

**UNIVERSIDADE DE SOROCABA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA, EXTENSÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSOS TECNOLÓGICOS E
AMBIENTAIS**

Denicezar Angelo Baldo

**MEDIÇÃO DE ESPESSURA DE CAMADAS E ANÁLISE DE IMPRESSÃO DIGITAL
USANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

**Sorocaba/SP
2025**

Denicezar Angelo Baldo

**MEDIÇÃO DE ESPESSURA DE CAMADAS E ANÁLISE DE IMPRESSÃO DIGITAL
USANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

Tese apresentada à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Processos Tecnológicos e Ambientais da Universidade de Sorocaba, como exigência parcial para obtenção do título de Doutor em Processos Tecnológicos e Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. José Martins de Oliveira Junior

**Sorocaba/SP
2025**


Denicezar Angelo Baldo

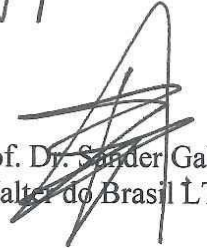
**MEDIÇÃO DE ESPESSURA DE CAMADAS E ANÁLISE DE IMPRESSÃO DIGITAL
USANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

Tese apresentada à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Processos Tecnológicos e Ambientais da Universidade de Sorocaba, como exigência parcial para obtenção do título de Doutor em Processos Tecnológicos e Ambientais.

Aprovado em: 24/06/2025

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. José Martins de Oliveira Junior
Universidade de Sorocaba


Prof. Dr. Sander Gabaldo
Walter do Brasil LTDA


Prof. Dr. José Luiz Antunes de Almeida
Fatec Sorocaba


Prof. Dr. Thomaz Augusto Guisard Restivo
PROTOLAB


Prof. Dr. Diego Aparecido Carvalho Albuquerque
Universidade de Sorocaba

Ficha Catalográfica

Baldo, Denicezar Angelo
B149m Medição de espessura de camadas e análise de impressão digital usando a técnica de fluorescência de raios X / Denicezar Angelo Baldo. – 2025.
95 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. José Martins de Oliveira Junior
Tese (Doutorado em Processos Tecnológicos e Ambientais) –
Universidade de Sorocaba, Sorocaba, SP, 2025.

1. Espectroscopia de raios X. 2. Impressão digital. 3. Fluorescência. 4. Raios X. 5. Ciência dos materiais. I. Oliveira Junior, José Martins de, orient. II. Universidade de Sorocaba. III. Título.

Dedico este trabalho a todos os Professores
que me acompanharam na minha vida tanto
acadêmica como de Pesquisa e a todos os
Mestres e Doutores que compartilharam seu
conhecimento para nosso crescimento
intelectual e pessoal

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por todas as bênçãos concedidas ao longo desta jornada. Sua presença foi essencial em cada passo trilhado.

À Universidade de Sorocaba (UNISO), expresso minha profunda gratidão pela concessão da bolsa de estudos, que viabilizou meu ingresso no Programa de Pós-Graduação em Processos Tecnológicos e Ambientais. A oportunidade de aprimoramento acadêmico de excelência proporcionada por esta instituição foi determinante para a concretização deste doutorado.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio na aquisição dos módulos Stratus e Fingerprint, recursos imprescindíveis para a execução deste trabalho.

À minha família, em especial aos meus pais, Cezario Baldo e Ilivia Maria Lazzarotto Baldo, que sempre incentivaram meus estudos e foram pilares fundamentais na construção dos meus valores e do meu caráter. Sem o suporte incondicional deles, nada disso teria sido possível.

À minha esposa, Maria Aparecida Alves de Lima, meu reconhecimento e carinho pelo apoio constante, pela paciência nos momentos difíceis e por caminhar ao meu lado durante todos os desafios desta jornada.

Agradeço sinceramente aos membros da banca examinadora pelas valiosas contribuições, críticas construtivas e generosidade intelectual, que enriqueceram significativamente este trabalho.

De forma especial, agradeço ao Prof. Dr. José Martins de Oliveira Junior, meu orientador, por sua orientação criteriosa, dedicação incansável e por compartilhar comigo parte de seu vasto conhecimento. Sinto-me honrado pela oportunidade de tê-lo como mentor nesta etapa tão importante da minha formação.

Por fim, agradeço a você, leitor, por dedicar seu tempo à leitura deste trabalho. Espero que, de alguma forma, este estudo possa contribuir para o avanço de suas pesquisas e para o fortalecimento do conhecimento na área.

Cada pessoa deve Trabalhar para o seu
aperfeiçoamento e ao mesmo tempo, participar
da responsabilidade coletiva por toda a
humanidade – “Marie Curie”

RESUMO

A Fluorescência de Raios X (XRF) é uma técnica analítica poderosa, não destrutiva e rápida, amplamente utilizada para análises elementares qualitativas e quantitativas. Não requer preparação de amostras e é capaz de detectar elementos do sódio (Na) ao urânio (U), em concentrações que variam de subpartes por milhão (ppm) até 100%, com alta precisão (<5%). Além da análise química, a XRF possibilita a medição da espessura de camadas de recobrimento, incluindo múltiplas camadas e espessuras na escala nanométrica, oferecendo vantagens significativas em relação aos métodos tradicionais, como indução magnética, correntes parasitas, método coulométrico, STEP (Simultaneous Thickness and Electrochemical Potential), titulação, entre outros. Essas técnicas convencionais geralmente exigem conhecimento prévio dos materiais, utilização de diferentes equipamentos, calibrações complexas e operadores altamente qualificados. Em contraste, a XRF oferece uma solução única e versátil, fornecendo simultaneamente espessura e composição química, mesmo em sistemas multicamadas compostas por elementos como Zn, Fe, Al, Sn, Ni, Ta, Cu, Ti, Pt, Ag e Au. Adicionalmente, a XRF permite análises por impressão digital (FingerPrint), úteis para verificar conformidade de materiais e identificar falsificações, sendo valiosa em aplicações industriais e ambientais. Este estudo teve como objetivo validar a XRF para medição de espessura de recobrimentos e impressão digital de materiais, utilizando o espectrômetro Epsilon 1 (Malvern Panalytical) e os módulos de software Stratos e FingerPrint, que dispensam calibração prévia. Foram analisadas amostras com diferentes substratos e sistemas de recobrimento, incluindo estruturas nanométricas. Os resultados obtidos foram comparados aos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), apresentando alta correlação ($r = 0,97$), confirmando a confiabilidade da técnica. O Stratos demonstrou precisão na determinação de espessuras, enquanto o FingerPrint forneceu resultados consistentes para conformidade e identificação. A metodologia proposta mostrou-se precisa, versátil e alinhada às demandas industriais, estabelecendo uma nova linha de pesquisa em caracterização de materiais na Universidade de Sorocaba.

Palavras-chave: Fluorescência de Raios X, Caracterização de materiais e produtos; Medida de espessura de camadas via XRF, Conformidade, Impressão digital.

ABSTRACT

X-ray Fluorescence (XRF) is a powerful, non-destructive, and rapid analytical technique widely used for qualitative and quantitative elemental analysis. It requires no sample preparation and is capable of detecting elements from sodium (Na) to uranium (U) in concentrations ranging from sub-parts per million (ppm) to 100%, with high precision (<5%). Beyond chemical composition analysis, XRF can measure coating thickness, including multiple layers and nanometric scales, providing significant advantages over traditional methods such as magnetic induction, eddy current, coulometric, STEP (Simultaneous Thickness and Electrochemical Potential), titration, and others. These conventional techniques generally require prior knowledge of the coating and substrate materials, multiple instruments, complex calibrations, and highly trained operators. In contrast, XRF offers a single, versatile solution, delivering layer thickness and chemical composition simultaneously, even for complex multilayer systems composed of elements like Zn, Fe, Al, Sn, Ni, Ta, Cu, Ti, Pt, Ag, and Au. Additionally, XRF enables fingerprint analysis to verify material conformity and detect counterfeit products, making it valuable for industrial and environmental applications. This study aimed to validate XRF for coating thickness measurement and material fingerprinting using the Epsilon 1 spectrometer (Malvern Panalytical) and its dedicated software modules, Stratos and FingerPrint, which allow analysis without prior calibration. Different samples with various substrates and coating systems, including multilayer and nanometric structures, were analyzed. XRF results were compared to Scanning Electron Microscopy (SEM) measurements, achieving a strong correlation ($r = 0.97$), confirming the reliability of XRF. Stratos demonstrated accuracy in layer thickness determination, while FingerPrint provided consistent results for conformity assessment and identification. The proposed methodology proves precise, versatile, and aligned with industrial demands, offering an efficient alternative to traditional techniques. Moreover, this study opens a new research line in material characterization at the University of Sorocaba, focusing on advanced XRF applications for coating analysis, quality control, and counterfeit detection.

Keywords: X-ray Fluorescence (XRF), Coating Thickness Measurement, Multilayer Films, Material Conformity, Spectral Fingerprinting, Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDXRF).

