.3.1.2 Análise das amostras de misturas binárias e ternárias

A tabela 11 informa a codificação das amostras, composição de cada mistura, potências do *laser* de excitação e o tempo de aquisição para cada amostra.

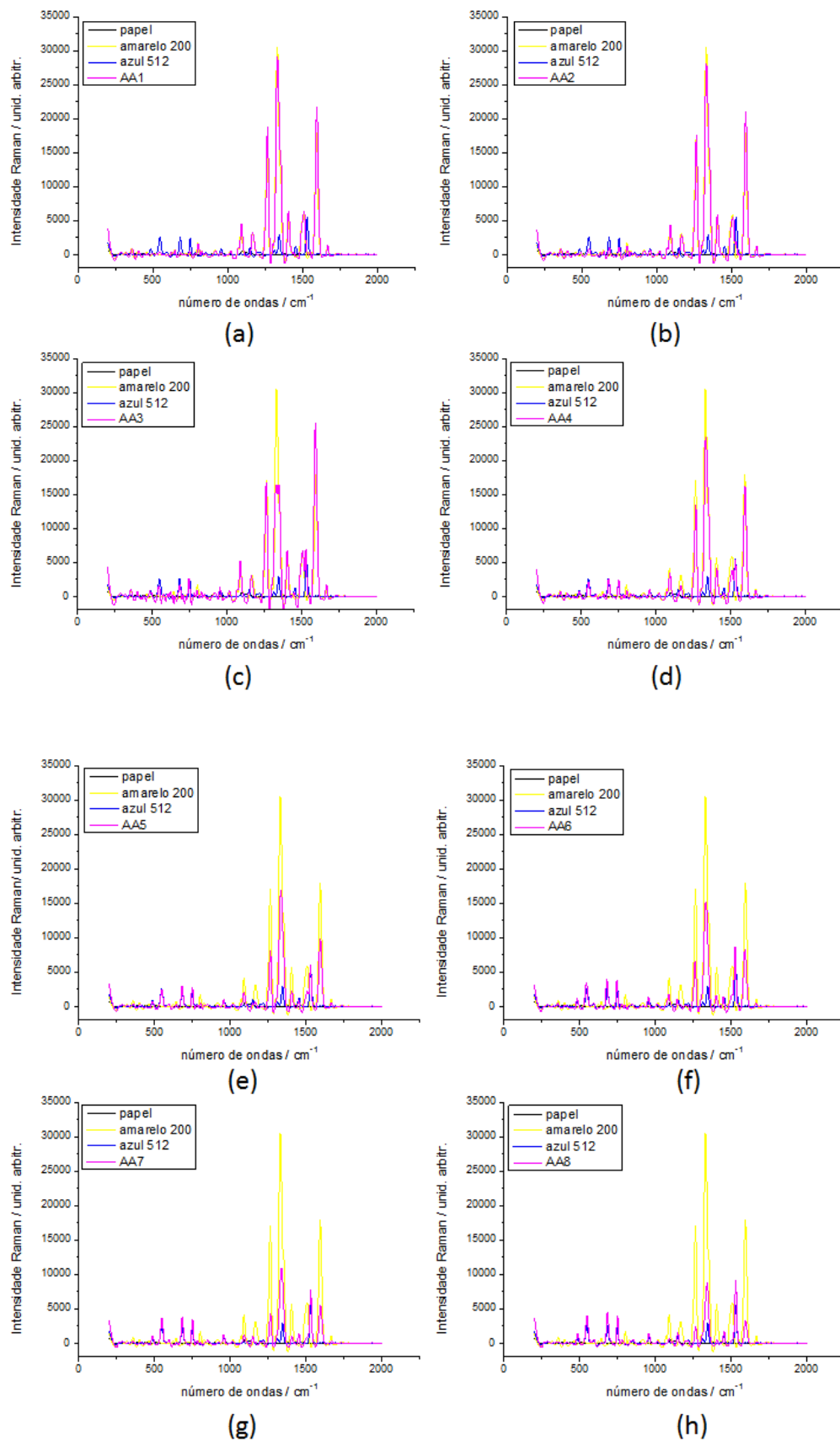
Tabela 11 – Informações das amostras de misturas

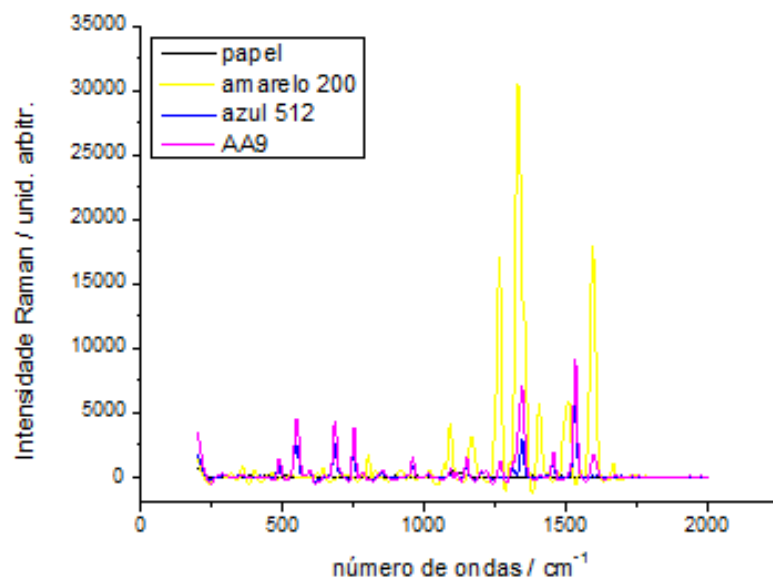
AMOSTRA	COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA	POTÊNCIA DE EXCITAÇÃO DO LASER (mW)	TEMPO DE AQUISIÇÃO DE CADA ESPECTRO (s)
AA	Amarelo 200 + Azul 512	22,3 (média)	5
AB	Azul 566 + Branco 100	22,3	5
AV	Azul 535 + Verde 654	22,3	3
AVA	Azul 512 + Verde 602 + Amarelo 200	22,3	4
PB	Preto 737 + Branco 100	22,3	7
VA	Verde 601 + Amarelo 227	22,3	5
VAA	Vermelho 311 + Azul 535 + Amarelo 200	22,3	5
VB	Vermelho 311 + Branco 100	29,9 (média alta)	1
VV	Vermelho 311 + Verde 602	22,3	3
VZ	Vermelho 311 + Azul 535	22,3	5
IADV	Azul + Vermelho + Verde	22,3	5
IAB	Azul + Branco	4,3 (média baixa)	2
IAV	Azul + Vermelho	4,3(média baixa)	2
IBV	Branco + Verde	22,3	2
IVA	Amarelo + Vermelho	22,3	3

Fonte: O autor

A seguir, serão detalhadas, as análises realizadas nas 15 amostras de misturas supracitadas, iniciando com os espectros Raman de cada proporção para cada amostra. Em seguida, serão apresentados os gráficos da análise de PCA (*Scores* e *Loadings*) e HCA (dendrograma).

Abaixo estão os espectros Raman das amostras AA (amarelo 200 e azul 512).

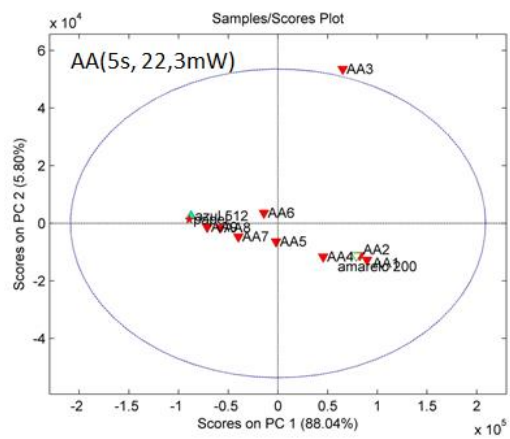
Figura 65 – Espectros Raman das amostras binárias AA (amarelo 200 e azul 512)



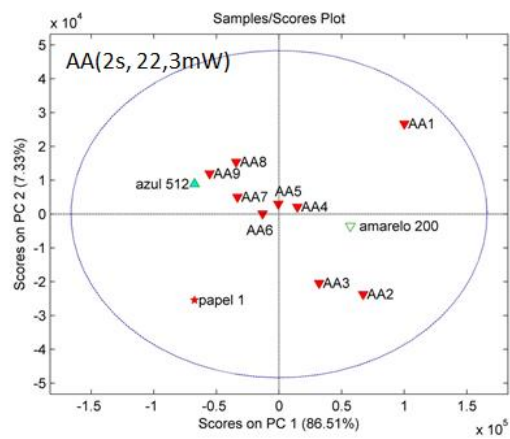
(i)

Fonte: O autor

Figura 66 – Comparação dos gráficos de Scores das amostras AA: (a) 1ª medida e (b) 2ª medida



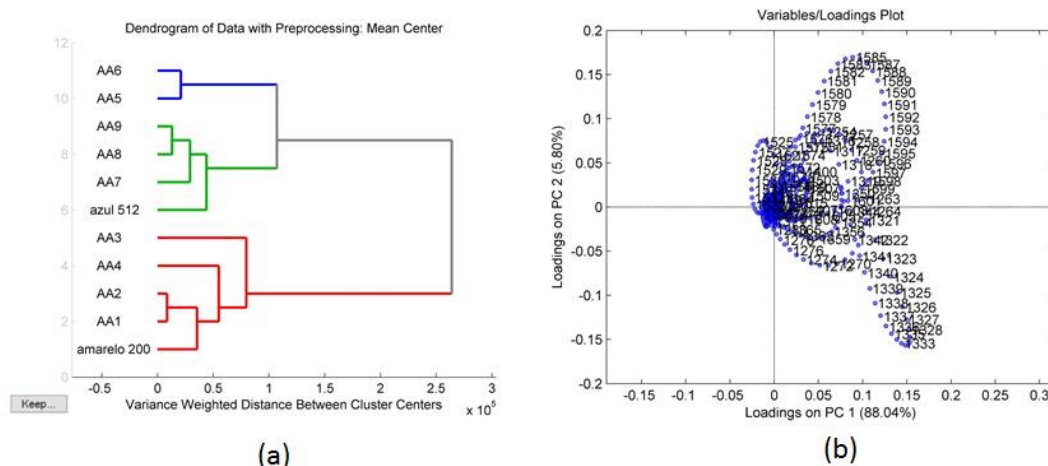
(a)



(b)

Fonte: O autor

Figura 67 – Gráficos de (a) dendrograma e (b) *Loadings* da amostra AA (amarelo 200 e azul 512)



Fonte: O autor

Na figura 66, pode-se observar que ocorre a separação das amostras por PCA. A separação ocorre de acordo com o aumento de tinta de uma das componentes com relação a outra.

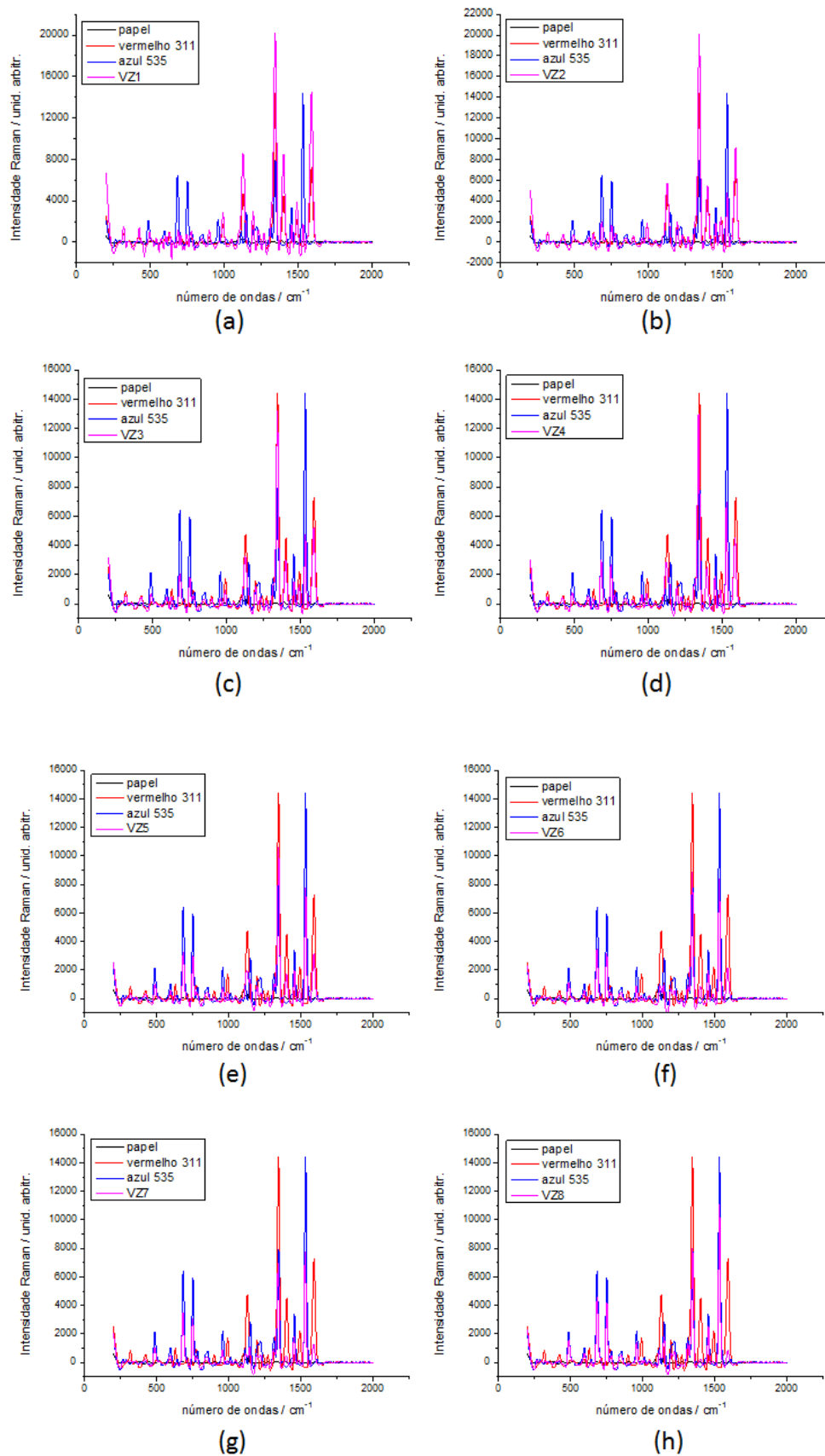
A amostra AA1 contém 90% da tinta amarelo 200 e 10% da tinta azul 512. Como esta possui a maior massa de pigmento amarelo, ela se localiza mais próximo da amostra de amarelo 200 puro, ou seja, 100% amarelo 200, conforme se pode verificar na figura 65. O mesmo ocorre na outra extremidade, a amostra AA9, que contém 10% da tinta amarelo 200 e 90% da tinta azul 512, está o mais distante possível da amostra de amarelo 200 puro e mais próxima da amostra de azul 512 puro. Este fato ocorre com as demais amostras AA e isto estabelece uma possível indicação da mistura destes dois pigmentos. Assim, pode-se afirmar que, se uma medida Raman for realizada em uma pintura e esta pintura contiver uma mistura com estes dois pigmentos, será possível estabelecer uma relação de proporção da mistura destes dois pigmentos que estão presentes no ponto medido desta determinada pintura. Por exemplo, depois de obtido o espectro deste determinado ponto imaginado, inclui-se os dados gerado do espectro Raman deste ponto aos dados gerados nestas amostras AA e a posição que esta nova amostra estabelecer, suponha-se que entre AA3 e AA4, poderá se afirmar que o ponto medido da pintura contém uma razão de pigmento na faixa de 70 a 60% de pigmento amarelo 200 e 30 a 40% de pigmento azul 512. Se esta se estabelecer exatamente em cima de uma determina amostra, mais fácil se torna indicação da razão.

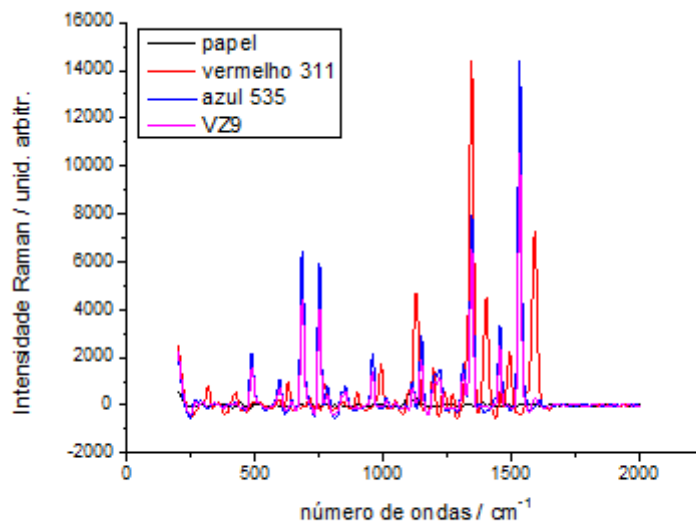
Na figura 66 (a), pode-se realçar a posição da amostra AA3, mas observando o espectro Raman desta amostra, figura 65 (c), verifica-se uma queda brusca da intensidade da banda Raman principal da amostra AA3, comparada com as amostras AA2 e AA4. Na figura 67 (b), verifica-se que esta banda em 1329 cm^{-1} está dentro de uma das regiões estabelecidas no gráfico de *Loadings*. Esta região de 1326 a 1333 cm^{-1} certamente é uma região que faz parte da análise de PCA e, devido a esta queda brusca de intensidade da banda principal, ocasionou em um posicionamento distante das demais amostras. A queda de intensidade desta banda Raman pode estar relacionada a diversos fatores envolvidos na realização da aquisição dos dados. Em uma nova medida e análise, este fato não ocorreu reforçando o argumento de que, a intensidade das bandas Raman principais são fundamentais para que a PCA realize a separação das amostras de maneira ordenada, crescente e alinhada com as amostras puras que compõem as misturas.

O gráfico de dendograma, figura 67 (a), contribui com a afirmação feita acima, pois, fica claro ao olhar este gráfico que existem três grupos de proximidades. Um grupo de amostras com a proximidade da amostra de pigmento amarelo 200, um grupo de amostras com a proximidade da amostra de pigmento azul 512 e um grupo intermediário. Dentre este grupo intermediário, está a amostra AA5, que contém 50% de cada pigmento.

Por fim, não é possível estabelecer uma sugestão de concentração, utilizando a intensidade ou área dos espectros Raman, pois, as intensidades das bandas Raman seguem um padrão complexo e a análise de PCA apresenta apenas, um resultado quali-quantitativo. Desta forma, faz-se necessário a aplicação da análise de PLSR.

Abaixo seguem os espectros Raman das amostras VZ (vermelho 311 e azul 535).

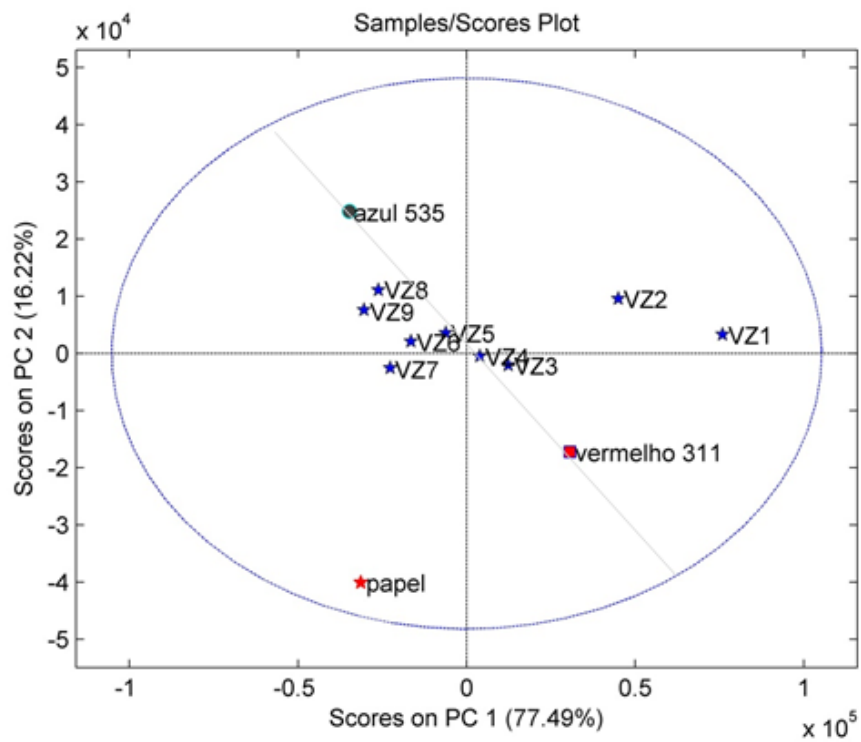
Figura 68 – Sobreposição espectral das amostras VZ (vermelho 311 e azul 535)



(i)

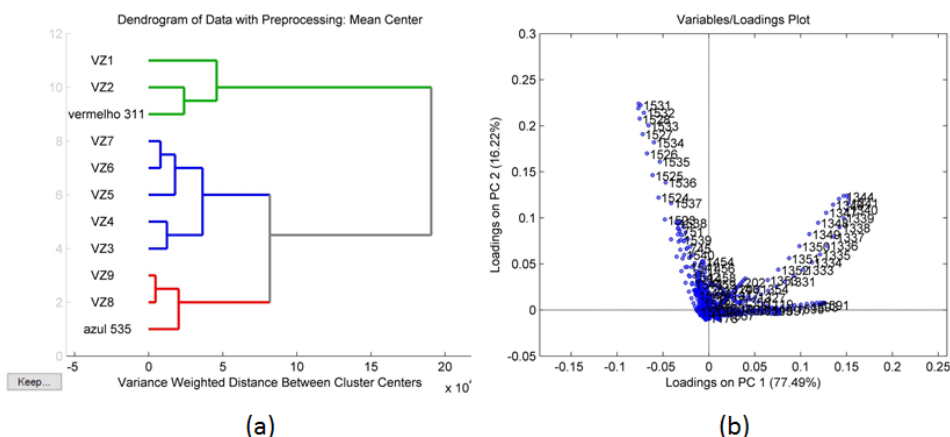
Fonte: O autor

Figura 69 – Gráfico de Scores da amostra VZ (vermelho 311 e azul 535)



Fonte: O autor

Figura 70 – Gráficos (a) dendrograma e (b) *Loadings* da amostra VZ (vermelho 311 e azul 535)



Fonte: O autor

Conforme o gráfico de *Loadings* da amostra VZ, figura 70 (b), pode-se afirmar que as regiões importantes para análise de PCA foram: 1338 a 1347 cm^{-1} e 1526 a 1542 cm^{-1} . Nestas regiões, foram localizadas as bandas Raman principais dos pigmentos que compõem a amostra VZ.

Analisando os espectros Raman da amostra VZ, figura 68, observa-se que as intensidades das bandas Raman principais das amostras VZ (1343vs e 1529vs), que correspondem, respectivamente, as intensidades das bandas Raman do vermelho 311 e azul 535, conforme migra da amostra VZ1 para VZ9, a intensidade da banda em 1343 cm^{-1} diminui e aumenta para a banda 1529 cm^{-1} , assim como era esperado.

Porém, esperava-se que estas bandas Raman, nas regiões mencionadas, se igualassem em intensidades na amostra VZ5, que corresponde a 50% de cada pigmento na composição, e que na amostra VZ4 as intensidades fossem, entre essas bandas, maior para a banda em 1343 cm^{-1} e menor para a banda 1529 cm^{-1} , e que na amostra VZ6 o inverso ocorresse. Contudo, estes fatores não ocorrem, a intensidade do pigmento azul se tornou maior que a intensidade da banda da tinta vermelha, a partir da amostra VZ7. A quase igualdade de intensidades ocorre na amostra VZ6.

Pode-se dizer que a intensidade da banda e a área sob a banda indicam a quantidade de material, mas não é uma medida exata, diretamente proporcional. O Raman não é uma análise quantitativa, desta forma, pode-se inferir quantidades como este trabalho está mostrando. Entretanto outros fatores influenciam e a fluorescência provocada por cada amostra pode ser um fator que explica esse efeito.

A tabela 12 mostra os valores das intensidades das bandas principais

supracitadas.

Tabela 12 – Intensidades das bandas principais das amostras VZ

AMOSTRA	BANDAS RAMAN – INTENSIDADE	AMOSTRA	BANDAS RAMAN – INTENSIDADE
VZ1	1343 cm ⁻¹ - 20174 u.a. 1529 cm ⁻¹ - 1773 u.a.	VZ6	1343 cm ⁻¹ - 8857 u.a. 1529 cm ⁻¹ - 8397 u.a.
VZ2	1343 cm ⁻¹ - 20120 u.a. 1529 cm ⁻¹ - 4818 u.a.	VZ7	1343 cm ⁻¹ - 6945 u.a. 1529 cm ⁻¹ - 7730 u.a.
VZ3	1343 cm ⁻¹ - 13190 u.a. 1529 cm ⁻¹ - 4771 u.a.	VZ8	1343 cm ⁻¹ - 8011 u.a. 1529 cm ⁻¹ - 11047 u.a.
VZ4	1343 cm ⁻¹ - 13019 u.a. 1529 cm ⁻¹ - 6967 u.a.	VZ9	1343 cm ⁻¹ - 6564 u.a. 1529 cm ⁻¹ - 10543 u.a.
VZ5	1343 cm ⁻¹ - 10612 u.a. 1529 cm ⁻¹ - 7723 u.a.		

Fonte: O autor

Estes dados da tabela 12 são importantes para justificar a proximidade que há entre as amostras VZ6 e VZ7 no gráfico de *Scores* da figura 69. Estas duas amostras não diferem em intensidade, das bandas Raman 1343 e 1529 cm⁻¹, como as outras. A diferença, em relação às outras amostras VZ é de 3000 u.a. ou mais, quanto que para as amostras VZ6 e VZ7 é pouco menos que 1000 u.a.

Para estas amostras VZ, também é possível sugerir uma possível relação de proporção de pigmento de uma determinada amostra medida com estes pigmentos relacionados. Ocorre uma separação das amostras de VZ, de 1 a 9, conforme se pode verificar no gráfico de *Scores*, figura 69. Esta separação é determinada transversalmente e é diferenciada pelas componentes principais PC1 e PC2, com 77,49% e 16,22% da variância dos dados, respectivamente.

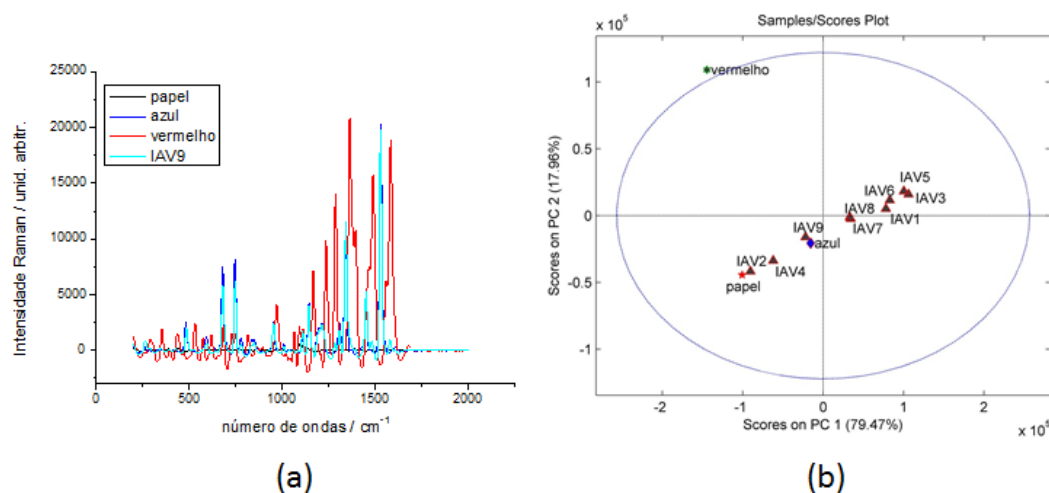
Verificando o dendrograma, observam-se três grupos formados. As amostras VZ1 e VZ2 estão ligadas diretamente com a amostra pura do vermelho 311 enquanto que as amostras VZ8 e VZ9 estão ligadas a amostra pura de azul 535. Estas amostras representam a maior porcentagem de pigmentos puros ligados a elas e a análise de PCA executa de maneira eficiente esta ligação. Um grupo intermediário foi ligado nas amostras VZ3 a VZ7.

Para a amostra IAV, também composta por vermelho e azul, mas, neste caso, são pigmentos comerciais, o uso da análise de PCA não apresentou,

graficamente, a separação adequada das amostras, impossibilitando a indicação conforme a concentração das amostras.

Os espectros Raman das amostras IAV1 a IAV9 apenas apresentaram as bandas do pigmento azul e se diferenciaram somente em intensidades. Sendo assim, na figura 71, será apresentado o espectro Raman, apenas, das tintas envolvidas com a amostra IVA9.

Figura 71 – (a) Espectro Raman da amostra IAV9 e (b) Gráfico de *Scores* das amostras IAV (azul + vermelho)



Fonte: O autor

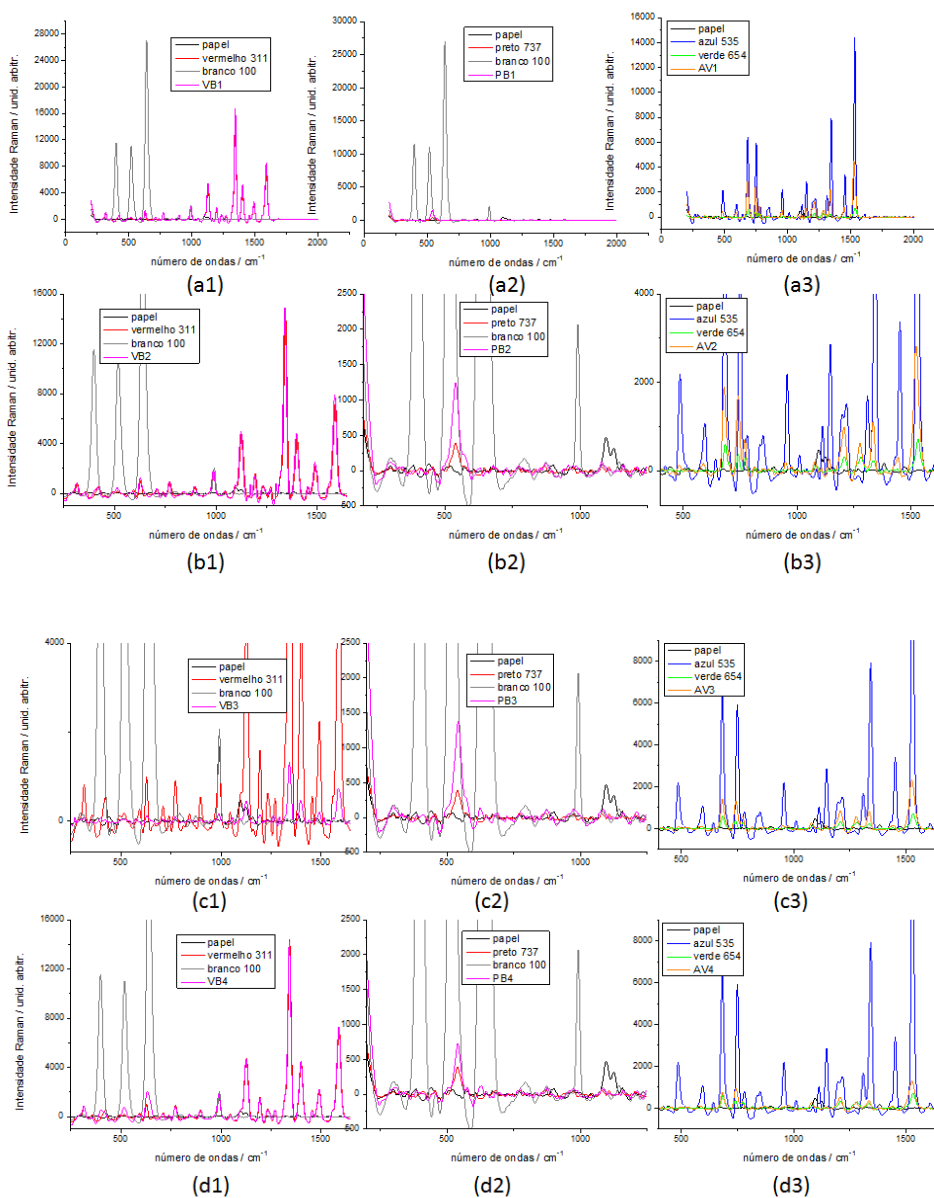
A figura 71 (a) traz o espectro da amostra IAV9, correspondente a 10% de pigmento azul e 90% de pigmento vermelho, e mesmo assim, somente o espectro do pigmento azul surgiu na aquisição deste e das demais amostras IAV. Devido a esta ocorrência, a análise de PCA não conseguiu distinguir um pigmento do outro. Assim, o gráfico de *Scores* (Fig. 71 (b)), mostra a separação de todas as amostras entorno da amostra do pigmento azul, conforme o valor das intensidades destas. Novamente a fluorescência envolvida na aquisição dos dados Raman destas amostras pode ser um fator que influencia negativamente e faz com que o sistema eletrônico de detecção acuse somente uma das amostras.

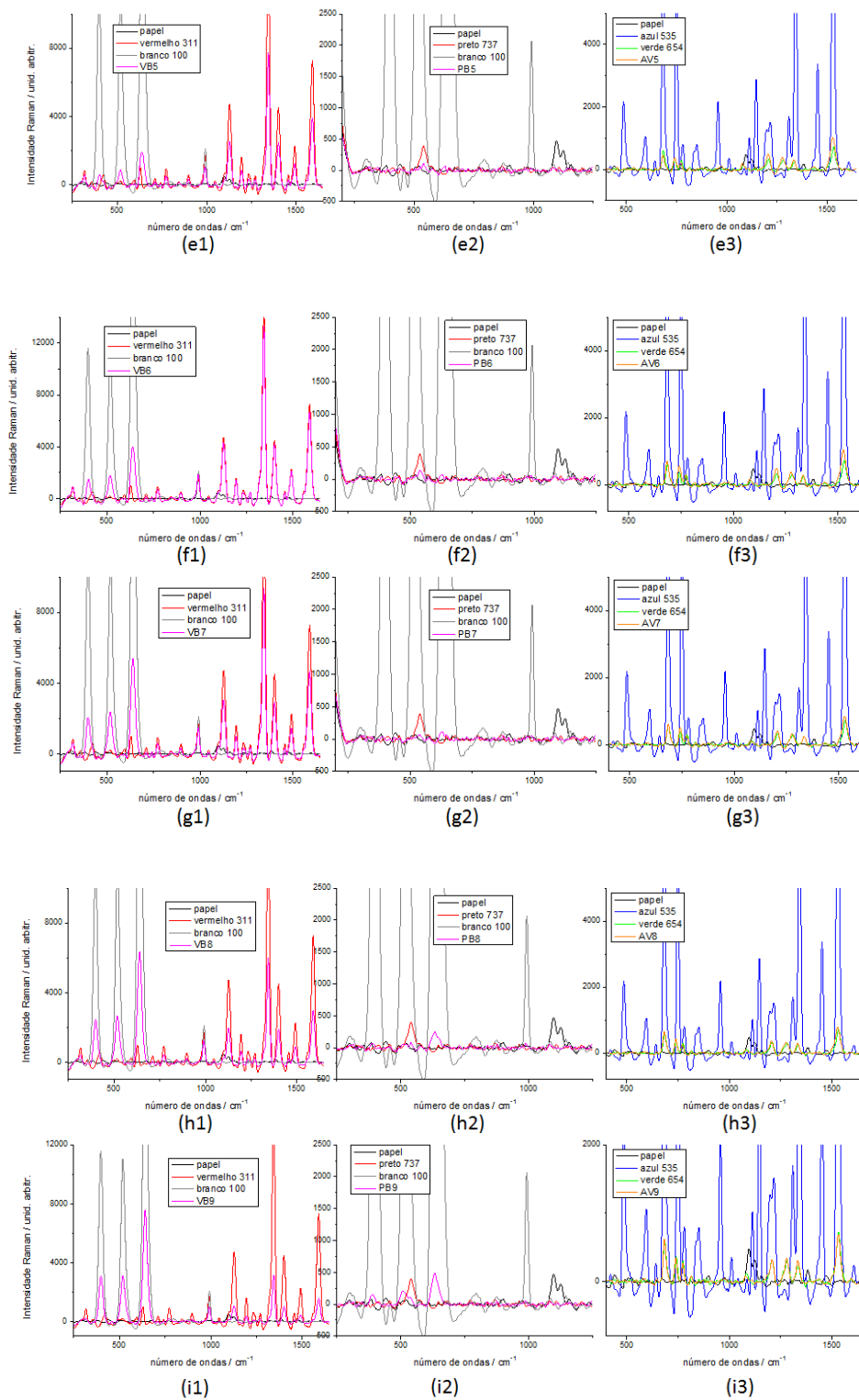
Nas figuras 72 a 79, serão mostrados para as amostras VB (vermelho 311 + branco 100), PB (preto 737 + branco 100) e AV (azul 535 + verde 654), respectivamente, os espectros Raman, os gráficos de *Scores*, os gráficos de *Loadings* e os gráficos de dendrogramas.

Na figura 72, a partir do segundo espectro, uma ampliação do espectro

será realizada para melhor visualização das bandas Raman da amostra. A apresentação dos espectros, para cada amostra, será plotada verticalmente na ordem XX1 a XX9, onde XX significa a representação da amostra binária.

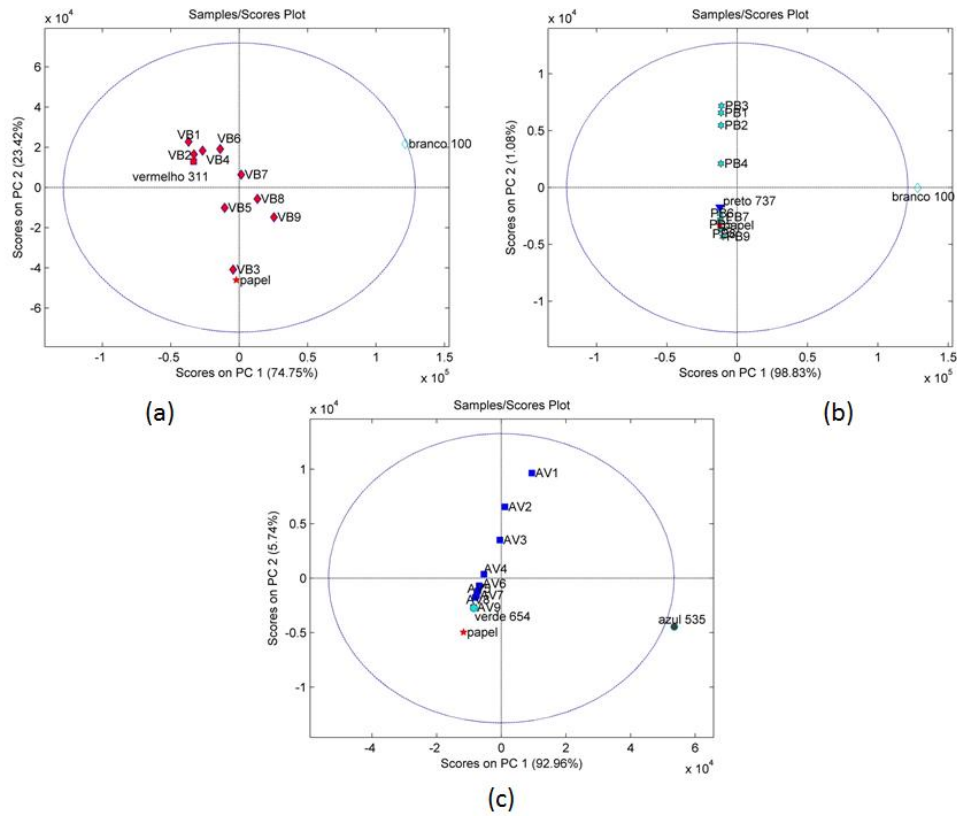
Figura 72 – Espectros Raman das amostras de: **(a1 a i1)** VB (vermelho 311 e branco 100); **(a2 a i2)** PB (preto 737 e branco 100); **(c3 a i3)** AV (azul 535 e verde 654)





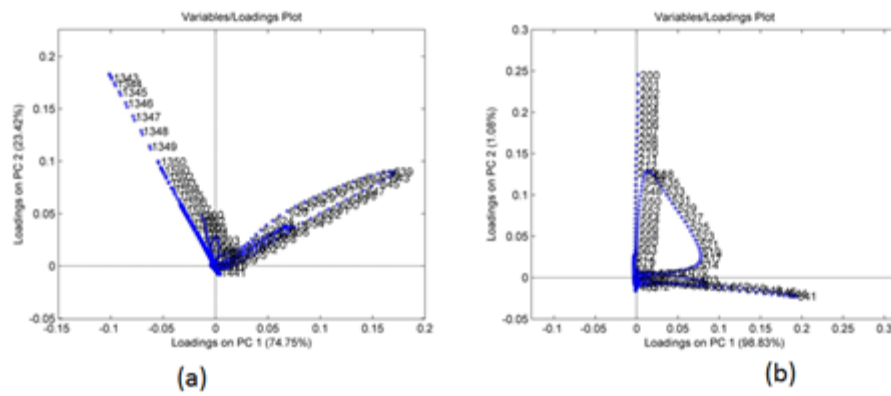
Fonte: O autor

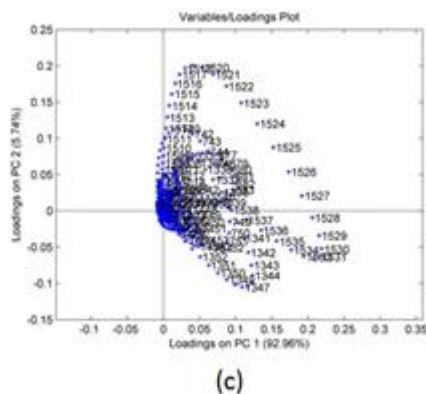
Figura 73 – Gráficos de *Scores* das amostras: (a) VB (vermelho 311 e branco 100); (b) PB (preto 737 e branco 100); (c) AV (azul 535 e verde 654)



Fonte: O autor

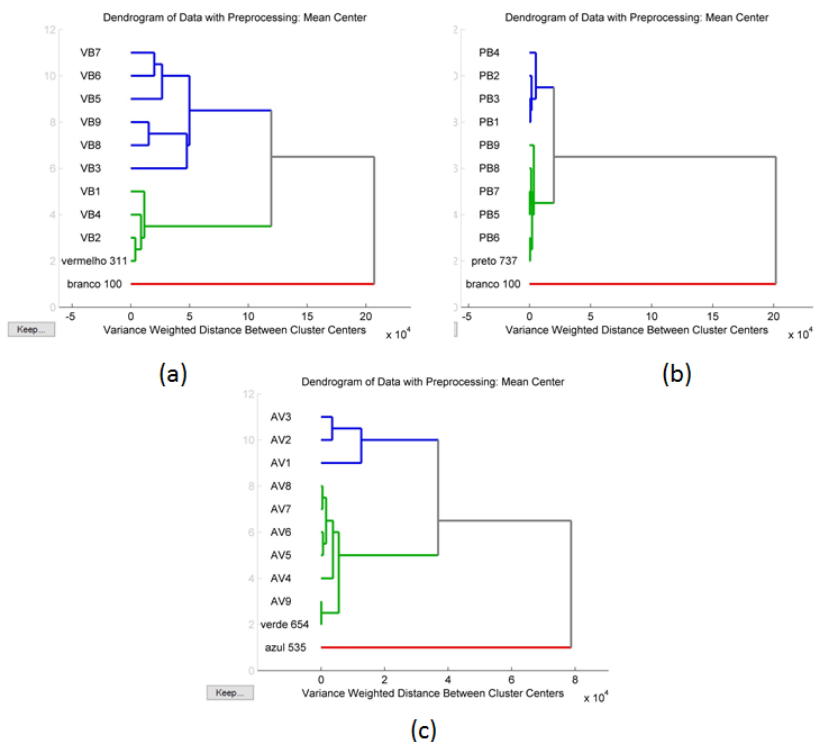
Figura 74 – Gráficos de *Loadings* das amostras: (a) VB (vermelho 311 e branco 100); (b) PB (preto 737 e branco 100); (c) AV (azul 535 e verde 654)





Fonte: O autor.

Figura 75 – Gráficos dos dendrograma das amostras: **(a)** VB (vermelho 311 e branco 100); **(b)** PB (preto 737 e branco 100); **(c)** AV (azul 535 e verde 654)



Fonte: O autor

Nos gráficos de *Scores*, figura 73, nota-se que algumas amostras foram separadas de maneira não ordenada. A hipótese aqui sustentada para tal fato é de que houve uma baixa intensidade obtida nos espectros Raman das amostras VB3 e VB5, comparados com as intensidades das bandas principais das demais, (Fig. 73 (a1) a (i1)).

O dendrograma das amostras VB, figura 75 (a), mostra a formação de grupos, porém, nenhuma ligação direta com a amostra de pigmento branco 100 foi

estabelecida.

Para a mistura binária PB, em nenhuma das amostras medidas, foi detectada a presença das bandas Raman principais do pigmento branco 100, figuras 72 (a2) a (i2). Desta forma não foi possível caracterizar, por espectroscopia Raman, a presença de uma mistura binária. Entretanto, sabe-se que a tonalidade cinza é obtida misturando pigmentos preto e branco, desta forma, deduz-se que exista a presença de, ao menos, dois pigmentos.

Nas amostras PB (Fig. 73), notou-se que nas amostras PB1 (90x10) a PB4 (60x40) ocorreu uma separação entre elas, porém, desordenada. As demais amostras, PB5 a PB9, estavam todas muito próximas da amostra de pigmento preto 737, justificando que somente a banda Raman do pigmento preto 737 foi obtida nos espectros Raman das amostras PB. Desta forma, pode-se afirmar que o distanciamento das amostras PB com relação a sua amostra base, neste caso o pigmento preto 737, se deu de acordo com os valores de intensidade da banda Raman principal obtida para cada amostra.