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

XRF	Fluorescência de Raios X
STEP	Simultaneous Thickness and Electrochemical Potential determination
WDXRF	Wave Length Dispersive X-Ray Fluorescence
EDXRF	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
DCP	Plasma de Corrente Contínua
ICP	Plasma Acoplado Indutivamente
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
NAA	Análise por Ativação de Nêutrons
MS	Espectrometria de Massa
SDD	detector de Silício Drift de alta resolução
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
PCA	Principal Component Analysis
PCB	Placa de Circuito Impresso
ASC	Caracterização Adaptativa de Amostras
RoHS	Restriction of Certain Hazardous Substances
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Energy Dispersive X-ray Detector

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Espectro Eletromagnético	30
Figura 2. Modelo Atômico de Bohr.....	30
Figura 3. Desenho esquemático de um tubo de raios X com janela de berílio na lateral	33
Figura 4. Desenho esquemático mostrando os espectrômetros EDXRF e WDXRF.....	35
Figura 5. Esquema de produção de Raios X característicos.....	36
Figura 6. Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos Raios X característicos emitidos pelo elemento Ferro.	36
Figura 7. Espectro típico de solo	37
Figura 8. Representação esquemática da geometria de excitação para feixe mono energética em fluorescência de Raios X.	38
Figura 9. Tabela Periódica dos elementos químicos mostrando a energia dos Raios X característicos para as transições K_{α} , K_{β} , L_{α} e L_{β}	49
Figura 10. Espectrômetro de Fluorescência por Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF).	49
Figura 11. Dashboard do software Stratos.....	51
Figura 12. Configuração de densidade, espessura prévia e elementos das camadas.....	52
Figura 13. Menu de medida do sistema Stratos.....	53
Figura 14. Representação esquemática de um objeto (substrato) recoberto por uma camada (pontos vermelhos).	54
Figura 15. Substrato recoberto por uma camada de Titânio.....	55
Figura 16. Desenho mostrando a atenuação produzida nos Raios X característicos advindos do substrato.....	56
Figura 17. Configuração dos Canais necessários para análise da espessura de uma peça de AlFeNi	57
Figura 18. Área de configuração dos compostos e canais para leitura dos padrões e análise do FingerPrint.....	58
Figura 19. Configuração de leitura do método PCA via FingerPrint	59
Figura 20. PCA utilizando do método FingerPrint com as definições de Cluster por amostra	60
Figura 21. Imagem mostrando a resolução de diferentes tipos de microscopia.	61
Figura 22. Peça de Ferro Estando	62
Figura 23. Equipamento Fischerscope.....	62
Figura 24. Filmes Metálicos	63
Figura 25. Peça de ferro coberta com filme de Cobre	63
Figura 26. Placa de circuito impresso.....	64
Figura 27. Spray para galvanização a frio	64
Figura 28. Metalizador Jeol - DII-29010SCTR.....	65
Figura 29. Feixe de elétrons incidindo sobre a peça inclinada.	66
Figura 30. Espessura de camadas obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a base de ferro com deposição de uma camada de Ni+P.	69
Figura 31. Imagens de fluorescência de Raios X, obtidas no MEV com o detector de EDS, mostrando parte do substrato de ferro, recoberto pela camada de Ni e P.....	69
Figura 32. Histograma mostrando os valores de espessura de camadas obtidos via XRF com dois equipamentos distintos e via MEV.	70
Figura 33. Placa de circuito impresso recoberta por uma camada de Cobre.....	72
Figura 34. Imagem obtida via MEV da placa de circuito impresso revestida de Cobre.	73
Figura 35. Imagem obtida via MEV da placa de circuito impresso revestida de Cobre, com posicionamento correto em relação ao feixe de elétrons.....	73

Figura 36. Imagem obtida via MEV de uma placa de circuito impresso revestida de Cobre e Zinco sobre um substrato de plástico. Os valores mostrados na imagem referem-se à espessura da camada de Zinco.	75
Figura 37. Imagem obtida via MEV de uma placa de circuito impresso revestida de Cobre e Zinco sobre um substrato de plástico. Os valores mostrados na imagem referem-se à espessura da camada de Cobre.....	75
Figura 38. Imagem obtida via MEV de uma fita de alumínio sobre um substrato de papel. Os valores mostrados na imagem referem-se à espessura da camada de Alumínio.	77
Figura 39. Fotografia da fita de Cobre fina.	78
Figura 40. Imagem obtida via MEV de uma fita de Cobre. Os valores mostrados na imagem referem-se à espessura da camada de Cobre.	79
Figura 41. Imagem obtida via MEV de uma fita de Alumínio. Os valores mostrados na imagem referem-se a espessura da camada de Alumínio.	79
Figura 42. Imagem obtida via MEV de uma fita de Níquel. Os valores mostrados na imagem referem-se à espessura da camada de Níquel.	80
Figura 43. Resumo das medidas de espessura feitas via XRF e MEV. No eixo das abscissas colocaram-se as medidas de espessura feitas via XRF e no eixo das ordenadas as medidas feitas via MEV. A linha contínua é a equação da reta ($y=a+bx$) que melhor se ajusta aos dados experimentais, sendo o valor do intercepto $a=0.0066\pm 0.0027$ e do coeficiente angular $b=1.146\pm 0.063$, com coeficiente de correlação de Person $r=0.96949$	85
Figura 44. Gráfico de PC1 x PC2 x PC3 feito usando a base de dados formada por cascas de árvore e solos coletados na cidade de Sorocaba, SP e analisados via FingerPrint.	88
Figura 45. Gráfico de PC1 versus PC2 para os espécimes analisados, incluindo solo e casca de árvores, plotadas na escala de autovalor. A elipse G1 representa o agrupamento de amostras de solo, a elipse G2 retrata o agrupamento de cascas de árvores do espécime Sibipiruna, a elipse G3 mostra o agrupamento de cascas de árvore do espécime Ipê e a elipse G4 destaca um pequeno grupo de cascas de um espécime de Pinus. Legenda: quadrado marrom preenchido = amostras de solo; círculo preto preenchido = amostras de casca de árvore Sibipiruna; círculo azul preenchido = amostras de casca de árvore Ipê; círculo laranja preenchido = amostras de casca de Pinus; triângulo verde preenchido = amostras de cascas de árvores coletados na Mata Atlântica.....	89
Figura 46. Gráfico de PC1 x PC2 x PC3 para banhos (Fosfato Tricatiônico) para o recobrimento de peças usadas pela indústria automobilística.	90
Figura 47. Peças que receberam um banho de Fosfato Tricatiônico prontas para uso.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de profundidade críticas para diferentes linhas fluorescentes (diferentes energias) sob diferentes matrizes (material).....	55
Tabela 2. Medidas de espessura de camadas, das peças recobertas com Zn, Ni+P e Sn, através do processo de galvanoplastia. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.	68
Tabela 3. Espessura equivalente dos elementos Níquel e Fósforo.....	71
Tabela 4. Mostra a influência da inclinação da peça em relação ao feixe de elétrons nas medidas do MEV.....	74
Tabela 5. Resultados da análise da placa de circuito impresso com recobrimento de Cobre e Zinco.....	76
Tabela 6. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV para um material composto por 3 camadas (Cu, Zn, Al) sobre um substrato de plástico. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.	78
Tabela 7. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV para um filme metálico. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.	80
Tabela 8. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV para um material composto por uma camada de Cobre sobre um substrato de Molibdênio. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.	81
Tabela 9. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV para um material composto por uma camada de Alumínio e outra camada de Cobre sobre um substrato de Molibdênio. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.	81
Tabela 10. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV para um material composto por três camadas sendo elas (Al, Zn, Cu) sobre um substrato de Molibdênio. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.....	81
Tabela 11. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV para um material composto por quatro camadas sendo elas (Al, Au, Zn, Cu) sobre um substrato de Molibdênio. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.....	82
Tabela 12. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV para um material composto por quatro camadas sendo elas (Al, Au, Zn, Cu) sobre um substrato de Molibdênio. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.....	82
Tabela 13. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF para um filme metálico sobre uma peça de substrato de ferro que passou por processo de galvanoplastia. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.	83
Tabela 14. Comparação das medidas de espessura de camadas obtidas via XRF.....	83
Tabela 15. Comparação das medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV, para um filme metálico de Cobre, obtidas com e sem o uso de um substrato.	84
Tabela 16. Valores da espessura das camadas obtidas para uma peça revestida por múltiplas camadas (Cr, Ni e Fe) sobre um substrato de plástico. A última coluna é apresentada a espessura média e seu respectivo desvio padrão.	85

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Filmes Metálicos e Revestimentos	19
2.1.1	Técnicas de Revestimento Metálico: Processos e Aplicações.....	20
2.2	Métodos Tradicionais de Medidas de Espessura de Camadas	23
2.2.1	Método de Indução Magnética	23
2.2.2	Método de Corrente Parasita Sensível a Fase ou a Amplitude.....	24
2.2.3	Método Magnético.....	25
2.2.4	Método de Micro resistividade	25
2.2.5	Método Coulométrico e Método STEP (Simultaneous Thickness and Electrochemical Potential determination)	26
2.2.6	Método da Titulação	27
2.3	Origem da Fluorescência de Raios X	28
2.4	Raios X	29
2.5	Tubos de Raios X e os Fundamentos da Fluorescência por Raios X	31
2.6	Equação Fundamental da XRF	38
2.7	Obtenção da Espessura de Camada de Recobrimento via XRF	40
2.8	Análises Estatísticas	42
2.8.1	Análise Multivariada	42
2.8.2	Análise Por Componentes Principais (PCA).....	42
2.8.3	Análise Por Agrupamentos (Clustering).....	43
2.9	Aplicações da Técnica EDXRF com o Equipamento Epsilon 1	44
3	OBJETIVO	46
3.1	Objetivo Geral	46
3.2	Objetivos Específicos	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	Métodos	47
4.1.1	Método da Fluorescência por Raios X	48
4.1.2	O software Stratos	51
4.1.3	O software FingerPrint	58
4.1.4	Análise via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	60
4.2	Materiais	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1	Análise de espessura de camadas	68
5.2	Análise de Impressão Digital	87

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....93
REFERÊNCIAS95

1 INTRODUÇÃO

A caracterização de materiais constitui um dos pilares fundamentais das ciências aplicadas e das engenharias, sendo determinante para o desenvolvimento tecnológico em áreas como metalurgia, eletrônica, química, biomedicina e controle ambiental. Dentro desse amplo espectro de necessidades analíticas, a determinação precisa da composição elementar e da espessura de camadas superficiais ou filmes metálicos tornou-se uma demanda recorrente e estratégica, principalmente em ambientes industriais que requerem qualidade, rastreabilidade e desempenho funcional dos produtos. É nesse contexto que se insere a técnica de Fluorescência de Raios X (XRF), uma metodologia consolidada que vem se destacando por sua versatilidade, precisão e simplicidade operacional.

A XRF é uma técnica espectroscópica baseada na emissão de radiação secundária (ou fluorescente) por um material submetido à excitação por raios X incidentes. Essa radiação fluorescente é característica dos elementos presentes no material, permitindo sua identificação e quantificação. Por ser uma técnica não destrutiva, de alta seletividade, com ampla faixa dinâmica (ppm a 100%) e sem necessidade de preparação complexa da amostra, a XRF tem sido amplamente adotada em processos industriais, controle de qualidade, análises forenses, arqueológicas, ambientais e farmacêuticas.

Um avanço significativo na aplicação da XRF se deu com a possibilidade de utilizá-la não apenas para análise composicional, mas também para medição da espessura de camadas de revestimento, especialmente em sistemas com múltiplas camadas e substratos variados. Essa capacidade é particularmente relevante na indústria metal-mecânica, eletrônica e automotiva, em que o controle da espessura de revestimentos metálicos (como zinco, níquel, cromo, estanho, ouro, cobre, entre outros) é essencial para garantir resistência à corrosão, condutividade elétrica, adesão de pinturas e conformidade com normas técnicas internacionais.

Os métodos tradicionais para medir espessura de camadas – como a indução magnética, corrente parasita, microresistividade, coulometria e o método STEP – apresentam limitações consideráveis quando aplicados a sistemas complexos. Tais métodos geralmente requerem calibração específica para cada tipo de material ou camada, além de operadores altamente treinados e, frequentemente, o uso de múltiplos equipamentos para diferentes combinações de substratos e revestimentos. Além disso, poucos deles são capazes de determinar com precisão camadas na ordem de nanômetros ou distinguir a composição química individual em sistemas multicamadas.

Dentro desse cenário, a técnica de XRF, especialmente em sua versão de Dispersão de Energia do inglês “Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF)”, tem se mostrado uma alternativa altamente eficiente e prática. Com o advento de detectores semicondutores de alta resolução, como o Silicon Drift Detector (SDD), e o uso de softwares baseados em algoritmos de parâmetros fundamentais, tornou-se possível realizar análises de espessura com precisão elevada, mesmo sem o uso de padrões de calibração específicos. Essa evolução representa uma ruptura tecnológica que possibilita o uso da XRF, ampliando seu acesso por laboratórios acadêmicos e empresas de médio porte.

Nesse contexto, o presente trabalho propõe a validação experimental e metodológica da técnica de XRF para análise de espessura de camadas e impressão digital de materiais, utilizando o espectrômetro Epsilon 1, da empresa Malvern Panalytical, instalado no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade de Sorocaba (LAFINAU). O diferencial deste estudo reside na utilização dos módulos de software Stratos e FingerPrint, ferramentas avançadas que permitem, respectivamente, a análise de espessura sem calibração prévia e a identificação de materiais via espectroscopia multivariada.

O módulo Stratos opera com base em modelos físicos de absorção, emissão e geometria de excitação, dispensando o uso de padrões físicos ou amostras de referência certificadas. Sua interface conta ainda com um “Analista Virtual”, que simula os melhores parâmetros de medição com base nas informações da amostra fornecidas pelo usuário (como número de camadas, densidades e elementos presentes). Já o módulo FingerPrint emprega métodos estatísticos como Análise de Componentes Principais (PCA) e Clusterização, analisando o espectro completo da amostra para identificar padrões, sem a necessidade de decompor o espectro em picos individuais. Isso permite aplicações em controle de conformidade, detecção de falsificações, monitoramento de processos produtivos e rastreamento de matérias-primas, mesmo em situações com variação mínima de composição.

A metodologia adotada neste trabalho compreendeu a análise de diferentes tipos de amostras metálicas e não metálicas, com filmes simples e múltiplos, sobre diversos substratos como ferro, plástico, molibdênio e alumínio. Foram realizadas medições por XRF e, posteriormente, medições independentes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com detector de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), sendo essa utilizada como referência para validação dos resultados. Também foram realizados ensaios com fitas metálicas, placas de circuito impresso e objetos revestidos com processos industriais típicos, como galvanoplastia, imersão a quente, fosfatização e cromatização.

Além da etapa laboratorial, o software FingerPrint foi aplicado em um estudo de caso real em parceria com uma empresa da indústria automotiva localizada na região de Sorocaba. O objetivo foi identificar não conformidades em peças revestidas com banhos químicos de fosfato tricatiônico, comparando os espectros das amostras questionadas com os padrões previamente aprovados. Essa abordagem permitiu não apenas a classificação automatizada das amostras, mas também a criação de um banco de dados espectral para uso futuro da empresa, abrindo caminho para uma possível automação da triagem em linha de produção.

A importância deste trabalho reside em três pilares: (i) o avanço metodológico na medição de camadas por XRF sem calibração, especialmente em sistemas complexos; (ii) a demonstração de aplicabilidade industrial real da técnica de impressão digital espectral por meio do FingerPrint; e (iii) a contribuição direta para a consolidação de uma nova linha de pesquisa em metrologia de materiais na Universidade de Sorocaba, com potencial para cooperação interinstitucional e aplicação em projetos de inovação tecnológica.

Diante da escassez de estudos no contexto nacional que associem de forma integrada as técnicas de XRF, MEV, análise estatística multivariada e aplicação em ambientes industriais, esta pesquisa se propõe a preencher uma lacuna importante, oferecendo tanto uma base científica sólida quanto resultados aplicáveis. Acredita-se que os dados aqui apresentados poderão contribuir para o desenvolvimento de novos protocolos de caracterização de superfícies, bem como para a implementação de sistemas inteligentes de inspeção e controle de qualidade em processos de fabricação.

A tese aborda, em seu capítulo 2 e 3 a revisão bibliográfica e os objetivos, enquanto no capítulo 4 mostra os materiais e métodos que conduzem ao capítulo 5 de resultados. Ao final, tecem-se as conclusões ao longo do capítulo 6.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A caracterização de materiais representa uma área estratégica no campo das engenharias e ciências aplicadas, especialmente no que se refere à análise de revestimentos metálicos e filmes metálicos, essenciais para a durabilidade, funcionalidade e conformidade de componentes em setores como a indústria metalúrgica, eletrônica, biomédica e ambiental. Entre as propriedades mais críticas a serem avaliadas estão a composição química e a espessura de camadas de recobrimento, sendo estas responsáveis por características como resistência à corrosão, condutividade elétrica, adesão de pinturas e proteção mecânica (OLIVEIRA, 2018).

Diversos métodos vêm sendo empregados ao longo das últimas décadas para aferição da espessura de camadas, os quais podem ser agrupados em métodos tradicionais e métodos instrumentais avançados. Os métodos tradicionais, como indução magnética, corrente parasita, microresistividade, titulação, coulometria e método STEP (Simultaneous Thickness and Electrochemical Potential determination) apresentam, cada um, vantagens específicas em contextos bem definidos, sobretudo quando se conhece previamente o material da camada e do substrato (HELMUT-FISCHER, 2025). No entanto, esses métodos carecem de versatilidade em sistemas multicamadas ou quando as espessuras atingem dimensões na escala nanométrica.

Nesse cenário, a Fluorescência de Raios X (XRF) desponta como uma alternativa poderosa, não destrutiva, rápida e precisa, sendo capaz de determinar tanto a composição química quanto a espessura de recobrimentos metálicos, mesmo em sistemas complexos compostos por múltiplas camadas (NASCIMENTO FILHO, 1999; BROUWER, 2018). A técnica baseia-se na emissão de radiação característica por átomos excitados por fótons de alta energia, permitindo a identificação e quantificação dos elementos presentes. Dentre suas variações, a XRF por dispersão de energia (EDXRF) destaca-se por permitir medições sem necessidade de padrões externos, especialmente com o uso de detectores de silício drift (SDD) e algoritmos de análise multivariada.

2.1 Filmes Metálicos e Revestimentos

Revestimentos metálicos são películas metálicas aplicadas sobre um substrato metálico (superfície metálica) ou não metálico (polímeros), tendo como objetivo dificultar o desgaste do substrato por ações químicas de oxidação. Além de dar proteção à película metálica, também pode atuar como um material condutor com maior eficiência do que a do substrato, podendo haver revestimentos metálicos de vários tipos (Oliveira, 2018).

Devido à importância dos revestimentos na indústria, sua principal função é de um mecanismo de proteção, dividido em três aplicações: a) barreira, b) inibição anódica e c) proteção catódica.

Na barreira é feita uma película impermeável entre o substrato e o meio corrosivo. Sua principal propriedade é a porosidade reduzida, sendo constituída por uma superfície bastante lisa, e sua eficiência se dá pela espessura e resistência ao meio corrosivo.

Na inibição anódica os filmes incorporam pigmentos específicos com propriedades inibidoras, os quais promovem a formação de uma camada passivadora sobre a superfície metálica, protegendo-a contra o processo de corrosão. Os pigmentos mais comuns são: o zarcão (Pb_3O_4), os cromatos de zinco e os fosfatos de zinco (Oliveira, 2018).

Por sua vez, a proteção catódica é empregada para prolongar a durabilidade de um revestimento, tendo por base a formação de uma célula galvânica entre o metal de base e o metal ou pigmento metálico presente no revestimento.

Esse processo ocorre quando são utilizados revestimentos metálicos de menor nobreza em relação ao metal a ser protegido, ou tintas contendo pigmentos de zinco. Nesse contexto, o metal menos nobre sofre oxidação preferencial, conferindo proteção ao metal de base.