Outra afirmação de que as amostras PB estão sendo apenas relacionadas ao pigmento preto 737, está na análise de dendrograma, figura 74 (b). Nota-se que dois grupos são formados, um diretamente ligado e outro secundariamente ligado à amostra de pigmento preto, mostrando, assim, que o pigmento branco não estava sendo vinculado diretamente as amostras.

Para a amostra AV, ocorreu separação de maneira ordenada nas amostras AV1 a AV4, figura 73 (c). As demais amostras se localizaram próximas à amostra de pigmento verde 654. Uma das justificativas para não conseguir obter melhores resultados, no caso da amostra AV, foi à presença das bandas principais na mesma região espectral. O pigmento azul 535 possuía a banda principal (ν_s) em 1529 cm^{-1} e o pigmento verde 654 em 1533 cm^{-1} . Este fato prejudicou na separação das amostras por análise de PCA, como demonstrado na figura 73 (c). O programa MATLAB_{R2009a} não conseguiu fazer a distinção de qual pigmento representava esta banda Raman conforme aumentava a quantidade de pigmento verde na mistura.

O dendrograma gerado para a amostra AV, figura 75 (c), determinou a formação de dois grupos.

Na figura 74, gráficos de *Loadings*, determinaram-se as regiões de bandas Raman envolvidas para as amostras VB, PB e AV. A tabela 13, mostra as regiões determinantes mostradas na figura 74 e as bandas Raman atribuídas a cada

amostra nesta região.

Tabela 13 – Informações sobre o gráfico de *Loadings* da figura 74

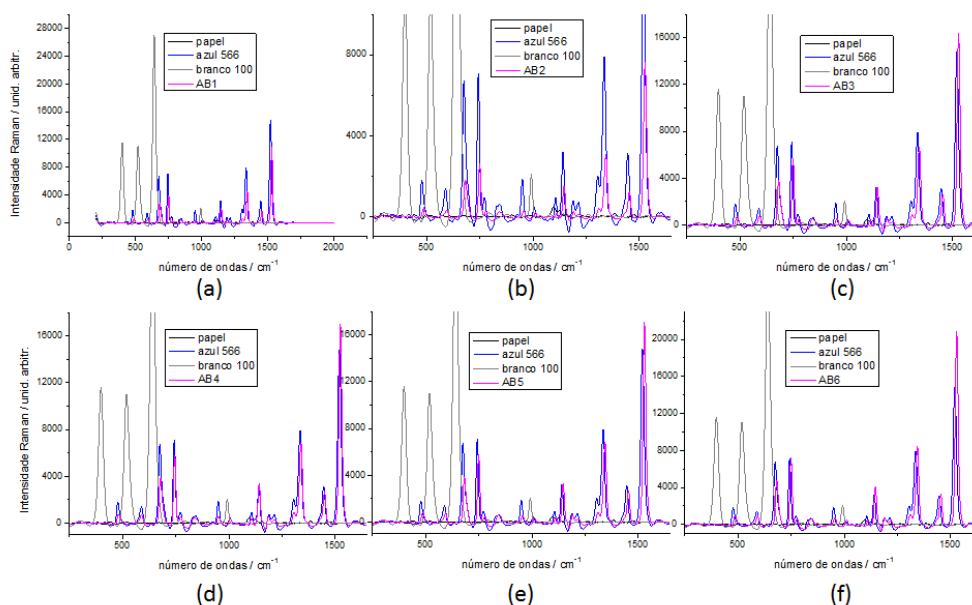
AMOSTRA	REGIÃO DETERMINADA POR <i>Loadings</i> (Fig. 5.28).	BANDAS RAMAN DO PIGMENTO ENVOLVIDO (Tab. 10)
VB	630 a 650 cm^{-1}	640 cm^{-1} – branco 100 (ν_S)
	1335 a 1349 cm^{-1}	1343 cm^{-1} – vermelho 311 (ν_S)
PB	508 a 554 cm^{-1}	538 cm^{-1} – preto 737 (ν_S)
	637 a 650 cm^{-1}	640 cm^{-1} – branco (ν_S)
AV	730 a 750 cm^{-1}	740 cm^{-1} – verde 654 (μ)
	1342 a 1352 cm^{-1}	748 cm^{-1} – azul 535 (μ)
	1513 a 1536 cm^{-1}	1344 cm^{-1} – azul 535 (μ)
		1529 cm^{-1} – azul 535 (ν_S)
	1533 cm^{-1} – verde 654 (ν_S)	

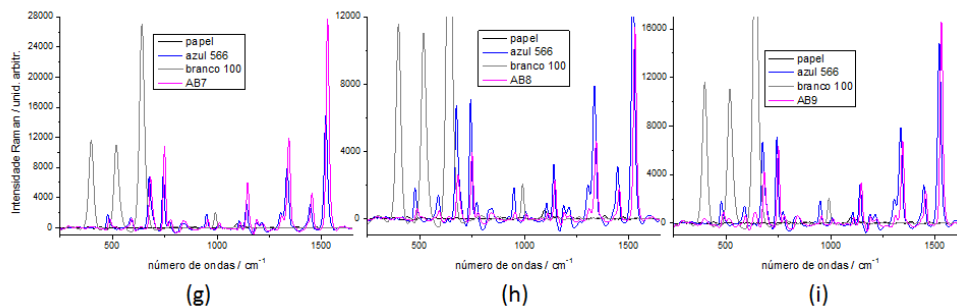
Fonte: O autor

Desta forma, os gráficos de *Loadings* confirmam que as bandas Raman principais são, realmente, as principais componentes utilizada pelo programa para executar as análises.

A seguir, são apresentados os resultados para as amostras: AB (azul 566 + branco 100); VA (verde 601 + amarelo 227); VV (vermelho 311 + verde 602); IAB (azul + branco); IBV (branco + verde); e IVA (amarelo + vermelho).

Figura 76 – Espectros Raman das amostras AB (Azul 566 e Branco 100)



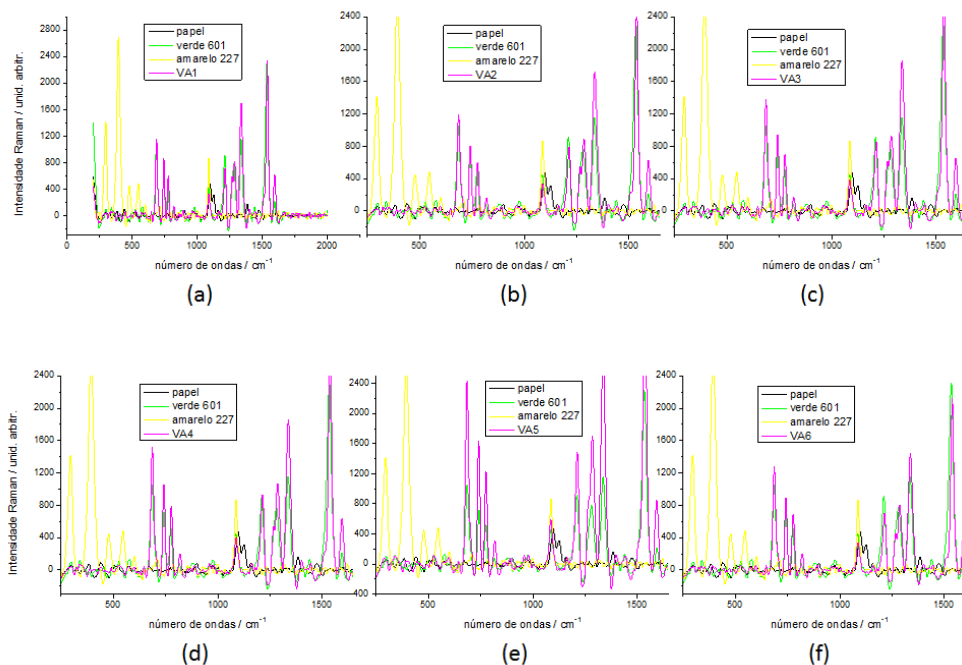


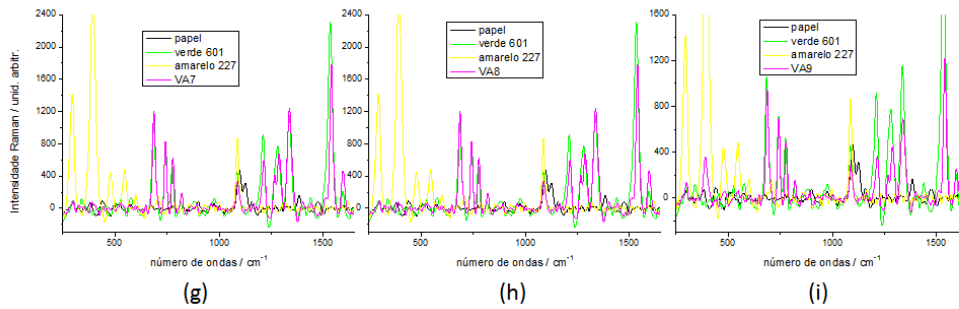
Fonte: O autor

Nos espectros Raman da amostra AB, figura 76, observa-se que em nenhuma das amostras as bandas Raman principais do pigmento branco 100 está presente. O que se nota é apenas a presença das bandas Raman do pigmento azul 566. Este fato impossibilita a identificação, por espectroscopia Raman, quanto à existência de misturas de dois ou mais pigmentos na amostra.

Na figura 77 são analisados os espectros Raman da amostra VA (verde 601 e amarelo 227).

Figura 77 – Espectros Raman das amostras VA (verde 601 e amarelo 227)

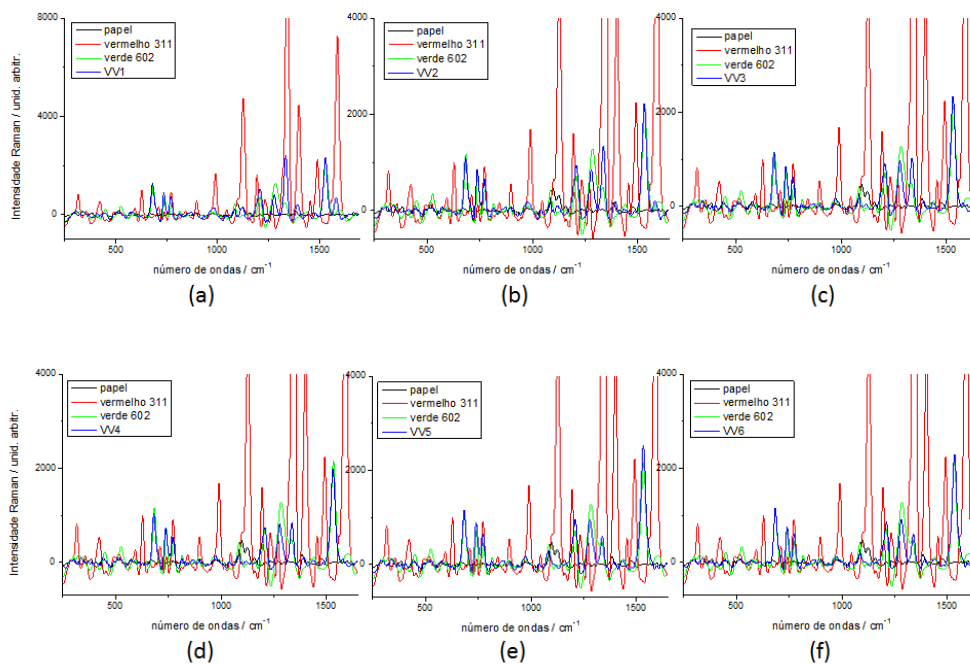


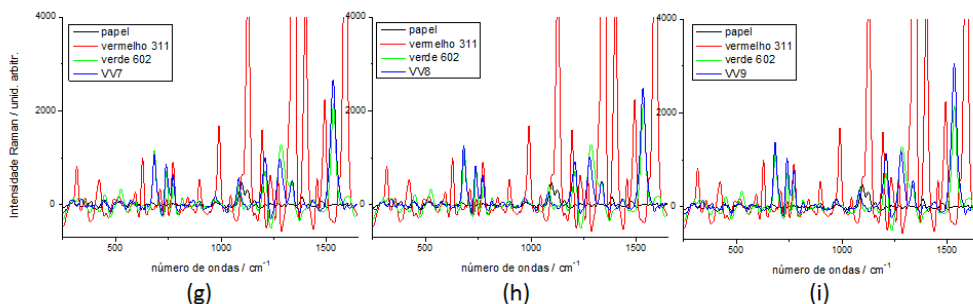


Fonte: O autor

Para a amostra VA, figura 77, obteve-se o mesmo resultado da amostra AB. Somente as bandas Raman do pigmento verde 601 surgiram no espectro Raman da mistura binária VA, com exceção para a amostra VA9, amostra esta com a maior porcentagem de pigmento amarelo 227. Nesta amostra, ocorreu o leve surgimento da banda principal do pigmento amarelo 227. Este fato aconteceu em todas as amostras binárias e ternárias onde a mistura era composta por um pigmento verde.

Figura 78 – Espectros Raman das amostras VV (vermelho 311 e verde 602)



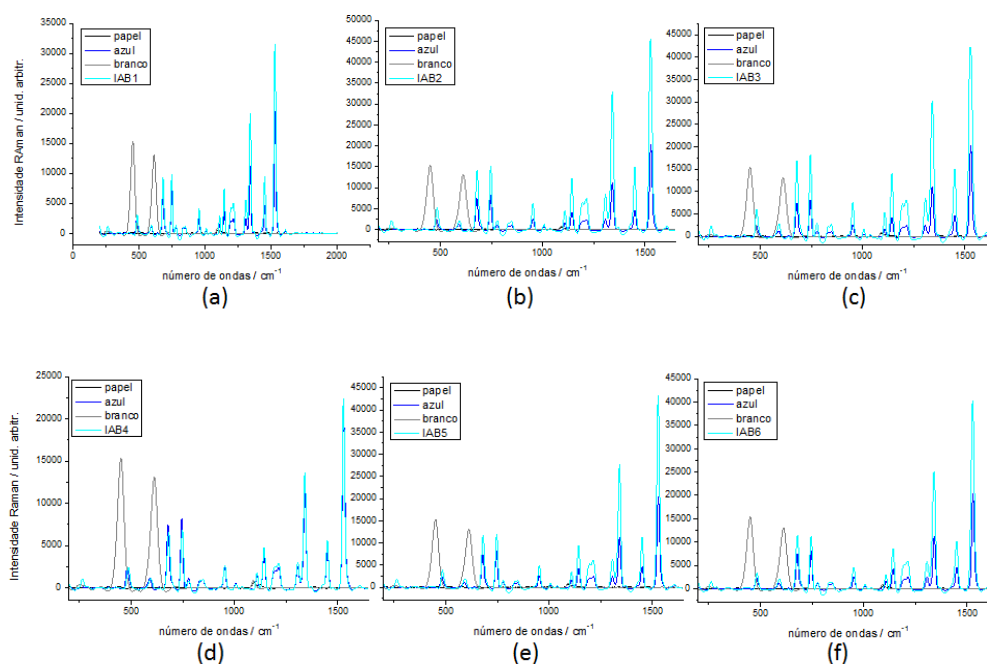


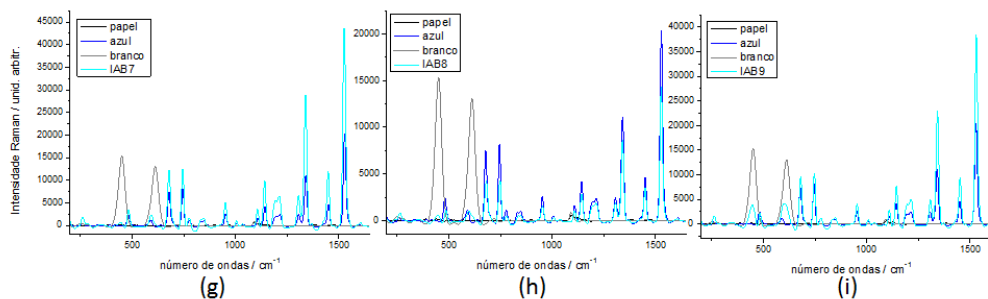
Fonte: O autor

Nesta outra mistura binária, pode se notar, novamente, que apenas as bandas principais do pigmento verde, neste caso, verde 602, surgiram no espectro Raman da amostra VV. Mesmo tendo um espectro com várias bandas Raman, como é o caso do pigmento vermelho 311, as bandas dos pigmentos verdes se sobressaíram sobre quaisquer outros pigmentos. Novamente, a fluorescência provocada no pigmento verde pode ser o fator que ocasiona a exclusão das bandas Raman dos outros pigmentos presentes nas amostras.

Na figura 79 são apresentados os espectros Raman da amostra de mistura de azul com branco para a tinta qualificada como comercial.

Figura 79 – Espectros Raman das amostras IAB (azul + branco)





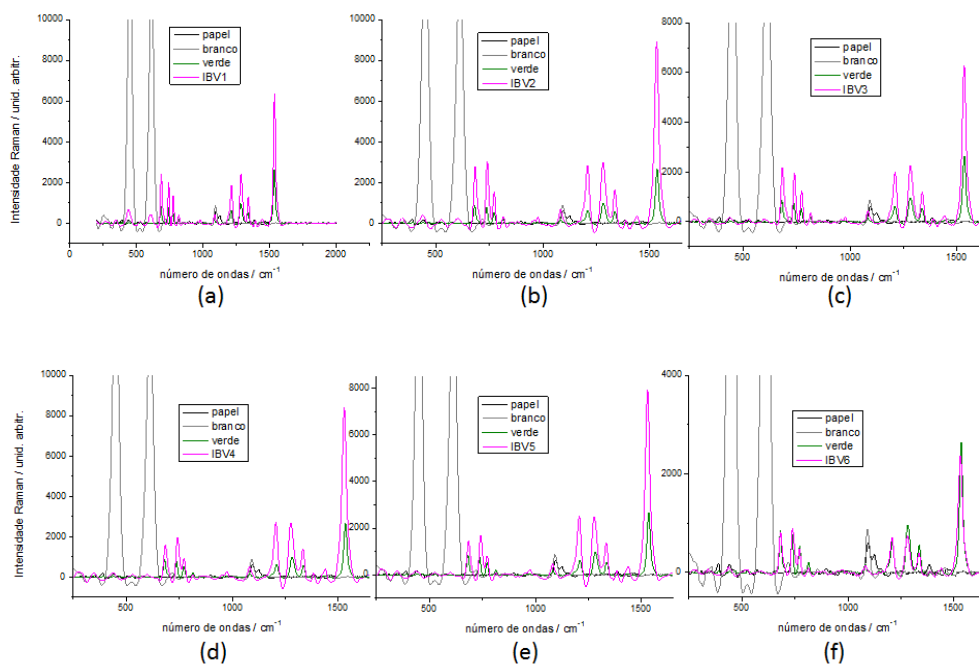
Fonte: O autor

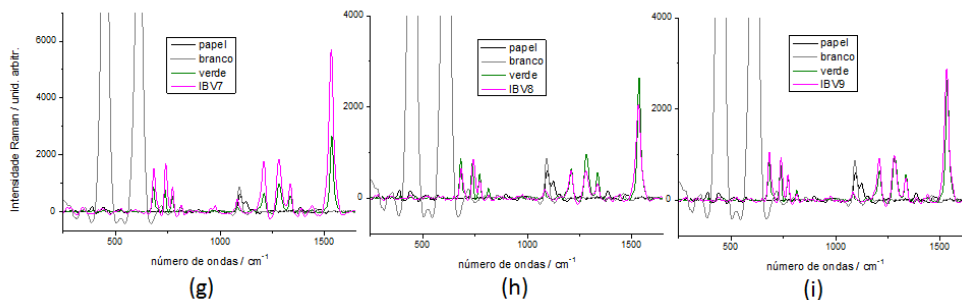
Comparando com a amostra AB, azul 535 e branco 100, esta amostra IAB deixa evidente a diferença entre os pigmentos brancos profissional e comercial. Na amostra AB, o branco 100 é o branco de Titânio na sua forma molecular anatase e o branco da amostra comercial, figura 79, é o branco de Titânio na forma rutilo.

Assim como na amostra VA, somente no espectro da última amostra, a IAB9, teve o surgimento das bandas Raman principais do pigmento branco. Nas outras amostras e notou-se a presença do pigmento azul.

Na figura 80, verifica-se outro caso com mistura de pigmentos de branco.

Figura 80 – Espectros Raman das amostras IBV (branco + verde)



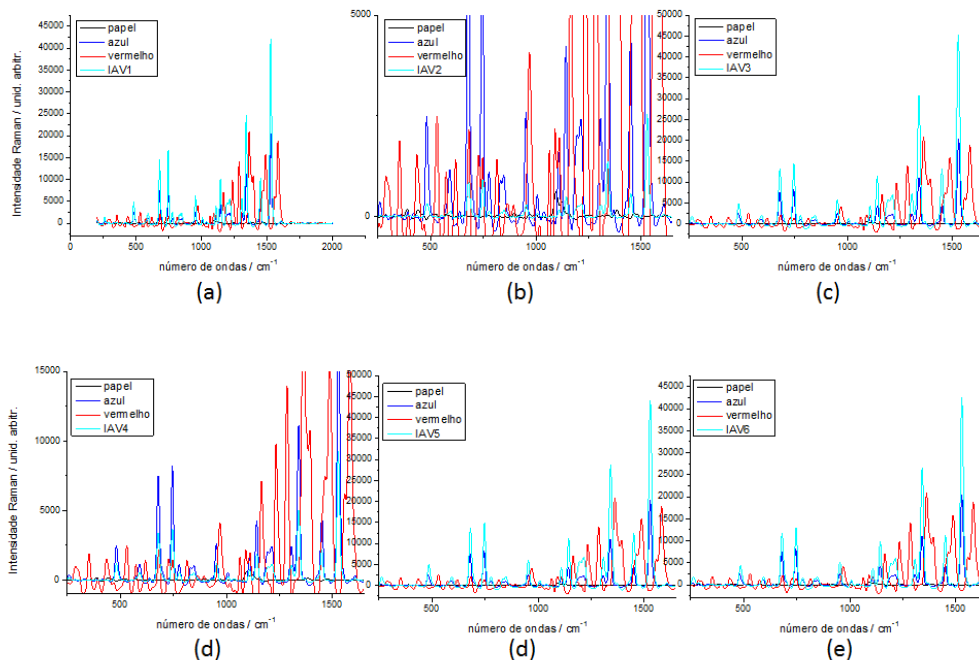


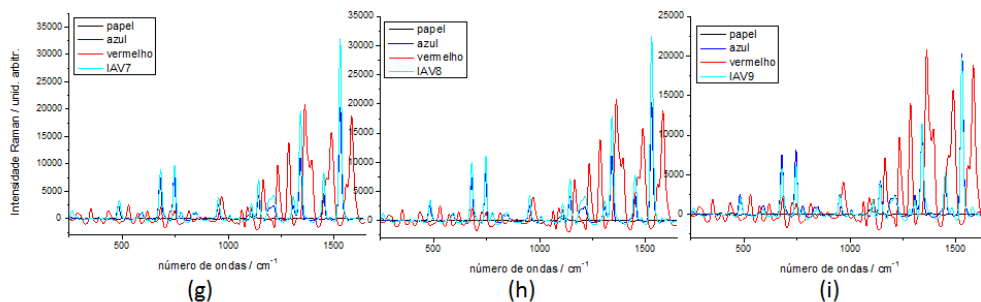
Fonte: O autor

Para outra mistura envolvendo a pigmentação branca, misturada com verde, figura 80, notou-se o mesmo fato de ocorrência do surgimento espectral de um único pigmento, com exceção de uma amostra, a IBV1. Novamente, só ocorreu a presença do espectro Raman do pigmento branco na amostra que continha a maior concentração deste, amostra IBV1, figura 80 (a).

Na figura 81 é apresentado outro caso de mistura envolvendo pigmentos azul com vermelho, mas, agora, para os pigmentos comerciais.

Figura 81 – Espectros Raman das amostras IVA (azul + vermelho)



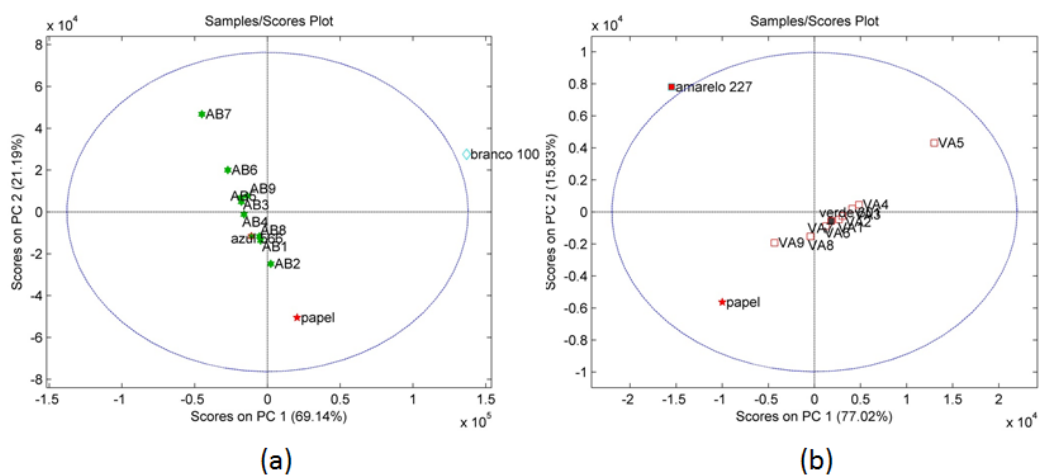


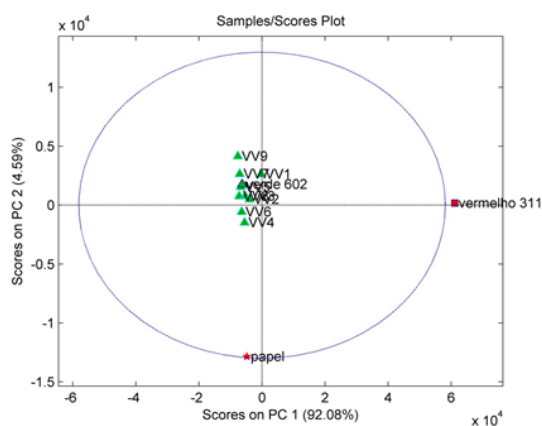
Fonte: O autor

Diferentemente da amostra profissional VZ (vermelho 311 + azul 535), figura 68, os espectros destas amostras IVA não resultaram na troca de bandas principais, conforme a proporção de pigmentos se invertia, figura 81. Nota-se o surgimento, apenas do espectro do pigmento azul.

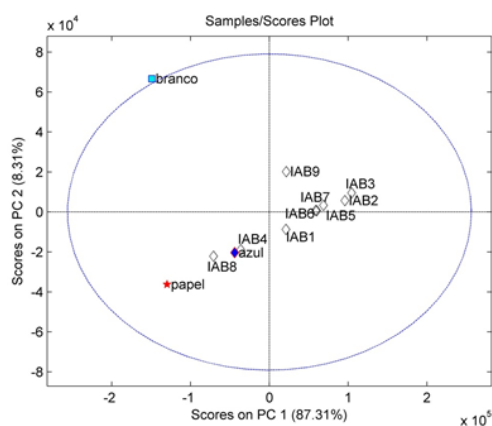
Na figura 82, serão discutidos os gráficos de *Scores* das amostras AB (azul 566 + branco 100), VA (verde 601 + amarelo 227), VV (vermelho 311 + verde 602), IAB (azul + branco), IBV (branco + verde) e IVA (azul + vermelho).

Figura 82 – Gráficos de *Scores* das amostras: (a) AB (azul 566 + branco 100); (b) VA (verde 601 + amarelo 227); (c) VV (vermelho 311 + verde 602); (d) IAB (azul + branco); (e) IBV (branco + verde); (f) IVA (azul + vermelho)

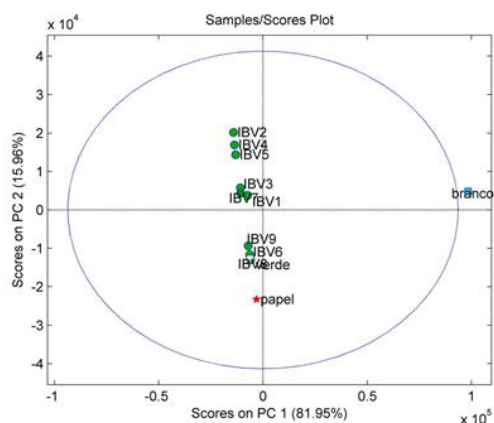




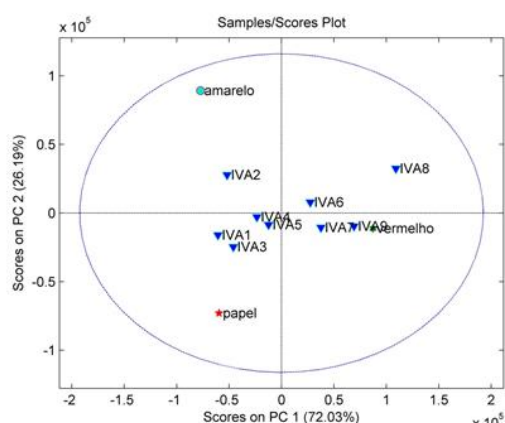
(c)



(d)



(e)



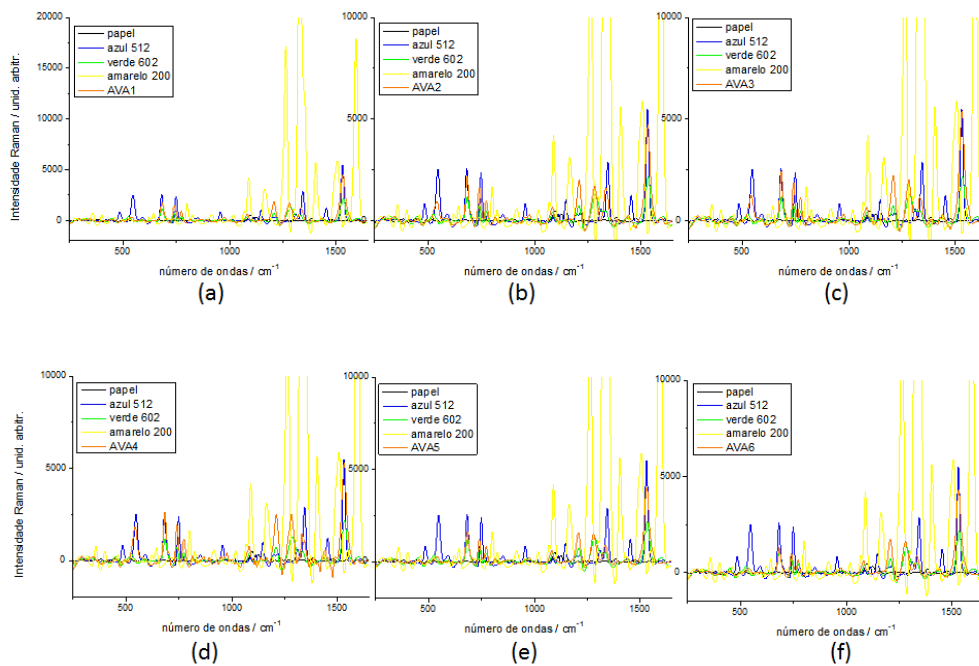
(f)

Fonte: O autor.

Nos gráficos de *Scores* da figura 82, pode-se observar que, em todos os casos a separação das amostras foram desorganizadas, impossibilitando qualquer indicação de proporções em uma amostra teste que venha ser inserida.

Nas figuras 83 a 85, serão mostrados os espectros Raman das amostras AVA (azul 512 + verde 602 + amarelo 200); VAA (vermelho 311 + azul 535 + amarelo 200); e IVAA (azul + vermelho + verde).

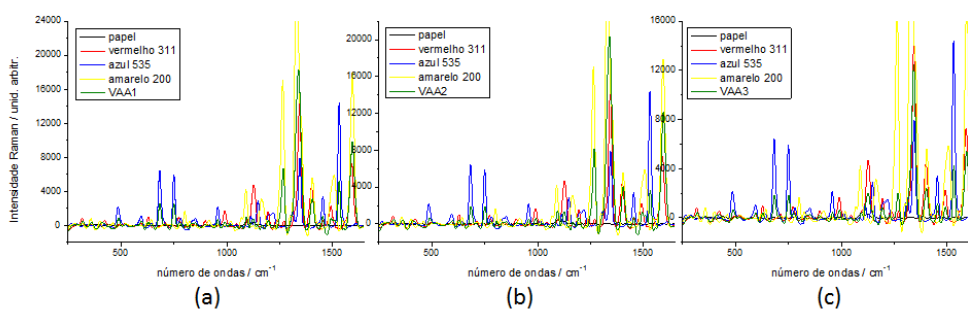
Figura 83 – Espectros Raman das amostras AVA (azul 512 + verde 602 + amarelo 200)

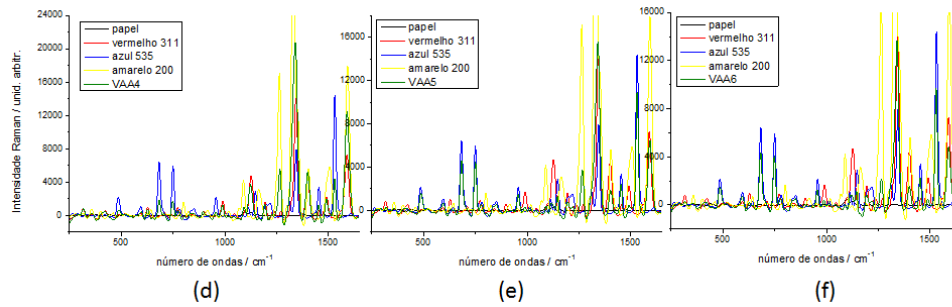


Fonte: O autor

Os espectros Raman das amostras AVA mostraram ser idênticos ao espectro do pigmento verde 602. A presença da banda Raman principal da amostra AVA coincidiu com as bandas principais do verde 602 e do pigmento azul 512. Este fato pode influenciar negativamente na análise de PCA.

Figura 84 – Espectros Raman das amostras VAA (vermelho 311 + azul 535 + amarelo 200)



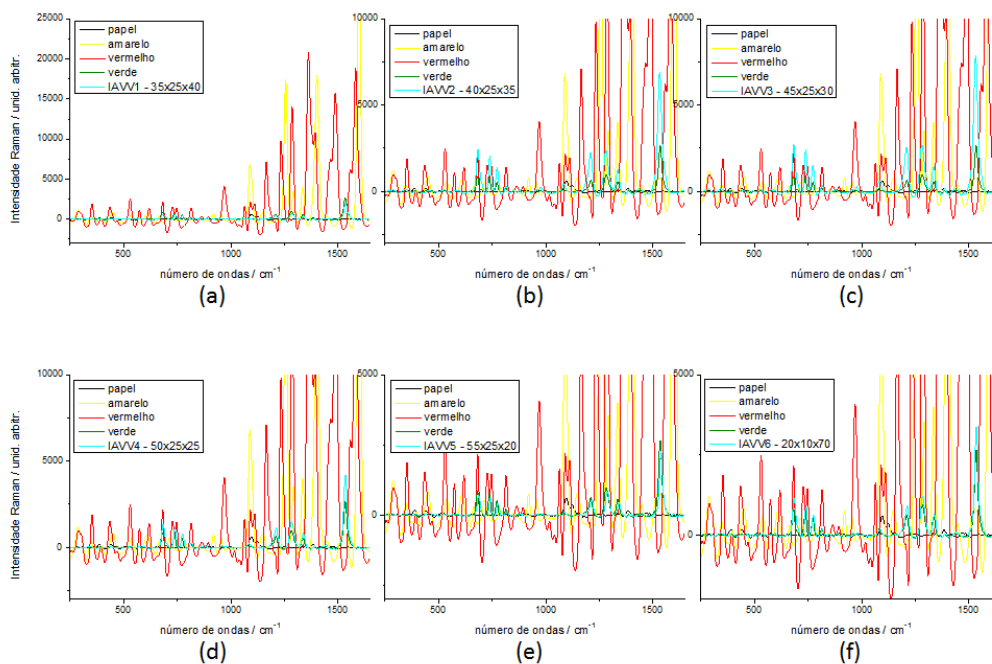


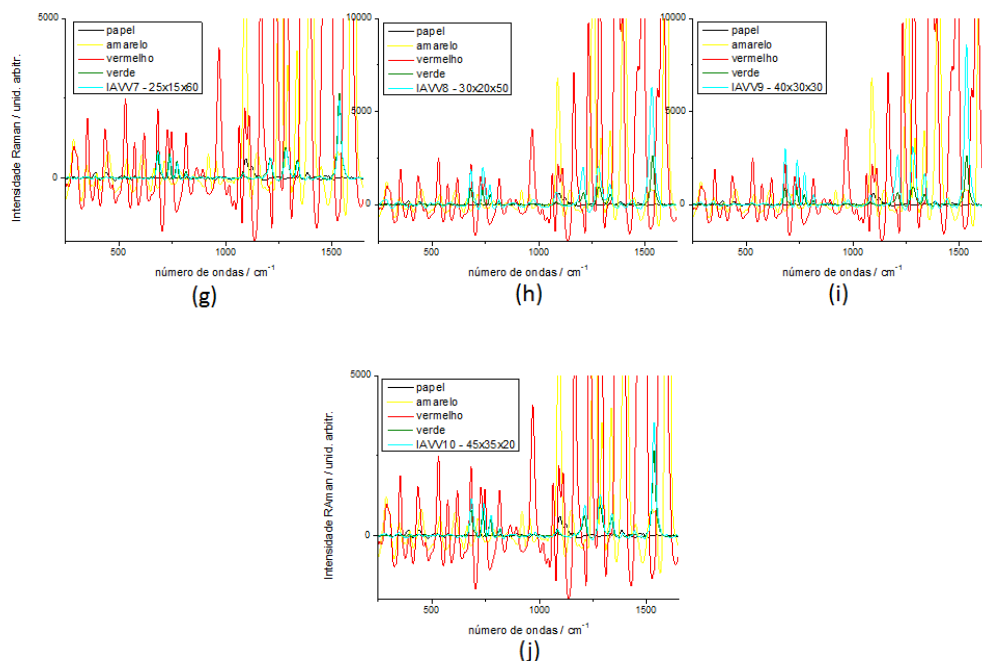
Fonte: O autor.

Para as amostras VAA, foram obtidos espectros Raman que favorecem a análise de PCA, pois, nesta, ocorreu o surgimento das bandas Raman de todos os pigmentos puros envolvidos.

Na figura 85, serão apresentados os espectros Raman da amostra IAVV, o único caso de amostra ternária envolvendo pigmentos comerciais.

Figura 85 – Espectros Raman das amostras IAVV (azul + vermelho + verde)

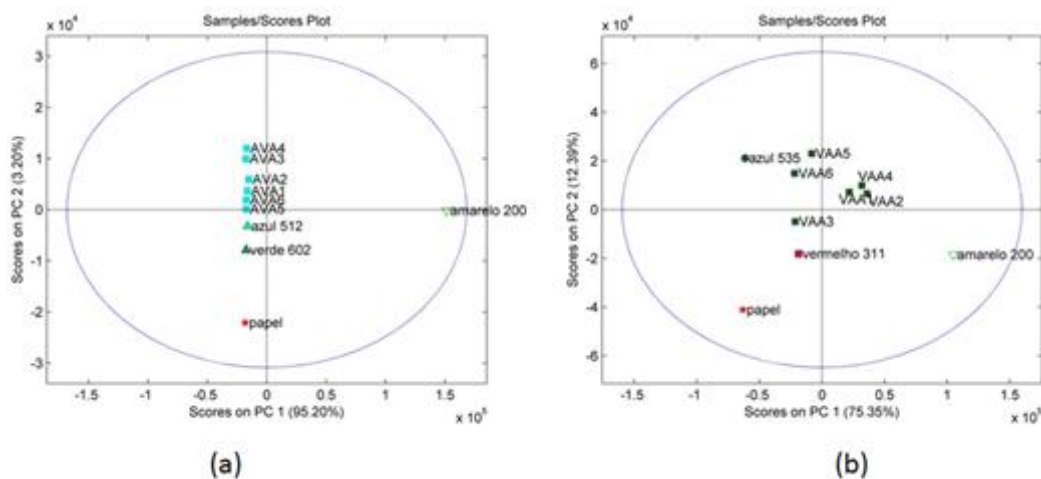


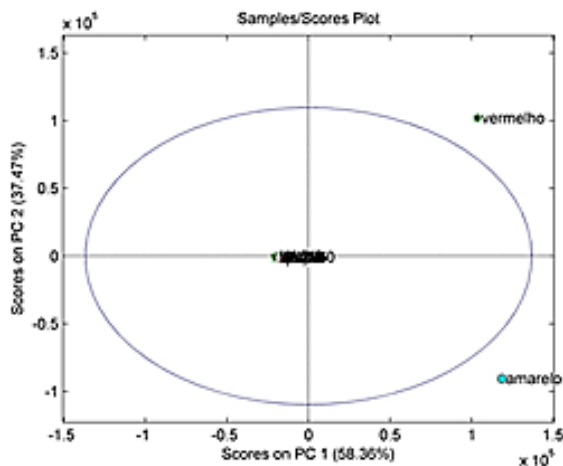


Fonte: O autor

Assim como na amostra AVA, o espectro Raman obtido para a amostra IAVV foi idêntico ao espectro do pigmento verde. Estes dois casos fortaleceram a afirmação realizada anteriormente de que quando um experimento deste tipo envolve um pigmento verde, tanto em amostra de misturas binárias quanto em ternárias, tem-se como resultado o espectro da amostra idêntico ao pigmento verde. A fluorescência provocada pelo pigmento verde pode estar mascarando a detecção das bandas Raman dos demais compostos.

Figura 86 – Gráficos de *Scores* das amostras: (a) AVA (azul 512 + verde 602 + amarelo 200); (b) VAA (vermelho 311 + azul 535 + amarelo 200); (c) IAVV (azul + vermelho + verde)





(c)

Fonte: O autor.

O gráfico de *Scores* da amostra AVA, figura 86 (a), reafirma o que foi mencionado na discussão do espectro Raman desta amostra. Nota-se que não há separação das amostras, pois, os espectros Raman obtidos para a amostra AVA foram idênticos ao espectro Raman do verde 602 e possuíam também a banda principal do pigmento azul 512. Isto gerou o posicionamento, de maneira não ordenada, das amostras AVA próximos ao pigmento azul 512 e verde 602, no gráfico de *Scores*.

Para as amostras VAA, o gráfico de *Scores*, figura 5.42 (b), notou-se que as amostras VAA5 e VAA6 estavam mais próximas do pigmento azul puro, pois, este foi o pigmento que possuía maior concentração (50%) na composição destas amostras ternárias. Para a amostra VAA3, que contém a maior concentração de pigmento vermelho puro (50%), esta está mais próxima da amostra pura de vermelho 311. Já para as demais amostras, não se pode fazer a mesma análise realizada acima.

Como o resultado dos espectros Raman obtidos de todas as amostras foram idênticos aos do pigmento verde, o posicionamento das amostras IAVV no gráfico de *Scores* foram exatamente na região próxima da amostra de pigmento verde puro.

Assim como nos casos apresentados e discutidos anteriormente, os gráficos de *Loadings* mostraram que as bandas Raman principais de cada composto da mistura são as componentes principais utilizadas na análise de PCA. Este fato ocorreu em todas as amostras.

Os gráficos de dendrograma das amostras AVA, VAA e IAVV, por serem amostras ternárias, trazem pouca informação a respeito do agrupamento das

amostras com seus respectivos pigmentos puros.

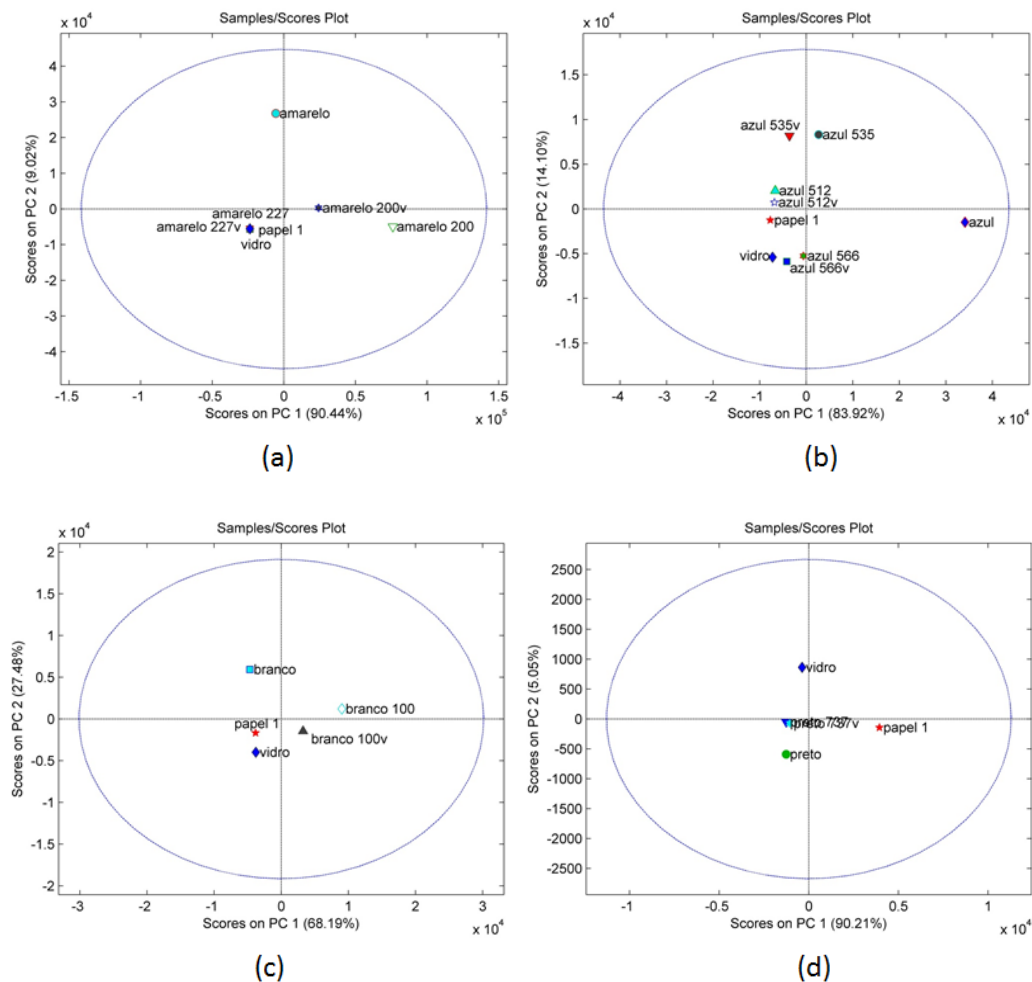
5.3.2 Resultados de Espectroscopia Raman para o *Laser* com Excitação em 532 nm

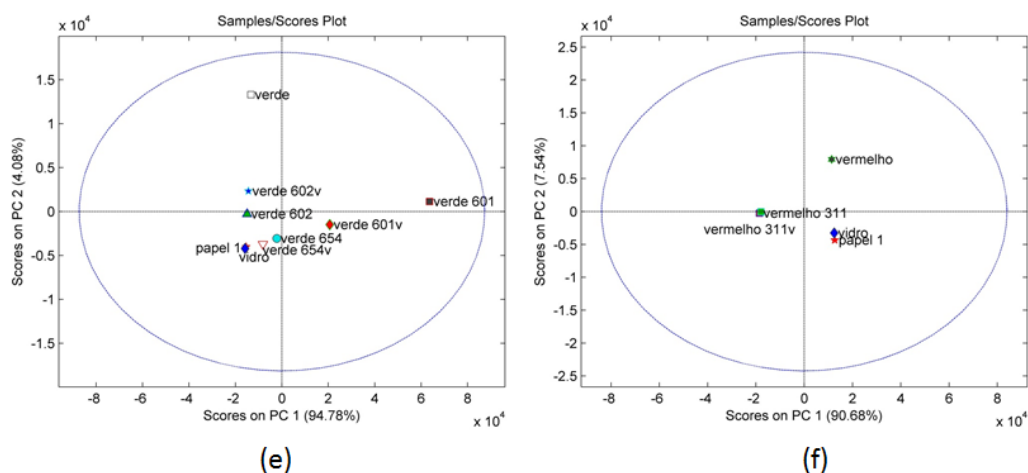
A análise de PCA e HCA serão feitas, agora, utilizando os dados obtidos de todas as amostras produzidas neste trabalho com a excitação do *laser* em 532 nm. Serão refeitos os passos descritos inicialmente, com excitação do *laser* em 785 nm.