Revestimentos mais eletropositivos, caracterizados por maior potencial de oxidação, apresentam uma maior propensão ao fenômeno da corrosão (Oliveira, 2018).

2.1.1 Técnicas de Revestimento Metálico: Processos e Aplicações

A aplicação de revestimentos metálicos constitui uma prática essencial na engenharia de materiais e na indústria de transformação, com o objetivo de conferir propriedades funcionais, protetivas e estéticas às superfícies de componentes metálicos e não metálicos. Tais revestimentos atuam, em geral, como barreiras físicas e eletroquímicas contra processos corrosivos, abrasivos ou de desgaste térmico, estendendo significativamente a vida útil de estruturas e dispositivos. A escolha do método de deposição e do material a ser utilizado como camada de revestimento é determinada por fatores como a natureza do substrato, o ambiente de exposição, os requisitos mecânicos do sistema e as considerações econômicas do processo (OLIVEIRA, 2018).

Dentre os diferentes tipos de revestimentos, destaca-se a aplicação de folhas de flandres, eletrodeposição, imersão a quente, metalização térmica ou por ionização e fosfatização e cromatização

2.1.1.1 Folhas de Flandres (aço revestido com estanho)

O revestimento de estanho nas folhas de flandres atua inicialmente como ânodo. Contudo, após o rompimento dessa camada, a dinâmica inverte-se, tornando o estanho o cátodo e expondo o aço ao papel de ânodo, onde ocorre corrosão. A reação corrosiva é atenuada pela formação de produtos de corrosão no substrato e pela resistência do eletrólito. Revestimentos decorativos, como níquel e cromo, funcionam como cátodos em relação ao aço, evidenciando a importância da escolha do metal de revestimento. A resistência ao meio corrosivo depende de fatores como: a) compatibilidade entre o substrato e o revestimento; b) impacto do processo de revestimento nas propriedades físicas e mecânicas do substrato; c) características intrínsecas do revestimento; d) custo-benefício do material empregado (Oliveira, 2018).

2.1.1.2 Eletrodeposição

A eletrodeposição configura-se como uma técnica amplamente empregada na aplicação de revestimentos metálicos finos e aderentes sobre substratos metálicos e não metálicos. Este processo baseia-se na utilização de eletrólitos, geralmente constituídos por soluções aquosas contendo íons do metal a ser depositado. A metodologia de eletrodeposição compreende, inicialmente, uma etapa de pré-tratamento, cuja finalidade é garantir a adequada adesão do revestimento metálico ao substrato. Tal etapa envolve procedimentos como o desengraxe ou a decapagem da superfície do material, promovendo a remoção de contaminantes e a ativação da superfície.

Na sequência, ocorre a etapa de imersão, na qual o substrato é posicionado como cátodo em uma célula eletroquímica que contém o eletrólito e um ânodo composto pelo mesmo material do revestimento desejado. A deposição metálica propriamente dita é promovida pela aplicação de corrente elétrica, que induz a redução eletroquímica dos íons metálicos presentes no eletrólito sobre a superfície do cátodo, formando assim o filme metálico. A manutenção da concentração de íons na solução eletrolítica é assegurada pela dissolução contínua do ânodo.

Após a deposição, o material recoberto é submetido a tratamentos complementares, os quais visam aprimorar suas propriedades mecânicas e sua resistência à corrosão. Entre os procedimentos pós-deposição, destacam-se o alívio de tensões internas por meio de tratamentos térmicos, a remoção de hidrogênio difuso — particularmente relevante em ligas de alta resistência — e a passivação química, que confere ao revestimento maior estabilidade frente a ambientes agressivos (OLIVEIRA, 2018).

2.1.1.3 Imersão a Quente

O processo de imersão a quente consiste em mergulhar o substrato em um banho fundido do metal de revestimento. As etapas para a realização desse processo são desengraxe, decapagem e aplicação de misturas de minerais que em contato com aço irão fundir e gerar uma escória líquida que irá permitir a troca térmica e favorecer a lubrificação ao longo da interface para remoção de óxidos. Esse processo tem grande importância, pois a limpeza do substrato permite que a aplicação do metal pós imersão seja perfeita, sem falhas na superfície. Após o processo de limpeza, vem a imersão em que o substrato pode ou não reagir com o metal fundido, formando uma camada de liga cuja espessura é proporcional ao tempo de imersão e temperatura do banho. Após o processo de imersão é necessária a realização de um pós-tratamento da peça para a redução da espessura do metal aderente, visto que podem ocorrer excessos e variações de altura na superfície. Alguns processos conhecidos são, cromatização e fosfatização (Oliveira, 2018).

Alguns exemplos de revestimento por imersão são estanhagem e zincagem. Na estanhagem, o revestimento é feito com estanho em temperatura de 280 °C, com proteção contra oxidação por uma fina camada de graxa. Já no processo de zincagem (Galvanização), o revestimento é feito com zinco em temperaturas de 430°C a 470°C, amplamente utilizado em estruturas metálicas (Oliveira, 2018).

2.1.1.4 Metalização, Fosfatização e Cromatização

Os processos de metalização, fosfatização e cromatização destacam-se como técnicas amplamente utilizadas para o tratamento e proteção de superfícies metálicas, cada um com características e aplicações específicas que atendem a diferentes demandas industriais. A metalização por sua vez consiste em fundir e atomizar o metal de revestimento em partículas que são projetadas em alta velocidade contra o substrato, podendo ser realizado por ionização. O processo assegura a adesão por meio de forças mecânicas, sendo essencial que o substrato seja previamente limpo e dotado de rugosidade para otimizar os resultados. As vantagens na utilização dessa prática são a possibilidade de aplicar uma ampla gama de metais, como zinco, alumínio e ouro e a capacidade de gerar uma proteção contra corrosão por meio de ação artificial ou pela formação de óxidos protetores.

No processo de fosfatização ocorre uma ação química que promove a formação de uma camada de fosfatos sobre a superfície metálica, com o objetivo de inibir a corrosão e criar uma

base aderente para pinturas e outros revestimentos. Sua característica é a formação de uma camada de espessura que pode ser ajustada variando entre 2,5 μm e 50 μm . Utilizam-se no processo, soluções de ácido fosfórico contendo fosfatos de ferro, manganês ou zinco e possui amplo uso, disseminado em setores como a indústria automotiva e de eletrodomésticos, dada sua eficácia e versatilidade.

Já o processo de cromatização utiliza soluções ácidas contendo cromatos para criar uma camada que sofre uma modificação do potencial iônico gerando uma menor atividade (mais catódico) formando uma película sobre a superfície metálica. Essa camada confere elevada resistência à corrosão, sendo especialmente eficaz em ambientes agressivos. Suas aplicações caracterizam-se por proporcionar proteção eficaz para superfícies metálicas em contato com atmosferas corrosivas sendo amplamente empregada em diversos ramos industriais em que durabilidade e proteção contra oxidação são primordiais (Oliveira, 2018).

2.2 Métodos Tradicionais de Medidas de Espessura de Camadas

Além da técnica da fluorescência de Raios X usada neste trabalho, existe uma série de métodos ditos tradicionais, que podem ser usados para se obter a espessura de camadas, como: a) método de indução magnética; b) método de corrente parasita sensível à fase ou a amplitude; c) método magnético; d) método de microresistividade; e) método coulométrico e método STEP (Simultaneous Thickness and Electrochemical Potential determination); f) método da titulação, dentre outros. A grande desvantagem desses métodos é que não existe um único método que sirva para se obter todos os tipos de camadas e em se tratando de múltiplas camadas superpostas, eles falham completamente, com exceção do Método STEP que pode ser usado nesse caso. Todos esses métodos, em situações específicas, quando se conhece muito bem a superfície a ser medida e o substrato, e a camada a ser medida não é tão fina da ordem de nanômetros, eles podem ser vantajosos, pois utilizam equipamentos de medição com custos de aquisição bem menores, se comparados a um equipamento que use a técnica da XRF, mas possuem a desvantagem de não medirem múltiplas camadas simultaneamente.

Na sequência discute-se, de forma resumida, como esses métodos operam.

2.2.1 Método de Indução Magnética

A técnica de medição por indução magnética permite a determinação não destrutiva da espessura de revestimentos, desde que sejam atendidas certas condições. Especificamente, é

necessário que o substrato seja composto por um material ferromagnético, como o ferro ou o aço, enquanto o revestimento deve ser não magnético. Essa abordagem é amplamente utilizada na avaliação de camadas como cromo e zinco galvanizados, bem como em revestimentos orgânicos, incluindo tintas e polímeros.

O princípio de funcionamento baseia-se em uma sonda constituída por um núcleo ferromagnético em torno do qual se encontra enrolada uma bobina de excitação. Ao se aplicar uma corrente alternada de baixa frequência (tipicamente na faixa de hertz), forma-se um campo magnético alternado nos polos do núcleo, cuja interação com o material analisado permite inferir a espessura do revestimento.

Agora, quando o polo da sonda se aproxima de um objeto magnetizável, como uma peça feita de ferro, o ferro fortalece o campo magnético alternado. Uma bobina de medição registra esse aumento como tensão. A diferença de tensão depende da distância entre o polo e a parte de ferro. Para peças revestidas, esta distância corresponde à espessura da camada do recobrimento (Helmut-Fischer-indutivo, 2025).

2.2.2 Método de Corrente Parasita Sensível a Fase ou a Amplitude

O método de medição por correntes parasitas, sensível à variação de amplitude, permite avaliar a espessura de revestimentos de forma não destrutiva, desde que determinadas condições sejam atendidas. Essa técnica exige que o substrato seja eletricamente condutor, porém não ferromagnético, sendo metais como o alumínio e o cobre exemplos típicos de materiais compatíveis. Por sua vez, o revestimento deve apresentar propriedades isolantes, como é o caso de vernizes ou polímeros. Uma das aplicações mais relevantes desse método é a análise de camadas anódicas formadas sobre superfícies de alumínio.

A instrumentação utilizada nesse tipo de medição emprega sondas com núcleo de ferrita, ao redor do qual é enrolada uma bobina que conduz uma corrente alternada de alta frequência. Essa corrente gera um campo magnético oscilante na região próxima à sonda. Quando o sensor se aproxima de uma superfície metálica condutora, correntes parasitas são induzidas no material. Essas correntes induzidas, por sua vez, originam um segundo campo magnético, que se opõe ao campo original, provocando sua atenuação. A intensidade dessa atenuação está diretamente relacionada à distância entre a sonda e o metal condutor distância essa que corresponde à espessura do revestimento aplicado sobre o substrato (HELMUT-FISCHER, 2025).

2.2.3 Método Magnético

O método magnético é empregado para medir a espessura de revestimentos quando tanto o substrato quanto o material da camada possuem propriedades magnéticas ou respondem significativamente a campos magnéticos externos. Essa técnica é amplamente utilizada na avaliação de revestimentos ferromagnéticos, como o níquel, aplicados sobre substratos não magnéticos, como certos polímeros ou metais não ferrosos. Além disso, também pode ser utilizada para analisar revestimentos não magnéticos depositados sobre materiais ferromagnéticos, como o aço ou o ferro. No caso específico de camadas galvanizadas mais espessas como as de cromo ou zinco, esse método apresenta desempenho superior ao da indução magnética tradicional (HELMUT-FISCHER, 2025).

A base física da medição magnética está relacionada ao chamado efeito Hall, nomeado em homenagem a Edwin Hall. Esse fenômeno ocorre quando um material condutor, percorrido por corrente elétrica, é submetido a um campo magnético constante. Nesse contexto, os elétrons que circulam pelo condutor são desviados lateralmente devido à ação da força de Lorentz, resultando em uma separação de cargas elétricas em direções perpendiculares ao campo magnético. Essa separação cria uma diferença de potencial conhecida como tensão Hall.

Quando materiais magnéticos estão presentes, como é o caso do revestimento de níquel, o campo magnético local é intensificado, o que eleva a magnitude da tensão Hall gerada. O valor dessa tensão é detectado pelo sistema de medição e convertido, por meio de curvas de calibração específicas da sonda utilizada, em um valor correspondente à espessura da camada de revestimento. Essas curvas relacionam diretamente a variação do sinal de medição com a espessura do material analisado, garantindo precisão e reprodutibilidade nos resultados obtidos (Helmut-Fischer-magnético, 2025).

2.2.4 Método de Micro resistividade

A técnica de micro-resistividade é indicada para a medição da espessura de revestimentos metálicos condutores aplicados sobre substratos isolantes. Essa abordagem é particularmente útil na caracterização de camadas de cobre presentes em placas de circuito impresso (PCIs), incluindo estruturas multicamadas. Uma de suas vantagens é que a medição é restrita à camada superficial condutiva, sem interferência das demais camadas internas da placa, o que permite uma estimativa precisa da espessura do revestimento externo (HELMUT-FISCHER, 2025).

O princípio de funcionamento baseia-se na utilização de uma sonda composta por quatro pinos alinhados em série. Ao posicionar a sonda sobre a superfície do revestimento, uma corrente elétrica é aplicada entre os dois pinos externos. Simultaneamente, a diferença de potencial gerada pela resistência elétrica do material é medida pelos dois pinos internos. A resistência elétrica detectada, por sua vez, é inversamente proporcional à espessura do revestimento condutor. Dessa forma, quanto menor a espessura, maior será a resistência e, conseqüentemente, a queda de tensão registrada. A partir dessa relação, o sistema é capaz de calcular com precisão a espessura da camada condutora analisada (Helmut-Fischer-micro resistividade, 2025).

2.2.5 Método Coulométrico e Método STEP (Simultaneous Thickness and Electrochemical Potential determination)

O método coulométrico é uma técnica eletroquímica tradicional amplamente utilizada para a determinação da espessura de revestimentos metálicos, sendo aplicável a diversos tipos de materiais e substratos. Apesar de sua simplicidade operacional e custo relativamente baixo, especialmente quando comparado a métodos mais sofisticados, como a Fluorescência de Raios X (XRF), trata-se de uma técnica destrutiva, o que pode limitar seu uso em certas aplicações (HELMUT-FISCHER, 2025).

O princípio da coulometria pode ser compreendido como um processo inverso à eletrodeposição: em vez de depositar uma camada metálica sobre um substrato, o método promove a dissolução controlada dessa camada por meio da aplicação de corrente elétrica contínua. Para isso, uma célula eletroquímica, contendo um eletrólito adequado, é posicionada sobre a superfície do revestimento. Essa célula possui uma abertura de área conhecida e delimitada, funcionando como uma "banheira" em miniatura. Quando uma tensão contínua é aplicada, os átomos metálicos da camada superior oxidam-se, liberando íons metálicos na solução eletrolítica e migrando em direção ao cátodo.

Durante o processo de dissolução do revestimento, a corrente permanece constante até que todo o material da camada seja removido. Ao atingir o material subjacente seja o substrato ou uma camada intermediária ocorre uma alteração brusca no potencial do sistema, indicando o fim do processo. Nesse ponto, o equipamento interrompe automaticamente a passagem de corrente. Com base na Lei de Faraday, é possível calcular a espessura da camada dissolvida a partir da intensidade da corrente aplicada e do tempo necessário para completar a remoção da camada.

Na indústria automotiva, é comum o uso de revestimentos complexos constituídos por múltiplas camadas de níquel, com o objetivo de combinar apelo estético como o alto brilho com elevada resistência à corrosão. Para análise dessas estruturas multicamadas, destaca-se o método STEP, desenvolvido como uma extensão da coulometria convencional. O STEP permite monitorar em tempo real a variação do potencial eletroquímico por meio de um eletrodo de referência adicional, geralmente de prata, que é sensível o suficiente para identificar sutis diferenças de potencial entre camadas sucessivas de níquel.

Diferentemente do método coulométrico tradicional, o STEP não interrompe o processo ao identificar uma transição entre camadas, permitindo a medição sequencial de múltiplas camadas em uma única execução. No entanto, a aplicação eficaz dessa técnica exige conhecimento prévio detalhado sobre a estrutura da amostra, incluindo a composição das camadas e suas respectivas propriedades eletroquímicas, para que as transições detectadas possam ser corretamente interpretadas (Helmut-Fischer-coulometrico, 2025).

2.2.6 Método da Titulação

Os métodos de XRF permitem a análise de concentração de um determinado elemento na amostra, mesmo durante a visualização da espessura de camada, sendo possível a análise da amostra em partes por milhão, como em porcentagem, nas demais é necessário a realização de uma titulação.

A técnica de titulação é amplamente empregada em procedimentos analíticos para quantificar a concentração de uma substância presente em solução, geralmente expressa em mol/L. Esse método baseia-se na adição controlada de um reagente de concentração previamente conhecida denominado titulante a uma solução que contém o composto de interesse, até que a reação entre ambos se complete. A substância a ser quantificada, chamada de analito, reage com o titulante de forma estequiometricamente definida, permitindo, por meio da medição do volume de reagente consumido, a determinação precisa de sua quantidade (HELMUT-FISCHER, 2025).

Para que a titulação seja eficaz como método quantitativo, é essencial que a reação química envolvida ocorra de maneira rápida, completa, específica e que seu ponto final possa ser claramente identificado. Esse ponto pode ser detectado por diferentes métodos, tais como a mudança de coloração provocada por indicadores químicos ou por técnicas instrumentais, como a potenciometria, que monitora a variação do potencial elétrico da solução ao longo da titulação (TITULAÇÃO, 2025).

Além de sua aplicação clássica na análise de soluções ácidas ou básicas, a titulação também pode ser adaptada para estimativas indiretas de espessura de camadas de materiais dissolúveis. Nesse caso, ao se conhecer a composição, densidade e área da amostra, é possível correlacionar a quantidade de material consumido na reação com a espessura da camada analisada. Essa abordagem é especialmente útil em contextos nos quais a remoção química controlada do revestimento é viável, proporcionando uma alternativa acessível a outras técnicas mais complexas de medição de espessura.

2.3 Origem da Fluorescência de Raios X

A técnica de Fluorescência de Raios X (XRF) é uma metodologia analítica consolidada no campo da caracterização de materiais, amplamente utilizada para determinar a composição elementar de amostras sólidas, líquidas ou em pó. A origem da XRF remonta à descoberta dos Raios X por Wilhelm Conrad Röntgen, em 1895, marco que deu início a uma série de investigações fundamentais sobre a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Embora o trabalho original de Röntgen não tratasse diretamente da fluorescência de Raios X, sua publicação intitulada “Über eine neue Art von Strahlen” (Sobre um novo tipo de radiação) representou o primeiro passo para o desenvolvimento posterior da técnica.

No início do século XX, Charles Glover Barkla realizou estudos sobre os chamados Raios X característicos, observando que diferentes elementos químicos emitiam radiação de comprimentos de onda específicos ao serem bombardeados com elétrons de alta energia. Em seus artigos, como “The Spectra of the Fluorescent Röntgen Radiations” (1906) e “The Spectra of the Secondary Röntgen Radiations” (1911), Barkla contribuiu significativamente para a compreensão da fluorescência de Raios X como fenômeno físico.

Avanços decisivos também foram proporcionados por Henry G. J. Moseley, que estabeleceu, entre 1913 e 1914, uma relação quantitativa entre o comprimento de onda da radiação emitida por um elemento e seu número atômico. Essa descoberta, conhecida como Lei de Moseley, forneceu a base para o uso sistemático dos espectros de Raios X na identificação de elementos químicos, constituindo o princípio central da análise por XRF.