Assim como na análise anterior, foi possível verificar a separação das amostras, comerciais e profissionais, de pigmentos puros de mesma tonalidade.

Na figura 87, pode-se observar a distinção dos tipos de tintas comerciais e profissionais para cada caso de mistura binária e ternária.

Figura 87 – Gráficos de *Scores* das amostras de pigmentos puros com excitação do *laser* em 532 nm. (a) amarelos; (b) azuis; (c) brancos; (d) pretos; (e) verdes e (f) vermelhos





Fonte: O autor

Na tabela 14, serão mostrados os dados das bandas Raman gerado nos espectros Raman para este novo *laser* de excitação.

Tabela 14 – Dados Raman das amostras de pigmento puro para *laser* com excitação em 532 nm

TINTAS E SUPORTE DE PREPARAÇÃO	POTÊNCIA (mW) / TEMPO DAS MEDIDAS (s)	INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS RAMAN
PAPEL	3,3 / 3 _s	X
VIDRO	3,3 / 1 _s	1100 _{vs.}
*AMARELO	3,3 / 2 _s	399 _{vw} , 483 _{vw} , 539 _{vw} , 662 _{vw} , 919 _{vw} , 1152 _{vw} , 1254 _M , 1291 _{vw} , 1335 _{vw} , 1401 _M , 1528 _{vw} , 1597 _{vs.}
AMARELO 200	0,98 / 0,5 _s	405 _{vw} , 804 _{vw} , 1090 _{vw} , 1168 _{vw} , 1264 _M , 1331 _{vs.} , 1353 _M , 1512 _M , 1554 _{vw} , 1604 _M , 1671 _{vw} .
AMARELO 227	0,98 / 0,5 _s	X
*AZUL	3,3 / 1 _s	484 _{vw} , 594 _w , 682 _w , 747 _{vw} , 832 _{vw} , 953 _{vw} , 1037 _{vw} , 1144 _w , 1212 _{vw} , 1306 _{vw} , 1341 _M , 1452 _M , 1483 _{vw} , 1530 _{vs.} , 1594 _{vw} .
AZUL 512	7,5 / 2 _s	550 _{vs.} , 1097 _w , 1342 _w , 1451 _w , 1532 _M , 1649 _{vw} , 1659 _{vw} .
AZUL 535	3,3 / 5 _s	594 _{vw} , 684 _w , 748 _{vw} , 834 _{vw} , 954 _{vw} , 1038 _{vw} , 1145 _{vw} , 1306 _{vw} , 1343 _M , 1453 _M , 1485 _{vw} , 1532 _{vs.}
AZUL 566	3,3 / 5 _s	592 _{vw} , 682 _w , 749 _{vw} , 835 _{vw} , 1143 _w , 1344 _M , 1455 _w , 1532 _{vs.}
*BRANCO	0,98 / 0,5 _s	446 _{vs.} , 611 _{vs.}
BRANCO 100	0,98 / 0,5 _s	398 _M , 517 _M , 640 _{vs.} , 987 _{vw} .
*PRETO	0,98 / 0,5 _s	X
PRETO 737	7,5 / 3 _s	550 _{vs.}
*VERDE	7,5 / 2 _s	581 _{vw} , 686 _s , 820 _{vw} , 980 _{vw} , 1984 _w , 1144 _{vw} , 1200 _w , 1284 _M , 1341 _w , 1391 _M , 1447 _M , 1507 _M , 1538 _{vs.}
VERDE 601	0,98 / 3 _s	362 _{vw} , 406 _{vw} , 466 _{vw} , 526 _{vw} , 625 _{vw} , 646 _{vw} , 802 _w , 920 _{vw} , 1069 _{vw} , 1090 _{vw} , 1169 _w , 1264 _M , 1331 _{vs.} , 1352 _M , 1406 _w , 1511 _M , 1550 _{vw} , 1598 _M , 1671 _{vw} .

Continuação da tabela 14

TINTAS E SUPORTE DE PREPARAÇÃO	POTÊNCIA (mW) / TEMPO DAS MEDIDAS (s)	INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS RAMAN
VERDE 602	3,3 / 10 _S	687 _S , 1085 _W , 1140 _W , 1202 _W , 1286 _M , 1340 _M , 1394 _M , 1508 _S , 1542 _{VS} .
VERDE 654	3,3 / 3 _S	684 _S , 740 _M , 774 _M , 816 _{VW} , 1209 _M , 1282 _M , 1337 _M , 1533 _{VS} .
*VERMELHO	3,3 / 0,5 _S	1159 _M , 1229 _W , 1282 _M , 1359 _{VS} , 1391 _W , 1484 _{VS} , 1582 _M .
VERMELHO 311	0,98 / 1 _S	X
VERDE 601	0,98 / 3 _S	362 _{VW} , 406 _{VW} , 466 _{VW} , 526 _{VW} , 625 _{VW} , 646 _{VW} , 802 _W , 920 _{VW} , 1069 _{VW} , 1090 _{VW} , 1169 _W , 1264 _M , 1331 _{VS} , 1352 _M , 1406 _W , 1511 _M , 1550 _{VW} , 1598 _M , 1671 _{VW} .

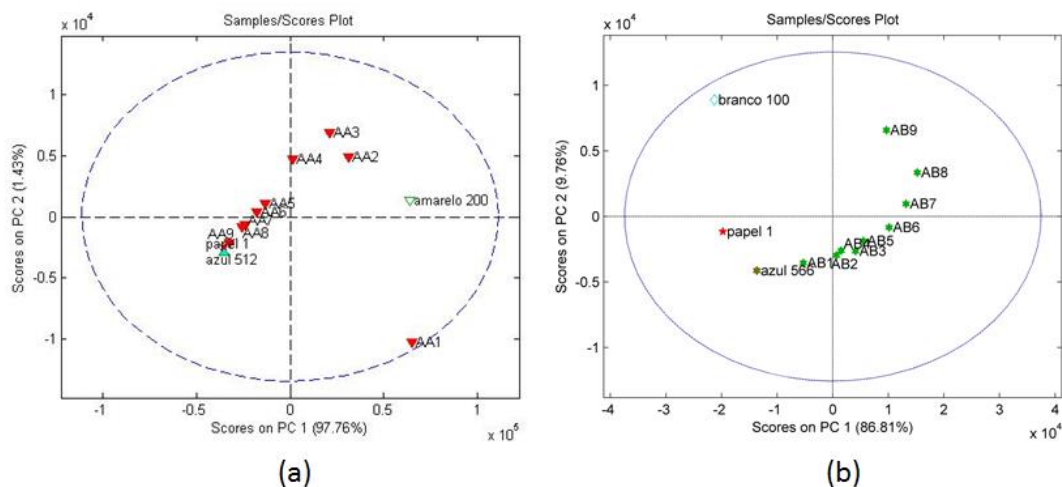
Fonte: O autor.

Para as amostras de misturas, tanto binárias quanto ternárias, que possui em sua composição pigmento vermelho, não foram obtidos espectros Raman. Novamente, a fluorescência provocada pelo pigmento vermelho pode estar influenciando negativamente na aquisição dos dados Raman.

No espectro Raman do pigmento vermelho comercial foi possível identificar parte das bandas Raman que o compõem. Parte do espectro estava com muita fluorescência e nesta região espectral não foi possível identificar as bandas Raman. Nos espectros Raman das demais amostras houve a equivalência das bandas Raman.

Na figura 88, serão apresentados os gráficos de *Scores* da análise de PCA, realizada nas amostras de misturas AA e AB, para esta nova excitação de *laser*.

Figura 88 – Gráficos de *Scores* das amostras: (a) AA (azul 512 + amarelo 200) e (b) AB (azul 566 + branco 100)

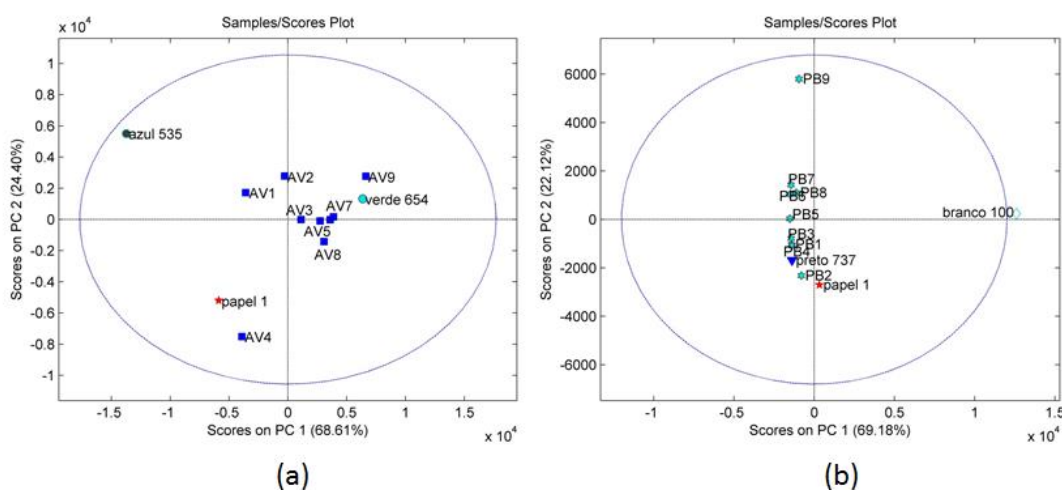


Fonte: O autor

Como se pode observar, ocorreu a separação das amostras para ambos os casos da figura 88, neste sentido, é possível sugerir uma relação de proporção para uma amostra teste. Supondo que a amostra AB6 seja uma amostra teste inserida nos dados Raman da mistura AB, pode-se sugerir que esta amostra teste possui proporções de 20 a 40% de tinta azul 566 e 60 a 80% de branco 100 em sua composição.

Houve uma significativa melhora na distribuição e separação das amostras excitadas com o *laser* em 532 nm, com relação aos gráficos de *Scores* obtidos com excitação do *laser* em 785 nm.

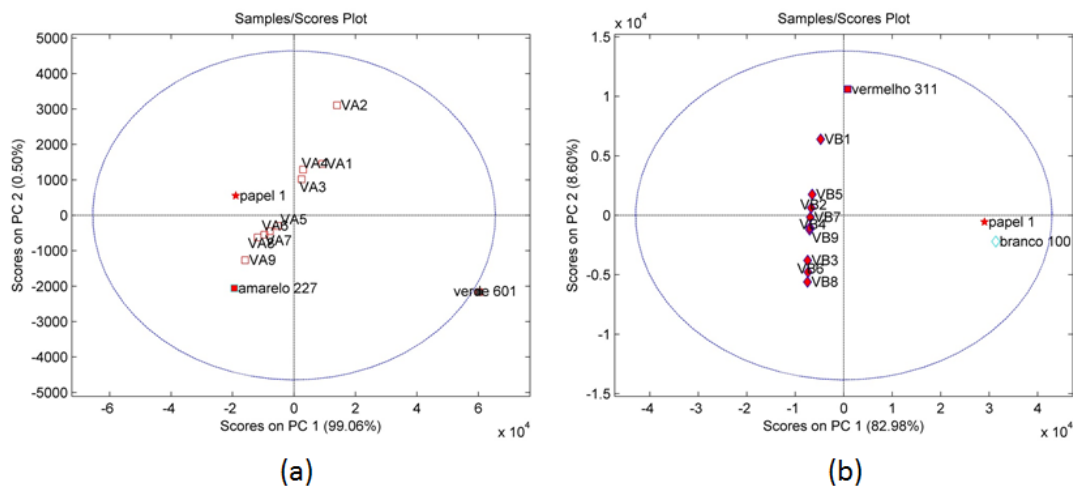
Figura 89 – Gráficos de *Scores* das amostras: (a) AV (azul 535 + verde 654) e (b) PB (preto 737 + branco 100)



Fonte: O autor

Para as amostras PB, figura 89 (b), a distribuição das amostras foram desorganizadas e aleatórias, devido a não detecção das bandas Raman do pigmento branco 100 que compõem a mistura. Já para a amostra AV, figura 89 (a), traçando uma linha virtual que ligue as amostras puras, azul 535 e verde 654, observou-se que ocorreu a separação ordenada das amostras AV1 a AV9. Este resultado foi melhor que o apresentado anteriormente para esta amostra.

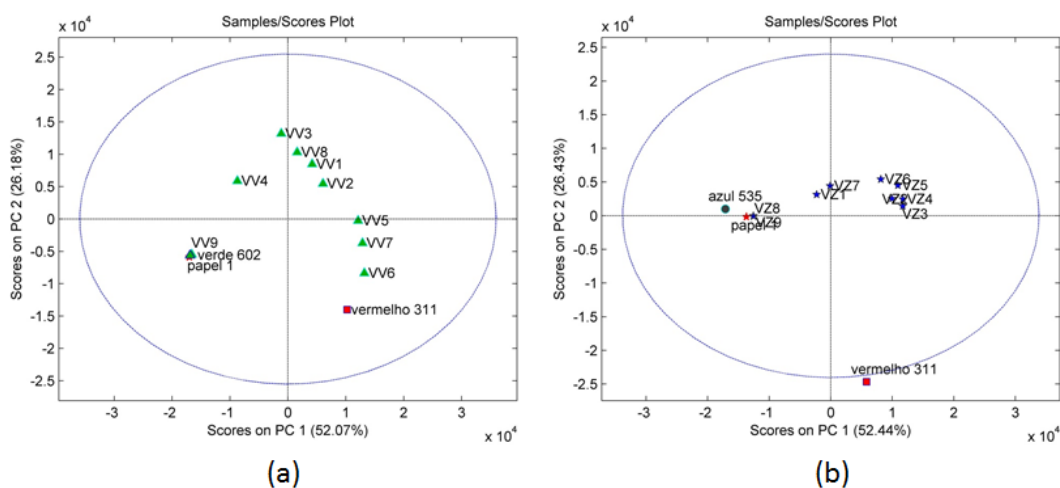
Figura 90– Gráficos de *Scores* das amostras: (a) VA (verde 601 + amarelo 227) e (b) VB (vermelho 311 + branco 100)



Fonte: O autor

Em nenhum dos casos apresentados na figura 90, houve a separação ordenada das amostras nos gráficos de *Scores* apresentados. O pigmento amarelo 227, na amostra VA, e o pigmento vermelho 311, na amostra VB, não foram detectados nos espectros Raman destas respectivas amostras, resultando nesta ocorrência apresentadas nos gráficos de *Scores* da figura 90.

Figura 91 – Gráficos de *Scores* das amostras: (a) VV (vermelho 311 + verde 602) e (b) VZ (vermelho 311 + azul 535)



Fonte: O autor

Como não houve a detecção das bandas Raman do pigmento vermelho 311, para todas as amostras de misturas que tem em sua composição este pigmento não

foi possível observar a separação das amostras de maneira crescente e ordenada com relação à concentração de tinta. Isto pode ser observado nas amostras VV e VZ, figura 91.

Nos casos estudados de misturas ternárias não foi possível visualizar qualquer indicação de proximidade das amostras de misturas com suas respectivas componentes individuais que compõem a mistura.

As análises de PCA, utilizando dendograma, com os dados de Raman 532 nm, não apresentaram resultados diferentes aos já discutidos. Por este motivo não serão apresentados.

Em nenhuma das amostras analisadas, com composição de tinta comercial, foi obtido, graficamente, resultados que apresentassem separação das amostras de maneira crescente e ordenada.

5.4 RESULTADOS DE PCA E HCA PARA A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF)

De maneira similar com o que foi apresentado até este instante, os dados obtidos com a técnica de fluorescência de Raios X serão analisados por PCA e HCA e os respectivos gráficos de *Scores*, *Loadings* e dendograma serão apresentados.

Os elementos químicos encontrados nas amostras de pigmento puros serão apresentados em forma de tabela, juntamente com os valores das intensidades de cada elemento.

Vale destacar que os desvios para os valores das intensidades (cps/ μ A) tiveram valores percentuais entre $\pm 7,00$ % para cada elemento detectado pelo programa. O valor médio do desvio calculado para cada elemento é de $\pm 1,50$ %. As tabelas a seguir mostrarão estes dados mencionados.

A tabela 16 mostra os dados adquiridos nas medições de EDXRF realizadas em todas as amostras de misturas binárias e ternárias.

Tabela 16 – Valores em cps/ μ A dos dados obtidos na análise de EDXRF de todas as amostras de misturas binárias e ternárias

amostras	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Zr	Ba
AA1	-	0,05	-	1,53	-	0,51	33,40	-	-	-	0,67	-	113,85	6,03	-	13,41
AA2	-	0,06	-	1,44	-	0,12	33,84	-	-	-	-	0,63	101,65	5,97	-	10,74
AA3	-	0,12	-	1,65	-	0,18	40,68	-	-	-	-	0,95	89,98	5,30	-	9,93
AA4	-	0,12	-	1,55	-	0,21	40,70	-	-	-	-	1,11	77,93	5,12	0,23	7,90
AA5	-	0,14	-	1,44	-	0,25	40,55	-	-	-	-	1,28	60,16	4,23	-	5,77
AA6	-	0,18	-	1,49	-	0,30	44,81	-	-	-	-	1,62	49,58	4,14	-	4,45
AA7	-	0,20	-	1,42	-	0,34	44,93	-	-	-	-	1,53	31,14	2,45	0,13	3,02
AA8	0,02	0,23	-	1,48	-	0,41	48,80	-	-	-	-	1,84	22,41	2,28	0,21	1,93
AA9	0,03	0,26	-	1,52	-	0,45	52,04	-	-	-	-	2,24	12,55	2,64	0,32	0,94
AB1	-	-	-	1,54	-	-	36,86	4,63	-	-	-	52,93	116,90	6,95	-	17,58
AB2	-	-	-	1,88	-	-	32,50	16,24	-	-	-	46,55	147,05	10,12	-	22,46
AB3	-	-	-	1,99	-	-	25,69	27,82	-	-	0,22	32,19	139,81	7,72	-	22,83
AB4	-	-	-	2,17	-	-	20,08	38,54	-	-	0,21	26,67	164,27	11,55	-	26,90
AB5	-	-	-	2,66	-	-	15,97	55,10	-	-	-	23,49	194,29	13,18	-	33,53
AB6	-	-	-	2,97	-	-	12,96	70,60	-	-	-	17,83	206,90	13,34	-	38,04
AB7	-	-	-	3,16	-	-	9,47	85,62	-	-	-	12,62	216,54	14,32	-	42,48
AB8	-	-	-	3,35	-	-	7,69	99,49	-	-	-	9,14	211,94	11,34	-	39,85
AB9	-	-	0,04	3,46	-	-	3,30	110,01	-	-	-	3,80	218,15	13,88	-	46,03
AV1	-	-	-	1,70	-	-	40,25	-	-	-	-	5,07	118,16	10,49	-	22,31
AV2	-	-	-	1,49	2,29	-	39,07	-	-	-	-	6,23	102,72	7,04	-	19,30
AV3	-	-	-	1,37	1,68	0,44	39,61	-	-	-	-	8,46	104,53	8,93	-	17,15
AV4	-	-	-	1,19	3,94	0,42	37,94	-	-	-	-	8,81	76,80	5,11	-	14,20
AV5	-	-	-	1,02	5,28	-	38,92	-	-	-	-	11,89	73,14	5,46	-	12,33
AV6	-	-	-	0,93	3,32	-	40,59	-	-	-	-	14,49	63,41	4,47	-	10,35
AV7	-	-	-	0,69	3,65	-	37,85	-	-	-	-	15,31	44,59	2,78	-	7,51
AV8	-	-	-	0,54	4,43	-	38,65	0,66	0,07	-	-	18,59	33,38	2,84	-	4,51
AV9	-	-	-	0,35	5,17	0,63	38,61	0,40	-	-	-	19,28	15,22	1,37	-	2,10

amostras	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Zr	Ba
AVA1	-	0,06	-	1,12	2,53	0,12	40,64	-	0,22	-	-	8,12	58,78	3,37	-	5,93
AVA2	-	0,08	-	1,14	1,60	0,17	37,95	-	0,24	-	-	4,85	45,14	2,59	-	5,54
AVA3	-	0,13	-	1,03	2,26	0,26	44,25	-	0,00	-	-	7,52	19,49	-	-	1,84
AVA4	-	0,13	-	1,12	1,53	0,24	41,72	-	0,11	-	-	5,39	28,87	2,11	-	3,01
AVA5	-	0,06	-	0,85	4,08	0,13	41,35	-	-	-	-	9,55	23,89	0,00	-	2,89
AVA6	-	0,08	-	0,82	3,98	0,18	45,00	-	0,04	-	-	13,93	23,98	2,81	-	1,85
PB1	-	0,19	1,26	1,46	-	0,13	25,46	17,44	-	-	3,53	0,31	66,22	3,93	-	7,91
PB2	-	0,14	0,98	1,76	-	0,07	20,29	31,40	-	-	2,55	0,31	104,37	5,49	-	14,54
PB3	-	0,11	0,75	1,91	-	0,06	15,68	38,66	-	-	1,75	-	96,32	4,63	-	16,09
PB4	-	0,10	0,67	2,31	-	-	12,67	54,25	-	-	1,77	-	114,77	5,06	-	20,57
PB5	-	0,07	0,53	2,65	-	-	10,53	71,38	-	-	1,39	-	170,59	10,52	-	32,24
PB6	-	0,07	0,43	2,98	-	-	8,75	84,36	-	-	-	-	184,74	10,17	-	37,83
PB7	-	0,04	0,27	2,95	-	-	6,06	88,34	-	-	0,71	-	191,61	13,22	-	35,79
PB8	-	0,04	0,21	3,50	-	-	4,45	110,37	-	-	0,43	-	228,38	13,47	-	47,18
PB9	-	-	0,11	3,64	-	-	2,19	119,54	-	-	0,29	-	236,05	16,38	-	47,65
VA1	-	-	-	0,19	1,64	-	58,06	-	-	-	91,84	5,52	-	-	-	-
VA2	-	-	-	0,18	1,62	-	56,47	-	-	-	93,70	4,77	5,68	0,64	-	-
VA3	-	-	-	0,18	1,41	-	56,42	-	-	-	161,27	4,50	-	0,96	-	-
VA4	-	-	-	0,17	1,17	-	53,31	-	-	-	202,59	3,18	-	-	-	-
VA5	-	-	-	0,15	1,84	-	49,03	-	-	0,25	258,81	2,71	-	-	-	-
VA6	-	-	-	0,14	0,82	-	49,83	-	-	0,33	321,45	2,13	-	0,95	-	-
VA7	-	-	-	0,13	1,25	-	47,81	-	-	0,39	355,63	1,47	-	-	-	-
VA8	-	-	-	0,13	1,02	-	46,94	-	-	0,36	401,55	0,00	-	0,83	-	-
VA9	-	-	-	0,11	-	-	43,33	-	-	0,45	414,39	0,56	-	0,67	-	-
VAA1	-	-	-	1,28	-	-	33,76	-	0,27	-	-	1,43	101,57	6,25	-	14,85
VAA2	-	-	-	1,25	1,04	-	37,09	-	-	-	-	1,12	86,64	4,58	-	13,42
VAA3	-	-	-	1,04	1,47	-	38,13	-	0,13	-	-	1,30	62,05	3,56	-	10,99
VAA4	-	-	-	0,95	1,49	-	36,71	-	0,17	-	-	0,99	57,83	3,26	-	9,34
VAA5	-	-	-	1,53	-	-	38,71	-	0,20	-	-	2,16	104,86	6,48	-	18,28
VAA6	-	-	-	1,34	1,71	-	37,55	-	0,21	-	-	2,00	94,84	6,33	-	16,07
VB1	-	-	-	0,88	2,87	0,55	40,00	14,82	-	-	-	0,37	62,04	4,55	-	6,91
VB2	-	-	-	1,25	2,21	-	29,39	26,72	-	-	-	-	98,17	6,53	-	12,16
VB3	-	-	-	1,67	3,10	-	22,56	41,32	-	-	0,25	-	129,44	7,65	-	17,85
VB4	-	-	-	1,96	2,50	-	15,70	51,77	-	-	-	-	150,95	10,58	-	23,98
VB5	-	-	-	2,18	2,00	-	12,53	63,58	-	-	-	-	164,50	10,14	-	29,80

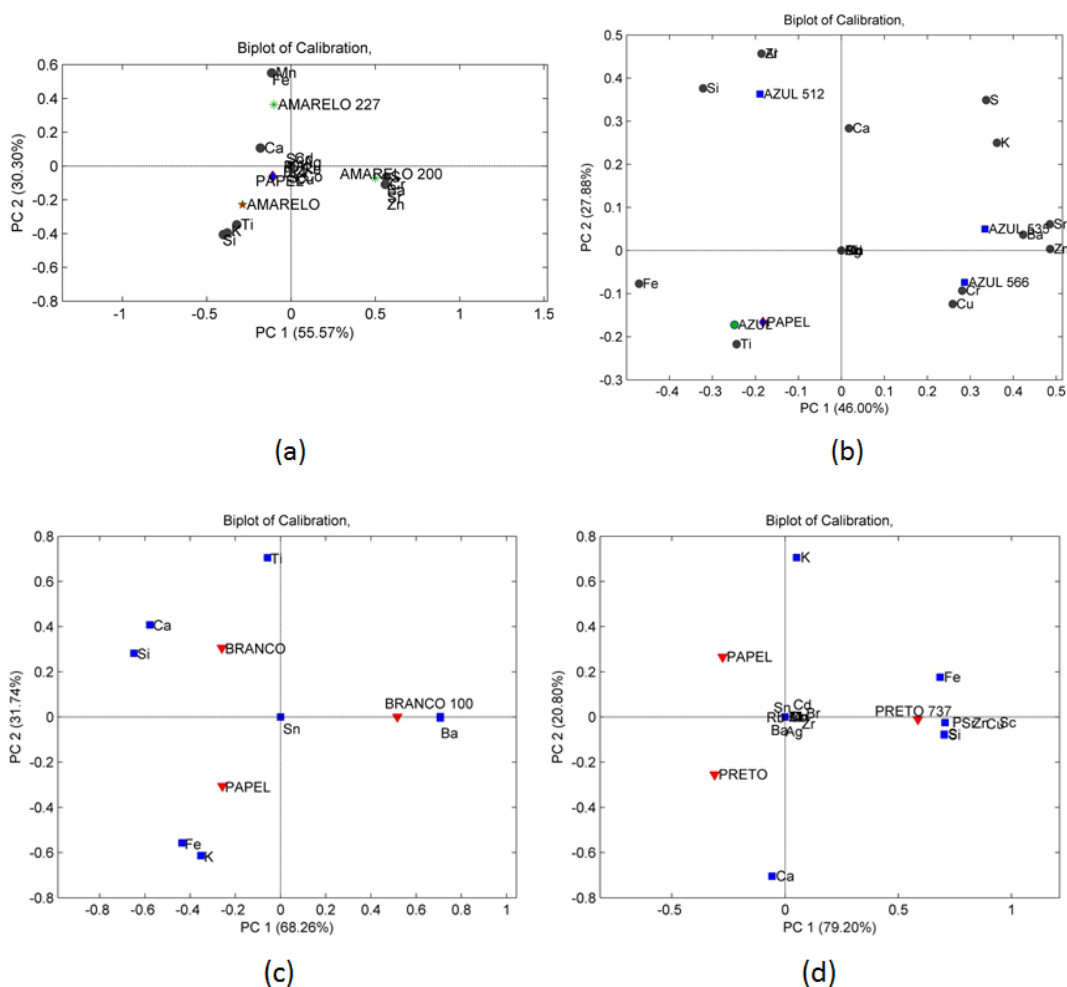
amostras	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Zr	Ba
VB6	-	-	-	2,47	-	-	9,53	75,76	-	-	-	-	175,49	10,97	-	30,89
VB7	-	-	-	2,74	-	-	7,05	87,99	-	-	-	-	191,38	13,90	-	35,28
VB8	-	-	-	2,97	-	-	4,60	99,94	-	-	-	-	206,31	13,51	-	39,96
VB9	-	-	-	3,37	-	-	2,33	114,53	-	-	-	-	224,85	15,01	-	42,50
VV1	-	-	-	0,25	4,61	0,95	50,98	0,50	-	-	-	3,33	-	-	-	-
VV2	-	-	-	0,24	5,16	-	50,39	-	-	-	-	6,92	-	-	-	-
VV3	-	-	-	0,23	5,97	1,04	51,92	0,32	-	-	-	10,14	-	0,99	-	-
VV4	-	-	-	0,21	5,91	0,55	47,79	-	-	-	-	11,71	-	0,91	-	-
VV5	-	-	-	0,21	6,48	0,87	48,01	0,22	-	-	-	14,96	-	1,11	-	-
VV6	-	-	-	0,19	6,96	-	47,37	0,17	-	-	-	14,14	-	0,74	-	-
VV7	-	-	-	0,21	7,92	-	50,37	0,14	-	-	-	17,13	-	0,79	-	-
VV8	-	-	-	0,17	7,44	-	45,44	-	-	-	-	19,55	-	0,90	-	-
VV9	-	-	-	0,17	8,35	-	48,25	-	-	-	-	24,08	-	1,11	-	-
VZ1	-	-	-	0,54	3,42	-	52,48	1,25	0,05	-	-	1,06	29,84	3,93	-	3,08
VZ2	-	-	-	0,82	2,90	-	51,47	1,35	-	-	-	1,53	54,18	5,14	0,14	6,76
VZ3	-	-	-	0,99	2,43	-	49,33	1,83	-	-	-	1,77	63,31	4,41	-	9,02
VZ4	-	-	-	1,22	1,81	-	46,30	1,94	-	-	-	1,80	63,45	3,64	-	11,30
VZ5	-	-	-	1,35	1,49	-	46,23	2,27	-	-	-	2,33	89,43	5,93	-	13,72
VZ6	-	-	-	1,45	1,25	-	44,66	2,27	-	-	-	2,50	97,14	5,98	-	16,05
VZ7	-	-	-	1,62	1,69	-	44,07	-	-	-	-	2,87	109,06	6,75	-	20,16
VZ8	-	-	-	1,84	1,18	-	45,30	-	-	-	-	3,22	134,93	11,16	-	23,01
VZ9	-	-	-	1,92	-	0,49	44,29	-	-	-	-	3,21	135,68	9,50	-	24,33
IAVV1	-	0,06	-	-	6,44	-	50,87	2,37	-	-	1,50	5,34	-	0,34	-	-
IAVV2	-	0,05	-	-	5,80	-	49,73	2,64	-	-	-	5,05	-	-	-	-
IAVV3	-	0,06	-	-	5,11	-	47,83	2,93	-	-	1,32	3,73	-	-	-	-
IAVV4	-	0,05	-	-	5,06	-	52,61	3,42	-	-	1,24	4,22	-	-	-	-
IAVV5	-	0,05	-	-	4,34	0,96	47,13	3,38	-	-	1,47	2,49	-	-	-	-
IAVV6	-	0,05	-	-	4,94	-	48,82	1,32	-	-	1,38	9,31	-	-	-	-
IAVV7	-	0,05	-	-	4,42	-	48,92	1,62	-	-	-	9,42	-	0,36	-	-
IAVV8	-	0,05	-	-	7,47	-	53,13	2,14	-	-	1,24	8,91	-	-	-	-
IAVV9	-	0,07	-	-	5,65	1,06	53,51	2,87	-	-	1,28	5,04	-	0,39	-	-
IAVV10	-	0,06	-	-	5,55	-	47,03	2,70	-	-	1,62	2,29	-	-	-	-
IAB1	-	0,06	-	-	-	-	37,25	29,00	-	-	1,50	7,61	-	-	-	-
IAB2	-	0,07	-	-	-	-	43,58	63,32	-	-	1,28	9,72	-	-	-	-
IAB3	-	0,06	-	-	-	-	38,47	84,01	-	-	-	8,19	-	-	-	-
IAB4	-	0,06	-	-	-	-	28,73	73,39	-	-	1,25	4,14	-	-	-	-

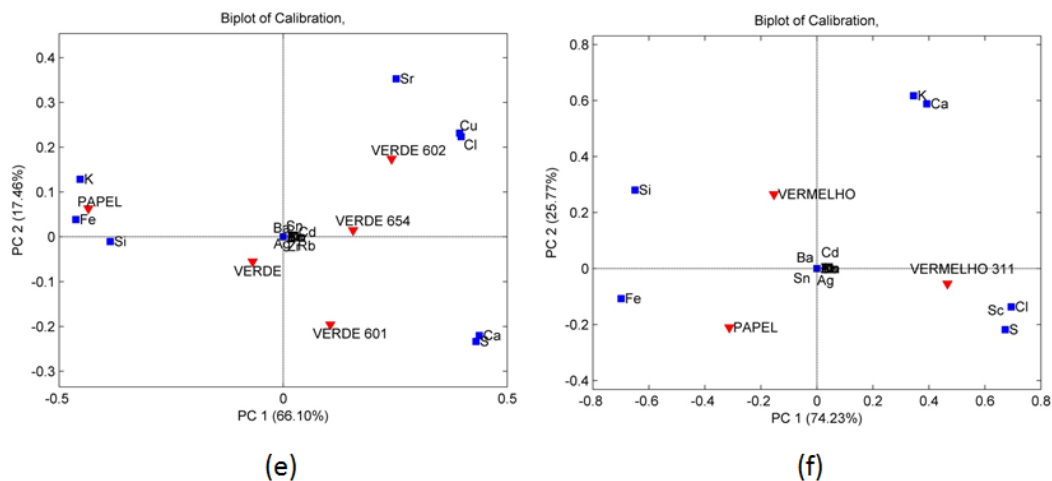
amostras	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Zr	Ba
IAB5	-	0,06	-	-	-	-	34,63	129,62	-	-	-	5,73	-	0,28	-	-
IAB6	-	0,05	-	-	-	-	28,20	127,26	-	-	0,60	3,90	-	-	-	-
IAB7	-	0,06	-	-	-	-	30,47	168,42	-	-	0,54	3,45	-	-	-	-
IAB8	-	0,06	-	-	-	-	28,45	184,40	-	-	0,39	2,70	-	-	-	-
IAB9	-	0,05	-	-	-	-	25,25	175,74	-	-	0,54	1,01	-	-	-	-
IAV1	-	0,07	-	-	-	-	59,15	10,18	-	-	-	19,36	-	0,43	-	-
IAV2	-	0,05	-	-	-	-	53,42	8,34	-	-	-	17,96	-	-	-	-
IAV3	-	0,05	-	-	-	-	51,65	7,09	-	-	-	15,05	-	-	-	-
IAV4	-	0,05	-	-	-	-	43,57	5,15	-	-	1,32	8,14	-	-	-	-
IAV5	-	0,05	-	-	-	-	48,13	4,70	-	-	1,35	7,38	-	-	-	-
IAV6	-	0,05	-	-	-	-	40,04	3,05	-	-	1,47	4,37	-	-	-	-
IAV7	-	0,05	-	-	-	-	49,64	3,01	-	-	-	6,28	-	0,36	-	-
IAV8	-	0,05	-	-	-	-	49,62	2,06	-	-	1,30	3,68	-	-	-	-
IAV9	-	0,05	-	-	-	1,07	51,68	1,04	-	-	-	2,60	-	0,37	-	-
IBV1	-	0,04	-	-	-	-	18,58	123,96	-	-	0,61	0,62	-	-	-	-
IBV2	-	0,06	-	-	-	-	25,82	152,78	-	-	0,70	1,45	-	-	-	-
IBV3	-	0,06	-	-	-	-	28,49	158,78	-	-	0,39	2,86	-	-	-	-
IBV4	-	0,05	-	-	2,92	-	27,85	125,29	-	-	0,50	3,82	-	-	-	-
IBV5	-	0,05	-	-	3,43	-	28,02	101,91	-	-	0,69	3,91	-	-	-	-
IBV6	-	0,04	-	-	3,44	-	23,43	64,24	-	-	0,89	3,30	-	-	-	-
IBV7	-	0,05	-	-	4,97	-	30,88	66,02	-	-	-	5,65	-	-	-	-
IBV8	-	0,04	-	-	6,09	-	32,81	41,05	-	-	0,91	7,10	-	-	-	-
IBV9	-	0,04	-	-	7,72	-	37,83	27,01	-	-	-	10,19	-	-	-	-
IVA1	-	0,06	-	-	-	1,17	55,16	6,40	-	-	1,37	-	-	-	-	-
IVA2	-	0,05	-	-	-	-	48,35	4,99	-	-	1,17	-	-	-	-	-
IVA3	-	0,05	-	-	-	0,97	49,02	4,42	-	-	1,26	-	-	-	-	-
IVA4	-	0,05	-	-	-	-	46,70	3,56	-	-	1,34	-	-	-	-	-
IVA5	-	0,05	-	-	-	1,03	49,00	3,07	-	-	1,27	-	-	-	-	-
IVA6	-	0,05	-	-	-	0,89	42,52	2,21	-	-	1,50	-	-	-	-	-
IVA7	-	0,05	-	-	-	-	40,52	1,55	-	-	1,56	-	-	-	-	-
IVA8	-	0,05	-	-	-	-	47,46	1,30	-	-	1,35	-	-	-	-	-
IVA9	-	0,05	-	-	-	-	49,58	0,71	-	-	1,32	-	-	-	-	-

Serão apresentados, na figura 92, os gráficos de *Scores* e *Loadings*, conjuntamente, das amostras de pigmentos puros para verificar se houve a possibilidade de efetuar a distinção dos tipos de pigmentos puros com tonalidades iguais.

Na análise de PCA com os dados de EDXRF foi possível fazer a plotagem destas duas formas de análise. A junção dos gráficos de *Scores* e de *Loadings*, aqui, é chamado de gráfico de *Biplot*.

Figura 92 – Gráficos de *Biplot* (*Scores* + *Loadings*) das amostras de pigmentos puros: (a) Amarelos; (b) azuis; (c) brancos; (d) pretos; (e) verdes; (f) vermelhos



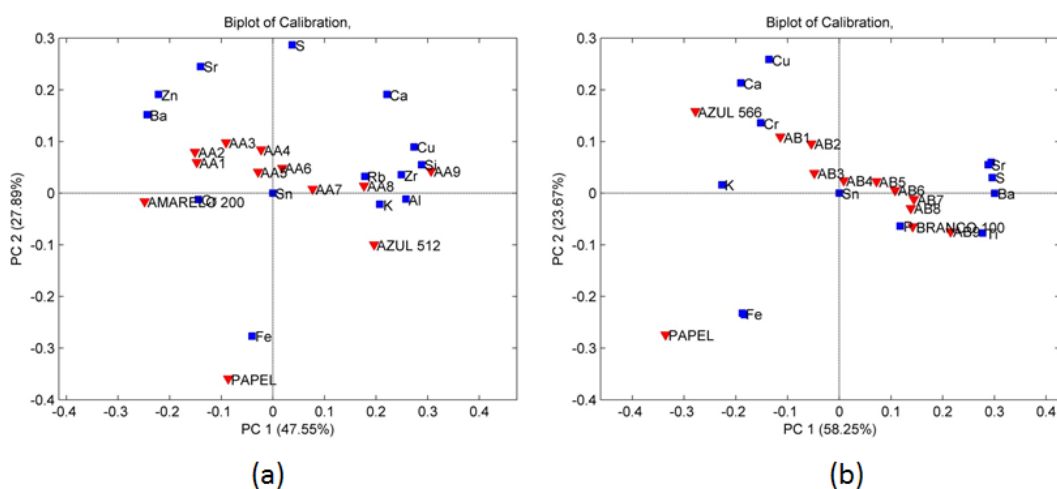


Fonte: O autor

Assim como nas análises de PCA realizadas com dados de Raman, os gráficos de *Biplot*, figura 92, mostraram que todas as tonalidades foram diferenciadas, ou seja, houve a separação de cada amostra dentro do gráfico, indicando que é possível distinguir as diferentes tonalidades por PCA.

Também é possível atribuir a cada composto, quais são os elementos químicos que mais distingue uma amostra da outra. Por exemplo, na figura 92 (e), o papel, têm como elementos principais para a separação, os elementos K, Fe e Si, o verde 602 têm os elementos Sr, Cu e Cl e o verde 601 têm o Ca e S. Isto não significa dizer que estes elementos químicos relacionados a cada tinta mencionada não estão presentes nas demais amostras.

Figura 93 – Gráficos de *Biplot* das amostras: (a) AA (azul 535 + amarelo 200) e (b) AB (azul 566 + branco 100)

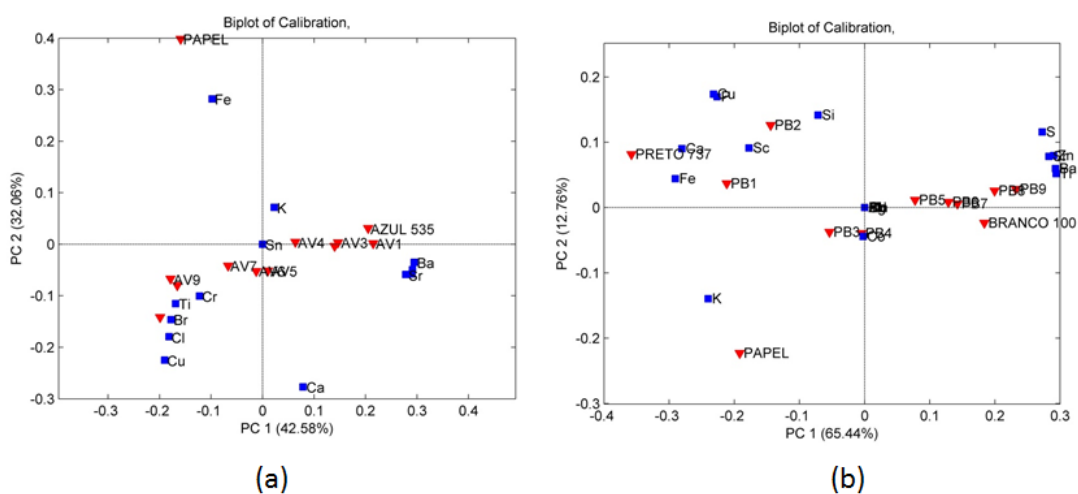


Fonte: O autor

Na figura 93, verifica-se a separação das amostras de maneira ordenada, com exceção das amostras AA1 e AA2, que estão muito próximas uma da outra. O mesmo fato ocorreu na amostra AB, figura 93 (b), havendo a separação ordenada das amostras com exceção para as amostras AB7 e AB8, que estão posicionadas no gráfico, muito próxima uma em relação à outra.

Desta forma, é possível sugerir, para estas misturas, uma relação de proporção de tinta que cada amostra possuiu.

Figura 94 – Gráficos de *Biplot* das amostras: (a) AV (azul 535 + verde 654) e (b) PB (preto 737 + branco 100)

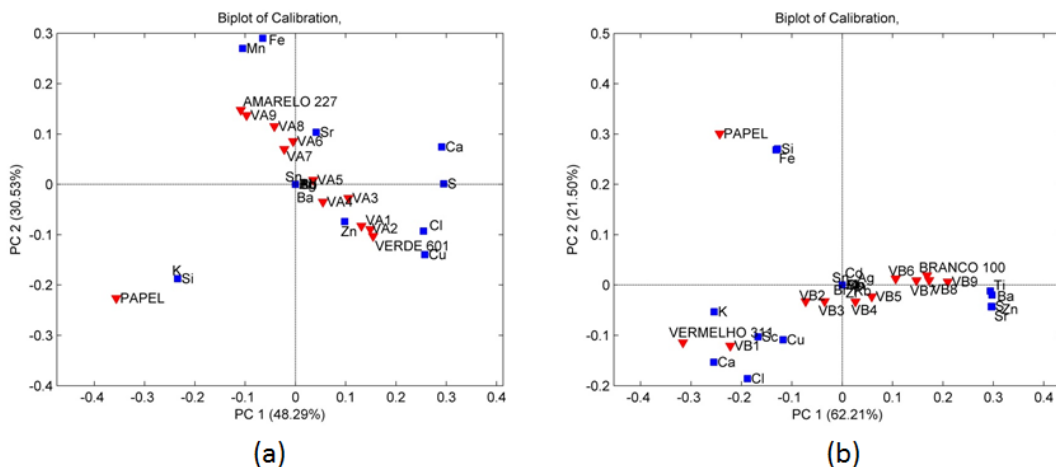


Fonte: O autor

Nas amostras AV ocorreu à mesma situação descrita anteriormente para as amostras AA e AB. As amostras AV8 e AV9, figura 94 (a), estavam muito próximas uma das outras.