Outras contribuições relevantes vieram de Manne Siegbahn, que desenvolveu espectrômetros de alta resolução e refinou os métodos de espectroscopia de Raios X, sendo reconhecido com o Prêmio Nobel de Física em 1924. A partir de então, a técnica evoluiu consideravelmente, especialmente a partir da segunda metade do século XX, com o advento de espectrômetros de dispersão em comprimento de onda do inglês “Wavelength Dispersive X-

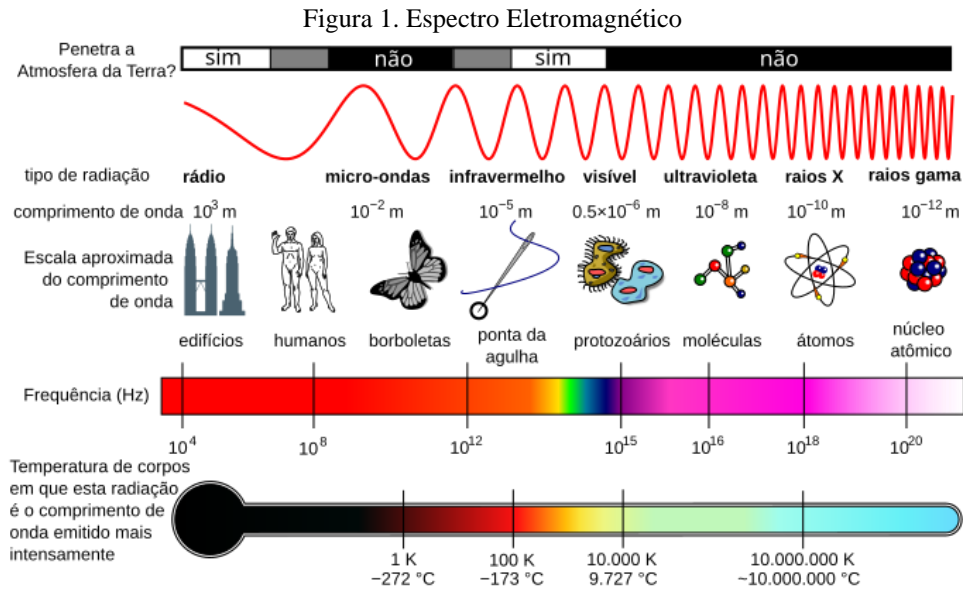
ray Fluorescence (WDXRF)” e, posteriormente, os espectrômetros de dispersão em energia (EDXRF), mais acessíveis e de operação simplificada.

Nos anos 1960 e 1970, o desenvolvimento de detectores semicondutores, como os de silício dopado com lítio [Si(Li)], permitiu maior resolução espectral, contribuindo para a disseminação da técnica em laboratórios acadêmicos e industriais. Estudos clássicos de autores como Jenkins, Bertin, Katsanos e Van Grieken consolidaram os fundamentos da XRF em diferentes materiais e contextos de aplicação.

A partir de 1990, com os avanços em eletrônica digital e modelagem computacional, surgiram os primeiros softwares baseados em parâmetros fundamentais, que permitiram a análise quantitativa sem a necessidade de padrões específicos. Tais desenvolvimentos possibilitaram aplicações mais sofisticadas da técnica, como a medição de espessura de camadas de recobrimento, análise de materiais multicamadas e determinação de espessuras na faixa de nanômetros.

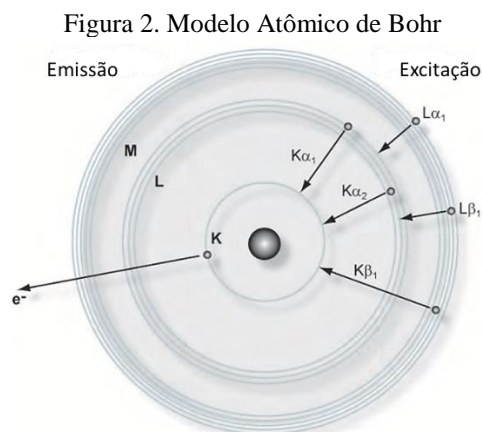
2.4 Raios X

Os Raios X, ou Raios de Röntgen, são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda aproximadamente dentro da faixa de 0,005 nm até 10 nm. Na extremidade de comprimento de onda curto, eles se sobrepõem aos Raios Gama, e na extremidade de comprimento de onda longa, eles se aproximam da radiação ultravioleta. Algumas das propriedades dos Raios X são: a) invisíveis, b) se propagam em linhas retas e com uma velocidade de 3×10^8 m/s, assim como a luz, c) não são afetados por campos elétricos e/ou magnéticos, d) são absorvidos de maneira diferente ao passar por material de composição, densidade ou espessura variada, e) pode ser refletido, difratado, refratado e polarizado, f) são capazes de ionizar gases, g) são capazes de afetar propriedades elétricas de líquidos e sólidos, h) são capazes de escurecer uma chapa fotográfica, i) são capazes de liberar fotoelétrons e elétrons de recuo, j) são capazes de produzir reações biológicas (por exemplo, danificar ou matar células vivas e produzir mutações genéticas). A Figura 1 mostra o espectro eletromagnético desde os comprimentos de onda longos formado pelas ondas de rádio até os mais curtos formado pelos raios gama.



Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro_eletromagn%C3%A9tico acessado em 11/02/2025.

A radiação eletromagnética surge quando partículas carregadas eletricamente (elétrons, prótons etc.), especialmente elétrons, perdem energia devido a mudanças em seu movimento, como aceleração ou desaceleração, alteração de direção ou transição para um nível de energia mais baixo na estrutura atômica. Esses processos são cruciais na geração de Raios X usados em diferentes tipos de análise. Para uma compreensão mais profunda, na Figura 2 demonstra o modelo atômico de Bohr que oferece *insights* sobre os eventos que ocorrem na estrutura atômica (Schlotz, 2006).



Fonte: Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) (Schlotz, 2006).

O núcleo atômico, carregado positivamente, é cercado por elétrons que orbitam em áreas determinadas, conhecidas como "camadas". As variações na força das ligações dos elétrons com o núcleo são evidentes, dependendo da camada ou nível que ocupam, refletindo-se em diferentes níveis energéticos. Essa distinção nos níveis de energia é frequentemente referida

como energia de ligação ou camadas energéticas. É exigida uma quantidade mínima de energia definida para liberar um elétron da camada mais interna de um átomo. A liberação de um elétron de uma camada mais externa requer uma quantidade mínima de energia menor do que a necessária para liberar um elétron da camada mais interna. À medida que se afastam do núcleo as camadas possuem diferenças de energia, sendo uma camada de maior energia e uma camada de menor energia. Essa quantidade mínima de energia necessária para a liberação de um elétron, e conseqüentemente a energia com a qual ele está ligado ao átomo, é conhecida como energia de ligação do elétron ao átomo (Schlotz, 2006). A energia de ligação eletrônica pode ser calculada de modo aproximado, aplicando-se a teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio e átomos hidrogenóides, e posteriormente, fazendo-se algumas considerações sobre as experiências de Moseley. Desse modo, a Equação 1 permite o cálculo aproximado dessa energia para os elétrons das camadas K e L dos átomos de um elemento.

$$E = 13.65 \frac{(Z-b)^2}{n^2} \quad (1)$$

Sendo E a energia de ligação eletrônica (eV); Z o número atômico do elemento emissor dos Raios X; b a constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7.4, para as camadas K e L, respectivamente e n o número quântico principal do nível eletrônico (n=1 para camada K, n=2 para camada L).

A energia de ligação de um elétron em um átomo é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento. Cada camada eletrônica é designada com as letras K, L, M, N, entre outras, sendo a camada mais interna a K. A camada K, por exemplo, acomoda dois elétrons, enquanto a camada L possui três subníveis e pode abrigar até oito elétrons. A configuração de subníveis das camadas, como M, que tem cinco subníveis, permite acomodar até dezoito elétrons (Schlotz, 2006).

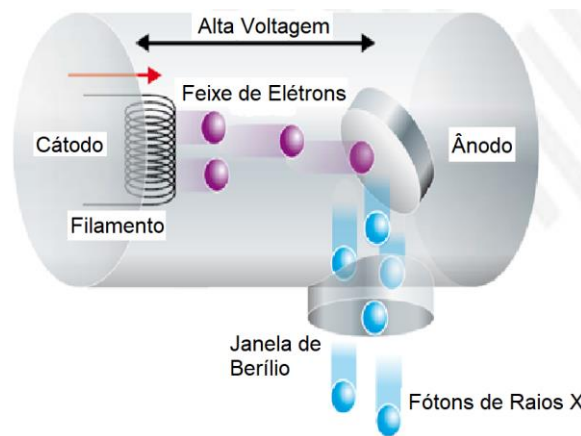
2.5 Tubos de Raios X e os Fundamentos da Fluorescência por Raios X

Para provocar a emissão dos raios X característicos dos elementos que constituem a amostra, a excitação da amostra pode ser feita de várias maneiras: excitação por partículas aceleradas como elétrons, prótons ou íons; excitação por raios X, partículas Alfa, partículas Beta negativas ou raios Gama emitidos por radionuclídeos ou usando Raios X gerados por equipamentos construídos para esta finalidade, também denominados tubos de Raios X, que é o método mais utilizado no processo de excitação atualmente.

Os tubos de raios X são dispositivos essenciais na geração de Raios X, utilizados em diversas aplicações. O funcionamento de um tubo de Raios X baseia-se em princípios físicos que envolvem a aceleração de elétrons e sua interação com um alvo metálico.

Um tubo de Raios X consiste em um invólucro de vidro ou metal, que contém um cátodo e um ânodo em um ambiente de vácuo, conforme mostrado no desenho esquemático na Figura 3. O cátodo é geralmente um filamento de tungstênio que, quando aquecido por uma corrente elétrica, emite elétrons por efeito termiônico. Esses elétrons são então acelerados em direção ao ânodo devido a uma alta diferença de potencial (tensão) aplicada entre o cátodo e o ânodo. A tensão aplicada pode variar de alguns quilovolts (kV) a centenas de quilovolts, dependendo da aplicação específica do tubo de Raios X.

Figura 3. Desenho esquemático de um tubo de raios X com janela de berílio na lateral



Fonte: Adptado do Manual da Panalytical, Theory of XRF, (Brouwer, 2018).

O ânodo, também conhecido como alvo, é tipicamente feito de um metal de alto ponto de fusão, como o tungstênio, molibdênio, prata, ouro ou cobre. Quando os elétrons acelerados colidem com o ânodo, uma série de interações ocorre, resultando na produção de Raios X. Essas interações podem ser divididas em dois processos principais: a radiação de Bremsstrahlung e a emissão de Raios X característicos.

A radiação de Bremsstrahlung, ou radiação de frenagem, ocorre quando os elétrons acelerados são desacelerados ao interagir com o campo elétrico dos núcleos dos átomos do ânodo. Essa desaceleração provoca a emissão de fótons de Raios X com um espectro contínuo de energias, que vão desde zero até a energia máxima dos elétrons incidentes. A radiação de Bremsstrahlung é responsável pela maior parte da radiação emitida por um tubo de Raios X e forma o fundo contínuo no espectro de Raios X.

Além da radiação de Bremsstrahlung, a colisão dos elétrons com os átomos do ânodo pode resultar na ejeção de elétrons das camadas internas dos átomos do ânodo, criando vacâncias. Quando essas vacâncias são preenchidas por elétrons de camadas mais externas, Raios X característicos são emitidos. Esses Raios X têm energias discretas que são específicas dos elementos presentes no ânodo, resultando em picos distintos no espectro de Raios X. Por exemplo, um ânodo de tungstênio emitirá Raios X característicos com energias correspondentes às transições eletrônicas entre as camadas K, L e M do tungstênio.

O design do tubo de Raios X também inclui mecanismos para dissipar o calor gerado pela colisão dos elétrons com o ânodo. A maior parte da energia dos elétrons é convertida em calor, podendo chegar a 99%, e apenas uma pequena fração é convertida em Raios X. Para evitar o superaquecimento, o ânodo pode ser rotativo, distribuindo o calor sobre uma área

maior, ou pode ser resfriado por meio de sistemas de refrigeração, como água ou óleo, sendo os mais modernos com refrigeração via efeito Peltier (Annandale and Spofford, 1902).

A eficiência e a qualidade dos Raios X gerados por um tubo de Raios X dependem de vários fatores, incluindo a tensão aplicada, a corrente do tubo, o material do ânodo e o design do tubo. A tensão aplicada determina a energia máxima dos Raios X emitidos, enquanto a corrente no tubo controla a quantidade de Raios X produzidos. O material do ânodo influencia as energias dos Raios X característicos emitidos, e o design do tubo afeta a dissipação de calor e a estabilidade do feixe de Raios X.

Uma vez iniciado o processo de excitação da amostra, existe a possibilidade que os átomos presentes na amostra sejam ionizados, através do processo de retirada de elétrons das suas respectivas camadas eletrônicas, com a criação de vacâncias nessas camadas, que deverão ser ocupadas por elétrons de camadas mais externas. Como existe diferença na energia de ligação dos elétrons nos dois níveis energéticos, ocorre a emissão de um Raio X característico, com energia característica, cujo valor dependa da diferença de energia de ligação do elétron nos dois níveis energéticos, podendo ser calculada pela Equação 2.

$$E_x = E_i - E_f \quad (2)$$

Sendo E_x a energia do Raio X característico emitido; E_i e E_f as energias do elétron nos níveis inicial e final, respectivamente.

A detecção dos Raios X característicos pode ser feita basicamente de duas formas. Até 1966 a detecção era feita usando espectrômetros de fluorescência por dispersão em comprimento de onda WDXRF (JENKINS, 1981), porém com os avanços da eletrônica, novos detectores surgiram, mais baratos e com boa resolução em energia, podendo ser usados para discriminar os Raios X característicos pela sua energia, sendo essa técnica denominada Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) (BERTIN, 1975; IAEA, 1970; KATSANOS, 1980; SIEGBAHN, 1965).

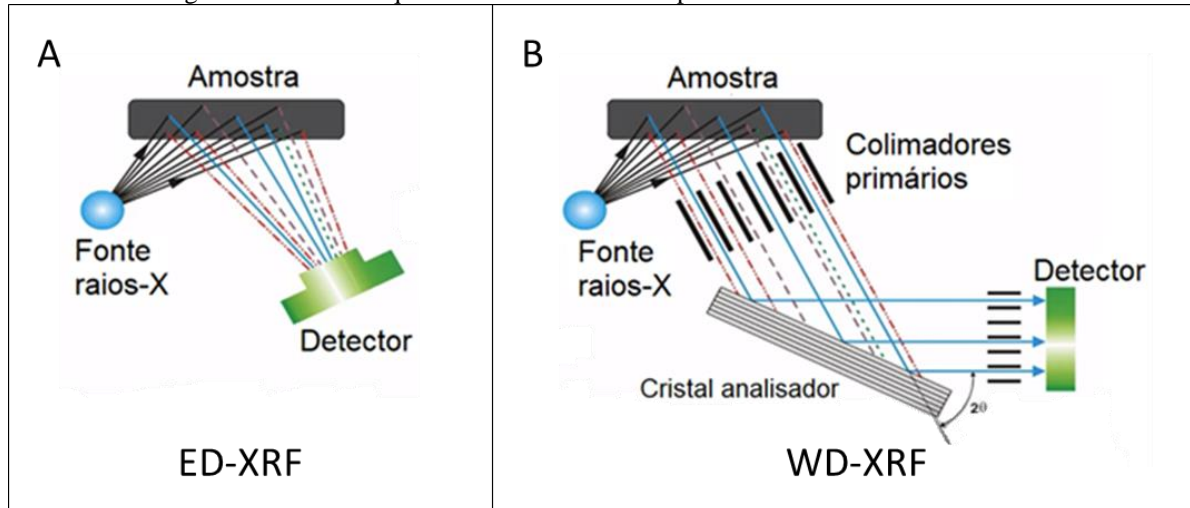
Do ponto de vista da física, ambas as técnicas (WDXRF e EDXRF) conduzem aos mesmos resultados, uma vez que a energia dos Raios X característicos está correlacionada ao comprimento da onda através da Equação 3.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

Sendo c a velocidade da luz no vácuo; λ o comprimento de onda e h a constante de Planck.

A Figura 4 mostra, através do desenho esquemático, como essas duas técnicas funcionam. Na Figura 4-A é mostrado o esquema experimental usado pela técnica de EDXRF e na Figura 4-B é mostrado o esquema usado pela técnica de WDXRF.

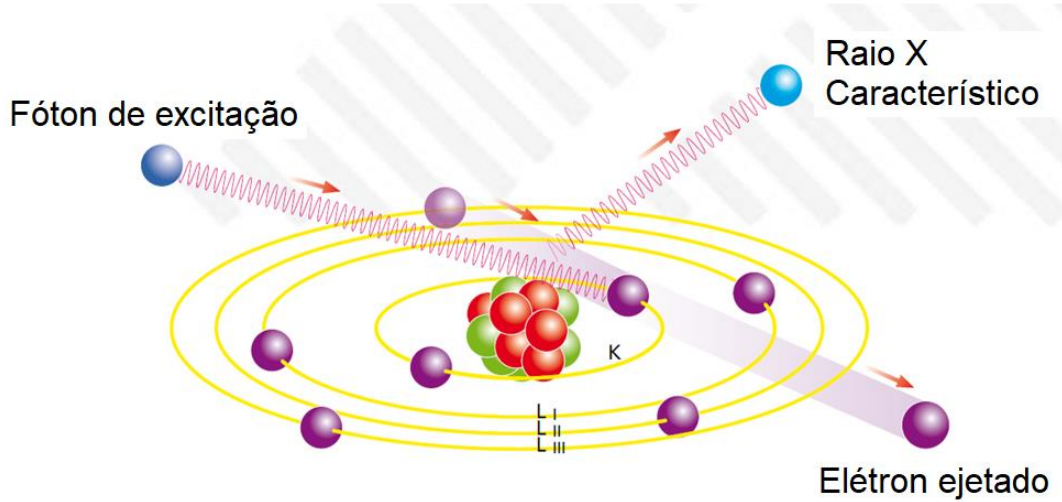
Figura 4. Desenho esquemático mostrando os espectrômetros EDXRF e WDXRF.



Fonte: Adaptado de: <https://www.atomikateknik.com/uploads/belgeler/mikronize-madencilikte-xrf-spektrometrisi-43391.pdf>. Consulta feita em 17/02/2025.

A Produção dos Raios X característicos, conforme mostra o desenho esquemático da Figura 5, pode ser descrita seguindo os passos: a) quando um fóton de Raio X (vindo da fonte de excitação) com energia suficiente colide com um átomo da amostra, ele pode arrancar elétrons das camadas inferiores, como por exemplo da camada K; b) um elétron da camada L pode preencher a vacância formada na camada K. Como o elétron da camada L tem energia de ligação maior que o da camada K (Equação 2), o excesso de energia é liberado na forma de um Raio X característico, sendo denominado esses Raios X de K_{α} . A energia desse Raio X é igual a diferença de energia de ligação que o elétron ocupava nessas duas camadas; c) se o átomo preencher a vacância da camada K, com um elétron vindo da camada M, neste caso é emitido um Raio X característico denominado K_{β} , com energia igual a diferença de energia de ligação que o elétron tinha nestas duas camadas. Se o elétron vier da camada N o Raio X característicos receberia o nome de K_{γ} .