Para a mistura binária PB, figura 94 (b), ocorreu à separação, quase ideal, das amostras. Quase porque as amostras PB6 e PB7 estavam separadas por uma distância muito pequena.

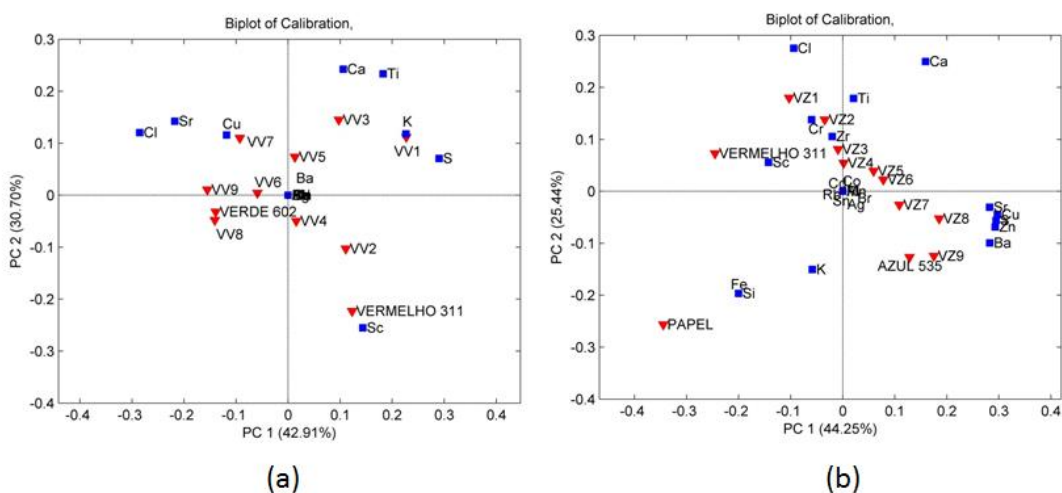
Figura 95 – Gráficos de *Biplot* das amostras: (a) VA (verde 601 + amarelo 227) e (b) VB (vermelho 311 + branco 100)



Fonte: O autor

De acordo com o gráfico *Biplot*, figura 95 (a), as amostras VA foram distribuídas de maneira ordenada. As duplas de amostras (VA1 e VA2; VA6 e VA7) estavam invertidas de acordo com uma separação crescente de 1 a 9, impossibilitando a sugestão de um possível valor de proporção caso uma amostra qualquer, com esta mistura, seja inserida e posicionada nesta região.

Figura 96 – Gráficos de *Biplot* das amostras: (a) VV (vermelho 311 + verde 602) e (b) VZ (vermelho 311 + azul 535)



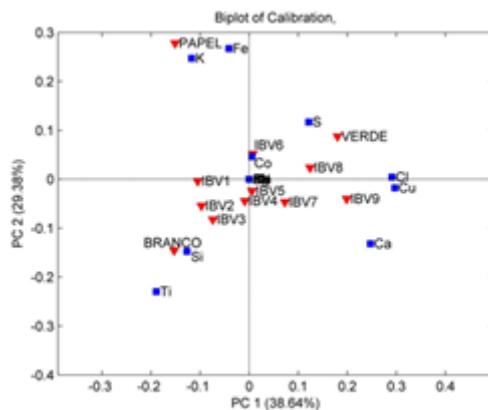
Fonte: O autor

Todas as amostras binárias envolvendo os pigmentos guache profissional da marca *Talens*, com os dados de EDXRF, apresentaram resultados de

PCA favoráveis a separação das amostras e possibilitando sugerir uma certa relação de proporção de tinta neste conjunto de dados.

As amostras IAB, IAV e IVA misturas binárias com uso da tinta comercial, mostraram uma aleatoriedade no posicionamento das amostras.

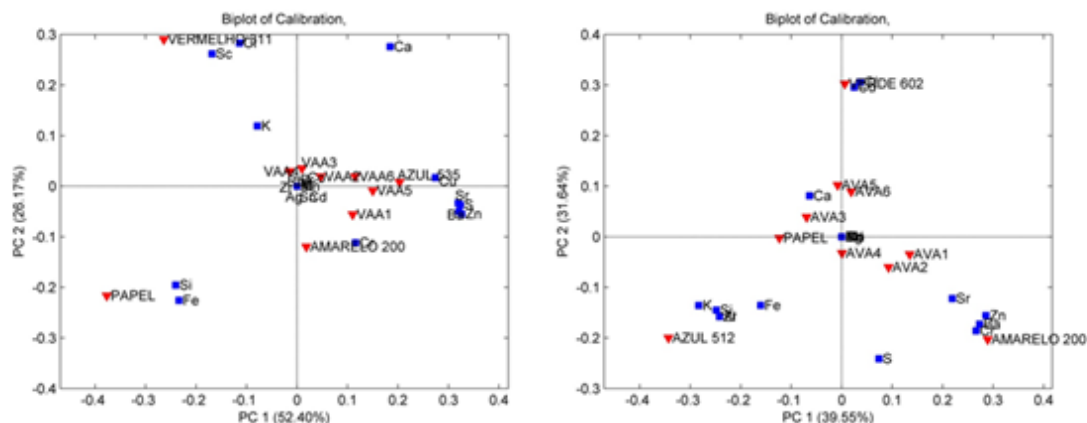
Figura 97 – Gráfico de *Biplot* da amostra IBV (Branco + Verde)

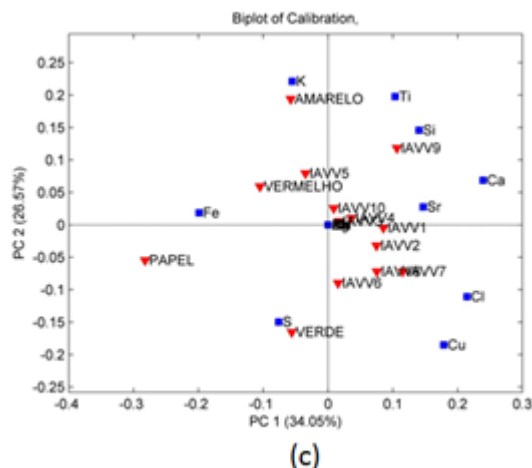


Fonte: O autor

Já para as amostras de mistura IBV, figura 97 (a), boa parte das amostras foram separadas de maneira ordenada (IBV1 a IBV3 e IBV7 a IBV9), podendo, assim, sugerir indicação de proporção de amostras a serem testadas para este grupo de amostras. Para as amostras IVA as amostras estavam posicionadas e separadas de maneira desorganizada.

Figura 98 – Gráficos de *Biplot* das amostras: (a) VAA (vermelho 311 + azul 535 + amarelo 200); (b) AVA (azul 535 + verde 602 + amarelo 200) e (c) IAVV (azul + vermelho + verde)





Fonte: O autor

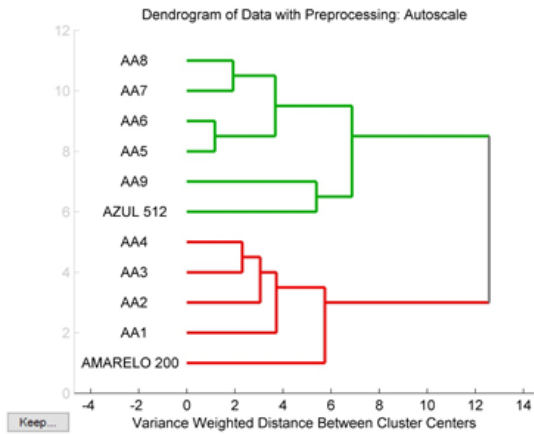
Nas amostras de mistura VAA, figura 98 (a), como a maior porcentagem de tinta Amarelo 200 estava nas amostras VAA1 e VAA2, à distância em que estas amostras estão no gráfico de *Biplot* foi mais próxima desta tinta. Assim, para as amostras VAA5 e VAA6 que possuíam a maior razão de tinta azul 535, estas se posicionaram com maior proximidade da amostra desta tinta. Para as amostras VAA3 e VAA4, suas direções estavam voltadas para amostra de tinta vermelha 311.

Para as amostras AVA, figura 98 (b), ocorreu algo similar às amostras VAA3 e VAA4. As amostras AVA3 e AVA4 estavam próximas e voltadas para o pigmento azul 535, como era o esperado. As amostras AVA5 e AVA6 estavam próximas a amostra de pigmento que maior compunha sua composição, a saber, o verde 602. Para as amostras AVA1 e AVA2, com composição maior para o pigmento amarelo 200, estas estavam próximas a amostra de amarelo.

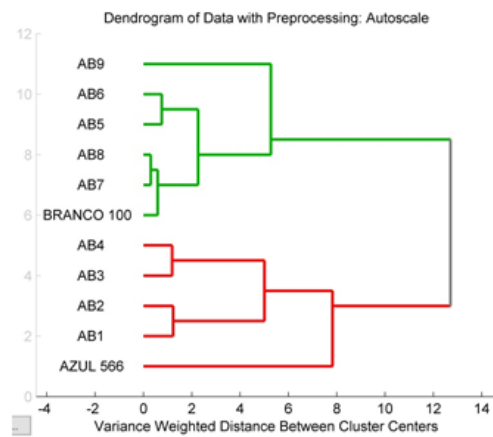
No caso das amostras de mistura IAVV, pode-se afirmar apenas que as amostras IAVV6 a IAVV8 se assemelha mais à tinta verde e possuem maior concentração de S, Cu e Cl em sua composição. A amostra IAVV9 seguiu este mesmo padrão e estava posicionada mais próxima a amostra de amarelo, tinta esta que tem maior contribuição na mistura desta amostra. Nas outras 7 amostras de IAVV, não existiu a possibilidade de distingui-las, uma vez que, devido à proporção pouco distinta de tinta que compõem as amostras, não houve outra informação que se possa atribuir.

O próximo passo das análises realizadas neste trabalho consistiu na utilização da técnica de HCA.

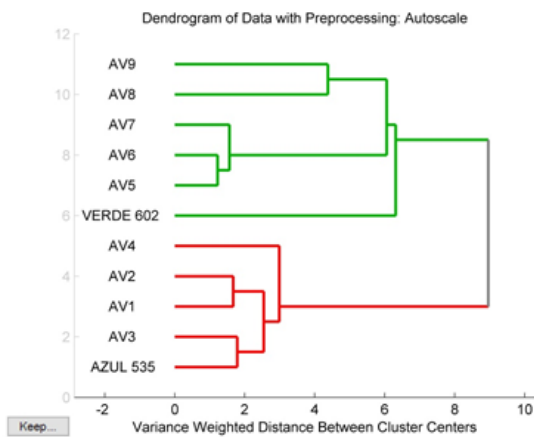
Figura 99 – Gráficos de dendrograma das amostras: **(a)** AA; **(b)** AB; **(c)** AV; **(d)** PB; **(e)** VA; **(f)** VB; **(g)** VV; **(h)** VZ; **(i)** IAB; **(j)** IAV; **(k)** IBV; **(l)** IVA; **(m)** AVA; **(n)** VAA; **(o)** IAVV



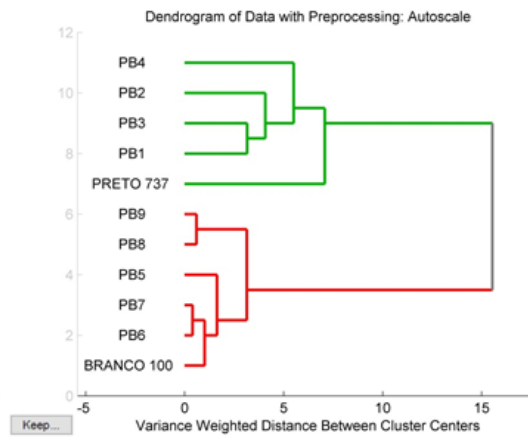
(a)



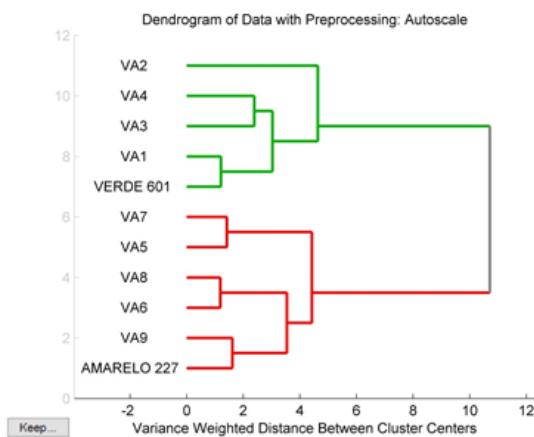
(b)



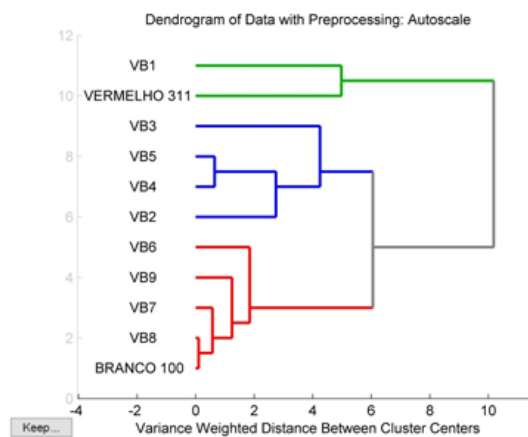
(c)



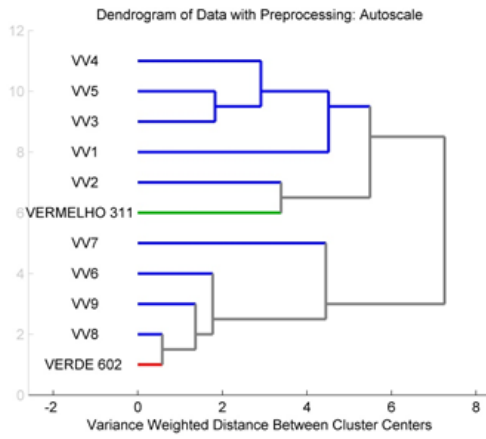
(d)



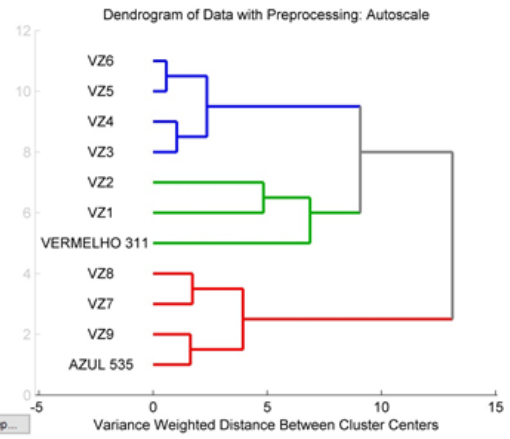
(e)



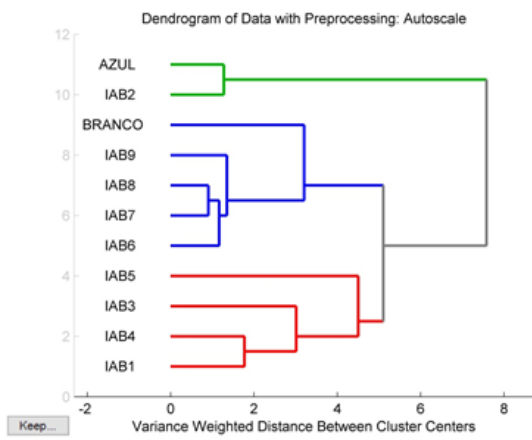
(f)



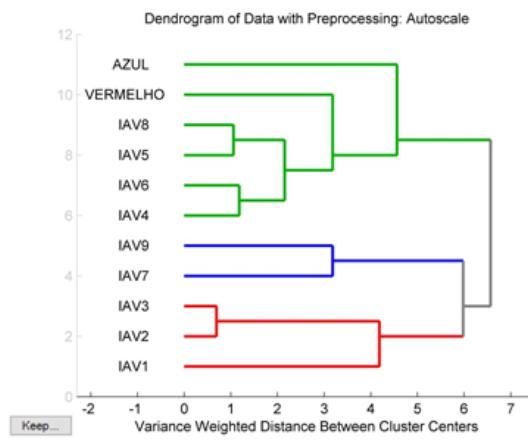
(g)



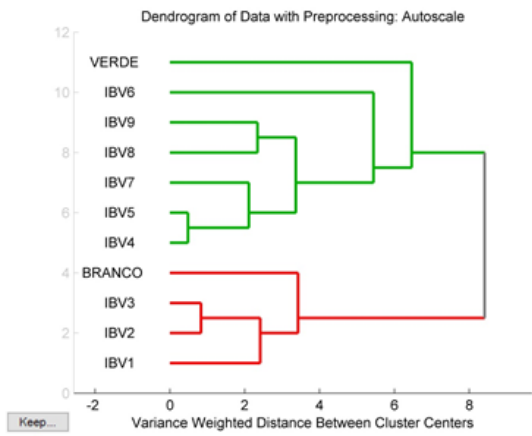
(h)



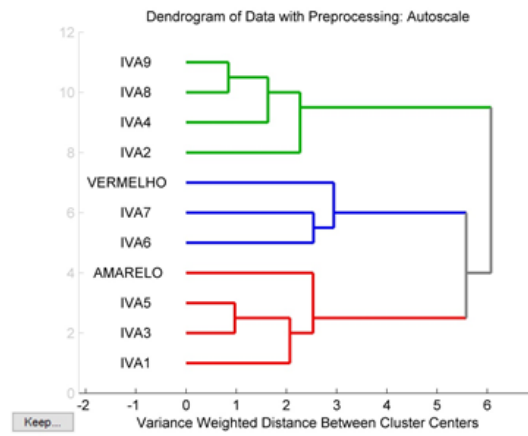
(i)



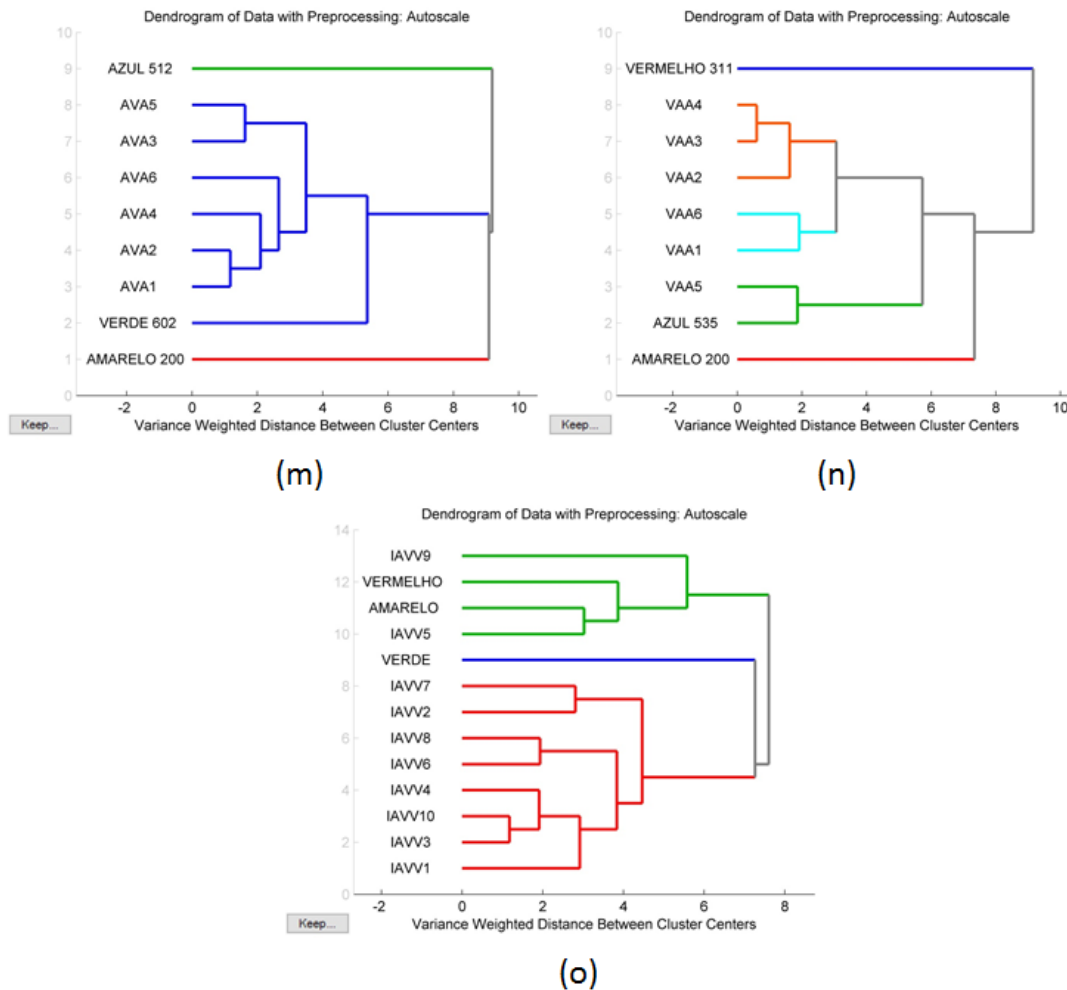
(j)



(k)



(l)



Fonte: O autor

Verificando os gráficos de dendrograma da figura acima, foi possível observar que ocorreu o agrupamento das amostras de misturas, com relação as suas amostras puras. Nos gráficos *a, b, c, d, e, g e k*, figura 99, o agrupamento realizado pela técnica de HCA está de acordo com o que era esperado. As amostras XX1 a XX4 estão ligadas com as amostras de pigmento puro que possuem maior concentração na mistura. A amostra XX5, como possui concentração de 50% para cada pigmento, por exemplo no gráfico *g*, está agrupada com as amostras de 1 a 4. Nos demais casos citados, a amostra 5 está ligada com as amostras de 6 a 9.

O agrupamento ideal seria se as amostras XX1 a XX4, por exemplo, estivessem ligadas de maneira ordenada com a amostra que possui maior concentração deste grupo, sendo XX1 ligada mais próxima da amostra pura em questão e a XX4 mais distante. O mesmo seria para o grupo XX6 a XX9.

Nos gráficos *f, h e i* (Fig. 99), ocorreu a separação em 3 grupos. Um

ligando a amostra VB1 com o pigmento puro de maior concentração, outro ligando as amostras de VB6 a VB9 com seu pigmento de maior concentração e outro grupo intermediário ligando as amostras VB2 a VB5. Para a amostra VZ, os 3 grupos formados foram: VZ1 e VZ2; V3 a V6; VZ7 a VZ9. No gráfico *i*, percebeu-se esse mesmo padrão de agrupamento. A formação destes grupos seguiu um resultado esperado. Nos demais gráficos (*j*, *l*, *m*, *n* e *o*), o agrupamento realizado pela técnica de HCA não seguiu um padrão ideal, não sendo possível a separação de grupos com proximidade das amostras de pigmentos puros.

A seguir, serão apresentados as análises e resultados dos dados obtidos nas medições de espectroscopia Raman com excitação em 785 nm e 532 nm e EDXRF.

5.5 RESULTADO DE PLSR (*PARTIAL LEAST SQUARES REGRESSION*) – REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS

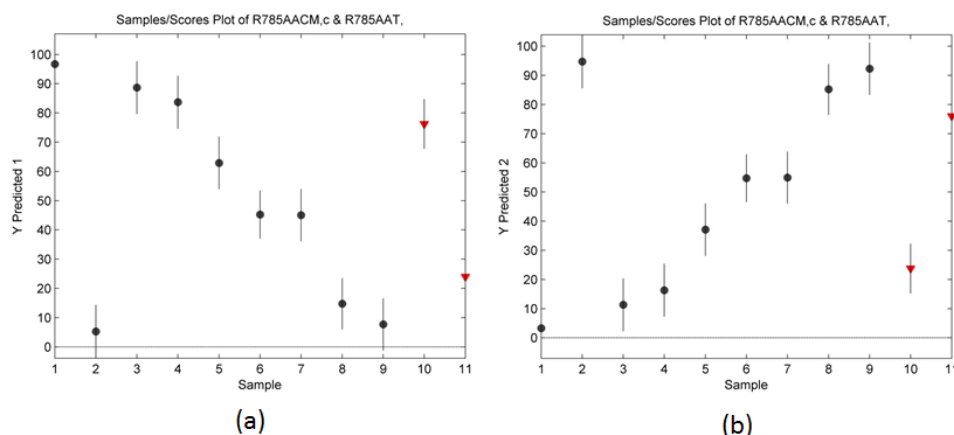
Inicialmente, serão apresentados os resultados obtidos para as medições em espectroscopia Raman com laser de excitação centrado em 785 nm. Em seguida, serão apresentados os resultados com laser centrado em 532 nm e, por fim, os resultados das medições na fluorescência de Raios X por dispersão em energia (EDXRF).

5.5.1 Resultados das PLS para Medidas Raman com *Laser* em 785nm com Potência e Tempo Variável

São apresentados para as amostras AA (amarelo 200 + azul 512) os gráficos e na tabela 17, os resultados quantitativos para esta mistura.

Figura 100 – Gráficos de PLSR para as amostras AA: (a) amarelo 200 e (b) azul

512



Fonte: O autor

Tabela 17 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra AA

Sequência	Concentração Real (%)		PLSR (%) A ₂₀₀	PLSR (%) A ₅₁₂	Desvio Relativo (%) A ₂₀₀ /A ₅₁₂	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
	A ₂₀₀	A ₅₁₂					
1 - Amarelo 200	100	0	96,71	3,29	-3,29/+3,29	Processamento: <i>Mean Center</i> Nº de Var. Lat: 2 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 3,97979 RMSECV: 8,19204 CV Bias: -0,618026 R ² Cal: 0,986025 R ² CV: 0,942765	Bloco A₂₀₀ Comp This Total 1 94,86 94,86 2 2,52 97,38 Bloco A₅₁₂ Comp This Total 1 96,51 96,51 2 2,09 98,60
2 - Azul512	0	100	5,25	94,75	+5,25/-5,25		
3 - AA1	90	10	88,67	11,33	-1,48/+13,30		
4 - AA2	80	20	83,67	16,33	+4,59/-18,35		
5 - AA4	60	40	62,91	37,09	+4,85/-7,28		
6 - AA5	50	50	45,27	54,73	-9,46/+9,46		
7 - AA6	40	60	45,05	54,95	+12,63/-8,42		
8 - AA8	20	80	14,79	85,21	-26,05/+6,51		
9 - AA9	10	90	7,69	92,31	-23,10/+2,57		
10 - AA3 (teste)	70	30	76,25	23,75	+8,93/-20,83		
11 - AA7 (teste)	30	70	24,00	76,00	-20,00/+8,57		

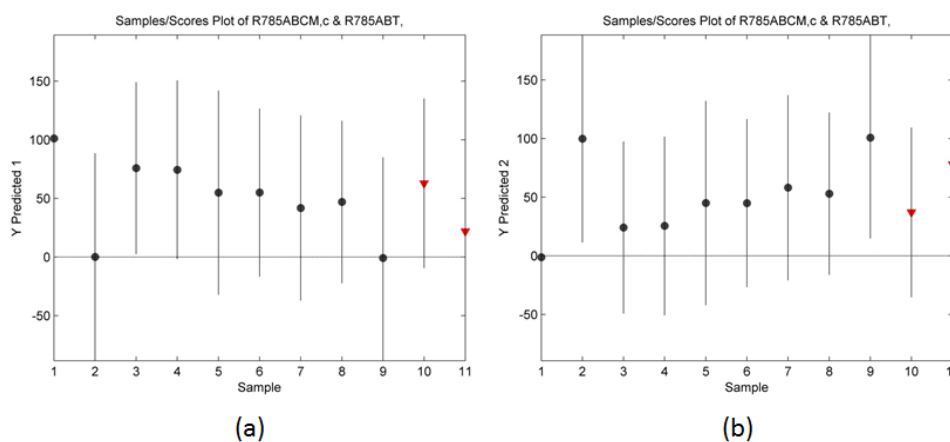
Fonte: O autor

Como pode ser visto na figura 5100 e na tabela 17, os resultados calculados pelo programa para todas as amostras AA, desde as puras até as misturas, foram próximos do valor da concentração real em que as misturas foram preparadas. Devido ao fato dos dados Raman, para cada espectro obtido da mistura, não apresentarem correlação clara entre si, ou seja, não corresponderem efetivamente a diminuição ou aumento das proporções de cada mistura nos valores de suas intensidades, a raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV) apresentou um valor de 8,19. Este valor pode ser observado na figura 100, sendo a barra vertical que cruza cada indicação de cada amostra. O ideal, obviamente, seria um valor mais próximo de zero.

A seguir são apresentados os resultados quantitativos das amostras AB

(azul 566 + branco 100).

Figura 101 – Gráficos de PLSR para as amostras AB: (a) azul 566 e (b) branco 100



Fonte: O autor

Tabela 18 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra AB

Sequência	Concentração Real (%) $A_{566} \times B_{100}$		PLSR (%) A_{566}	PLSR (%) B_{100}	Desvio Relativo (%) A_{566}/B_{100}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
1 - Azul566	100	0	101,20	-1,20	+1,20/-1,20	Processamento: <i>Mean Center</i> Nº de Var. Lat: 5 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 11,189 RMSECV: 64,2784 CV Bias: -10,0942 R ² Cal: 0,889536 R ² CV: 0,613757	Bloco A_{566} Comp This Total 1 79,02 79,02 2 13,25 92,27 3 6,84 99,10 4 0,38 99,49 5 0,49 99,97 Bloco B_{100} Comp This Total 1 35,44 35,44 2 29,93 65,37 3 2,12 67,49 4 14,35 81,84 5 7,12 88,95
2 - Branco100	0	100	0,17	99,83	+0,17/-0,17		
3 - AB1	90	10	75,92	24,08	-15,64/+140,80		
4 - AB2	80	20	74,51	25,49	-6,86/+27,45		
5 - AB4	60	40	55,00	45,00	-8,33/+12,50		
6 - AB5	50	50	55,06	44,94	+10,12/-10,12		
7 - AB6	40	60	41,86	58,14	+4,65/-3,10		
8 - AB8	20	80	46,99	53,01	+134,95/-33,75		
9 - AB9	10	90	-0,70	100,70	-93,00/+11,89		
10 - AB3 (teste)	70	30	62,95	37,05	-10,07/+23,50		
11 - AB7 (teste)	30	70	21,94	78,06	-26,87/+11,51		

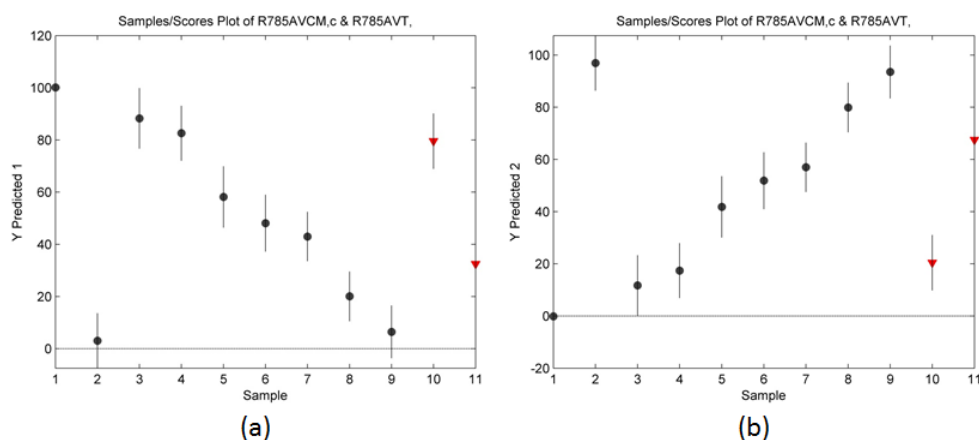
Fonte: O autor

Para esta mistura AB (azul 566 + branco 100), os resultados foram muito inferiores comparados à amostra AA (amarelo 200 + azul 512). O valor apresentado do RMSECV foi alto e a justificativa para tal é que os espectros gerados na espectroscopia Raman somente apresentaram a presença do pigmento azul 566. Mesmo assim o resultado apresentado em algumas amostras desta mistura AB, como por exemplo, na posição 5 – AB4 e posição 7 – AB6, tiveram valores muito próximo da concentração real. Sendo assim, pode-se afirmar que, quando ocorrer situações semelhantes a esta, os resultados de PLR devem ser tratados com muita cautela.

Abaixo são apresentados para as amostras AV (azul 535 + verde 654)

os resultados quantitativos.

Figura 102 – Gráficos de PLSR para as amostras AV: (a) azul 535 e (b) verde 654



Fonte: O autor

Tabela 19 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra AV

Sequência	Concentração Real (%) $A_{535} \times V_{654}$		PLSR (%) A_{535}	PLSR (%) V_{654}	Desvio Relativo (%) A_{535}/V_{654}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
1 - Azul 535	100	0	100,13	-0,13	+0,13/-0,13	Processamento: <i>Mean Center</i> Nº de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 2,29599 RMSECV: 8,96632 CV Bias: -2,43336 R ² Cal: 0,995349 R ² CV: 0,934954	Bloco A₅₃₅ Comp This Total 1 93,91 93,91 2 5,20 99,12 3 0,63 99,75 4 0,08 99,83
2 - Verde 654	0	100	3,07	96,93	+3,07/-3,07		
3 - AV1	90	10	88,30	11,70	-1,89/+17,00		
4 - AV2	80	20	82,61	17,39	+3,26/-13,05		
5 - AV4	60	40	58,17	41,83	-3,05/+4,58		Bloco V₆₅₄ Comp This Total 1 54,19 54,19 2 32,50 86,69 3 11,52 98,01 4 1,52 99,53
6 - AV5	50	50	48,12	51,88	-3,76/+3,76		
7 - AV6	40	60	43,01	56,99	+7,53/-5,02		
8 - AV8	20	80	20,09	79,91	+0,45/-0,13		
9 - AV9	10	90	6,49	93,51	-35,10/+3,90		
10 - AV3 (teste)	70	30	79,55	20,45	+13,64/-31,83		
11 - AV7 (teste)	30	70	32,53	67,47	+8,43/-3,61		

Fonte: O autor

Os resultados apresentados para a amostra AV (azul 535 + verde 654) são muito parecidos com os resultados da amostra AA. Grande parte das amostras apresentaram os valores calculados muito próximo da concentração real.

Os demais resultados para as outras 8 amostras binárias podem ser vistos no anexo 1. Pode-se afirmar que os resultados destas 8 amostras apresentam valores próximos aos que foram apresentados nas amostras AA, AB e AV.

As amostras ternárias, produzidas neste trabalho, não puderam ser analisadas por PLSR, pois, não existe uma correlação linear entre as proporções,

consequentemente, não há a possibilidade de criar um modelo para explicar a quantificação das componentes de cores presentes na mistura.

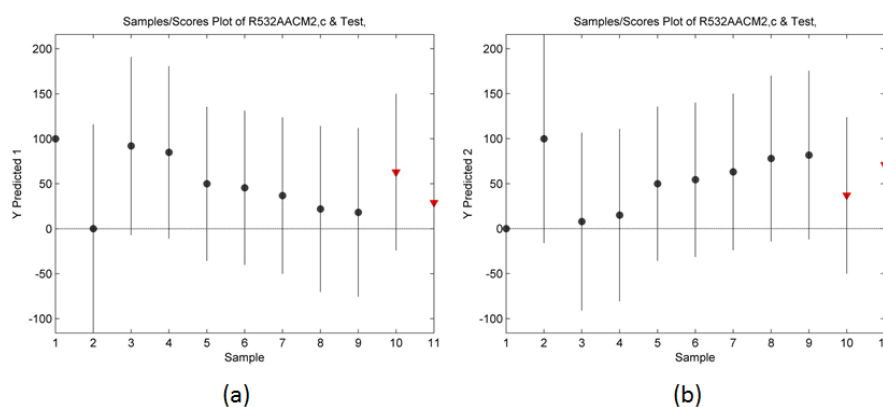
A seguir, serão apresentados os resultados das análises de PLSR para as medidas realizadas com espectroscopia Raman com laser de excitação de 532 nm.

5.5.2 Resultados das PLSR para Medidas Raman com Laser em 532 nm

Neste tópico serão apresentados os resultados quantitativos para as três amostras mostradas no item anterior, agora com os dados obtidos na espectroscopia Raman com laser de excitação em 532 nm.

Abaixo segue o resultado para as amostras AA (amarelo 200 + azul 512).

Figura 103 – Gráficos de PLS para as amostras AA: (a) amarelo 200 e (b) azul 512



Fonte: O autor

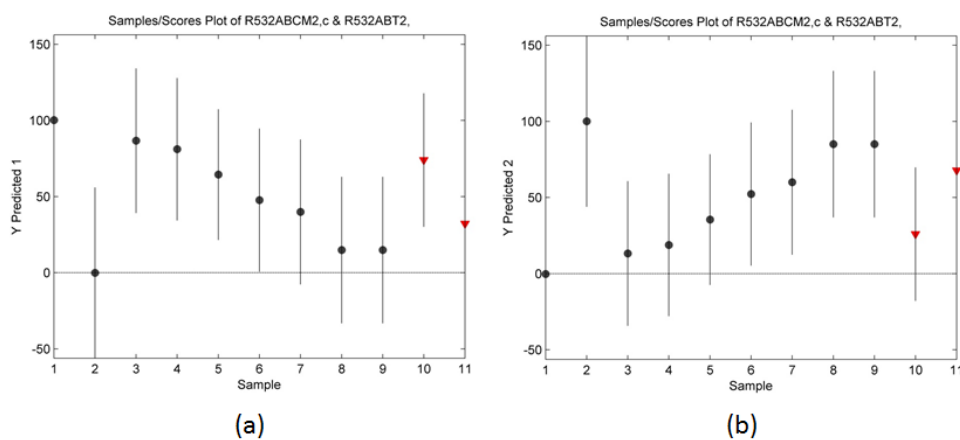
Tabela 20 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra AA para o Raman 532 nm

Sequência	Concentração Real (%) $A_{200} \times A_{512}$		PLSR (%) A_{200}	PLSR (%) A_{512}	Desvio Relativo (%) A_{200}/A_{512}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
1 – Amarelo 200	100	0	100,05	-0,051	+0,50/-0,50	Processamento: <i>Mean Center</i> Nº de Var. Lat: 3 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 5,05106 RMSECV: 84,3097 CV Bias: 37,347 R ² Cal: 0,977488 R ² CV: 0,33863	Bloco A₂₀₀ Comp This Total 1 95,26 95,26 2 4,29 99,55 3 0,40 99,95 Bloco A₅₁₂ Comp This Total 1 55,54 55,54 2 14,20 69,74 3 28,01 97,75
2 - Azul 512	0	100	0,040	99,96	+0,40/-0,40		
3 - AA1	90	10	92,14	7,86	+2,38/-21,40		
4 - AA2	80	20	84,88	15,12	+6,10/-24,40		
5 - AA4	60	40	50,05	49,95	-16,58/+24,88		
6 - AA5	50	50	45,58	54,42	-8,84/+8,84		
7 - AA6	40	60	36,92	63,08	-7,70/+5,13		
8 - AA8	20	80	22,03	77,97	+10,15/-2,54		
9 - AA9	10	90	18,31	81,69	+83,10/-9,3		
10 - AA3 (teste)	70	30	62,96	37,04	-10,08/+23,47		
11 - AA7 (teste)	30	70	28,94	71,06	-3,53/+1,51		

Fonte: O autor

Resultados das amostras AB (azul 566 + branco 100).

Figura 104 – Gráficos de PLSR para as amostras AB: (a) azul 566 e (b) branco 100



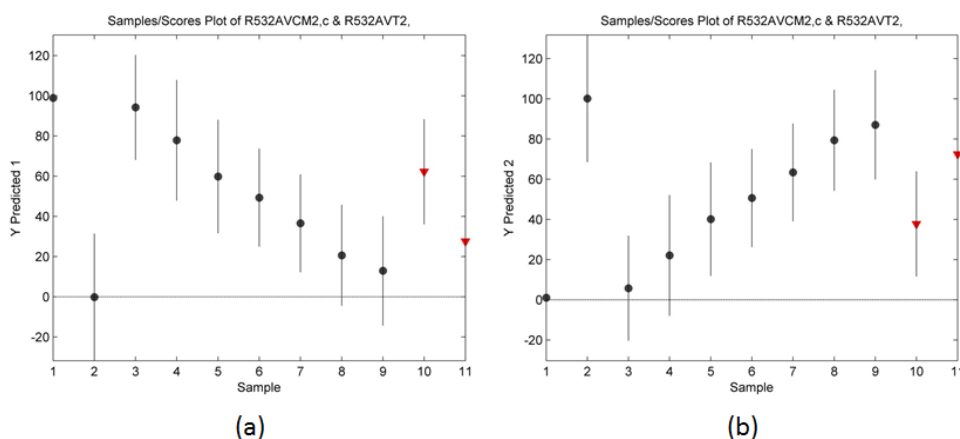
Fonte: O autor.

Tabela 21 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra AB para o Raman 532 nm

Sequência	Concentração Real (%) $A_{566} \times B_{100}$		PLSR (%) A_{566}	PLSR (%) B_{100}	Desvio Relativo (%) A_{200}/A_{512}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
1 - Azul 566	100	0	100,18	-0,18	+0,18/-0,18	Processamento: <i>Mean Center</i> Nº de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 3,11718 RMSECV: 40,8106 CV Bias: 7,69067 R ² Cal: 0,991426 R ² CV: 0,0543377	Bloco A₅₆₆ Comp This Total 1 61,78 61,78 2 30,20 91,98 3 7,10 99,08 4 0,84 99,91 Bloco B₁₀₀ Comp This Total 1 31,53 31,53 2 24,71 56,24 3 42,57 98,82 4 0,33 99,14
2 - Branco 100	0	100	-0,023	100,023	-0,023/+0,023		
3 - AB1	90	10	86,72	13,28	-3,64/+32,80		
4 - AB2	80	20	81,11	18,89	+1,39/-5,55		
5 - AB4	60	40	64,49	35,51	+7,48/-11,23		
6 - AB5	50	50	47,71	52,29	-4,58/+4,58		
7 - AB6	40	60	39,95	60,05	-0,13/+0,083		
8 - AB8	20	80	14,93	85,07	-25,35/+6,34		
9 - AB9	10	90	14,93	85,07	-25,35/+6,34		
10 - AB3 (teste)	70	30	73,98	26,02	+5,69/-13,27		
11 - AB7 (teste)	30	70	32,20	67,80	+7,33/-3,14		

Fonte: O autor

Resultados das amostras AV (azul 535 + verde 654).

Figura 105 – Gráficos de PLSR para as amostras AV: (a) azul 535 e (b) verde 654

Fonte: O autor

Tabela 22 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra AV para o Raman 532 nm

Sequência	Concentração Real (%) $A_{535} \times V_{654}$		PLSR (%) A_{535}	PLSR (%) V_{654}	Desvio Relativo (%) A_{535}/V_{654}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
1 - Azul 535	100	0	98,91	1,09	-1,09/+1,09	Processamento: <i>Mean Center</i> Nº de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 2,2254 RMSECV: 23,0574 CV Bias: -0,697767 R ² Cal: 0,99563 R ² CV: 0,849211	Bloco A_{535} Comp This Total 1 94,69 94,69 2 4,61 99,30 3 0,57 99,87 4 0,04 99,91
2 - Verde 654	0	100	-0,19	100,19	-0,19/+0,19		
3 - AV1	90	10	94,20	5,80	+4,67/-42,00		
4 - AV2	80	20	77,84	22,16	-2,70/+10,80		
5 - AV4	60	40	59,80	40,20	-0,33/+0,50		Bloco V_{654} Comp This Total 1 72,51 72,51 2 14,07 86,57 3 6,76 93,33 4 6,23 99,56
6 - AV5	50	50	49,33	50,67	-1,34/+1,34		
7 - AV6	40	60	36,58	63,42	-8,55/+5,70		
8 - AV8	20	80	20,62	79,38	+3,10/-0,78		
9 - AV9	10	90	12,90	87,10	+29,00/-3,22		
10 - AV3 (teste)	70	30	62,23	37,77	-11,10/+25,90		
11 - AV7 (teste)	30	70	27,59	72,41	-8,03/+3,44		

Fonte: O autor

Comparando os resultados apresentados para a espectroscopia Raman com excitações de lasers em 785 nm e 532 nm é possível verificar que, para estas mesmas três amostras, os valores dos RMSECV gerados com os dados de Raman 532 nm são maiores, no entanto, os valores das concentrações ficaram melhores. Desta forma pode-se dizer que a aplicação da análise de PLSR utilizando a excitação da amostra com laser centrado em 532 nm é menos confiável que quando excitado com 785 nm nestas amostras.

De forma geral, a técnica de PLSR apresentou melhores resultados quantitativos, quando utilizado dos dados Raman de 532 nm, nas amostras: AB (azul 566 + branco 100), PB (preto 737 + branco 100), VA (verde 601 + amarelo 227), VB

(vermelho 311 + branco 100), VV (vermelho 311 + verde 602), IAB (azul + branco), IAV (azul + vermelho), IBV (branco + verde) e IVA (amarelo + vermelho). Quando utilizado dos dados Raman 785 nm os resultados de PLSR foram melhores nas seguintes amostras restantes: AA (amarelo 200 + azul 512), AV (azul 535 + verde 654) e VZ (vermelho 311 + azul 535).

Os demais resultados para as outras 9 amostras binárias podem ser vistos no anexo 1. Pode-se afirmar que os resultados destas 9 amostras apresentam valores próximos aos que foram apresentados nas amostras AA, AB e AV e com as mesmas discussões abordadas.

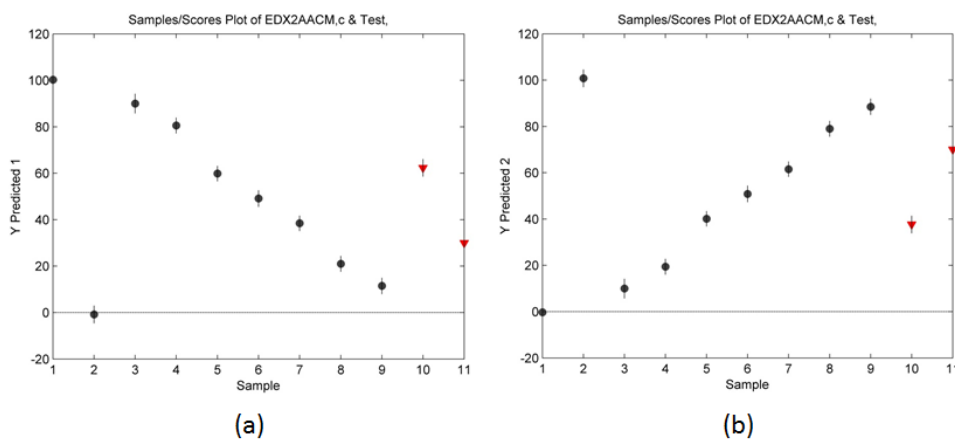
5.5.3 Resultados das PLSR para Medidas de EDXRF

Seguindo com os resultados, serão apresentados os PLSR para todas as amostras binárias deste trabalho.

Resultados de PLSR das amostras AA (amarelo 200 + azul 512).

Figura 106 – Gráficos de PLSR para as amostras AA: (a) amarelo 200 e (b) azul

512



Fonte: O autor

Tabela 23 – Estatística dos dados de EDXRF para a análise de PLSR da amostra AA

Sequência	Concentração Real (%) $A_{200} \times A_{512}$		PLSR (%) A_{200}	PLSR (%) A_{512}	Desvio Relativo (%) A_{200}/A_{512}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
1 - Amarelo 200	100	0	100,25	-0,25	+0,25/-0,25	Processamento: <i>Autoscale</i> Nº de Var. Lat: 2 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 0,910069 RMSECV: 3,27011 CV Bias: 0,73424 R ² Cal: 0,999269 R ² CV: 0,991287	Bloco A₂₀₀ Comp This Total 1 77,23 77,23 2 11,05 88,27 Bloco A₅₁₂ Comp This Total 1 98,66 98,66 2 1,27 99,93
2 - Azul 512	0	100	-0,79	100,79	-0,79/+0,79		
3 - AA1	90	10	90,01	9,99	0,11/-0,10		
4 - AA2	80	20	80,57	19,43	+0,71/-2,85		
5 - AA4	60	40	59,86	40,14	-0,23/+0,35		
6 - AA5	50	50	49,12	50,88	-1,76/+1,76		
7 - AA6	40	60	38,47	61,53	-3,83/+2,55		
8 - AA8	20	80	21,01	78,99	+5,05/-1,26		
9 - AA9	10	90	11,51	88,49	+15,1/+1,68		
10 - AA3 (teste)	70	30	62,33	37,67	-10,96/+25,57		
11 - AA7 (teste)	30	70	29,97	70,03	-0,10/+0,043		

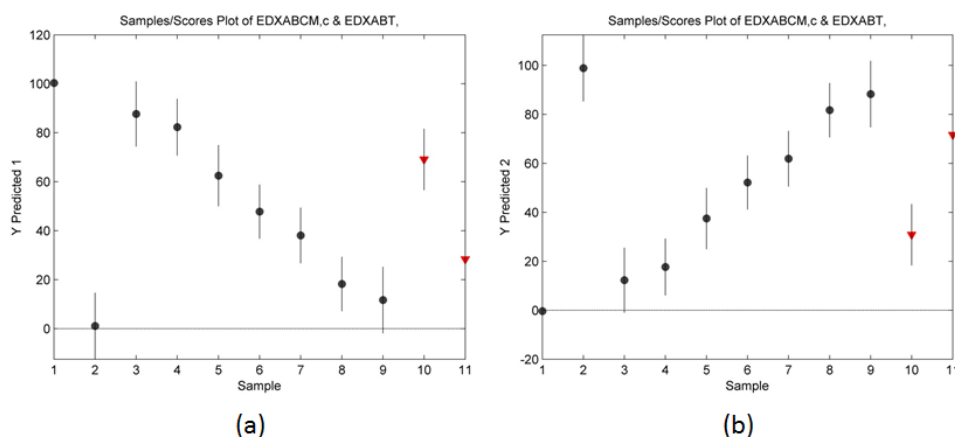
Fonte: O autor

Como pode ser observado, o valor referente ao RMSECV apresentado nas amostras AA é bem menor que os valores apresentados com os dados de Raman 785 nm e 532 nm. Este resultado aconteceu em todas as amostras de misturas.

Outra informação relevante entre a comparação dos resultados de PLSR para os dados de Raman e EDXRF são os valores calculados para cada amostra da mistura em todas as situações. Houve uma significativa diminuição do desvio percentual apresentados nos resultados de PLSR com os dados de EDXRF, mostrando que o método aplicado para a obtenção dos resultados quantitativos das amostras de misturas é mais eficiente quando utilizado com dados de EDXRF. A confiabilidade dos dados é bem maior, pois o RMSECV apresentado é menor.

Sendo assim, serão apresentados os resultados de PLSR das demais misturas, para esta análise de dados de EDXRF.

Resultados quantitativos das amostras AB (azul 566 + branco 100).

Figura 107 – Gráficos de PLSR para as amostras AB: (a) azul 566 e (b) branco 100

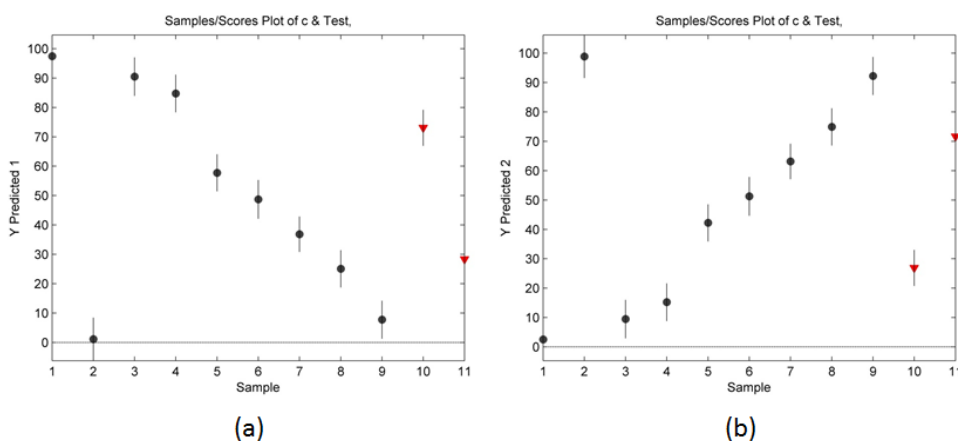
Fonte: O autor

Tabela 24 – Estatística dos dados de EDXRF para a análise de PLSR da amostra AB

Sequência	Concentração Real (%) $A_{566} \times B_{100}$		PLSR (%) A_{566}	PLSR (%) B_{100}	Desvio Relativo (%) A_{566}/B_{100}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
1 - Azul 566	100	0	100,34	-0,34	+0,34/-0,34	Processamento: <i>Autoscale</i> Nº de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 1,90376 RMSECV: 10,4066 CV Bias: -1,67789 R ² Cal: 0,996802 R ² CV: 0,923086	Bloco A₅₆₆ Comp This Total 1 69,36 69,36 2 12,77 82,13 3 7,27 89,40 4 2,63 92,03
2 - Branco 100	0	100	1,11	98,89	+1,11/-1,11		
3 - AB1	90	10	87,73	12,27	-2,52/+22,70		
4 - AB2	80	20	82,34	17,66	+2,93/-11,70		
5 - AB4	60	40	62,53	37,47	+4,22/-6,33		Bloco B₁₀₀ Comp This Total 1 90,46 90,46 2 5,67 96,13 3 1,71 97,84 4 1,84 99,68
6 - AB5	50	50	47,82	52,18	-4,36/+4,36		
7 - AB6	40	60	38,10	61,90	-4,75/+3,17		
8 - AB8	20	80	18,30	81,70	-8,50/+2,13		
9 - AB9	10	90	11,73	88,27	+17,3/-1,92		
10 - AB3 (teste)	70	30	69,12	30,88	-1,26/+2,93		
11 - AB7 (teste)	30	70	28,41	71,59	-5,60/+2,27		

Fonte: O autor

Resultados quantitativos das amostras AV (azul 535 + verde 654).

Figura 108 – Gráficos de PLSR para as amostras AV: (a) azul 535 e (b) verde 654

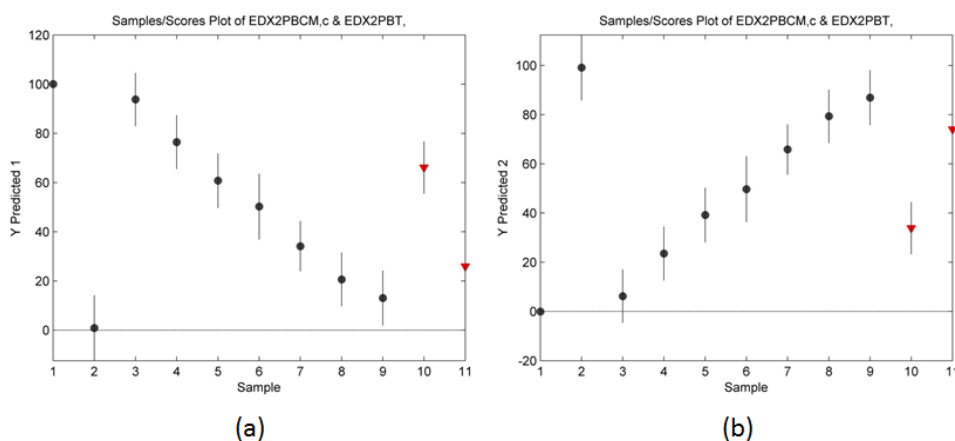
Fonte: O autor

Tabela 25 – Estatística dos dados de EDXRF para a análise de PLSR da amostra AV

Sequência	Concentração Real (%) $A_{535} \times V_{654}$		PLSR (%) A_{535}	PLSR (%) V_{654}	Desvio Relativo (%) A_{535}/V_{654}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
1 - Azul 535	100	0	97,44	2,56	-2,56/+2,56	Processamento: <i>Autoscale</i> Nº de Var. Lat: 2 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 2,94409 RMSECV: 5,95506 CV Bias: -0,315804 R ² Cal: 0,992352 R ² CV: 0,968993	Bloco A_{535} Comp This Total 1 72,19 72,19 2 9,94 82,13 Bloco V_{654} Comp This Total 1 97,11 97,11 2 2,13 99,24
2 - Verde 654	0	100	1,14	98,86	+1,14/-1,14		
3 - AV1	90	10	90,47	9,53	+0,52/-4,70		
4 - AV2	80	20	84,75	15,25	+5,94/-23,75		
5 - AV4	60	40	57,75	42,25	-3,75/+5,63		
6 - AV5	50	50	48,75	51,25	-2,50/+2,50		
7 - AV6	40	60	36,84	63,16	-7,90/+5,27		
8 - AV8	20	80	25,08	74,92	+25,40/-6,35		
9 - AV9	10	90	7,77	92,23	-22,30/+2,48		
10 - AV3 (teste)	70	30	73,10	26,90	+4,43/-10,33		
11 - AV7 (teste)	30	70	28,37	71,63	-5,43/+2,33		

Fonte: O autor

Resultados quantitativos das amostras PB (preto 737 + branco 100).

Figura 109 – Gráficos de PLSR para as amostras PB: (a) preto 737 e (b) branco 100

Fonte: O autor

Tabela 26 – Estatística dos dados de EDXRF para a análise de PLSR da amostra PB

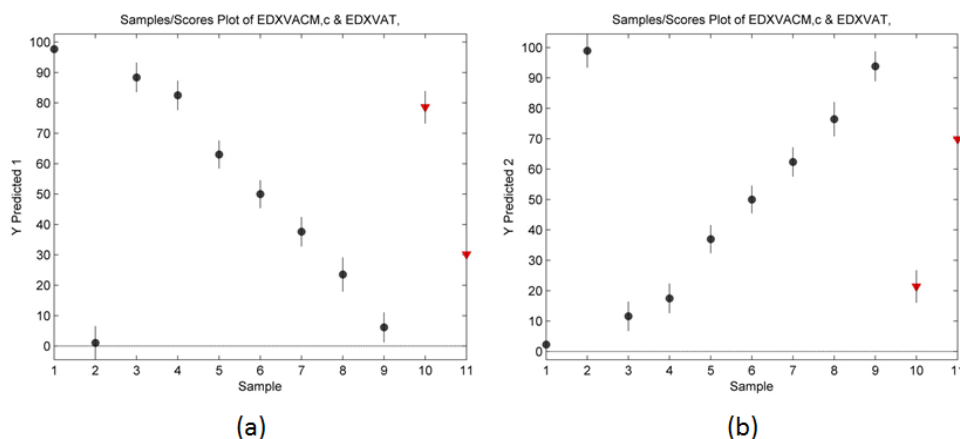
Sequência	Concentração Real (%)		PLSR (%) P ₇₃₇	PLSR (%) B ₁₀₀	Desvio Relativo (%) P ₇₃₇ / B ₁₀₀	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
	P ₇₃₇	B ₁₀₀					
1 - Preto 737	100	0	100,045	-0,045	+0,045/-0,045	Processamento: <i>Autoscale</i> Nº de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 2,83594 RMSECV: 9,71268 CV Bias: 1,61045 R ² Cal: 0,992904 R ² CV: 0,919768	Bloco P₇₃₇ Comp This Total 1 82,46 82,46 2 7,06 89,52 3 6,15 95,66 4 3,14 99,07 Bloco B₁₀₀ Comp This Total 1 94,49 94,49 2 2,50 96,99 3 1,07 98,06 4 1,23 99,29
2 - Branco 100	0	100	0,87	99,13	+0,87/-0,87		
3 - PB1	90	10	93,76	6,24	+4,18/-37,60		
4 - PB2	80	20	76,45	23,55	-4,44/+17,75		
5 - PB4	60	40	60,78	39,22	+1,30/-1,95		
6 - PB5	50	50	50,26	49,74	+0,52/-0,52		
7 - PB6	40	60	34,13	65,87	-14,68/+9,78		
8 - PB8	20	80	20,64	79,36	+3,20/-0,80		
9 - PB9	10	90	13,07	86,93	+30,70/-3,41		
10 - PB3 (teste)	70	30	66,10	33,90	-5,57/+13,00		
10 - PB7 (teste)	30	70	25,95	74,05	-13,50/+5,79		

Fonte: O autor

Resultados quantitativos das amostras VA (verde 601 + amarelo 227).

Figura 110 – Gráficos de PLSR para as amostras VA: (a) verde 601 e (b) amarelo

227

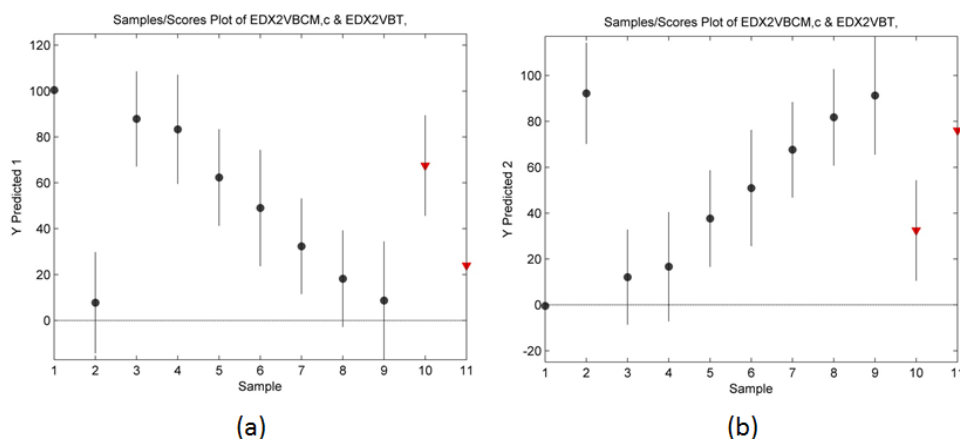
**Fonte:** O autor**Tabela 27** – Estatística dos dados de EDXRF para a análise de PLSR da amostra VA

Sequência	Concentração Real (%) $V_{601} \times A_{227}$		PLSR (%) V_{601}	PLSR (%) A_{227}	Desvio Relativo (%) V_{601}/A_{227}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
1 - Verde 601	100	0	97,67	2,33	-2,33/+2,33	Processamento: <i>Autoscale</i> Nº de Var. Lat: 2 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada PLSR RMSEC: 2,52721 RMSECV: 4,50487 CV Bias: 0,542448 R ² Cal: 0,994365 R ² CV: 0,982354	Bloco V_{601} Comp This Total 1 65,90 65,90 2 10,86 76,76 Bloco A_{227} Comp This Total 1 98,31 98,31 2 1,12 99,44
2 - Amarelo 227	0	100	1,06	98,94	+1,06/-1,06		
3 - VA1	90	10	88,40	11,60	-1,78/+16,00		
4 - VA2	80	20	82,50	17,50	+3,13/-12,50		
5 - VA4	60	40	63,03	36,97	+5,05/-7,58		
6 - VA5	50	50	50,00	50,00	0,00/0,00		
7 - VA6	40	60	37,62	62,38	-5,95/+3,97		
8 - VA8	20	80	23,55	76,45	+17,75/-4,44		
9 - VA9	10	90	6,17	93,83	-38,30/+4,26		
10 - VA3 (teste)	70	30	78,59	21,41	+12,27/-28,63		
11 - VA7 (teste)	30	70	30,16	69,84	+0,53/-0,23		

Fonte: O autor

Resultados quantitativos das amostras VB (vermelho 311 + branco 100).

Figura 111 – Gráficos de PLSR para as amostras VB: (a) vermelho 311 e (b) branco 100



Fonte: O autor

Tabela 28 – Estatística dos dados de EDXRF para a análise de PLSR da amostra VB

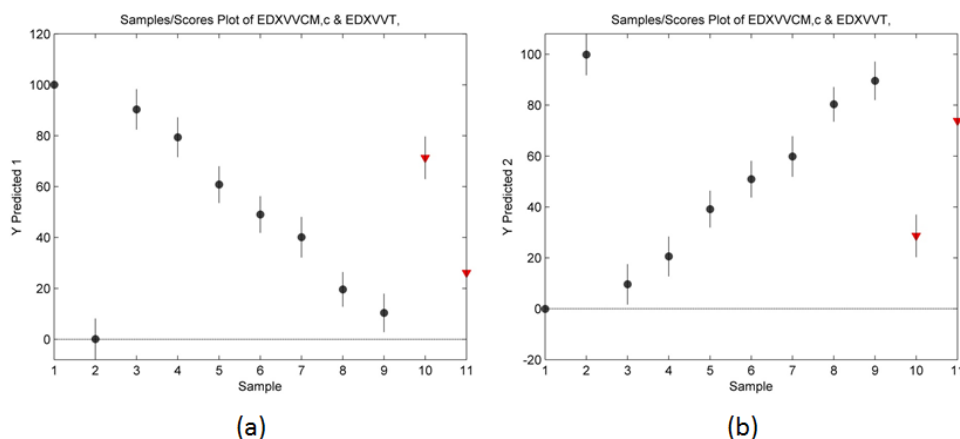
Sequência	Concentração Real (%)		PLSR (%) V ₃₁₁	PLSR (%) B ₁₀₀	Desvio Relativo (%) V ₃₁₁ /B ₁₀₀	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
	V ₃₁₁	B ₁₀₀					
1 - Vermelho 311	100	0	100,42	-0,42	+0,42/-0,42	Processamento: <i>Autoscale</i> N° de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 4,01875 RMSECV: 19,028 CV Bias: -3,10247 R ² Cal: 0,98575 R ² CV: 0,812357	Bloco V₃₁₁ Comp This Total 1 68,40 68,40 2 17,69 86,09 3 5,09 91,18 4 6,74 96,92 Bloco B₁₀₀ Comp This Total 1 91,31 91,31 2 3,55 94,86 3 3,23 98,08 4 0,49 98,57
2 - Branco 100	0	100	7,75	92,25	+7,75/-7,75		
3 - VB1	90	10	87,88	12,12	-2,36/+21,20		
4 - VB2	80	20	83,33	16,67	+4,16/-16,65		
5 - VB4	60	40	62,32	37,68	+3,87/-5,80		
6 - VB5	50	50	49,05	50,95	-1,90/+1,90		
7 - VB6	40	60	32,36	67,64	-19,10/+12,73		
8 - VB8	20	80	18,20	81,80	-9,00/+1,50		
9 - VB9	10	90	8,69	91,31	-13,10/+1,46		
10 - VB3 (teste)	70	30	67,52	32,48	-3,54/+8,27		
11 - VB7 (teste)	30	70	23,94	76,06	-20,20/+8,66		

Fonte: O autor

Resultados quantitativos das amostras VV (vermelho 311 + verde 602).

Figura 112 – Gráficos de PLSR para as amostras VV: (a) vermelho 311 e (b) verde

602

**Fonte:** O autor**Tabela 29** – Estatística dos dados de EDXRF para a análise de PLSR da amostra

VV

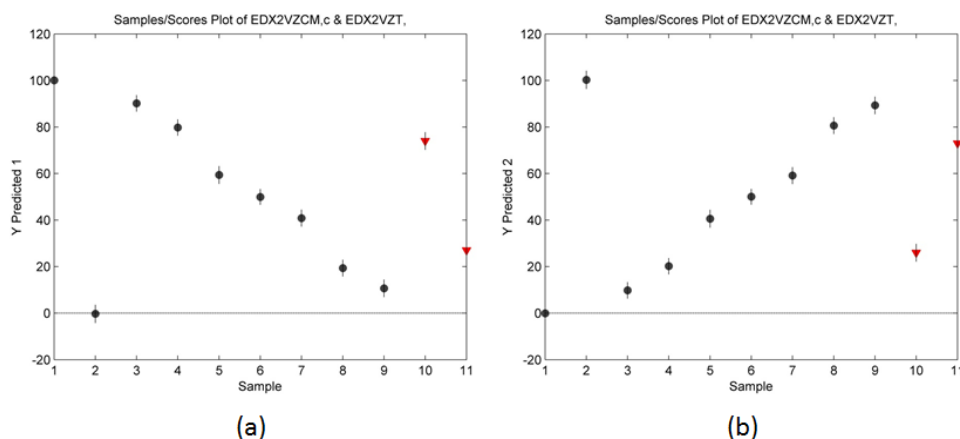
Sequência	Concentração Real (%) $V_{311} \times V_{602}$		PLSR (%) V_{311}	PLSR (%) V_{602}	Desvio Relativo (%) V_{311} / V_{602}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão	
1 - Vermelho 311	100	0	100,049	-0,049	+0,49/-0,49	Processamento: <i>Autoscale</i> Nº de Var. Lat: 6 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 0,512637 RMSECV: 5,89751 CV Bias: 0,733688 R ² Cal: 0,999768 R ² CV: 0,972259	Bloco V_{311} Comp This Total 1 55,97 55,97 2 24,76 80,73 3 10,07 90,80 4 6,70 97,50 5 2,28 99,78 6 0,16 99,94	
2 - Verde 602	0	100	0,078	99,92	+0,078/-0,078			Bloco V_{602} Comp This Total 1 96,03 96,03 2 1,07 97,10 3 0,73 97,82 4 0,73 98,55 5 1,10 99,65 6 0,33 99,98
3 - VV1	90	10	90,38	9,62	+0,42/-3,80			
4 - VV2	80	20	79,42	20,58	-0,73/+2,90			
5 - VV4	60	40	60,82	39,18	+1,37/-2,05			
6 - VV5	50	50	49,06	50,94	-1,88/+1,88			
7 - VV6	40	60	40,15	59,85	+0,38/-0,25			
8 - VV8	20	80	19,64	80,36	-1,80/+0,45			
9 - VV9	10	90	10,41	89,59	+4,10/-0,46			
10 - VV3 (teste)	70	30	71,35	28,65	+1,93/-4,50			
11 - VV7 (teste)	30	70	26,13	73,87	-12,90/+5,53			

Fonte: O autor

Resultados quantitativos das amostras VZ (vermelho 311 + azul 535).

Figura 113 – Gráficos de PLSR para as amostras VZ: (a) vermelho 311 e (b) azul

535



Fonte: O autor

Tabela 30 – Estatística dos dados de EDXRF para a análise de PLSR da amostra VZ

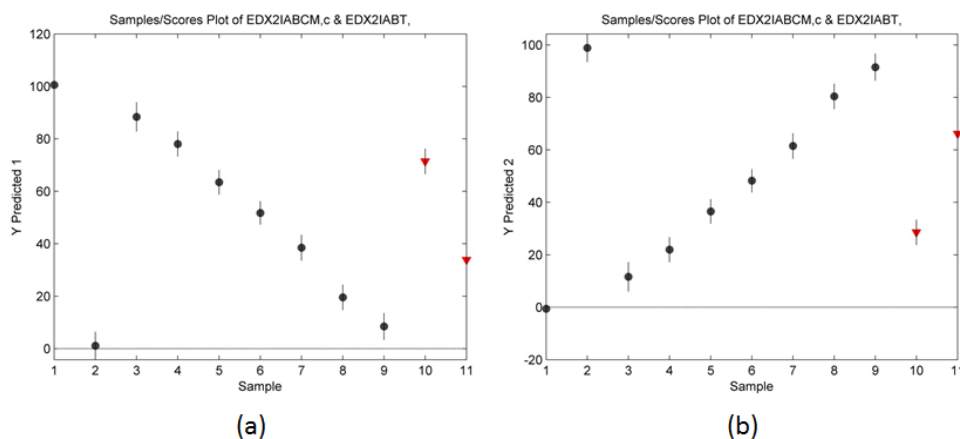
Sequência	Concentração Real (%) $V_{311} \times Z_{535}$		PLSR (%) V_{311}	PLSR (%) Z_{535}	Desvio Relativo (%) V_{311}/Z_{535}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão	
1 - Vermelho 311	100	0	100,10	-0,10	+0,10/-0,10	Processamento: <i>Autoscale</i> N° de Var. Lat: 5 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 0,486776 RMSECV: 2,96026 CV Bias: 0,373834 R ² Cal: 0,999791 R ² CV: 0,993894	Bloco V_{311}	
2 - Azul 535	0	100	-0,30	100,30	-0,30/+0,30			Comp This Total
3 - VZ1	90	10	90,17	9,83	+0,19/-1,70			1 69,56 69,56
4 - VZ2	80	20	79,80	20,20	-0,25/+1,00			2 14,86 84,43
5 - VZ4	60	40	59,39	40,61	-1,02/+1,53			3 9,95 94,38
6 - VZ5	50	50	49,94	50,06	-0,12/+0,12		4 5,15 99,53	
7 - VZ6	40	60	40,84	59,16	+2,10/-1,40		5 0,37 99,90	
8 - VZ8	20	80	19,36	80,64	-3,20/+0,80		Bloco Z_{535}	
9 - VZ9	10	90	10,69	89,31	+6,90/-0,77		Comp This Total	
10 - VZ3 (teste)	70	30	73,99	26,00	+5,70/+13,33		1 98,02 98,02	
11 - VZ7 (teste)	30	70	27,03	72,97	-9,90/+4,24		2 1,50 99,52	
						3 0,33 99,85		
						4 0,02 99,87		
						5 0,11 99,98		

Fonte: O autor

Resultados quantitativos das amostras IAB (azul + branco).

Figura 114 – Gráficos de PLSR para as amostras comerciais IAB: (a) azul e (b)

branco

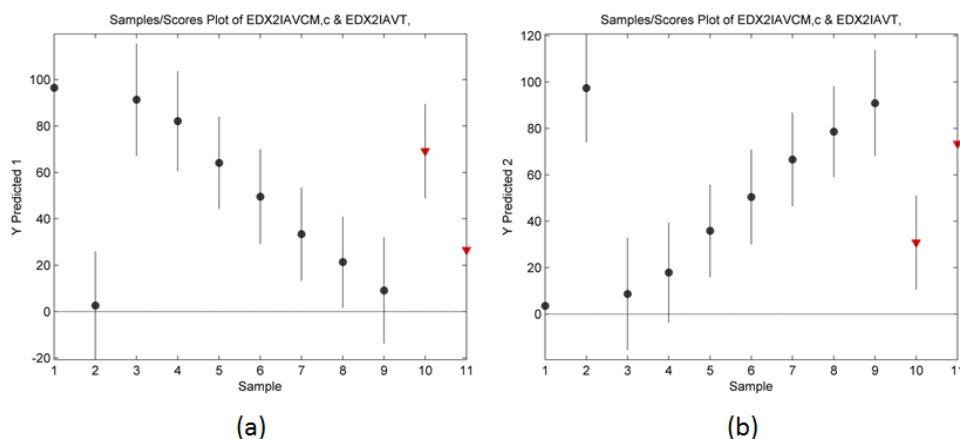
**Fonte:** O autor**Tabela 31** – Estatística dos dados de EDXRF para a análise de PLSR da amostra IAB

Sequência	Concentração Real (%) A x B		PLSR (%) A	PLSR (%) B	Desvio Relativo (%) A/ B	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
1 - Azul	100	0	100,57	-0,57	+0,57/-0,57	Processamento: <i>Autoscale</i> Nº de Var. Lat: 3 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 1,75865 RMSECV: 4,33514 CV Bias: -0,207325 R ² Cal: 0,997271 R ² CV: 0,983498	Bloco A Comp This Total 1 61,65 61,25 2 7,75 69,40 3 11,15 80,55 Bloco B Comp This Total 1 97,69 97,69 2 1,64 99,33 3 0,40 99,73
2 - Branco	0	100	1,13	98,87	+1,13/-1,13		
3 - IAB1	90	10	88,39	11,61	-1,79/+16,10		
4 - IAB2	80	20	78,07	21,93	-2,41/+9,65		
5 - IAB4	60	40	63,47	36,53	+5,78/-8,68		
6 - IAB5	50	50	51,77	48,23	+3,54/-3,54		
7 - IAB6	40	60	38,51	61,49	-3,73/+2,48		
8 - IAB8	20	80	19,59	80,41	-2,05/+0,51		
9 - IAB9	10	90	8,49	91,51	-11,00/+1,68		
10 - IAB3 (teste)	70	30	71,44	28,56	+2,06/-4,80		
11 - IAB7 (teste)	30	70	33,90	66,10	+13,00/-5,57		

Fonte: O autor

Resultados quantitativos das amostras IAV (azul + vermelho)

Figura 115 – Gráficos de PLSR para as amostras comerciais IAV: (a) azul e (b) vermelho



Fonte: O autor

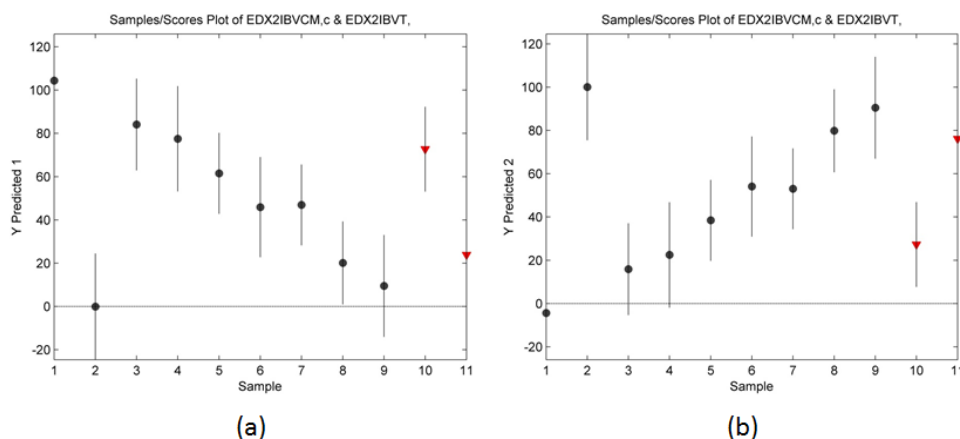
Tabela 32 – Estatística dos dados de EDXRF para a análise de PLSR da amostra IAV

Sequência	Concentração Real (%) A x V		PLSR (%) A	PLSR (%) V	Desvio Relativo (%) A/ V	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
	A	V					
1 - Azul	100	0	96,45	3,55	-3,55/+3,55	Processamento: <i>Autoscale</i> Nº de Var. Lat: 3 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 3,14483 RMSECV: 18,815 CV Bias: -5,08843 R ² Cal: 0,991274 R ² CV: 0,713106	Bloco A Comp This Total 1 42,31 42,31 2 26,75 69,05 3 12,24 81,30
2 - Vermelho	0	100	2,60	97,40	+2,60/-2,60		
3 - IAV1	90	10	91,32	8,68	+1,47/-13,20		
4 - IAV2	80	20	82,09	17,91	+2,61/-10,45		
5 - IAV4	60	40	64,14	35,86	+6,90/-10,35		
6 - IAV5	50	50	49,57	50,43	-0,86/+0,86		
7 - IAV6	40	60	33,39	66,61	-16,53/+11,02		Bloco V Comp This Total 1 76,52 76,52 2 14,84 91,36 3 7,77 99,13
8 - IAV8	20	80	21,35	78,65	+6,75/-1,69		
9 - IAV9	10	90	9,10	90,90	-9,00/+1,00		
11 - IAV3 (teste)	70	30	69,15	30,85	-1,21/+2,83		
12 - IAV7 (teste)	30	70	26,55	73,45	-11,50/+4,93		

Fonte: O autor

Resultados quantitativos das amostras IBV (branco + verde).

Figura 116 – Gráficos de PLSR para as amostras comerciais IBV: (a) branco e (b) verde



Fonte: O autor

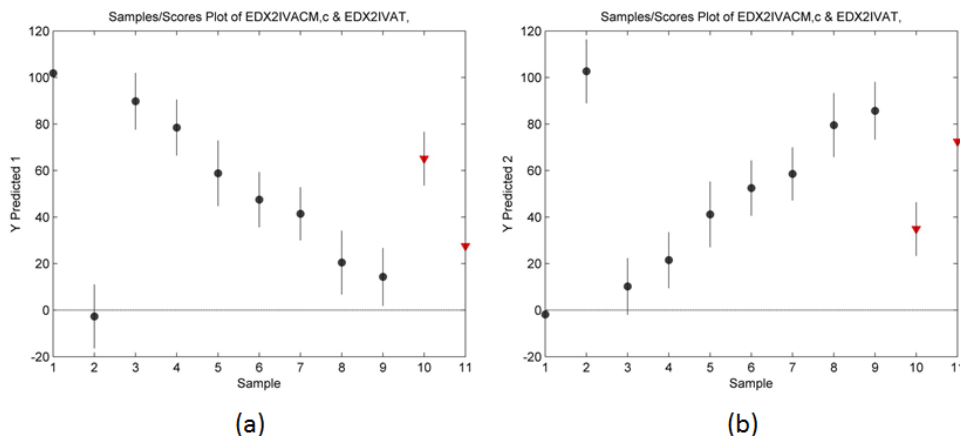
Tabela 33 – Estatística dos dados de EDXRF para a análise de PLSR da amostra IBV

Sequência	Concentração Real (%) B x V		PLSR (%) B	PLSR (%) V	Desvio Relativo (%) B/V	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
	B	V					
1 - Branco	100	0	104,39	-4,39	+4,39/-4,39	Processamento: <i>Autoscale</i> Nº de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 3,76786 RMSECV: 18,0899 CV Bias: -2,1386 R ² Cal: 0,987473 R ² CV: 0,811635	Bloco B Comp This Total 1 49,62 49,62 2 8,54 58,15 3 9,24 67,39 4 10,32 77,71
2 - Verde	0	100	-0,032	100,032	-0,032/+0,032		
3 - IBV1	90	10	84,11	15,89	-6,54/+58,90		
4 - IBV2	80	20	77,50	22,50	-3,13/+12,50		
5 - IBV4	60	40	61,54	38,46	+2,57/-3,85		Bloco V Comp This Total 1 95,75 95,75 2 1,52 97,27 3 0,92 98,19 4 0,55 98,75
6 - IBV5	50	50	45,90	54,10	-8,20/+8,20		
7 - IBV6	40	60	46,94	53,06	+17,35/-11,57		
8 - IBV8	20	80	20,12	79,88	+0,60/-0,15		
9 - IBV9	10	90	9,51	90,49	-4,90/+0,54		
10 - IBV3 (teste)	70	30	72,69	27,31	+3,84/+8,97		
11 - IBV7 (teste)	30	70	23,87	76,13	-20,43/+8,76		

Fonte: O autor

Resultados quantitativos das amostras IVA (amarelo + vermelho).

Figura 117 – Gráficos de PLSR para as amostras comerciais IVA: (a) amarelo e (b) vermelho



Fonte: O autor

Tabela 34 – Estatística dos dados de EDXRF para a análise de PLSR da amostra IVA

Sequência	Concentração Real (%) A x V		PLSR (%) A	PLSR (%) V	Desvio Relativo (%) A/V	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão	
1 - Amarelo	100	0	101,85	-1,85	+1,85/-1,85	Processamento: <i>Autoscale</i> Nº de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna PLSR RMSEC: 2,13556 RMSECV: 10,6782 CV Bias: 0,43106 R ² Cal: 0,995976 R ² CV: 0,941466	Bloco A	
2 - Vermelho	0	100	-2,66	102,66	-2,66/+2,66			Comp This Total
3 - IVA1	90	10	89,78	10,22	-0,24/+2,2			1 43,58 43,58
4 - IVA2	80	20	78,49	21,51	-1,89/+7,55			2 20,21 63,79
5 - IVA4	60	40	58,83	41,17	-1,95/+2,93		3 21,56 85,34	
6 - IVA5	50	50	47,52	52,48	-4,96/+4,96		4 9,99 95,34	
7 - IVA6	40	60	41,41	58,59	+3,53/-2,35		Bloco V	
8 - IVA8	20	80	20,47	79,55	+2,35/-0,56			Comp This Total
9 - IVA9	10	90	14,30	85,70	+43,00/-4,77			1 74,07 74,07
10 - IVA3 (teste)	70	30	65,10	34,90	-7,00/+16,33			2 16,67 90,74
11 - IVA7 (teste)	30	70	27,55	72,45	-8,17/+3,50			3 5,55 96,29
						4 3,31 99,60		

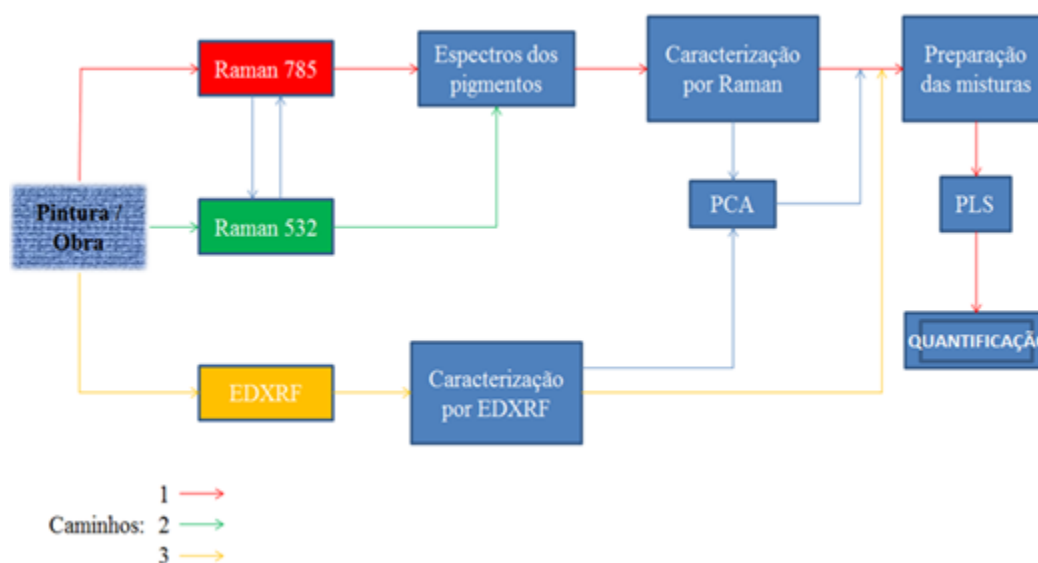
Fonte: O autor

Como mencionado anteriormente, em todos resultados quantitativos apresentados utilizando os dados de EDXRF foram muito próximos dos valores de concentrações reais nos quais as amostras de misturas foram preparadas e com valores de RMSECV inferiores aos obtidos com os dados de Raman.

5.6 DIAGRAMA MODELO PARA QUANTIFICAÇÃO DE MISTURAS DE TINTAS

Este diagrama foi desenvolvido para servir como um guia para aqueles que queiram executar o mesmo procedimento experimental aplicado neste trabalho.

Figura 118 – Diagrama modelo para quantificação de misturas de pigmentos



Fonte: O autor

Inicialmente o espectroscopista deverá realizar medidas na pintura com a espectroscopia Raman 785nm e 532 nm e com fluorescência de Raios X, podendo ser PXRF, ambas *in situ*, pois, obras dificilmente são encaminhadas para laboratório para serem analisadas. Ao realizar análise dos pigmentos presentes nas tonalidades que contiver a pintura e conseguir detectar a presença de misturas de tintas, o espectroscopista precisará caracterizar os pigmentos via espectros Raman ou composição química. Ao caracterizar as tintas, certificando que exista mistura de tinta, o espectroscopista precisará anexar em seu banco de dados Raman e PXRF os dados coletados na pintura com as técnicas mencionadas, individualizando os dados por cores. Vale destacar que a combinação dos dados Raman com PXRF e outras é de extrema importância para se ter uma análise segura. Desta forma poderá seguir para a etapa de discriminação da tinta via PCA, detectando qual tinta é a que se assimila com a usada na obra. Em seguida o espectroscopista deverá preparar amostras de misturas das quais ele detectou e realizar medidas das mesmas técnicas para aquisição dos dados. Com os dados obtidos, preparam-se as matrizes como descrito neste trabalho inserindo-as no programa finalizando com a aplicação da PLSR e por fim estará com os dados quantificados destas misturas.

5.7 ANÁLISES DAS OBRAS MEDIDAS NO MASP – SP

Serão apresentados, separadamente, os resultados das análises realizadas nas três obras medidas no MASP.

5.7.1 Análise da pintura “Projeto de Jardim” de Roberto Burle Marx

Roberto Burle Marx nasceu em 1909 e faleceu em 1994. Produziu esta obra nomeada como projeto do jardim, projeto destinado a praça situada em frente ao Aeroporto Santos Dumont, na cidade do Rio de Janeiro. É catalogada com sendo feita com a tinta guache sobre o papel. Tem 60 x 67 cm de área impressa, 69,5 x 70 cm com o suporte e não possui assinatura.

Abaixo segue a imagem da obra com as indicações das regiões onde foi medida com a utilização da espectroscopia Raman portátil, com laser centrado em 785 nm, e as diversas cores e objetos visualizados. Foram 22 pontos distintos medidos nesta pintura.

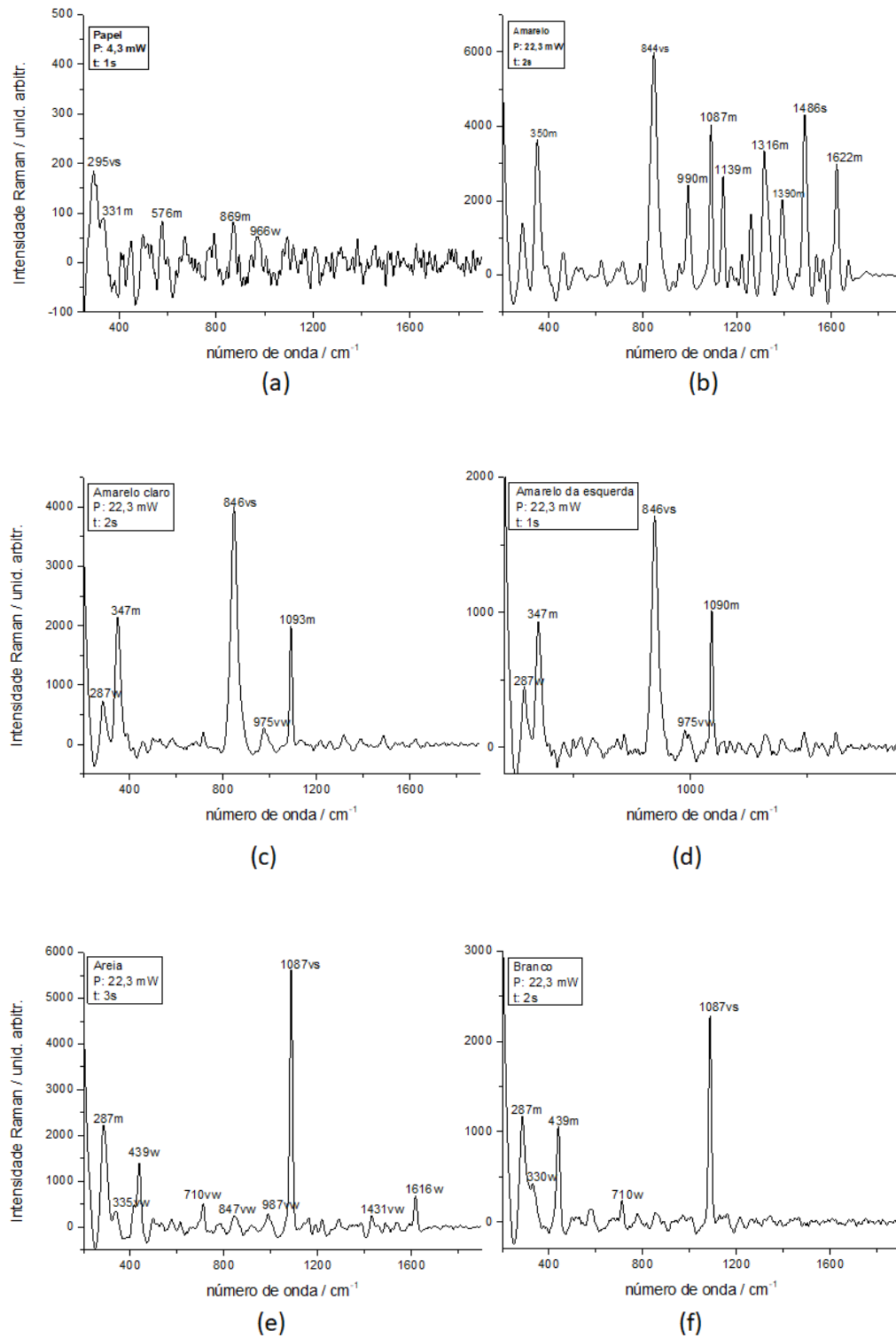
Figura 119 – Imagem dos pontos medidos na tela Projeto Jardim de Burle Marx

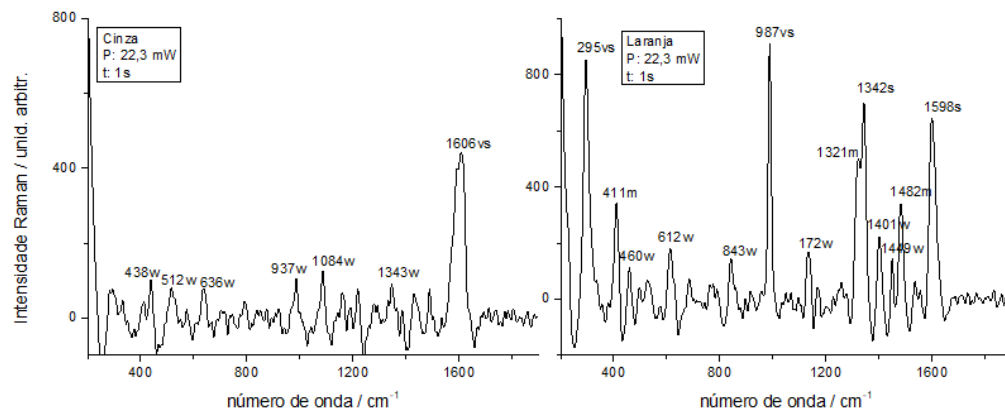


Fonte: O autor.

Abaixo seguem os espectros Raman obtidos para cada cor identificada na figura 119.

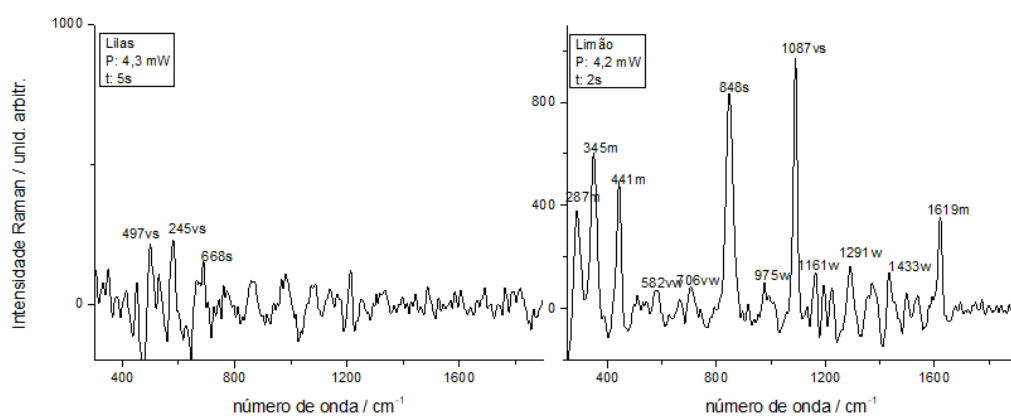
Figura 120 – Espectros Raman dos 22 pontos de colorações distintas medidos nesta pintura





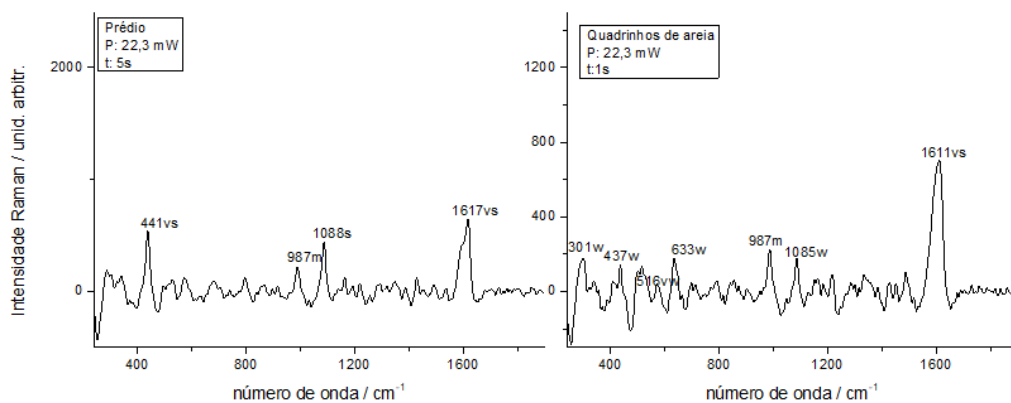
(g)

(h)



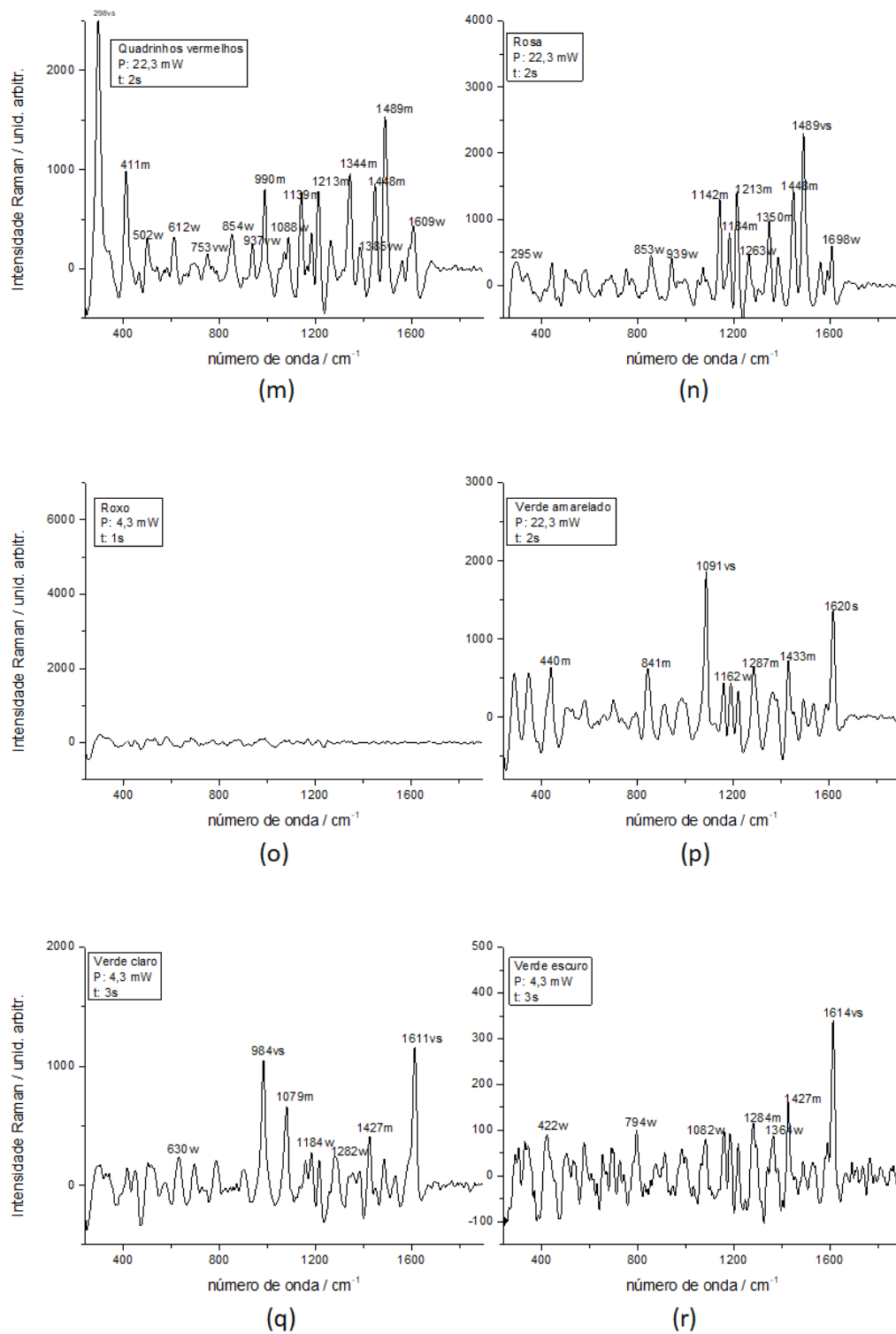
(i)

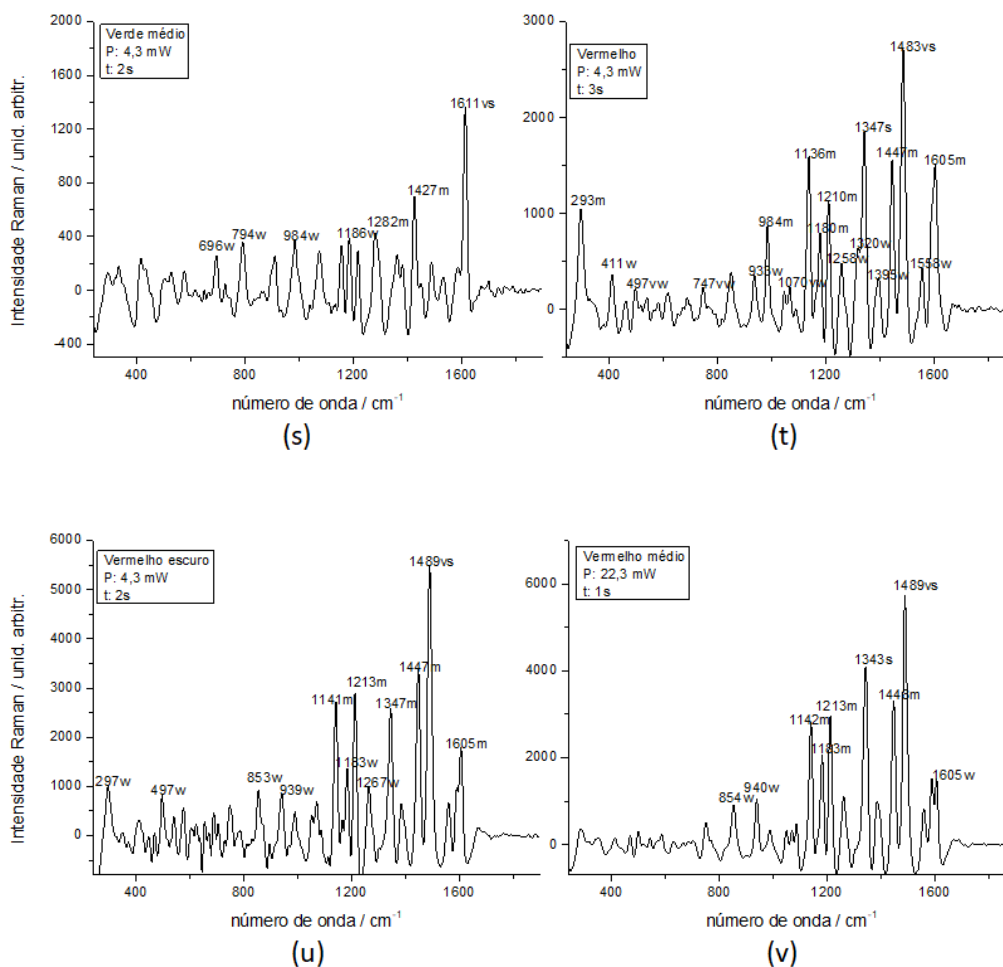
(j)



(k)

(l)





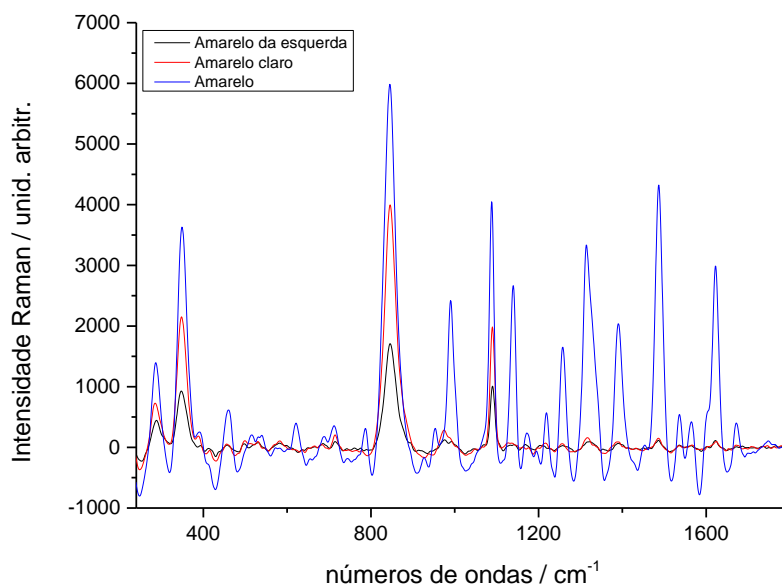
Fonte: O autor

O espectro Raman do papel, base onde foi realizado a pintura foi sobreposta aos outros 21 pontos e foi confirmado que, durante a realização das aquisições espectrais, não houve influência nos espectros Raman. Como pode ser visto na figura 120 (a), nenhuma banda Raman significativa foi obtida e desta forma não houve a detecção das bandas do papel nos demais pontos medidos.

Três pontos foram detectados como sendo de tonalidade amarela nesta pintura. Os pontos mencionados são: amarelo, amarelo claro e amarelo da esquerda.

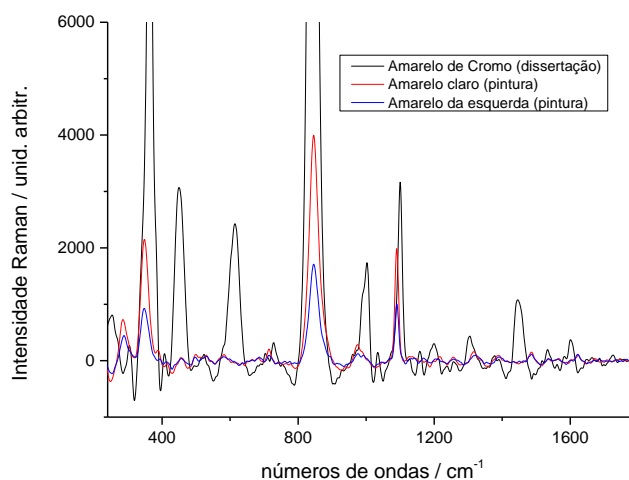
Na análise das cores amarelas presentes na pintura, foi possível determinar que o pigmento que compõe todas as tonalidades não é o mesmo pigmento que está presente nas tintas amarelo 200 e amarelo 227 que fazem parte do conjunto de amostras deste trabalho.

Os pontos amarelo claro e amarelo da esquerda são exatamente compostos pelo mesmo pigmento (Fig. 121).

Figura 121 – Sobreposição dos espectros Raman dos pontos Amarelos da pintura

Fonte: O autor

O pigmento que compõem estas tintas possivelmente deverá ser o amarelo de Cromo. A caracterização pôde ser feita com o espectro Raman deste pigmento produzido no trabalho de mestrado deste mesmo autor. Medidas como, de PXRF, devem ser realizadas nesta pintura para que esta indicação de pigmento seja, de fato, confirmada. Segue abaixo a sobreposição espectral para caráter de prova.

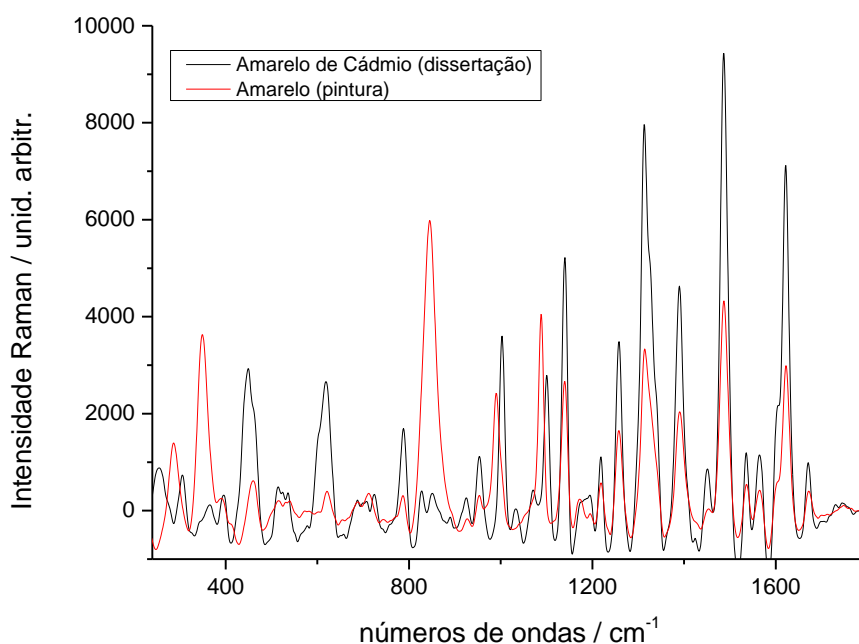
Figura 122 – Sobreposição dos espectros Raman do Amarelo de Cromo (dissertação), Amarelo Claro (pintura) e Amarelo da Esquerda (pintura)

Fonte: O autor

As bandas na região de 400 a 700 cm^{-1} mostradas no espectro Raman do Amarelo de Cromo são da base utilizada pela restauradora para fazer a produção das telas utilizada no trabalho de dissertação. As outras bandas Raman também são efeitos desta base.

Como visto na figura 122, a banda Raman 846 cm^{-1} do pigmento identificado para os pontos amarelo claro e amarelo da esquerda também se encontra no espectro Raman do ponto amarelo. Desta forma é possível afirmar que possa existir a presença de dois pigmentos na tinta utilizada para este ponto medido. A figura abaixo mostra a sobreposição espectral do espectro obtido para o ponto amarelo com um possível pigmento que esteja presente na composição química.

Figura 123 – Sobreposição dos espectros Raman do amarelo de Cádmio (dissertação) e amarelo (pintura)

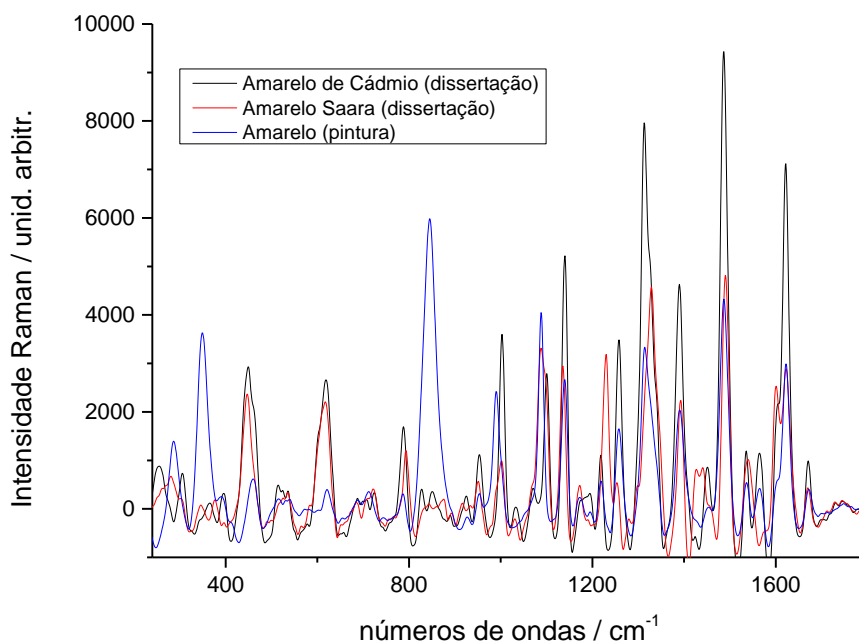


Fonte: O autor

Assim como realizado anteriormente, o espectro Raman do ponto amarelo foi sobreposto com o espectro Raman do pigmento amarelo de Cádmio, também, obtido no trabalho de mestrado deste autor. Claramente pode-se verificar que na região de 1000 a 1700 cm^{-1} as bandas Raman são equivalentes para os picos mais intensos, podendo assim realizar uma possível atribuição de pigmento, amarelo de Cádmio, ao pigmento presente na tinta deste ponto medido. Com uma futura realização

de medidas de PXRF, será possível afirmar se a indicação de dois pigmentos estão presentes nesta tinta do ponto amarelo.

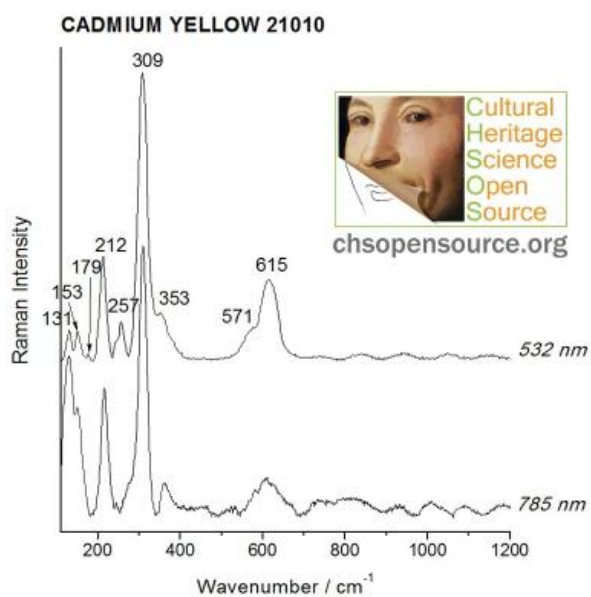
Figura 124 – Sobreposição dos espectros Raman do amarelo de Cádmio (dissertação), amarelo Saara (dissertação) e amarelo (pintura)



Fonte: O autor

Como pode ser visto nesta sobreposição espectral dos pigmentos amarelo de Cádmio e amarelo Saara, ambos obtidos no trabalho de mestrado deste autor, é possível verificar a semelhança espectral entre estes dois pigmentos. Acredita-se que estes dois pigmentos citados são equivalentes para os picos mais intensos. A complexidade desta caracterização se dá pelo fato de que se comparados os espectros Raman destes dois pigmentos, amarelo de Cádmio e amarelo Saara, com algum espectro encontrado na literatura para o amarelo de Cádmio, terá a ingrata incompatibilidade espectral. Sugerindo que os pigmentos amarelo de Cádmio e amarelo Saara, do trabalho realizado no mestrado por este autor não são compostos pelo pigmento amarelo de Cádmio. Desta forma, deve ser realizado a efetiva identificação para o pigmento que foi medido no trabalho de mestrado e feito isto, a caracterização de todos os envolvidos neste tópico estará solucionada. A figura 125 mostra o espectro Raman do pigmento amarelo de Cádmio extraído do site (www.chsopensource.org).

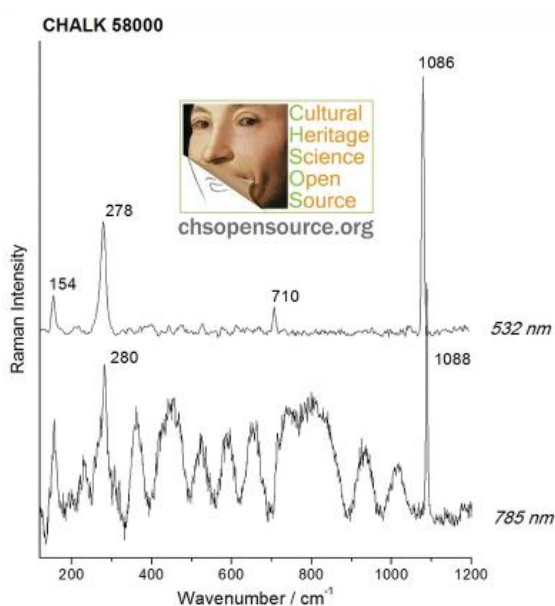
Figura 125 – Espectros Raman do amarelo de Cádmio



Fonte: www.chsopensource.org

Na análise da cor branca presente na pintura, foi possível determinar que o pigmento que compõe todas as tonalidades não é o mesmo pigmento que está presente na tinta branco 100 que faz parte do conjunto de amostras deste trabalho. O pigmento que compõe a tinta branco 100 (*Talens/Profissional*) é o branco de Titânio na forma anatase. O pigmento branco (*Acrilex/Comercial*) é o branco de Titânio na forma estrutural rutilo.

Para a tonalidade de tinta Branca medido na pintura, foi possível indicar o possível pigmento que compõe esta tinta. Na figura 126 pode-se observar a equivalência das bandas Raman com o espectro Raman obtido para o branco da pintura em estudo (Fig. 120 (f)).

Figura 126 – Espectro Raman do branco de Giz

Fonte: www.chsopensource.org

Assim como pode ser observado na figura 126, o pigmento branco que faz parte da composição química da tinta branca medida nesta pintura deve ser o Sulfato de Cálcio (branco de Giz). Outra fonte que fortalece esta afirmação pode ser vista em <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/pigfiles/chalk.html>. Este pigmento pode ser a carga do guache ou base de preparação da tela.

Com a sobreposição dos espectros Raman, realizada com a cor branca junto com as demais cores desta pintura foi possível observar que este pigmento também está, definitivamente, presente nos espectros Raman obtidos para as seguintes cores: amarelo, amarelo claro, amarelo da esquerda, areia, limão, prédio, quadrinhos de areia, verde amarelado. Nos espectros Raman das outras cores verdes também existem indícios que esta banda Raman (1087 cm^{-1}) está fazendo parte da composição química.

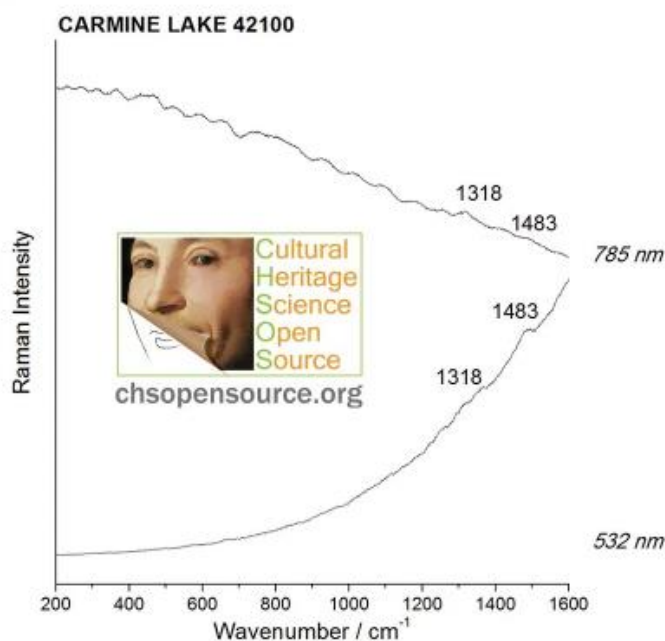
Os espectros Raman das cores areia, cinza, prédio e quadrinhos de areia possuem todas as bandas Raman equivalentes a tinta branca, com exceção para a banda em 1616 cm^{-1} . Isto indica que existe, ao menos, a presença de outro pigmento presente na composição química destas cores mencionadas ou pode ser a carga.

Na análise das cores vermelhas presentes na pintura, foi possível afirmar que o pigmento que compõe todas as tonalidades não é o mesmo pigmento que está presente na tinta vermelho 311 que faz parte do conjunto de amostras deste trabalho.

Comprando o espectro Raman obtido para a tonalidade vermelha desta

pintura (Fig. 120 (t)) com os espectros Raman de cores vermelhas do site www.chsopensource.org é possível supor que existe alguma semelhança com o pigmento vermelho Carmine Lake. A figura 127 mostra o espectro para este pigmento.

Figura 127 – Espectro Raman do vermelho Carmine Lake



Fonte: www.chsopensource.org

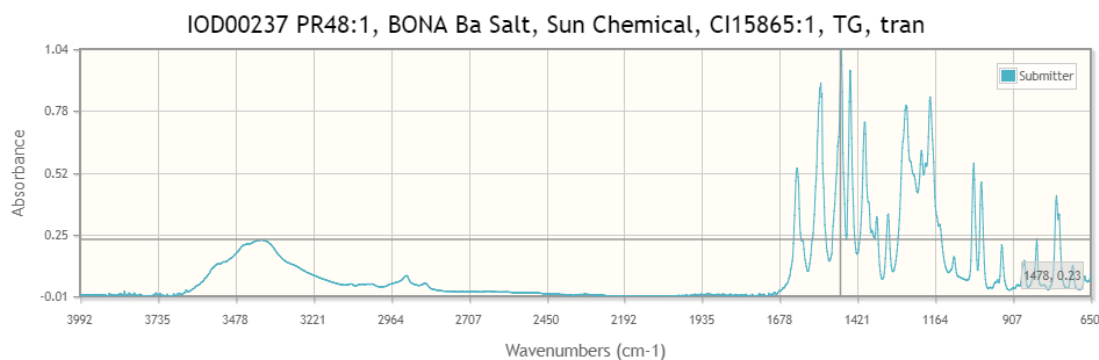
A banda Raman em 1483 cm^{-1} é a mesma banda Raman principal (vs) do espectro Raman do vermelho da pintura, porém, o espectro Raman obtido para o vermelho da pintura possui muitas bandas Raman bem definidas e isto torna impossível caracterizar o pigmento vermelho da pintura como sendo o vermelho Carmine Lake.

Comparando com o banco de dados dos diversos pigmentos vermelhos do trabalho de dissertação deste autor, não foi possível indicar um pigmento que pudesse ser comparado ao pigmento da obra.

Outro espectro Raman encontrado em banco de dados Raman disponíveis online foi o *Sunbrite Red* 48:1, disponível no site <http://www.irug.org/jcamp-details?id=313>. A figura 128 mostra detalhes deste espectro.

Figura 128 – Espectro Raman do pigmento vermelho *Sunbrite Red 48:1*

Interactive IRUG Spectrum



Fonte: <http://www.irug.org/jcamp-details?id=313>

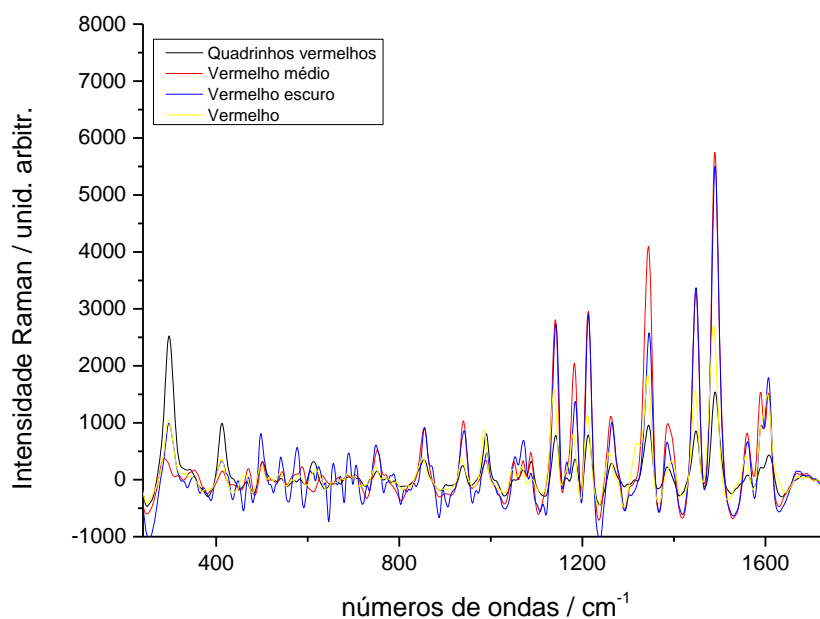
Este pigmento “*Sunbrite Red 48:1*” possui a formulação química $C_{18}H_{13}ClN_2O_6S \cdot Ba$ com o seguinte nome (*2-Naphthalenecarboxylic acid, 4-[2-(5-chloro-4-methyl-2-sulfophenyl)diazenyl]-3-hydroxy-, barium salt (1:1)*). O espectro apresentado na figura 128 foi obtido por Infravermelho (IR).

Suas bandas Raman são, em sua grande maioria, equivalentes às bandas Raman do pigmento vermelho da pintura em estudo. A efetiva caracterização do pigmento vermelho da pintura não será afirmada somente com a comparação espectral. Será necessária a realização de novas medidas nesta obra para que se possa ter mais informações químicas dos elementos presente neste pigmento. Medidas de PXRF seriam de extrema relevância para somar informações e, desta forma, tentar efetivar a caracterização. Caso for realizada medidas de PXRF e o elemento Bário (Ba), Cloro (Cl) e enxofre (S) forem encontrados, a sugestão dada neste trabalho poderá ser confirmada.

O que pode se afirmar, com relação à tonalidade vermelha nesta obra é que, o pigmento que faz parte da composição química da cor atribuída aqui como sendo vermelho está presente também nas demais atribuições de vermelhos que foram medidas. A figura 129 mostra a sobreposição dos espectros Raman de tonalidades vermelhas.

pintura

Figura 129 – Sobreposição dos espectros Raman das tonalidades vermelhas da

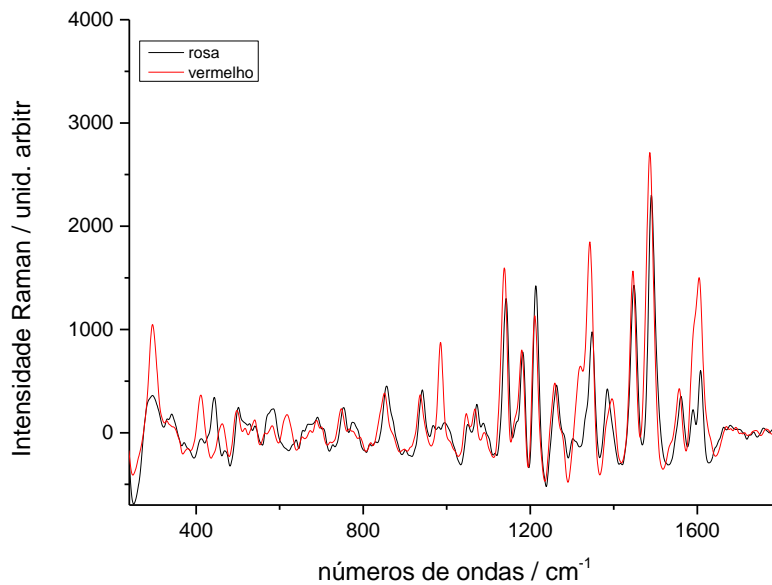


Fonte: O autor

Como pode-se observar na figura 129, os espectros Raman dos quatro pontos identificados como sendo de tonalidade vermelha são semelhantes, ou seja, possuem o mesmo formato espectral e bandas Raman principais.

Outra informação a ser atribuída com relação ao pigmento vermelho desta obra é que o ponto medido, indicado como sendo rosa, também possui o mesmo tipo de pigmento em sua composição. A figura 130 mostra a sobreposição espectral do ponto rosa com o ponto vermelho.

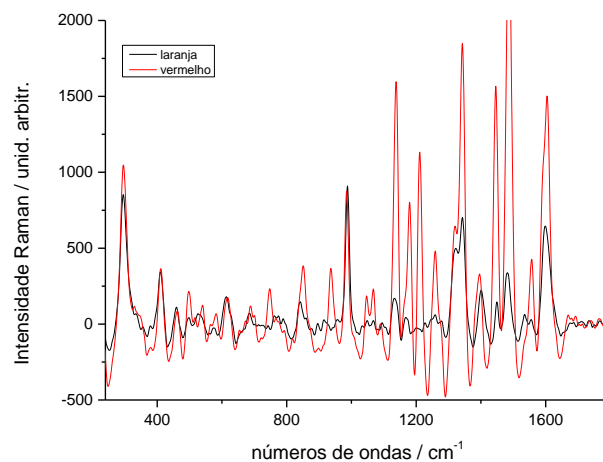
Figura 130 – Sobreposição dos espectros Raman das tonalidades rosa e vermelho da pintura



Fonte: O autor

É observado que todas as bandas Raman presentes do ponto laranja são equivalentes às bandas Raman do pigmento vermelho presente nos pontos de vermelhos medidos. A figura 131 mostra tal equivalência.

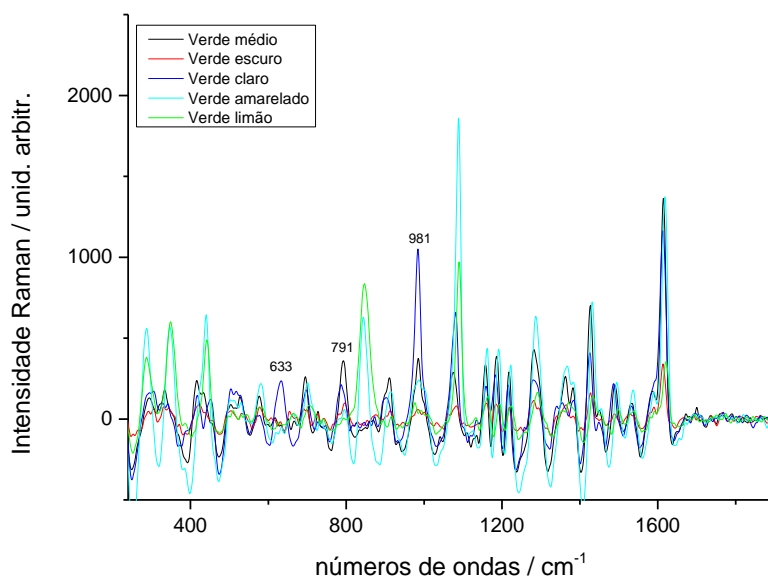
Figura 131 – Espectro Raman do ponto laranja sobreposto ao espectro Raman do pigmento vermelho da pintura.



Fonte: O autor

Sobre os pontos de tonalidades verdes medidos na pintura, percebe-se que suas bandas Raman são quase todas equivalentes. A figura 132 mostra a sobreposição dos espectros Raman para os pontos verdes medidos.

Figura 132 – Espectro Raman dos pontos verdes da pintura sobrepostos



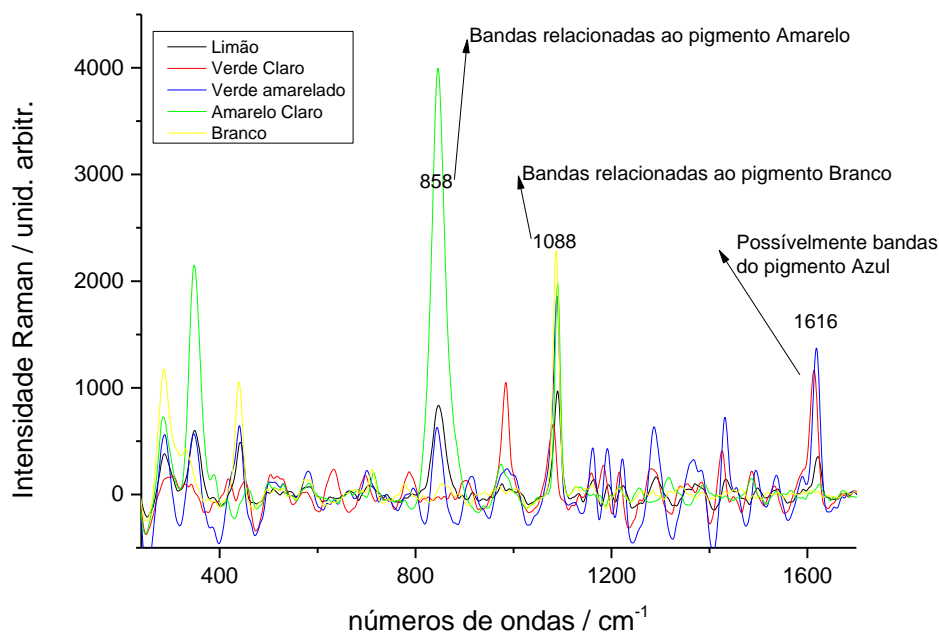
Fonte: O autor

Nota-se que os pontos verde limão e verde amarelado possuem uma banda Raman em 841 cm^{-1} como sendo a banda que difere estes dois pontos dos outros três. Também verifica-se que a banda Raman em 961 cm^{-1} é mais intensa para o ponto verde claro que para os demais. Apresentando, para o ponto verde claro uma banda em 633 cm^{-1} que não está inclusa nos demais espectros Raman de pontos verdes.

Assim como o pigmento vermelho, o pigmento verde que está presente nos pontos de cor Verde da pintura não está sendo compatível com espectros Raman disponíveis *online* na literatura da área.

Sabendo que a mistura de cor de amarelo com azul resulta em cor verde, procurou-se sobrepor o espectro Raman do ponto amarelo claro com os espectros Raman do verde amarelado, verde limão e verde claro. Também foi incluído o espectro do ponto Branco, pois, na discussão sobre o pigmento branco foi mencionado a interação deste pigmento com muitos outros pigmentos de outras cores desta pintura. A figura 133 mostra esta sobreposição espectral.

Figura 133 – Espectros Raman dos pontos limão, verde claro, verde amarelado, amarelo claro e branco sobrepostos



Fonte: O autor.

Neste espectro de sobreposição pode-se observar que a tonalidade verde, especificamente verde limão, verde claro e verde amarelado, foi obtida com a mistura de amarelo com algum pigmento de cor azul. Há fortes indícios que bandas em 858 cm^{-1} estão relacionadas ao pigmento amarelo que compõe os pontos amarelo claro e amarelo da esquerda nomeados aqui neste trabalho. Como já mencionado anteriormente, as bandas em 1088 cm^{-1} possivelmente são as bandas do pigmento Branco que compõe o ponto branco desta pintura e pode-se sugerir que as bandas em 1616 cm^{-1} devam estar relacionadas ao pigmento que foi utilizado para efetuar a mistura e obter a tonalidade verde destes pigmentos em questão.

Verificando-se nos bancos de dados Raman na literatura da área, disponíveis online, percebe-se que não há pigmentos azuis com bandas Raman fortes na região de 1616 cm^{-1} . Isto pode indicar que a banda Raman nesta região deve ser de algum ligante e/ou aglutinante usado na composição química da tinta. Sendo assim, foi verificado no banco de dados Raman produzido por este autor (BRUNO, 2013) e em outro artigo de banco de dados (BURGIO, 2001) e constatou-se que não há semelhança desta banda Raman em 1616 cm^{-1} com o espectro Raman da resina Goma Arábica. O

que existe é a semelhança da banda 1088 cm^{-1} com as bandas Raman 1086 e 1083 cm^{-1} dos artigos citados acima, respectivamente, a respeito da resina Goma Arábica.

Nos pontos verde escuro e verde médio, o pigmento amarelo claro não está presente, já o pigmento branco continua a ser influente com sua banda principal em 1088 cm^{-1} .

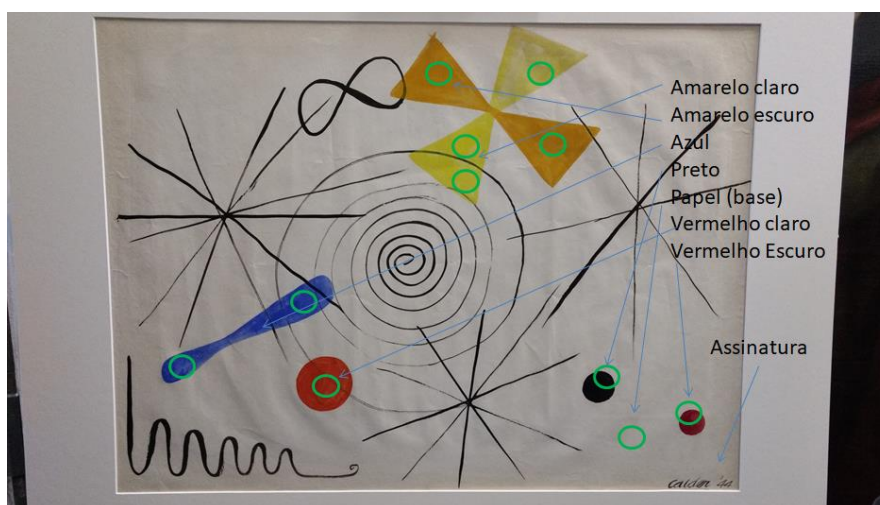
Ao sobrepor os espectros do verde escuro e verde médio com o outro pigmento amarelo presente nesta obra, nomeado aqui como sendo o ponto amarelo, certifica-se que este também não tem semelhança com as bandas apresentadas nos espectros dos pontos verdes mencionados neste parágrafo.

5.7.2 Análise da pintura de Alexander Calder

A seguir será mostrada a segunda pintura analisada neste trabalho. Está pintura é uma obra de Alexander Calder que nasceu em 1898 e faleceu em 1976. Não possui título e foi pintada com o uso de tinta guache sobre papel. Possui $56,8 \times 77,5$ cm de área impressa e $57,5 \times 79,2$ com suporte. Assinada “Calder 44” no canto inferior direito, referente ao ano em que foi pintada. Doada por Calder em 1948 ao MASP.

Visualmente foram constatadas seis cores distintas sendo elas, amarelo claro, amarelo escuro, azul, preto, vermelho claro e vermelho escuro, das quais, foram medidas também com a espectroscopia Raman portátil com laser centrado em 785 nm . Inclui-se nesta lista de medidas o papel utilizado como material onde a obra foi realizada. Na figura 134 pode-se visualizar tal pintura e as regiões onde foram medidas.

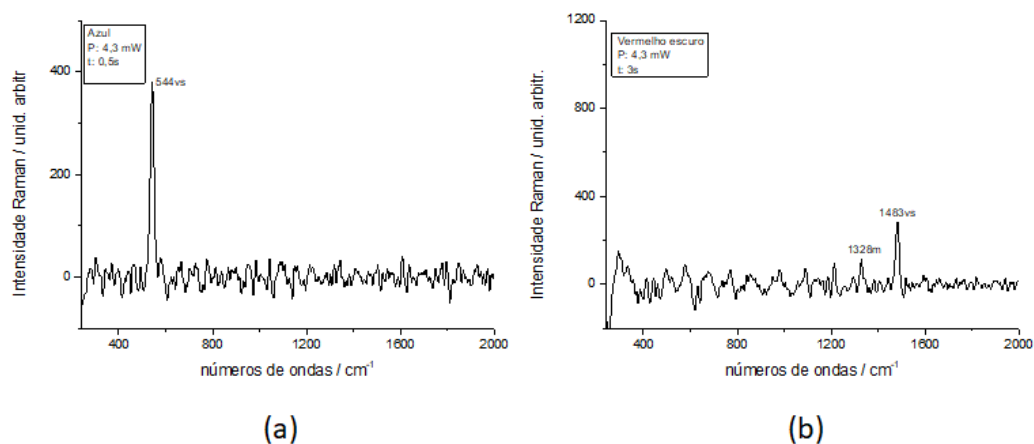
Figura 134 – Pontos medidos na pintura



Fonte: O autor

Na figura 135 serão mostrados os espectros Raman obtidos das cores pré estabelecidas.

Figura 135 – Espectro Raman dos pontos azul e vermelho escuro medidos na pintura



Fonte: O autor

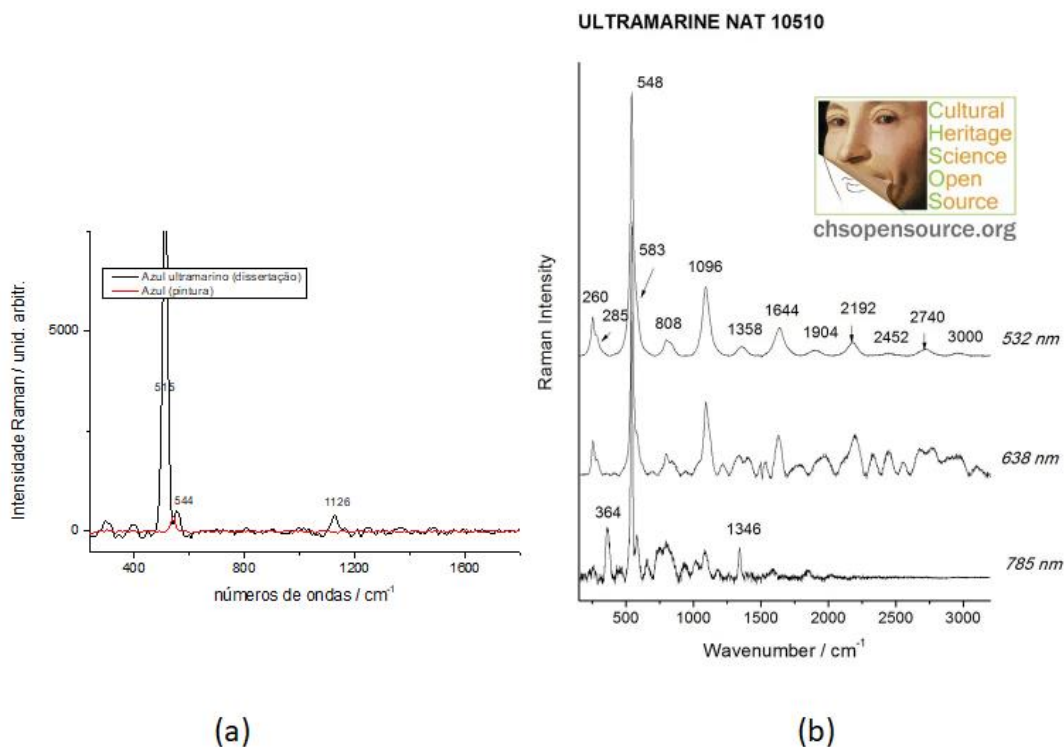
O papel no qual as tintas foram depositadas não gerou nenhuma banda Raman, ou seja, não teve influência nos espectros das tintas.

Nos pontos de amarelo claro, amarelo escuro, preto, vermelho claro também não houve a geração do espectro Raman com a detecção das bandas Raman.

Os únicos espectros Raman obtidos foram para as cores azul e vermelho escuro, com poucas bandas Raman.

Pigmento azul que contém banda Raman principal na região de 540 a 550 cm^{-1} pode ser o pigmento azul ultramarino. Na figura 136 pode-se observar essa semelhança.

Figura 136 – (a) Espectro Raman do azul ultramarino (dissertação) e azul da pintura sobrepostos. (b) Espectro Raman do azul ultramarino obtido de banco de dados

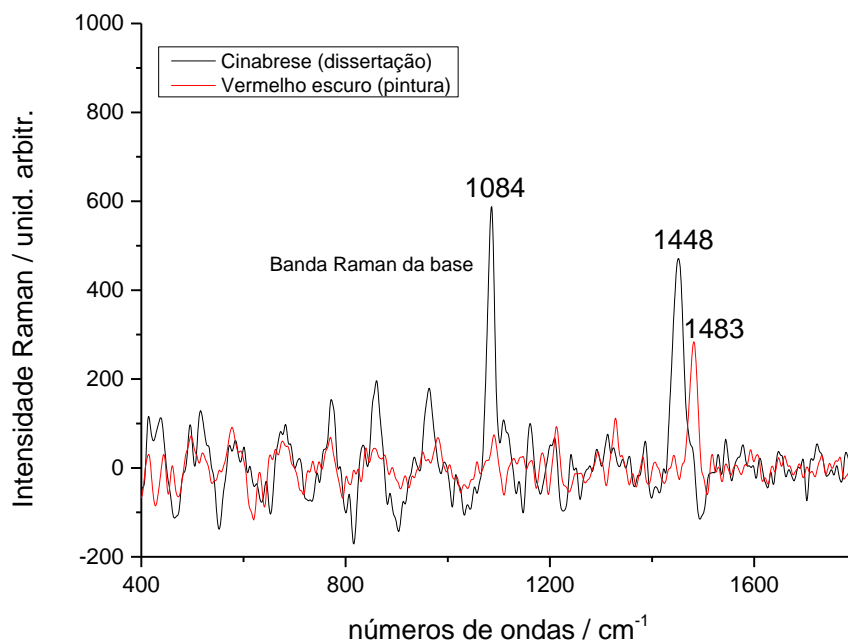


Fontes: (a) O autor e (b) www.chsource.org

Como pode ser observado na figura 136, existe sim a equivalência da banda principal obtida do ponto azul da pintura com o espectro Raman obtido em bancos de dados na literatura da área (Fig. 136 (b)). Há diferença com relação a comparação realizada na figura 136 (a). Existe um leve deslocamento de posições em cm^{-1} . O estranho para esta situação é que o equipamento utilizado na realização das medidas de ambas as tintas é o mesmo, porém, vale ressaltar que se trata de tintas diferentes e este fator está parecendo ser um problema para a caracterização dos pigmentos.

Para o ponto de vermelho escuro foi possível sobrepor o espectro Raman deste ponto com o espectro Raman do Cinabrese, do banco de dados produzido por este autor em seu trabalho de mestrado. A figura 137 mostra essa sobreposição.

Figura 137 – Espectros Raman do vermelho Cinabrese (Dissertação) e vermelho escuro da pintura



Fonte: O autor

Como pode ser observado na figura 137, a banda em 1483 cm^{-1} obtida no espectro do vermelho escuro da obra pode ser a mesma banda (1448 cm^{-1}) registrada no espectro do pigmento Cinabrese que compõe o banco de dados deste autor. A banda em 1084 cm^{-1} é atribuída à base onde foi preparada e depositada a tinta que continha o pigmento Cinabrese.

Na literatura verifica-se que, para pigmentos vermelhos, existe uma enormidade de bandas Raman nos espectros e o fato de ter obtido apenas uma banda no espectro do ponto vermelho desta pintura dificulta e/ou impossibilita uma afirmação concreta apenas com estes dados apresentados.

Esta obra, assim como a de Burle Marx analisada neste trabalho, necessita de outras análises técnicas para poder obter mais informações e fazer possíveis confirmações a respeito da composição dos pigmentos.

Como mencionado anteriormente na obra de Burle Marx, a comparação com os guaches utilizados neste trabalho não houve qualquer semelhança e isto também pode ser um indício de que esta obra não tenha sido, realmente, produzida com a utilização de guache, mas sim de outro material.

5.7.3 Análise da pintura “Paisagem Urbana” de Ernesto De Fiori

A obra Paisagem Urbana é do pintor Ernesto De Fiori que nasceu em 1884 e faleceu em 1945. Pintada com guache sobre papel no ano de 1941. Possui 50 x 65 cm de dimensão com assinatura “de Fiori 41” no canto inferior direito. Foi doada por Mário de Fiori ao MASP.

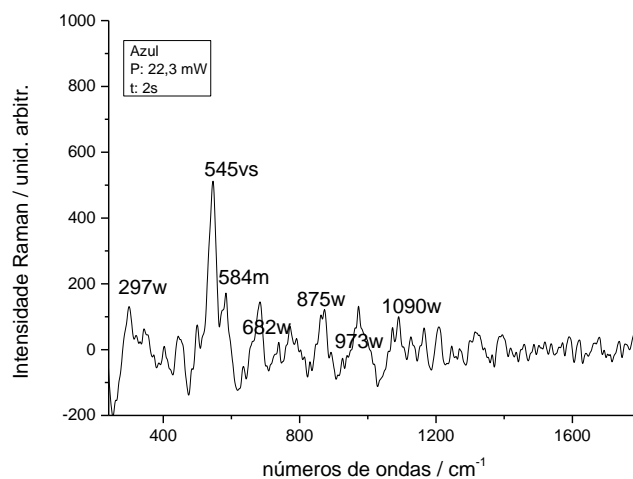
Na análise desta obra foi possível obter o espectro Raman, apenas, da cor azul localizado na estrada da figura. As demais cores e papel base não apresentaram bandas Raman em seus espectros. A figura 139 mostra o espectro obtido para a cor azul medida nesta obra.

Figura 138 – Imagem da obra “paisagem urbana” de Ernesto De Fiori



Fonte: O autor.

Figura 139 – Espectro Raman do ponto azul “paisagem urbana” de Ernesto De Fiori



Fonte: O autor

Como visto na figura 139, duas bandas expressivas foram registradas na aquisição dos dados Raman. A banda 545 e 584 cm^{-1} que compõem uma banda Raman larga neste espectro. As demais bandas Raman registradas no espectro são de baixa intensidade e pouco relevante para a realização de comparação com espectros disponíveis na literatura.

A mesma discussão feita na análise da cor azul da obra anterior pode ser feita aqui. O que difere o espectro Raman do azul desta pintura com o azul apresentado na figura 139 (a) é que a posição em cm^{-1} da banda Raman principal deste está posicionada exatamente igual à banda Raman do azul ultramarino sobreposto ao azul da pintura de Alexander Calder. Também nota-se visualmente que a diluição da tinta utilizada por De Fiori é menor que a diluição da tinta utilizada por Calder. Acredita-se que são tintas diferentes. Acredita-se que as tintas utilizadas por De Fiori são tintas aquarelas, pois suas texturas apresentam pouca pigmentação e é possível visualizar o papel base utilizado para fazer a obra. Já Calder apresentou maiores densidades de tintas em seus desenhos.

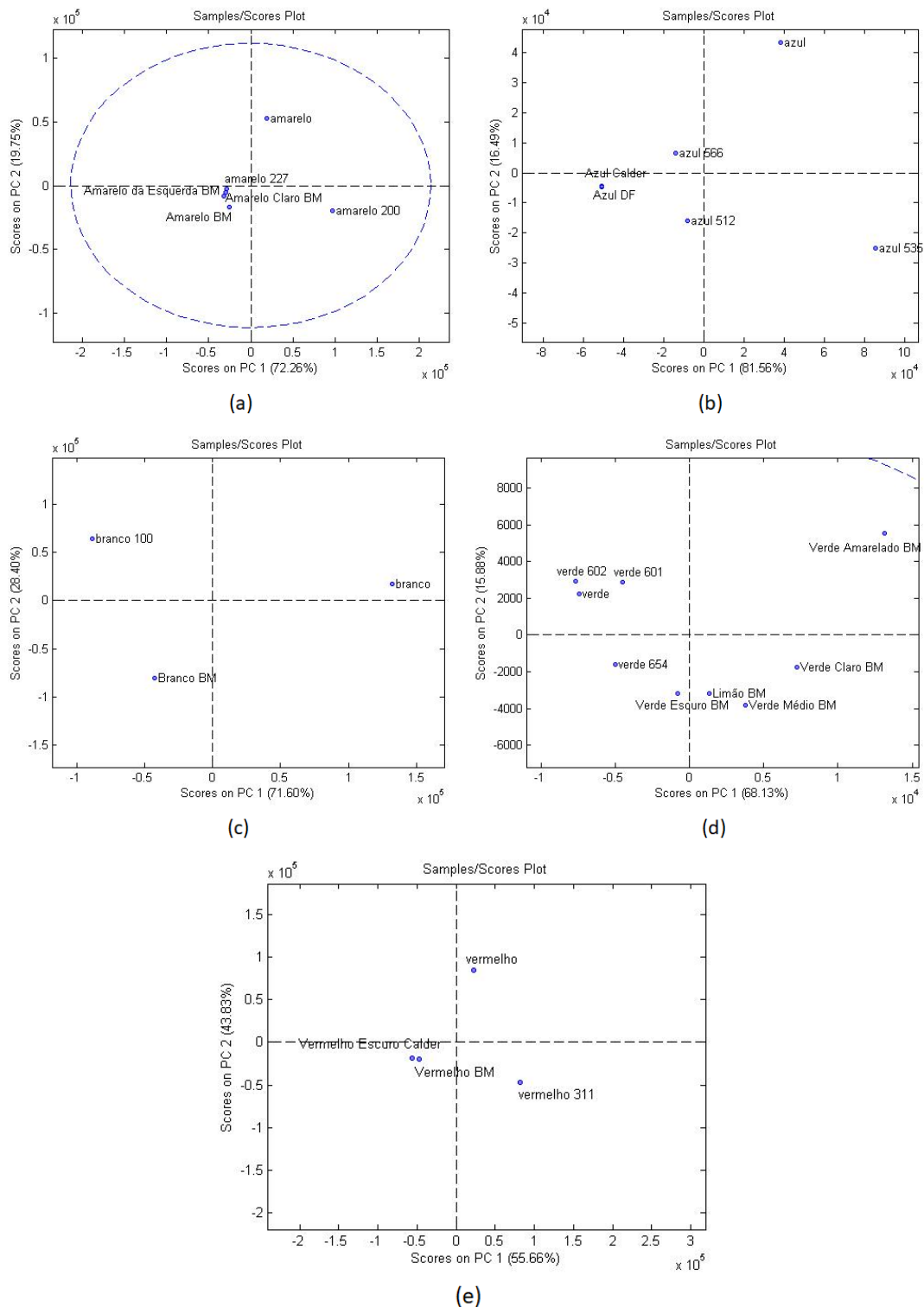
Novamente é indicado realizar mais medidas utilizando outras técnicas para obter outras informações a respeito do pigmento presente na tinta. Vale destacar a complexidade dessas análises. Este trabalho mostrou que mesmo havendo uma mistura de pigmentos, pode ser que apenas uma das componentes da mistura apareça. Desta forma, se faz necessário um estudo muito detalhado, usando outras técnicas, até poder afirmar algo sobre as obras.

5.7.4 Análise de PCA dos pigmentos comerciais e profissionais com os pigmentos das obras

Neste tópico será apresentado a análise de PCA realizada com os dados Raman das obras e com as respectivas tonalidades das tintas utilizadas neste trabalho, a fim de verificar a similaridade entre elas.

A seguir são apresentados os gráficos de *Scores* das tonalidades: amarela, azul, branca, verde e vermelha.

Figura 140 – Gráficos de PCA entre as tonalidades



Fonte: O autor

Nos gráficos de *Scores* das tonalidades azuis, brancas e vermelhas, figura 140 (b), (c) e (e), nota-se que não existe relação de similaridade entre os pigmentos das tintas comerciais e profissionais com os pigmentos das obras. Nos

tópicos anteriores, foi mencionado que, por análise espectral, não existia relação entre as tintas utilizadas neste trabalho com as tintas presentes nas obras.

Para a tonalidade amarela (Fig. 140 (a)), percebe-se que a tinta profissional amarelo 227 possui semelhança com os amarelos da pintura de Burle Marx. Esta similaridade é devido a banda Raman em 1090 cm^{-1} (Fig. 120). Porém, não seria conveniente atribuir aos amarelos da obra à certeza que o pigmento presente seja o mesmo do amarelo 227, pois, apenas uma banda faz relação direta entre eles e os espectros Raman não são idênticos. Sendo assim, pode-se destacar que efetuar a similaridade de pigmentos via PCA não é simples, ainda mais quando envolver dados Raman.

Para a tonalidade verde (Fig. 140 (d)), nota-se que houve a diferenciação dos pigmentos profissionais e comerciais com os pigmentos da obra de Burle Marx, com uma pequena aproximação das tintas verde 654 (profissional) com o verde escuro da obra.

6 CONCLUSÕES

A maneira como as amostras binárias foram preparadas, isto é, sem a adição de solventes ou qualquer outro tipo de substância, para serem analisadas neste trabalho não apresentou problemas nas concentrações analisadas. Foram obtidos, espectros Raman com ótima relação sinal ruído, bons resultados quantitativos tanto com a espectroscopia Raman quanto para a fluorescência de Raios X. Ademais, ressalta-se que os suportes onde foram depositadas as amostras, tanto de tinta pura, quanto de misturas, não tiveram influência nos espectros Raman obtidos. A grossa camada de tinta depositada foi realizada para, justamente, excluir o espectro do suporte nos espectros de todas as amostras produzidas.

Da mesma forma que não houveram acréscimos ou decréscimos na composição química das amostras, também não foram realizados qualquer tipo de normalização gráfica, alterações e/ou modificações nos dados obtidos para se realizar as análises e isto é um fator importante a se destacar neste trabalho.

Com relação aos resultados das análises de UV-Vis, as amostras azul 512, verde 602 e vermelho 311 apresentaram bandas, mostrando a região de bandas de absorção onde as amostras são melhores excitadas. Também foi possível descrever com os resultados do porque estas amostras apresentam espectros Raman distintos quando excitadas com lasers de comprimentos de onda diferentes. No caso do azul 512, duas regiões de absorção surgiram mostrando assim a existência de dois grupos cromóforos presentes nas amostras onde, com a excitação com da amostra com *laser* em 532 nm excitava um grupo cromóforo e a excitação da amostra com 785 nm excitava o outro grupo cromóforo.

Na grande maioria das amostras binárias não foi possível obter espectros Raman das duas componentes de tinta. Apenas o espectro Raman de uma das componentes da mistura surgia, impossibilitando a identificação da mistura de tinta.

A utilização da análise multivariada de componentes principais (PCA) mostrou ser muito mais eficiente, neste caso, que o método de sobreposição espectral, para distinguir as amostras de tonalidades iguais. Todas as amostras puras de cores iguais puderam ser separadas utilizando a PCA, especificamente, os gráficos de *Scores* e *Loadings* facilitaram na identificação da tinta que foi utilizada. O mesmo pode-se afirmar fazendo o uso dos dados de EDXRF.

Nas amostras de misturas, com os gráficos de *Scores*, foi possível

realizar a separação das amostras de acordo com a proporção de tinta utilizada na mistura. Amostras com maior porcentual de tinta foram posicionadas mais próximas de sua componente pura. Vale ressaltar que este resultado era obtido quando, na realização das medidas Raman, os espectros das duas componentes da mistura estavam presentes. Quando não surgiam os espectros das duas componentes de tinta da mistura, a separação era realizada de maneira não ordenada pelo programa, impossibilitando a indicação de uma possível sugestão de concentração das misturas via PLS.

As análises dos gráficos de *Loadings* foram extremamente eficazes para o entendimento das componentes principais que foram utilizadas pelo programa MATLAB_{R2009a}. Nestes gráficos, foi possível estabelecer que as principais bandas Raman de cada amostra eram, de fato, as principais componentes dos dados espectrais inseridos no programa. Também foi possível observar que os valores das intensidades destas bandas Raman eram fundamentais para o resultado final obtido nos gráficos de *Scores*. Com o uso dos dados de EDXRF, os gráficos de *Loadings* apresentaram quais elementos químicos que estão presentes nas amostras são os mais importantes na distinção da tinta utilizada, tanto para as amostras puras, quanto para as misturas.

Com a técnica de HCA, estabeleceu-se a ligação por grupo das amostras com a maior proporção de tinta que compunha a sua respectiva mistura. Em alguns casos, um grupo intermediário é mostrado, melhorando ainda mais o resultado da análise gráfica de HCA.

Os resultados quantitativos apresentados, utilizando-se dos dados Raman, com a técnica de PLSR apresentaram valores próximos dos valores das concentrações reais nos quais as amostras de misturas foram preparadas. Todos os resultados ficaram na faixa percentual de 20% em sua grande parte, porém, os erros quadráticos médios dos valores calculados (RMSECV) foram altos. Com os dados de EDXRF, os resultados de PLSR apresentaram erros de RMSEC menores e os valores das quantificações com desvio médio com relação aos valores das concentrações reais menores que 5%.

No que concerne à pintura de Burle Marx “Projeto em Jardim”, espectros Raman com boa relação sinal ruído foram obtidos. Para os pontos com tonalidades amarelas, vermelhas, verdes e Brancas, foi possível realizar algumas identificações de bandas Raman e atribuí-las a pigmentos que fazem parte de suas composições químicas. Dois tipos de amarelos foram distinguidos nesta obra. O pigmento branco foi indicado a sua caracterização, como sendo o pigmento branco de

giz ou gesso. Este pigmento esteve presente em grande parte das cores medidas na obra, com exceção na presença nos pontos de cor vermelha e rosa. O pigmento vermelho, que não foi possível efetuar a caracterização, está presente em todas as tonalidades de vermelhos medidos neste trabalho inclusive nos pontos rosa e laranja. Há um grande indicativo que as tonalidades nos pontos verde claro, verde limão e verde amarelado foram obtidas utilizando o pigmento amarelo presente nos pontos amarelo claro e amarelo da esquerda. Também foi possível sugerir que a banda em 1616 cm^{-1} pode ser atribuída a um pigmento azul, para resultar o tom verde na mistura com amarelo ou a algum tipo de ligante ou aglutinante que compõe a tinta, como por exemplo a goma Arábica, que possui uma banda Raman de forte intensidade na região espectral de 1088 cm^{-1} . Comparados com os espectros Raman dos guaches, tanto profissional quanto comercial, utilizados neste trabalho, não foi possível atribuir qualquer semelhança às tintas utilizadas nesta pintura em questão. Isto pode ser um indicativo que, talvez, não seja a tinta guache utilizada por Burle Marx, mas sim, outro tipo de tipo, como por exemplo a tinta acrílica, que possui uma textura similar a tinta guache. Novas medidas devem ser realizadas nesta obra para buscar mais informações químicas a respeito da tinta e dos pigmentos utilizados.

Na obra de Alexander Calder, foi possível obter apenas dois espectros Raman das seis cores visualizadas na pintura. O ponto de cor azul apresentou apenas uma bandas Raman próxima a região espectral onde o pigmento azul ultramarino possui sua banda principal e o ponto de cor vermelha, também, com uma única banda Raman, apresentou similaridade espectral com o pigmento vermelho Cinabrese.

Na obra de Ernesto de Fiori foi obtido apenas o espectro Raman do ponto de cor azul presente na obra. A esma informação atribuída ao pigmento utilizado na obra de Calder pode ser feita nesta.

Novas medidas utilizando outras técnicas de análise devem ser realizadas nestas obras para obter mais informações a respeito da composição química das tintas utilizadas e desta forma poder fazer mais sugestões a respeito do pigmento utilizado.

REFERÊNCIAS

- ABDI, H. apud SALKIND, N. **Encyclopedia of Measurement and Statistics**. Thousand Oaks – CA, Londres, Nova Delhi: Sage Publications. 2007. p.1219.
- ABDI, H. e WILLIAMS, L. J. **Principal component analysis**. Wiley interdisciplinary reviews: computational statistics, v. 2. 2010. p. 433-459.
- AGUAYO, T. et al. Raman vibrational study of pigments with patrimonial interest for the chilean cultural heritage. **J. Chile Chem. Soc**, Chile, v.55, n. 3, 2010.
- ALVES, E. R. **Sistemas de análises químicas em fluxo explorando multimpulsão, interface única ou quimiometria**. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009. p. 145.
- APPOLONI, C. R. et al. **Analysis of the painting 'Moema' by PXRF, TXRF and Raman Spectroscopy**. In: Karen Barbosa. (Org.). Moema - restauração/restoration. 1 ed. São Paulo: Comuniqué Editorial, v. único, p. 59-78. 2013.
- APPOLONI, C. R. **Interação da radiação eletromagnética com a matéria**. Texto Experimental para a Disciplina de Física Nuclear – Universidade Estadual de Londrina PR, Etapa 1, Item1, 2006.
- BARALDI, P. et al. Raman spectroscopy in art e archaeology. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, p. 963-965, 2008.
- BELL, I. M. et al. Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre ~1850 AD). **Spectrochimica Acta Part A**, v. 53, p. 2159-2179, 1997.
- BELLOT-GURLET, L. et al. Raman micro-spectroscopy of western Mediterranean obsidian glass: one step towards provenance studies?. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 671-677, 2004.
- BIRKS, L. S. X-Ray spectrochemical analysis. 2 ed. New York: **Interscience Publishers**, v.. 11, p. 143, 1969.

BRANDÃO, M. C. N. P. **Sistema anual de monitoramento e avaliação dos programas de pós-graduação stricto sensu da universidade federal de juiz de fora.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG. 2006. p. 114.

BREITMAN, M. et al. Experimental problems in Raman spectroscopy applied to pigment identification in mixtures. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 68, p. 1114-1119, 2007.

BREITMAN, M. et al. Study of Raman spectra of pigment mixtures. **Journal of Cultural Heritage**, v. 4, p. 314-316, 2003.

BRODY, R. et. al. A study of amber and copal samples using FT – Raman Spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 57, p. 1325-1338, 2001.

BRUNO, Madson Albertini. **Caracterização de pigmentos por espectroscopia Raman**, 2013. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina/PR. 2013. p. 128.

BRYLSBAERT, A. et al. Bronze Age painted plaster in Mycenaean Greece: a pilot study on the testing and application of micro-Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 686-693, 2004.

BURCHAM, E. M. **Física Nuclear**. Barcelona: Editorial Reverté S.A. 1974. p. 810.

BURGIO, L. et al. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 57, p. 1491-1521, 2001.

BURRAFATO, G. et al. ColoRaman project: Raman and fluorescence spectroscopy of oil, tempera, and fresco paint pigments. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, P. 879-886, 2004.

BUZZINI, P. SUSUKI, E. Forensic applications of Raman spectroscopy for the in situ analyses of pigments and dyes in ink and paint evidence. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 47, p. 16-27, 2016.

CAMPOS, P. H. O. V. **Caracterização de pinturas da artista Anita Malfatti por meio de técnicas não destrutivas**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2015. p. 187.

CAMPOS, P. H. O. V. et al. X-Ray Fluorescence and imaging analyses of paintings by the Brazilian artist Oscar Pereira da Silva. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 95, p. 362-367. 2013.

CASADIO, P. et al. Pablo Picasso to Jasper Johns: A Raman study of cobalt-based synthetic inorganic pigments. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, p. 176-1771, 2012.

CASTANYS, M. et al. Automatic identification of artistic pigments by Raman spectroscopy using fuzzy logic and principal component analysis. **Laser Chemistry**, v. 2006, p. 1-8, 2006.

CASTANYS, M. et al. Identification of Raman spectra through a case-based reasoning system: application to artistic pigments. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, p. 1553-1561, 2011.

CASTRO, K. et al. On-line FT-Raman and dispersive Raman spectra database of artists' materials (e-VISART database). **Anal Bioanal Chem**, v. 382, p. 248-258, 2005.

CASTRO, K. et al. Pigment analysis of a wallpaper from the early 19th century: Les Monuments de Paris. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 704-709, 2004.

CLARK, R. J. H. et al. Raman microscopy in archaeological Science. **Journal of Archaeological Science**, v. 31, p. 1137-1160, 2004.

CLARK, R. J. H. Raman microscopy: application to the identification of pigments on medieval manuscripts. **Chemical Society. Review**, v. 24, p. 187-196, 1995.

COCCATO, A. et al. Raman spectroscopy of green minerals and reaction products with an application in Cultural Heritage research. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 47, p. 1429-1443, 2016.

COLOMBAN, P. Raman spectrometry: a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses. **Applied Physics A**, v. 79, p. 167-170, 2004.

COMA, L. et al. Soft and hard modelling methods for deconvolution of mixtures of Raman spectra for pigment analysis. A qualitative and quantitative approach. **Journal Cultural Heritage**, v. 1, p. 273-276, 2000.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: Explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. São Paulo: **Química Nova**, v. 30, p. 481-487, 2007.

DA SILVA, M. A. T. et al. Characterization of digital textile printing and polymer blend (PFO-DMP:P3HT) for application in manufacture of organic diodes emitting white light – WOLEDs. **Optical Materials**, v. 62, p. 119-131, 2016.

DE ALMEIDA, M. R. et al. Discriminations between authentic and counterfeit banknotes using Raman spectroscopy and PLS-DA within uncertainty estimation. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 170-177, 2013.

DE WAAL. Raman investigation of ceramics from 16th and 17th century Portuguese shipwrecks. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 646-649, 2004.

DERBYSHIRE, A. et. al. Pigment analysis portrait miniatures using Raman microscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 30, p. 185-188, 1999.

DONAIS, M. K. et al. Characterization of Roman glass tesserae from the Coriglia excavation site (Italy) via energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry and Raman spectroscopy. **Applied Physics A**, v. 122, p. 1050, 2016.

EDWARDS, H. F. M. et. Al. Raman microscopy of medieval Spanish Cantoral. **Applied Spectrosc**, v. 53, p. 1436-1439, 1999.

EDWARDS, H. G. M. et al. An analytical Raman spectroscopic study of an important English oil painting of the 18th century. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular Spectroscopy**, v. 118, p. 598-602, 2014.

EDWARDS, H. G. M. et al. Raman spectroscopic analysis of an english soft-paste porcelain plaque-mounted table. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 656-661, 2004.

EDWARDS, H. G. M. et al. Raman spectroscopic analysis of the enigmatic Comper pigments. **Anal. Bional. Chem**, v. 387, p. 2255-2262, 2007.

EDWARDS, H. G. M. et al. Raman Spectroscopy study of “The Malatesta”: A renaissance painting?. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 137, p. 45-49, 2015.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e. Partículas**. São Paulo: Editora Campus. 1979. p. 928.

ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Disponível em: <<https://www.britannica.com/art/gouache>>. Acesso em: 05 ago. 2017.

FERNANDES, J. S. **Caracterização microestrutural do espaço poroso de rochas reservatório da bacia do rio Tibagi por microtomografia de Raios X**. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2009. p. 200.

FERRARO, J. R. NAKAMOTO, K. BROWN, C. W. **Basic Theory. In: Introduction Raman Spectroscopy**. 2 ed. USA: Elsevier Science. 2003. p. 1-94. p. 434.

FERREIRA, Diego de Dio. **Determinação do fator de proteção solar inorgânico e orgânico em protetores solares por fluorescência de raios X portátil e calibração multivariada**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, 2015.a. p. 109.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria Conceitos, métodos e aplicações**. Campinas SP. Editora Unicamp. 2015.b. p. 493.

GALLI, A. et al. True versus forged in the cultural heritage materials: the role of PXRF analysis. **X-Ray Spectrometry**, v. 43, p. 22-28, 2014.

GALLI, S. et al. Raman and scanning electron microscopy and energy-dispersive x-ray techniques for the characterization of colouring and opaquening agents in Roman mosaic glass tesserae. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 622-627, 2004.

GAVRILOV, D. et al. A review of imaging methods in analysis of works of art: Thermographic imaging method in art analysis. **Can. J. Phys**, v. 92. p. 341-364, 2014.

HAYEZ, V. et al. Micro-Raman spectroscopy for the study of corrosion products on copper alloys: setting up of a reference database and studying works of art. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 732-738, 2004.

HOTELLING, H. Analysis of a complex of statistical variables into principal componentes. **Journal of Educational Psychology**, v. 24, p. 417-441, 1933.

HOTELLING, H. Relations between two sets of variates. **Biometrika**, v. 27, p. 321-377, 1936.

HUONG, P. V. New possibilities of Raman micro-spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 11, p. 17-28, 1996.

HUTSEBAUT, D. et. al. Evaluation of an accurate calibration and spectral standardization procedure for Raman spectroscopy. Ghent-Bélgica: **Analyst**, v. 130, p. 1204-1214, 2005.

IKEOKA, R. A. **Análise de cerâmicas de quatro sítios arqueológicos (MA e SP) por seis métodos analíticos atômicos, moleculares e nuclear**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR. 2014. p. 187.

IKEOKA, R. **Análise de cerâmicas arqueológicas do Sambaqui do Bacanga (São Luís, MA) por EDXRF portátil**. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR. 2009. p. 132.

JENTZSCH, P. V. et al. Handheld Raman spectroscopy for the distinction of essential oils used in the cosmetics industry. **Cosmetic**, v. 2, p. 162-173, 2015.

KAJIYA, E. A. M. et al. Evaluation of the veracity of one work by the artist Di Cavalcanti through non-destructive techniques: XRF, imaging and brush stroke analysis. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 95, p. 373-377, 2014.

KAPLAN, I. **Física Nuclear**. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara dois S. A. 1978. p. 633.

KELVIN, W. et al. In situ chemical analysis of modern organic tattooing inks and pigments by micro-Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, p. 1227-1237, 2008.

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement**. 3. ed. Michigan: J. Wiley & Sons. 2000. p. 816.

LEO, W. R. **Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments**. 2 ed. Verlag Berlin Heidelberg: Springer. 1994. p. 382.

LIMA, S. C. et al. Pre-Hispanic ceramics analyzed using PIXE and radiographic techniques. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research**. Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms (Print), v. 269, n. 24, p. 3025-3031, 2001.

LOFRUMENTO, C. et al. Micro-Raman spectroscopy of ancient ceramics: a study of French sigillata wares. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 650-655, 2004.

LONG, D. A. **Raman Spectroscopy**. New York: McGraw-Hill International Book Company. 1977. p. 276.

LOPES, Fabio. **Medidas da composição elementar e espessura de multicamadas de metais e pigmentos em objetos do patrimônio cultural por Fluorescência de Raios X Portátil (PXRF)**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014. p. 161.

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

MAZZEO, R. et al. Characterization of mural painting pigments from the Thubchen Lakhang temple in Lo Manthang Nepal. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 678-685, 2004.

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**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR. 2016. p. 125.

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. p. 110.

MORGANO, M. A. **Aplicação de métodos quimiométricos em análise de alimentos**. Tese (Doutorado em Química Analítica – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas. 2005. p. 110.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA, 1999. p. 32.

NEFF, D. et al. Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: an integrated analytical approach to establish corrosion forms. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 739-745, 2004.

NUMATA, Y. et al. Quantitative analysis of alcohol-water binary solution using Raman Spectroscopy. **Journal of Quantative Spectroscopy & Radioative Transfer**, v. 112, p. 1043-1049, 2011.

PAG'ES-CAMAGNA, S. et al. Micro-PIXE and micro-Raman spectrometry applied to a polychrome wooden altarpiece from the 16th century. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 633-639, 2004.a.

PAG'ES-CAMAGNA, S. et al. Study of Gustave moreau's black drawings: identification of the graphic materials by Raman microspectrometry and PIXE. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 628-632, 2004.b.

PALLIPURATH, A. et al. Estimating the concentrations of pigments and binders in lead-based paints using FT-Raman spectroscopy and principal componente analysis. objects. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 45, p. 1272-1278, 2014.

PARREIRA, P. S. **Metodologia de ED-XRF e aplicações com um sistema portátil**. Publicação técnica, 2007. Universidade Estadual de Londrina. Londrina – PR. p. 17.

PEARSON, K. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. **Philosophical Magazine**, v. 11, p. 559-572, 1901.

PENIDO, et al. Raman Spectroscopy in forensic analysis: Identification of cocaine and other ilegal drugs of abuse. **Journal of Raman Spectroscopy**,v. 47, p. 28-38, 2016.

PEREZ-PUEYO, R. et al. A fuzzy logic system for band detection in Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 808-812, 2004.

QUIRINO, W. G. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras**. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ. 2007. p. 258.

REICHE, I. et al. In situ Raman spectroscopic investigations of the adorning gemstones on the reliquary Heinrich's Cross from the treasury of Basel Cathedral. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 719-725, 2004.

RICCI, R. et al. The perugino's palette: integration of an extended in situ XRF study by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 616-621, 2004.

RIZZO, M. M. **Obtenção de filmes adsorventes de celulose/SBA-15 para limpeza de superfícies policromadas em obras de arte**. Tese – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2015. p. 231.

RIZZUTTO, M. A. et al. Diestra analysis of pre-Columbian objects from Cupisnique, one of the oldest culture from Peru, using a portable X-Ray fluorescence equipment. **Applied Physics A, Materials Science & Processing** (online), v. 113, p. 1065-1067, 2013.

RIZZUTTO, M. A. et al. External-PIXE analysis for the study of pigments from a painting from the Museum of Contemporary. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 322, p. 411-414, 2014.

ROBINET, L. et al. A Raman spectroscopic study of pollution-induced glass deterioration. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 662-670, 2004.

ROSI, F. et al. Identification of nineteenth century blue and green pigment by in situ x-ray fluorescence and micro-Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 610-615, 2004.

RUCHITA, S. D. et al. Raman Spectroscopy: Recent advancements, techniques and application. **Vibrational Spectroscopy**, v. 57, p. 163-176, 2011.

RUIZ-MORENO, S. et al. Raman spectroscopy and UV pulsed laser: na excelente symbiosis?. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 640-645, 2004.

SCHERRER, N. C. et al. Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paint: Raman Spectra reference collection. **Spectrochimica Acta Part A**. v. 73, p. 505-524, 2009.

SCHULTE, F. et al. Raman Spectroscopy of organic syntetic pigments using in work art of century. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, p. 1455–1463, 2008.

SHAW, P. J. A. **Multivariate statistics for the environmental sciences**. 1^a ed, Hodder-Arnold. 2009. p. 244.

SIDAWAY, I. Livro: **Misturas de Cores**. Edição brasileira. São Paulo: Ambientes & Costumes Editora Ltda. 2012. p. 144.

SMITH, G. D. et al. Raman microscopy in art history and conservation science. **Reviews in Conservation**, v. 2, p. 92-106, 2001.

SUA PESQUISA: **Portal de pesquisas temáticas e educacionais**. Disponível em: <<http://www.suapesquisa.com/quemfoi/magritte.htm>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

TAUHATA, L. et al. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**. 5 ed. Rio de Janeiro: Instituto de radioproteção e dosimetria, comissão nacional de energia nuclear. 2003. p. 344.

TEIXEIRA, K. C. **Estudos das propriedades eletroluminescentes de novos complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio utilizados em OLEDs**. Dissertação de mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2010. p. 115.

TERTIAN, R. & CLAISSE, F. **Principles of quantitative X-Ray fluorescence analysis**. London: Heyden & Son Ltd. 1982. p. 3-15.

THOMÉ, L. E. et. al. O 'sapo dourado' do arquivo pessoal de Mário de Andrade analisado com o método não-destrutivo de fluorescência de raios X. **Revista do Instituto de Estudos Brasileiros**, v. 55, p. 173-182, 2012.

TINKHAM, N. **Coisas importantes sobre o guache**. Keetons online wordpress. Disponível em: <<https://keetonsonline.wordpress.com/2014/05/08/4-important-things-about-gouache/>>. Acesso em: 05 ago. 2017.

VANDENABEELE, P. et al. A decade of Raman spectroscopy in art and archaeology. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 3, p. 675-686, 2007.a.

VANDENABEELE, P. et al. In situ analysis of mediaeval wallpaintings: a challenge for mobile Raman spectroscopy. **Anal Bioanal Chemical**, v. 383, p. 707-712, 2005.

VANDENABEELE, P. et al. Non-destructive analysis of paintings using Fourier transform Raman spectroscopy with fibre optics. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 32, p. 263–269, 2001.

VANDENABEELE, P. et al. Some ideas on the definition of Raman spectroscopic detection limits for the analysis of art and archaeological objects. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, p. 1545-1550, 2012.a.

VANDENABEELE, P. et. al. Comparative study of mobile Raman instrumentation for analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 588, p. 108-166, 2007.b.

VANDENABEELE, P. et. al. Introduction students to Raman spectroscopy. **ABCS of teaching Analytical Science**, v. 385, p. 209-211, 2006.

VANDENABEELE, P. et. al. On the definition of Raman spectroscopic detection limits for the analysis of biomarkers in solid matrices. **Planetary and Space Science**, v. 62, p. 48-54, 2012.b.

VANDENABEELE, P. et. al. Pigment investigation of a late-medieval manuscript with total reflection X-Ray fluorescence and micro-Raman spectroscopy. **Analyst**, v. 124, p. 169-172, 1999.

VANDENABEELE, P. Evaluation of a spectral searching algorithm for the comparison of Raman band positions. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 80, p. 27-31, 2011.

VANDENABEELE, P. Raman spectroscopy in art e archaeology. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 607-609, 2004.

VANDENABEELE, P. Raman spectroscopy. **Anal Bional Chem**, v. 397, p. 2629-2630, 2010.

VIDAL, J. J. G. **Identificación automática de espectros Raman de pigmentos mediante análisis por componentes principales**. Dissertação de Mestrado. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona-ESP. 2010. p. 188.

WEST, et. al. 2015 Atomic Spectrometry Update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and their applications. **Journal Anal Atomic Spectrometry**, v. 30, p. 1839-1889, 2015.

WIKIART: **Enciclopédia de artes visuais**. Disponível em: <<https://www.wikiart.org/pt/rene-magritte>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

WILSON JUNIOR, E.; DECIUS, J.; CROSS, P. **Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra**. Dover Publications. 1980. p. 388.

WISE, D. et al. Application of Raman microspectroscopy to problems in the conservation, authentication and display of fragile works of art on paper. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, p. 710-718, 2004.

WOLD, S. Personal memories of the early PLS development. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 58, p. 83–84, 2001.

YAKES, B. J. et al. Investigation of tattoo pigments by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**. Published online. 2017.

ZAMORA, P. et al.. Alternativas quimiométricas para a resolução de problemas analíticos clássicos. Determinação espectrofotométrica de misturas de zircônio e háfnio. São Paulo: **Química Nova**, v. 20, p. 469-474, 1997.

TRABALHOS FUTUROS

Este capítulo foi desenvolvido para relatar a continuidade de trabalhos que poderão ser feitos para aprimorar o conhecimento trazido nesta tese. Desta forma, outros estudantes terão um guia de trabalho que, certamente, se somará a pesquisa realizada por este autor.

Sendo assim, serão listados abaixo, em forma de itens, os trabalhos para desenvolvimento:

1 – Realizar os mesmos experimentos de misturas de tintas com outros tipos de tintas, como por exemplo, óleo, aquarela e acrílica, aplicando as mesmas técnicas e procedimentos feitos nesta tese, para que possa ter uma abrangência maior de informações destas.

2 – Somar os dados obtidos do item 1 com os dados apresentados neste trabalho para que possa ter um banco de dados mais rico para eventuais futuras análises.

3 – Ampliar as informações de tintas guache, adquirindo novas cores e aplicar os itens 1 e 2.

4 – Desenvolver novos estudos para obter mais informações físicas e químicas a respeito da tinta guache. Descrever a composição química deste tipo de tinta trará mais confiança ao espectroscopista para a caracterização exata em obras que contenha a presença de guache.

5 – Realizar novas medidas técnicas nas obras apresentadas neste trabalho, como por exemplo PXRF, reanalísá-las e somar com as informações trazidas por este autor para concluir a caracterização destas, finalizando com a publicação deste trabalho.

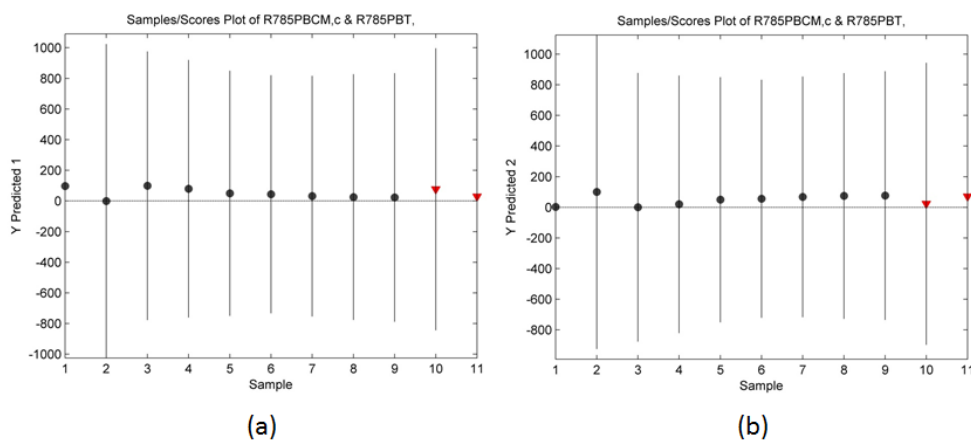
6 – Tratar os espectros utilizando normalização e sem a utilização da ferramenta de linha de base (*baseline*) para melhorar os PCA's e outras análises e comparar os resultados obtidos.

7 – Multiplicar espectros para comparação entre espectros para enfatizar as bandas de interesse de comparação.

ANEXO 1 – RESULTADOS DE PLSR COM OS DADOS RAMAN 785 nm

Amostra PB (Preto737 + Branco100)

Figura 1 – Gráficos de PLSR para as amostras PB: (a) Preto 737 e (b) Branco 100



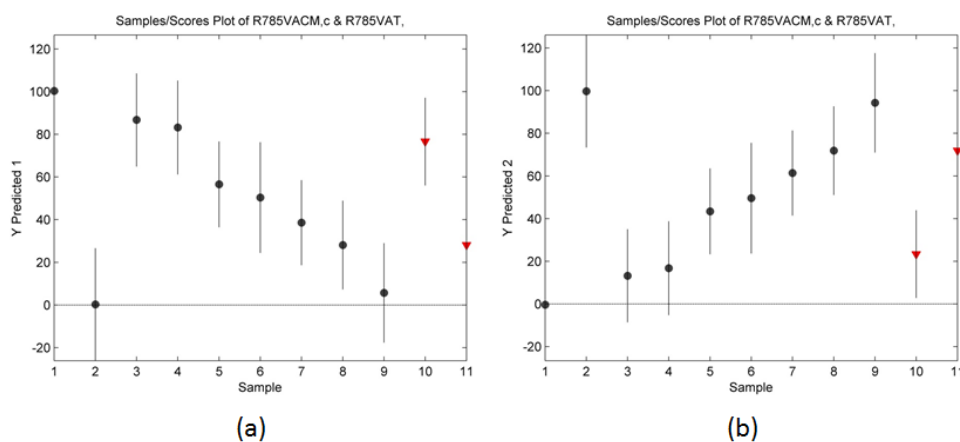
Fonte: O autor

Tabela 1 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra PB

Sequência	Posição	Concentração Real (%) $P_{737} \times B_{100}$		PLSR (%) P_{737}	PLSR (%) B_{100}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
Preto 737	1	100	0	97,18	2,82	Processamento: <i>Mean Center</i> Nº de Var. Lat: 3 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR RMSEC: 7,40617 RMSECV: 745,613 CV Bias: -250,426 R ² Cal: 0,951602 R ² CV: 0,292469	Bloco P_{737} Comp This Total 1 99,23 99,23 2 0,73 99,96 3 0,01 99,97
Branco 100	2	0	100	-0,24	100,24		
PB1	3	90	10	98,80	1,20		
PB2	4	80	20	79,74	20,26		Bloco B_{100} Comp This Total 1 28,75 28,75 2 35,51 64,26 3 30,90 95,16
PB4	5	60	40	49,98	50,02		
PB5	6	50	50	44,26	55,74		
PB6	7	40	60	31,63	68,37		
PB8	8	20	80	25,39	74,61		
PB9	9	10	90	23,26	76,74		
PB3 (teste)	10	70	30	76,63	23,37		
PB7 (teste)	11	30	70	28,80	71,20		

Fonte: O autor

Amostra VA (verde601 + amarelo227)

Figura 2 – Gráficos de PLSR para as amostras VA: (a) verde 601 e (b) amarelo 227

Fonte: O autor

Tabela 2 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra VA

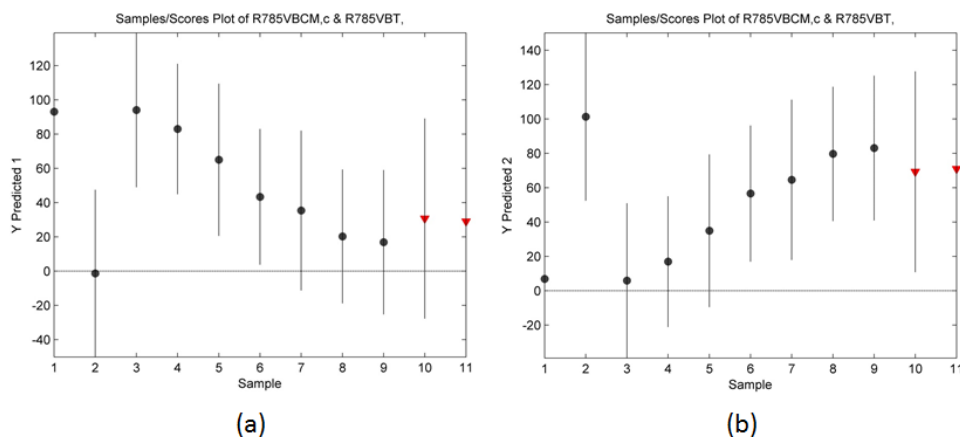
Sequência	Posição	Concentração Real (%)		PLSR (%) V_{601}	PLSR (%) A_{227}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão	
		V_{601}	A_{227}					
Verde 601	1	100	0	100,35	-0,35	Processamento: <i>Mean Center</i> N° de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR RMSEC: 3,6424 , RMSECV: 19,188 , CV Bias: 6,1031 , R ² Cal: 0,988294 , R ² CV: 0,721465 ,	Bloco V_{601}	
Amarelo 227	2	0	100	0,25	99,75			Comp This Total
VA1	3	90	10	86,78	13,22			1 80,08 80,08
VA2	4	80	20	83,22	16,78			2 6,42 86,50
VA4	5	60	40	56,57	43,43			3 9,77 96,27
VA5	6	50	50	50,40	49,60		4 3,34 99,61	
VA6	7	40	60	38,62	61,38			
VA8	8	20	80	28,13	71,87			
VA9	9	10	90	5,70	94,30			
VA3 (teste)	10	70	30	76,63	23,37			
VA7 (teste)	11	30	70	28,13	71,87			
							Bloco A_{227}	
							Comp This Total	
							1 40,25 40,25	
							2 30,51 70,76	
							3 9,89 80,65	
							4 18,18 98,83	

Fonte: O autor

Amostra VB (vermelho311 + branco100)

Figura 3 – Gráficos de PLSR para as amostras VB: (a) vermelho 311 e (b) branco

100



Fonte: O autor

Tabela 3– Dados estatísticos do PLSR para a amostra VB

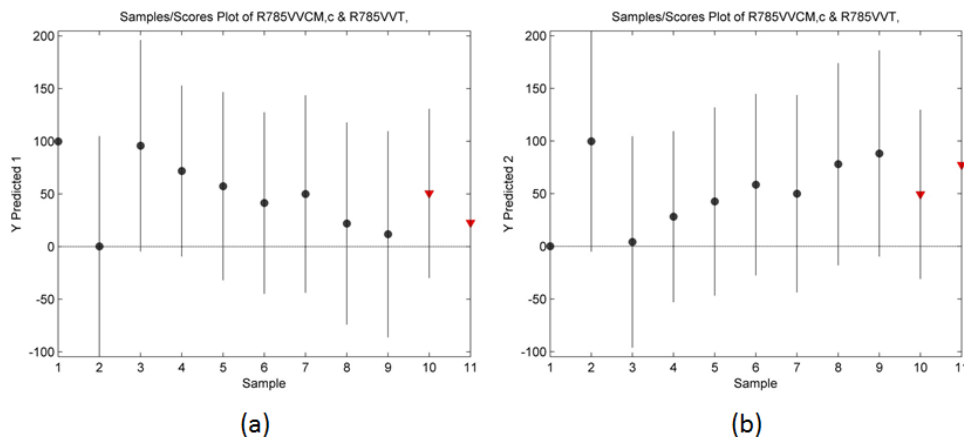
Sequência	Posição	Concentração Real (%)		PLSR (%) V ₃₁₁	PLSR (%) B ₁₀₀	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
		V ₃₁₁	B ₁₀₀				
Vermelho 311	1	100	0	93,15	6,85	Processamento: <i>Mean Center</i> N° de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR: RMSEC: 4,85578 RMSECV: 35,6989 CV Bias: -8,06039 R ² Cal: 0,979195 R ² CV: 0,705491	Bloco V₃₁₁ Comp This Total 1 90,01 90,01 2 7,98 97,99 3 0,60 98,59 4 0,26 98,85 Bloco B₁₀₀ Comp This Total 1 69,91 69,91 2 13,10 83,10 3 13,28 96,30 4 1,62 97,92
Branco 100	2	0	100	-1,29	101,29		
VB1	3	90	10	94,08	5,92		
VB2	4	80	20	83,00	17,00		
VB4	5	60	40	65,07	34,93		
VB5	6	50	50	43,41	49,60		
VB6	7	40	60	35,39	64,61		
VB8	8	20	80	20,29	79,71		
VB9	9	10	90	16,89	83,11		
VB3 (teste)	10	70	30	30,73	69,27		
VB7 (teste)	11	30	70	29,05	70,95		

Fonte: O autor

Amostra VV (vermelho 311 + verde 602)

Figura 4 – Gráficos de PLSR para as amostras VV: (a) vermelho 311 e (b) verde

602



Fonte: O autor.

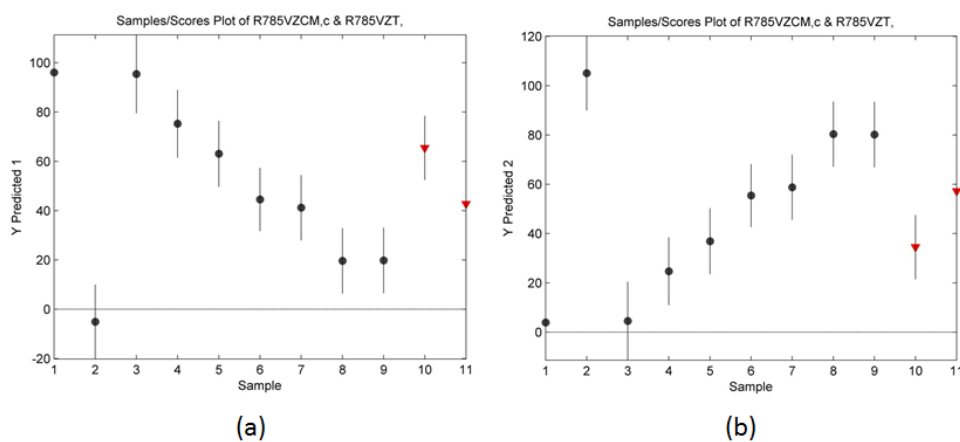
Tabela 4 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra VV

Sequência	Posição	Concentração Real (%) $V_{311} \times V_{602}$		PLSR (%) V_{311}	PLSR (%) V_{602}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
Vermelho 311	1	100	0	99,83	0,17	Processamento: <i>Mean Center</i> N° de Var. Lat: 5 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR: RMSEC: 5,68386 RMSECV: 76,3087 CV Bias: 38,7924 R ² Cal: 0,971495 R ² CV: 0,343518	Bloco V_{311} Comp This Total 1 96,13 96,13 2 1,09 97,22 3 2,03 99,25 4 0,37 99,62 5 0,31 99,94
Verde 602	2	0	100	0,21	99,79		
VV1	3	90	10	95,82	4,18		
VV2	4	80	20	71,71	28,29		
VV4	5	60	40	57,37	42,63		
VV5	6	50	50	41,36	58,64		
VV6	7	40	60	49,98	50,02		
VV8	8	20	80	21,96	78,04		
VV9	9	10	90	11,77	88,23		
VV3 (teste)	10	70	30	50,54	49,46		
VV7 (teste)	11	30	70	22,57	77,43		

Fonte: O autor

Amostra VZ (vermelho 311 + azul 535)

Figura 5 – Gráficos de PLSR para as amostras VV: (a) vermelho 311 e (b) azul 535



Fonte: O autor

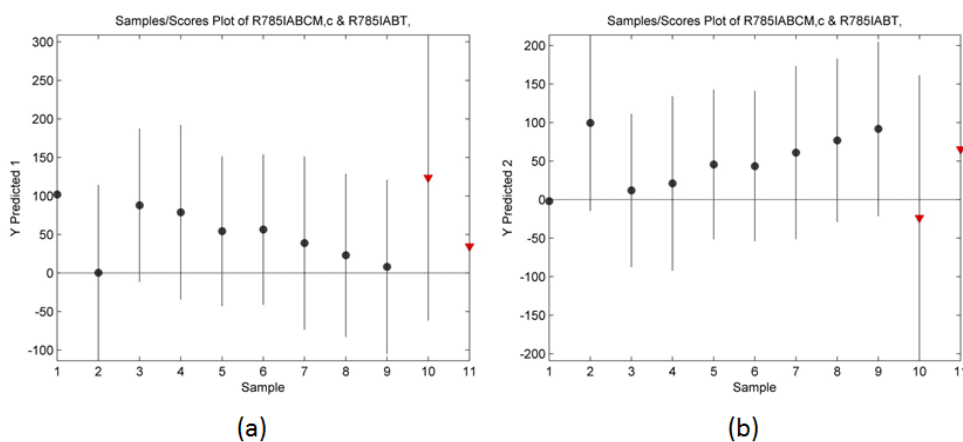
Tabela 5 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra VZ

Sequência	Posição	Concentração Real (%) $V_{311} \times Z_{535}$		PLSR (%) V_{311}	PLSR (%) Z_{535}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
Vermelho 311	1	100	0	96,05	3,95	Processamento: <i>Mean Center</i> Nº de Var. Lat: 2 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR: RMSEC: 5,06328 RMSECV: 12,6508 CV Bias: -1,28291 R ² Cal: 0,977379 R ² CV: 0,866602	Bloco V_{311} Comp This Total 1 87,09 87,09 2 6,03 93,72 Bloco Z_{535} Comp This Total 1 85,91 85,91 2 11,82 97,74
Azul 535	2	0	100	-5,09	105,09		
VZ1	3	90	10	95,45	4,55		
VZ2	4	80	20	75,28	24,72		
VZ4	5	60	40	63,09	36,91		
VZ5	6	50	50	44,54	55,46		
VZ6	7	40	60	41,19	58,81		
VZ8	8	20	80	19,66	80,34		
VZ9	9	10	90	19,82	80,18		
VZ3 (teste)	10	70	30	65,48	34,52		
VZ7 (teste)	11	30	70	42,78	57,22		

Fonte: O autor.

Amostra IAB (azul + branco)

Figura 6 – Gráficos de PLSR para as amostras IAB: (a) azul e (b) branco



Fonte: O autor

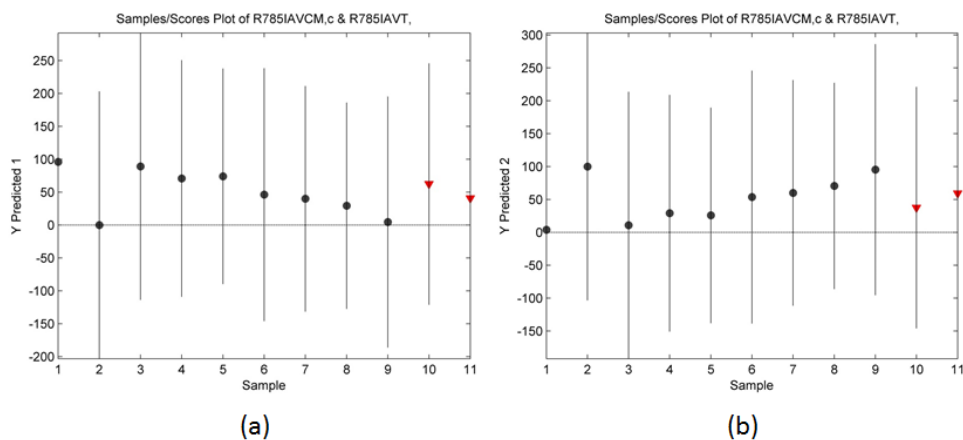
Tabela 6 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra IAB

Sequência	Posição	Concentração Real (%) A x B		PLSR (%) A	PLSR (%) B	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
Azul	1	100	0	101,94	-1,94		Processamento: <i>Mean Center</i> Nº de Var. Lat: 6 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR: RMSEC: 3,28545 RMSECV: 83,0339 CV Bias: -24,8453 R ² Cal: 0,990476 R ² CV: 0,41096
Branco	2	0	100	0,32	99,68	Bloco B Comp This Total 1 25,81 25,81 2 25,41 51,22 3 11,79 63,00 4 28,47 91,47 5 3,03 94,50 6 4,55 99,05	
IAB1	3	90	10	87,97	12,03		
IAB2	4	80	20	78,90	21,10		
IAB4	5	60	40	54,28	45,72		
IAB5	6	50	50	56,45	43,55		
IAB6	7	40	60	38,95	61,05		
IAB8	8	20	80	23,02	76,98		
IAB9	9	10	90	8,16	91,84		
IAB3 (teste)	10	70	30	123,74	-23,74		
IAB7 (teste)	11	30	70	34,65	65,35		

Fonte: O autor

Amostra IAV (azul + vermelho)

Figura 7 – Gráficos de PLSR para as amostras IAV: (a) azul e (b) vermelho



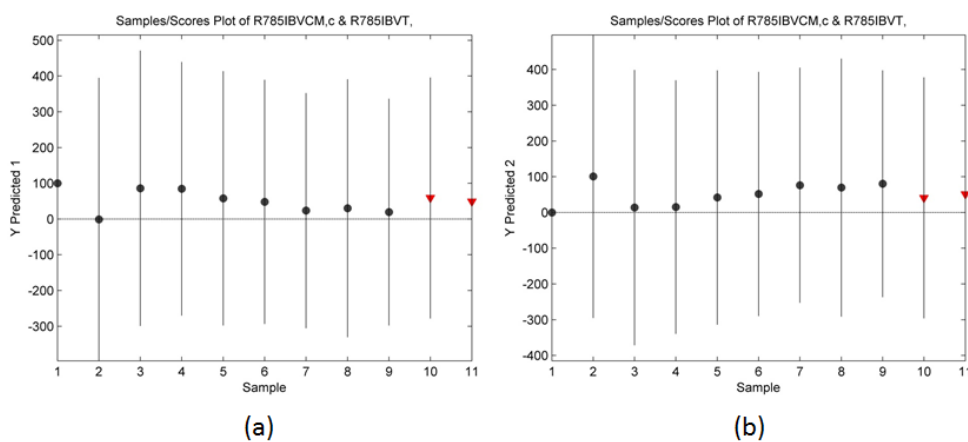
Fonte: O autor

Tabela 7 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra IAV

Sequência	Posição	Concentração Real (%) A x V		PLSR (%) A	PLSR (%) V	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
Azul	1	100	0	96,02	3,98		
Vermelho	2	0	100	0,015	99,98		
IAV1	3	90	10	89,09	10,91		
IAV2	4	80	20	70,75	29,25		
IAV4	5	60	40	74,09	25,91		
IAV5	6	50	50	46,27	53,73		
IAV6	7	40	60	39,91	60,09		
IAV8	8	20	80	29,37	70,63		
IAV9	9	10	90	4,49	95,51		
IAV3 (teste)	10	70	30	62,42	37,58	Bloco V Comp This Total 1 24,30 24,30 2 15,57 39,87 3 18,19 58,05 4 32,51 90,56 5 5,19 95,76	
IAV7 (teste)	11	30	70	40,64	59,36		

Fonte: O autor

Amostra IBV (branco + verde)

Figura 8 – Gráficos de PLSR para as amostras IBV: (a) branco e (b) verde

Fonte: O autor

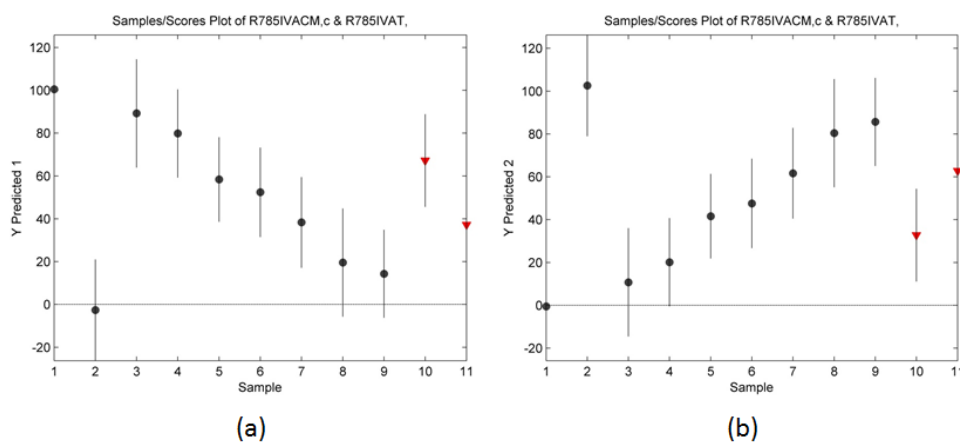
Tabela 8 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra IBV

Sequência	Posição	Concentração Real (%)		PLSR (%) B	PLSR (%) V	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
		B	V				
Branco	1	100	0	100,12	-0,12	Processamento: <i>Mean Center</i> N° de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR: RMSEC: 7,57041 RMSECV: 301,911 CV Bias: 100,504 R ² Cal: 0,949431 R ² CV: 0,319004	Bloco B Comp This Total 1 82,95 82,95 2 15,08 98,03 3 1,83 99,86 4 0,05 99,91 Bloco V Comp This Total 1 37,21 37,21 2 37,10 74,31 3 11,70 86,01 4 8,93 94,94
Verde	2	0	100	-0,78	100,78		
IBV1	3	90	10	86,14	13,86		
IBV2	4	80	20	84,84	15,16		
IBV4	5	60	40	58,04	41,96		
IBV5	6	50	50	48,13	51,87		
IBV6	7	40	60	23,57	76,43		
IBV8	8	20	80	30,31	69,69		
IBV9	9	10	90	19,66	80,34		
IBV3 (teste)	10	70	30	58,96	41,04		
IBV7 (teste)	11	30	70	49,08	50,92		

Fonte: O autor

Amostra IVA (amarelo + vermelho)

Figura 9 – Gráficos de PLSR para as amostras IVA: (a) amarelo e (b) vermelho



Fonte: O autor

Tabela 9 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra IVA

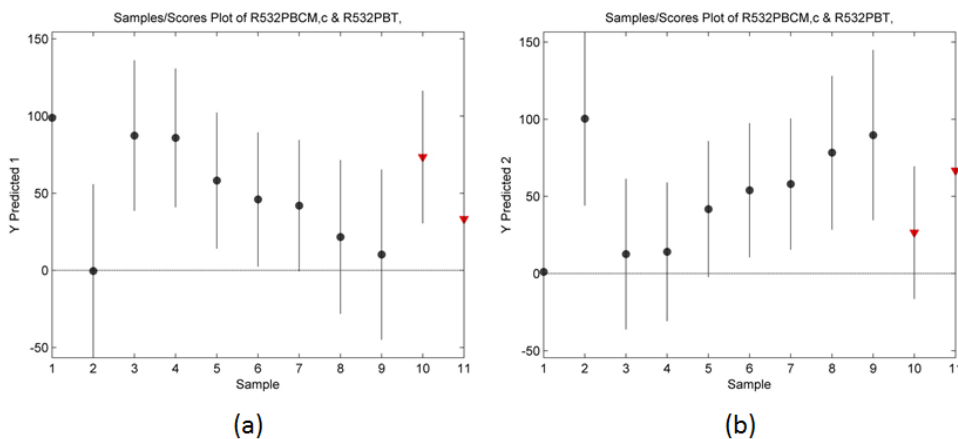
Sequência	Posição	Concentração Real (%) B x V		PLSR (%) B	PLSR (%) V	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
Amarelo	1	100	0	100,52	-0,52	Processamento: <i>Mean Center</i> N° de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR: RMSEC: 2,05752 RMSECV: 18,7955 CV Bias: -1,35222 R ² Cal: 0,996265 R ² CV: 0,827998	Bloco B Comp This Total 1 81,58 81,58 2 16,77 98,34 3 0,35 98,70 4 0,80 99,50 Bloco V Comp This Total 1 94,27 94,27 2 0,62 94,89 3 4,28 99,17 4 0,46 99,63
Vermelho	2	0	100	-2,63	102,63		
IVA1	3	90	10	89,23	10,77		
IVA2	4	80	20	79,86	20,14		
IVA4	5	60	40	58,38	41,62		
IVA5	6	50	50	52,41	47,59		
IVA6	7	40	60	38,32	61,68		
IVA8	8	20	80	19,57	80,43		
IVA9	9	10	90	14,34	85,66		
IVA3 (teste)	10	70	30	67,22	32,78		
IVA7 (teste)	11	30	70	37,21	62,79		

Fonte: O autor

ANEXO 2 – RESULTADOS DE PLSR COM OS DADOS RAMAN 532 nm

Amostra PB (Preto 737 + Branco 100)

Figura 1 – Gráficos de PLSR para as amostras PB: (a) Preto 737 e (b) Branco 100



Fonte: O autor

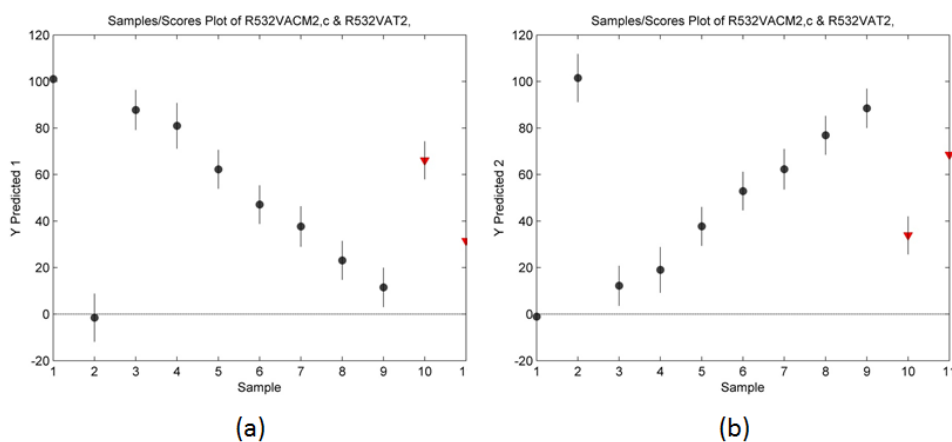
Tabela 1 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra PB para o Raman 532nm

Sequência	Posição	Concentração Real (%)		PLSR (%) P ₇₃₇	PLSR (%) B ₁₀₀	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
		P ₇₃₇	B ₁₀₀				
Preto 737	1	100	0	98,89	1,11	Processamento: <i>Mean Center</i> N° de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR: RMSEC: 2,76068 RMSECV: 40,9401 CV Bias: -18,7233 R ² Cal: 0,993275 R ² CV: 0,648638	Bloco P₇₃₇ Comp This Total 1 69,90 69,90 2 28,36 98,25 3 0,25 98,51 4 0,20 98,71
Branco 100	2	0	100	-0,30	100,30		
PB1	3	90	10	87,37	12,63		
PB2	4	80	20	85,86	14,14		
PB4	5	60	40	58,22	41,78		
PB5	6	50	50	46,00	54,00		
PB6	7	40	60	42,00	58,00		
PB8	8	20	80	21,66	78,34		
PB9	9	10	90	10,28	89,72		
PB3 (teste)	10	70	30	73,47	26,53		Bloco B₁₀₀ Comp This Total 1 56,69 56,69 2 23,16 79,85 3 14,40 94,25 4 5,08 99,33
PB7 (teste)	11	30	70	33,25	66,75		

Fonte: O autor

Amostra VA (verde 601 + amarelo 227)

Figura 2 – Gráficos de PLSR para as amostras VA: (a) verde 601 e (b) amarelo 227



Fonte: O autor

Tabela 2 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra VA para o Raman 532nm

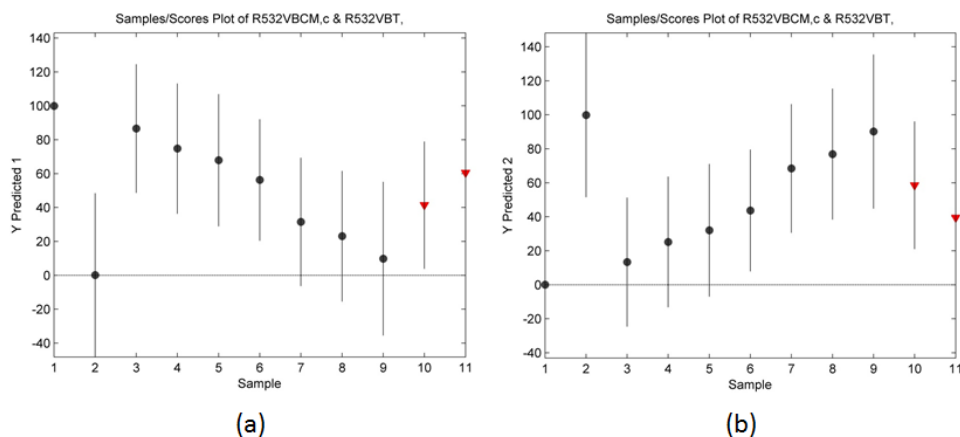
Sequência	Posição	Concentração Real (%)		PLSR (%) V_{601}	PLSR (%) A_{227}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
		V_{601}	A_{227}				
Verde 601	1	100	0	101,05	-1,05	Processamento: <i>Mean Center</i> N° de Var. Lat: 3 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR: RMSEC: 2,1134 RMSECV: 7,87917 CV Bias: 2,14821 R ² Cal: 0,996059 R ² CV: 0,955808	Bloco V_{601} Comp This Total 1 96,51 96,41 2 3,06 99,47 3 0,19 99,66 Bloco A_{227} Comp This Total 1 92,62 92,62 2 6,26 98,88 3 0,73 99,61
Amarelo 227	2	0	100	-1,50	101,50		
VA1	3	90	10	87,77	12,23		
VA2	4	80	20	80,98	19,02		
VA4	5	60	40	62,26	37,74		
VA5	6	50	50	47,10	52,90		
VA6	7	40	60	37,70	62,30		
VA8	8	20	80	23,13	76,87		
VA9	9	10	90	11,50	88,50		
VA3 (teste)	10	70	30	66,13	33,87		
VA7 (teste)	11	30	70	31,47	68,53		

Fonte: O autor

Amostra VB (vermelho 311 + branco 100)

Figura 3 – Gráficos de PLSR para as amostras VB: (a) vermelho 311 e (b) branco

100



Fonte: O autor

Tabela 3 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra VB para o Raman 532 nm

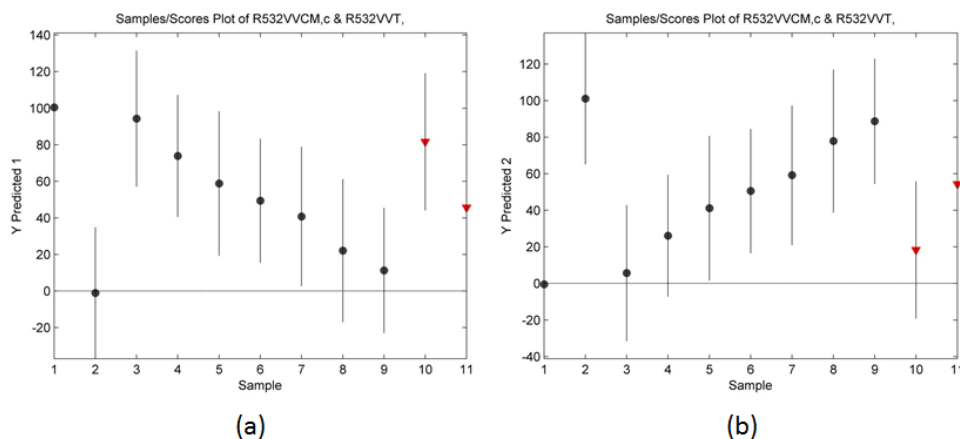
Sequência	Posição	Concentração Real (%)		PLSR (%) V ₃₁₁	PLSR (%) B ₁₀₀	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
		V ₃₁₁	B ₁₀₀				
Vermelho 311	1	100	0	99,96	0,039	Processamento: <i>Mean Center</i> N° de Var. Lat: 3 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR: RMSEC: 4,96861 RMSECV: 35,2026 CV Bias: 9,53317 R ² Cal: 0,978217 R ² CV: 0,126508	Bloco V₃₁₁ Comp This Total 1 72,72 72,72 2 19,53 92,24 3 1,19 93,44 Bloco B₁₀₀ Comp This Total 1 39,12 39,12 2 41,67 80,79 3 17,03 97,82
Branco 100	2	0	100	0,10	99,90		
VB1	3	90	10	86,61	13,39		
VB2	4	80	20	74,76	25,24		
VB4	5	60	40	67,88	32,12		
VB5	6	50	50	56,26	43,74		
VB6	7	40	60	31,50	68,50		
VB8	8	20	80	23,09	76,91		
VB9	9	10	90	9,83	90,17		
VB3 (teste)	10	70	30	41,41	58,59		
VB7 (teste)	11	30	70	60,54	39,46		

Fonte: O autor

Amostra VV (vermelho 311 + verde 602)

Figura 4 – Gráficos de PLSR para as amostras VV: (a) vermelho 311 e (b) verde

602



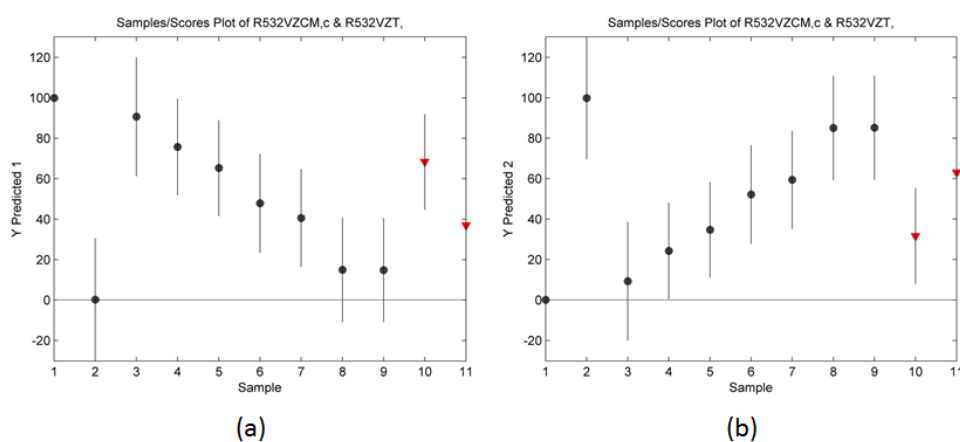
Fonte: O autor

Tabela 4 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra VV para o Raman 532 nm

Sequência	Posição	Concentração Real (%)		PLS (%) V ₃₁₁	PLS (%) V ₆₀₂	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão	
		V ₃₁₁	V ₆₀₂					
Vermelho 311	1	100	0	100,49	-0,49	Processamento: <i>Mean Center</i> N° de Var. Lat: 5 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR: RMSEC: 2,69977 RMSECV: 29,6288 CV Bias: -0,813774 R ² Cal: 0,993569 R ² CV: 0,32153	Bloco V₃₁₁	
Verde 602	2	0	100	-1,09	101,09			Comp This Total
VV1	3	90	10	94,31	5,69			1 49,16 49,16
VV2	4	80	20	73,90	26,10			2 10,82 59,99
VV4	5	60	40	58,81	41,19			3 24,13 84,12
VV5	6	50	50	49,44	50,57		4 5,72 89,84	
VV6	7	40	60	40,75	59,25		5 5,15 94,99	
VV8	8	20	80	22,10	77,90			
VV9	9	10	90	11,29	88,71			
VV3 (teste)	10	70	30	81,63	18,37			
VV7 (teste)	11	30	70	45,68	54,32			
							Bloco V₆₀₂	
							Comp This Total	
							1 58,62 58,62	
							2 35,02 93,64	
							3 1,33 94,97	
							4 3,28 98,24	
							5 1,11 99,36	

Fonte: O autor

Amostra VZ (vermelho 311 + azul 535)

Figura 5 – Gráficos de PLSR para as amostras VZ: (a) vermelho 311 e (b) azul 535

Fonte: O autor

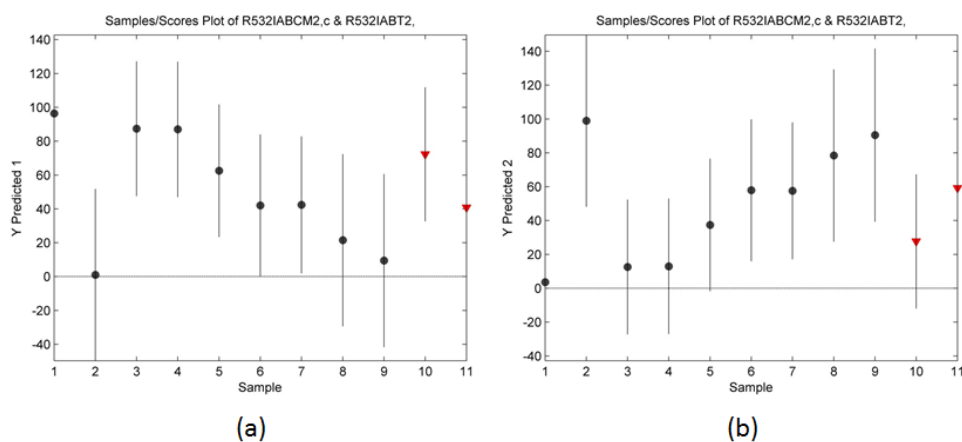
Tabela 5 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra VZ para o Raman 532 nm

Sequência	Posição	Concentração Real (%) $V_{311} \times Z_{535}$		PLSR (%) V_{311}	PLSR (%) Z_{535}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão	
Vermelho 311	1	100	0	99,96	0,044	Processamento: <i>Mean Center</i> N° de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR: RMSEC: 3,33543 RMSECV: 22,0689 CV Bias: -8,28311 R ² Cal: 0,990184 R ² CV: 0,658749	Bloco V_{311}	
Azul 535	2	0	100	0,14	99,96			Comp This Total
VZ1	3	90	10	90,71	9,29			1 46,16 46,16
VZ2	4	80	20	75,76	24,24			2 22,86 69,02
VZ4	5	60	40	65,29	34,71		3 18,14 87,16	
VZ5	6	50	50	47,84	52,26		4 8,26 95,43	
VZ6	7	40	60	40,59	59,41			
VZ8	8	20	80	14,92	85,08			
VZ9	9	10	90	14,79	85,21			
VZ3 (teste)	10	70	30	68,38	31,62			Bloco Z_{535}
VZ7 (teste)	11	30	70	36,95	63,15			Comp This Total
							1 72,78 72,78	
							2 17,43 90,21	
							3 8,01 98,21	
							4 0,80 99,02	

Fonte: O autor

Amostra IAB (azul + branco)

Figura 6 – Gráficos de PLSR para as amostras IAB: (a) azul e (b) branco



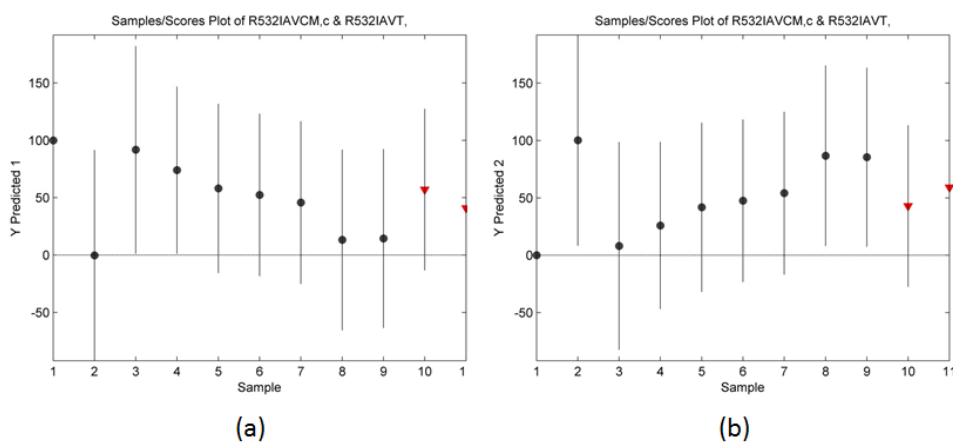
Fonte: O autor

Tabela 6 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra IAB para o Raman 532 nm

Sequência	Posição	Concentração Real (%) A x B		PLSR (%) A	PLSR (%) B	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
Azul	1	100	0	96,42	3,58		
Branco	2	0	100	01,05	98,95		
IAB1	3	90	10	87,41	12,60		
IAB2	4	80	20	87,01	12,99		
IAB4	5	60	40	62,60	37,40		
IAB5	6	50	50	42,08	57,92		
IAB6	7	40	60	42,41	57,59		
IAB8	8	20	80	21,56	78,44		
IAB9	9	10	90	9,46	90,54		
IAB3 (teste)	10	70	30	72,33	27,67		
IAB7 (teste)	11	30	70	40,83	59,17		

Fonte: O autor

Amostra IAV (azul + vermelho)

Figura 7 – Gráficos de PLSR para as amostras IAV: (a) azul e (b) vermelho

Fonte: O autor

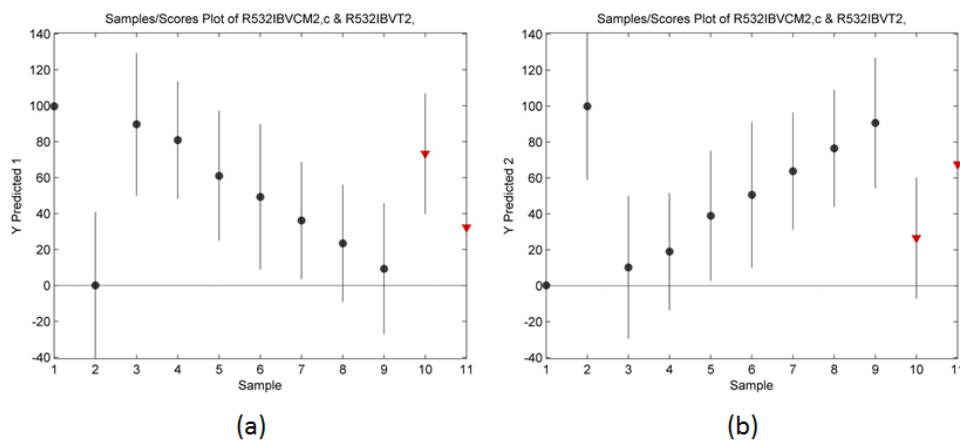
Tabela 7 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra IAV para o Raman 532 nm

Sequência	Posição	Concentração Real (%)		PLS (%) A	PLS (%) V	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão	
		A	V					
Azul	1	100	0	100,02	-0,017	Processamento: <i>Mean Center</i> N° de Var. Lat: 4 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR: RMSEC: 4,0601 RMSECV: 66,856 CV Bias: -25,1648 R ² Cal: 0,985455 R ² CV: 0,176802	Bloco A	
Vermelho	2	0	100	-0,19	100,19			Comp This Total
IAV1	3	90	10	91,86	8,14			1 92,20 92,20
IAV2	4	80	20	74,05	25,95			2 5,95 98,15
IAV4	5	60	40	58,18	41,83			3 1,68 99,83
IAV5	6	50	50	52,50	47,50		4 0,07 99,90	
IAV6	7	40	60	45,81	54,19			
IAV8	8	20	80	13,25	86,75			
IAV9	9	10	90	14,52	85,48			
IAV3 (teste)	10	70	30	57,12	42,88			
IAV7 (teste)	11	30	70	40,89	59,11			
							Bloco V	
						Comp This Total		
						1 31,41 31,41		
						2 30,03 61,44		
						3 23,94 85,38		
						4 13,17 98,55		

Fonte: O autor

Amostra IBV (branco + verde)

Figura 8 – Gráficos de PLSR para as amostras IBV: (a) branco e (b) verde



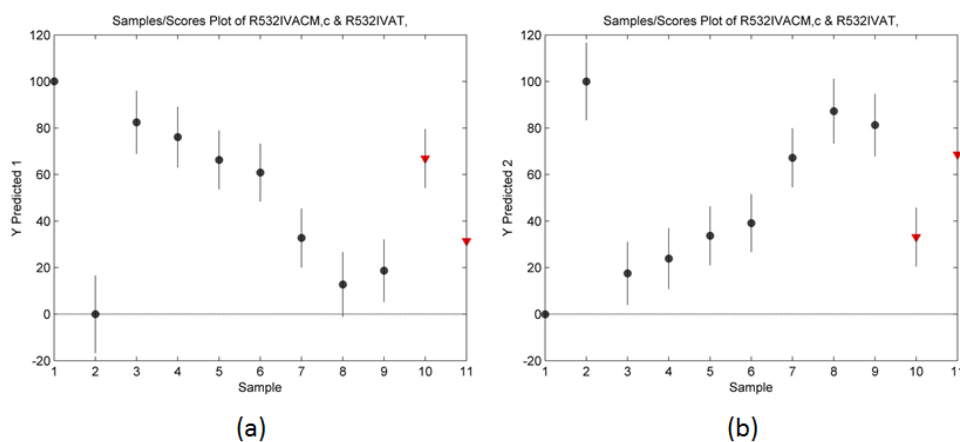
Fonte: O autor

Tabela 8 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra IBV para o Raman 532 nm

Sequência	Posição	Concentração Real (%)		PLSR (%) B	PLSR (%) V	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
		B	V				
Branco	1	100	0	99,76	0,24	Processamento: <i>Mean Center</i> Nº de Var. Lat: 5 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR: RMSEC: 1,83267 RMSECV: 29,7275 CV Bias: 1,31831 R ² Cal: 0,997036 R ² CV: 0,364711	Bloco B Comp This Total 1 70,14 70,14 2 23,10 93,24 3 1,29 94,53 4 5,25 99,78 5 0,12 99,90
Verde	2	0	100	0,12	99,88		
IBV1	3	90	10	89,73	10,27		
IBV2	4	80	20	80,98	19,02		
IBV4	5	60	40	61,05	38,95		
IBV5	6	50	50	49,34	50,66		
IBV6	7	40	60	36,16	63,84		
IBV8	8	20	80	23,52	76,48		
IBV9	9	10	90	9,35	90,65		
IBV3 (teste)	10	70	30	73,37	26,63		Bloco V Comp This Total 1 71,61 71,61 2 8,67 80,27 3 11,80 92,08 4 1,61 93,69 5 6,01 99,70
IBV7 (teste)	11	30	70	32,37	67,63		

Fonte: O autor

Amostra IVA (amarelo + vermelho)

Figura 9 – Gráficos de PLSR para as amostras IVA: (a) amarelo e (b) vermelho

Fonte: O autor

Tabela 9 – Dados estatísticos do PLSR para a amostra IVA para o Raman 532 nm

Sequência	Posição	Concentração Real (%)		PLSR (%) V _{ama}	PLSR (%) A _{verm}	Estatística	Percentual da Variância Capturada pelo Modelo de Regressão
		V _{ama}	A _{verm}				
Amarelo	1	100	0	100,06	-0,061	Processamento: <i>Mean Center</i> N° de Var. Lat: 3 Validação Cruzada: <i>leave one out</i> Estatística para cada coluna de PLSR: RMSEC: 6,75395 RMSECV: 12,1028 CV Bias: 0,878709 R ² Cal: 0,959751 R ² CV: 0,883636	Bloco V Comp This Total 1 90,37 90,37 2 8,51 98,88 3 1,2902 99,91 Bloco A Comp This Total 1 32,03 32,03 2 27,90 59,93 3 36,04 95,98
Vermelho	2	0	100	-0,037	100,04		
IVA1	3	90	10	82,45	17,47		
IVA2	4	80	20	76,12	23,88		
IVA4	5	60	40	66,30	33,70		
IVA5	6	50	50	60,84	39,16		
IVA6	7	40	60	32,77	67,23		
IVA8	8	20	80	12,76	87,24		
IVA9	9	10	90	18,74	81,26		
IVA3 (teste)	10	70	30	66,87	33,13		
IVA7 (teste)	11	30	70	31,42	68,58		

Fonte: O autor