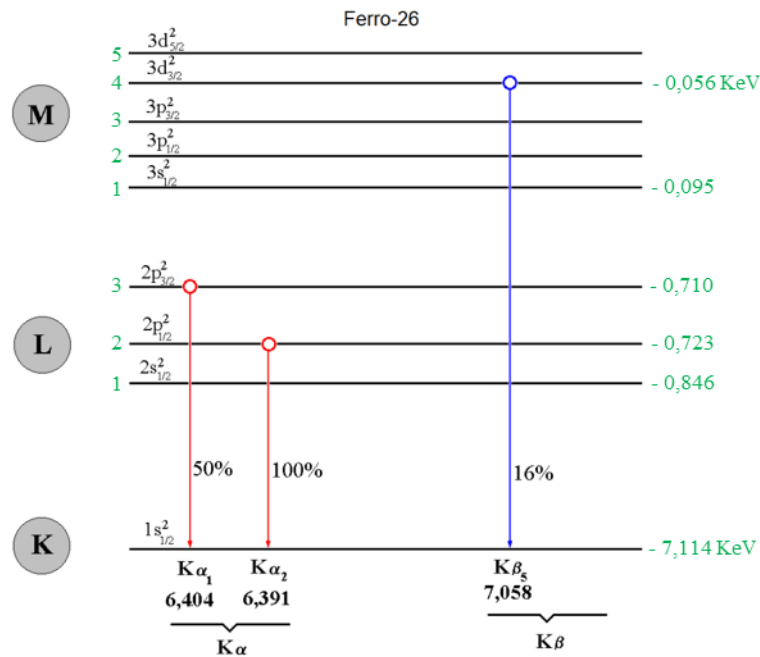
Figura 5. Esquema de produção de Raios X característicos.



Fonte: Adaptado do Manual da Panalytical, Theory of XRF, (Brouwer, 2018).

Neste trabalho usa-se a notação de Siegbahn (SIEGBAHN, 1965) que indica a linha pelo símbolo do elemento seguido pelo nome da camada onde a vacância inicial foi gerada mais a letra grega (α , β , γ e etc.) indicando a intensidade relativa da linha, como por exemplo, um Raio X característico produzido por um átomo de Ferro, devido a transição de um elétron da camada M para a camada K, será representado pelo símbolo Fe- K_{β} , conforme mostra a Figura 6.

Figura 6. Diagrama dos níveis energéticos e intensidades relativas de emissão dos Raios X característicos emitidos pelo elemento Ferro.



Fonte: Adaptado de: Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF) (Nascimento Filho, 1999).

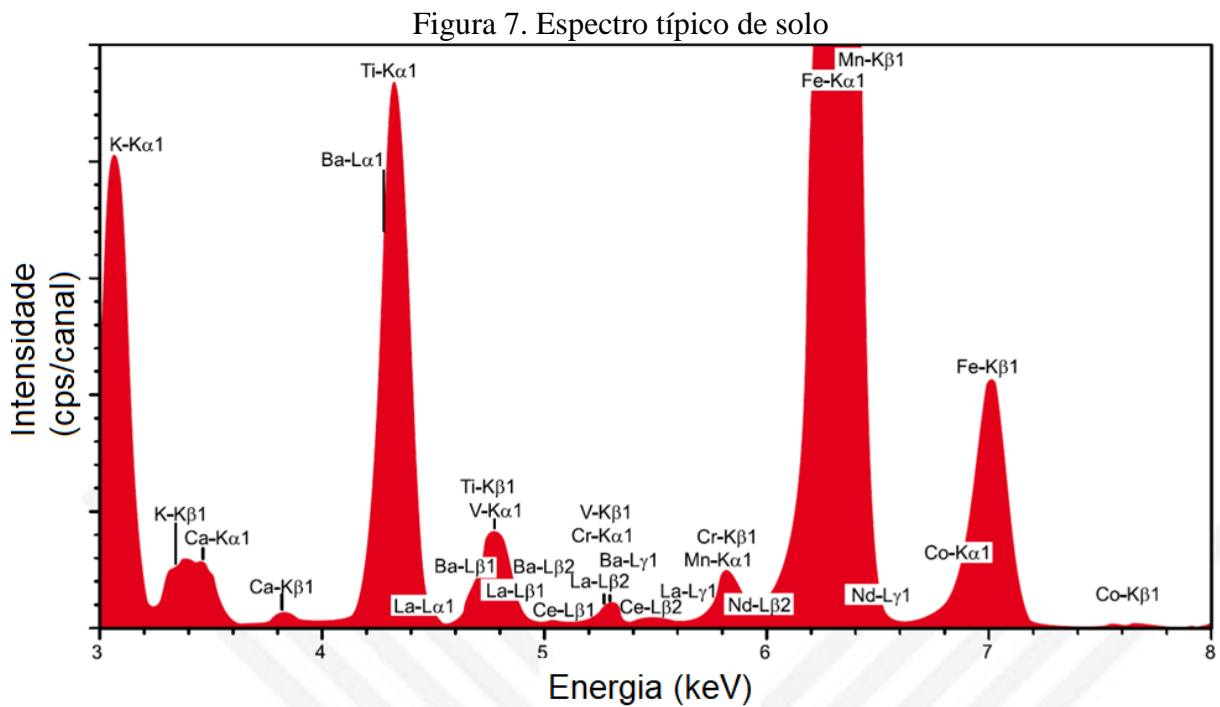
A energia dos Raios X característicos pode ser calculada através da Lei de Moseley, conforme mostra a Equação 4. A energia E_{mn} de transição de uma camada m para outra n é proporcional ao quadrado do número atômico.

$$E_{mn} = R_H(z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (4)$$

Sendo R_H a constante de Rydberg e σ uma constante que depende da quantidade de elétrons presentes no átomo, denominada blindagem eletrônica. A lei de Moseley é válida aproximadamente para o intervalo de número atômico entre 22 até 35. Por exemplo, no caso de uma transição da camada L para a camada K, ou seja, a emissão de um Raio X característico K_α , tem-se $m=2$ e $n=1$.

Uma vez produzidos os Raios X característicos, eles podem ter sua energia identificada usando a Lei de Moseley (Equação 4), sendo necessário para isso um sistema experimental que consiga discriminar a energia dos Raios X característicos. Conforme já discutido, isso pode ser feito usando a técnica da fluorescência de Raios X por dispersão em energia (EDXRF), que é a técnica usada neste estudo.

A Figura 7 mostra um espectro típico de solo, mostrando algumas transições, obtido com um sistema que usa a técnica de EDXRF.



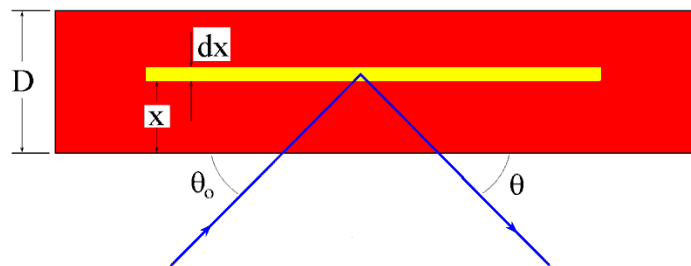
Fonte: Adaptado do Manual da Panalytical, Theory of XRF, (Brouwer, 2018).

Neste trabalho, a técnica de fluorescência por dispersão em energia (EDXRF) é usada em todas as análises.

2.6 Equação Fundamental da XRF

Para excitação mono energética da amostra, há uma relação simples entre a intensidade de uma linha característica (K_α e L_α) e a concentração de um elemento na amostra. Assumindo uma amostra homogênea com espessura uniforme D e, desprezando os efeitos de reforço (*enhancement*), a intensidade da linha K_α de um elemento de interesse, produzida numa camada dx , a uma profundidade x (Figura 8), é produto de três probabilidades (Nascimento Filho, 1999):

Figura 8. Representação esquemática da geometria de excitação para feixe mono energética em fluorescência de Raios X.



Fonte: Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF) (Nascimento Filho, 1999).

1º A probabilidade P_1 da radiação de excitação atingir a camada dx , a uma profundidade x , é dada por:

$$P_1 = e^{-\mu_0 \cdot \rho_0 \cdot x / \sin \theta_0} \quad (5)$$

em que:

μ_0 = coeficiente de absorção de massa da matriz ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) na energia dos fótons incidentes,

ρ_0 = densidade da matriz ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

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

2° A probabilidade P_2 da radiação de excitação produzir uma vacância nos átomos de um elemento de interesse, contidos na camada dx , com conseqüente produção de Raios X característicos, é dada por:

$$P_2 = \tau \cdot w \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot f \cdot \rho \cdot dx \quad (6)$$

em que:

τ = coeficiente de absorção de massa para efeito fotoelétrico do elemento de interesse ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) na energia de excitação,

w = rendimento de fluorescência da camada K,

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

f = fração de fótons K emitidos como raios K_α característicos, e

ρ = “densidade” ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) ou concentração do elemento de interesse em base de volume na camada dx .

3° A probabilidade P_3 do Raio X característico K_α , produzido na camada dx , não ser absorvido na espessura x e atingir o detector, produzindo um pulso eletrônico (ou uma contagem), é dada por:

$$P_3 = e^{-\mu \cdot \rho_0 \cdot x / \text{sen}\theta} \cdot \epsilon \quad (7)$$

em que:

μ = coeficiente de absorção de massa da matriz ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),

ϵ = eficiência do detector na energia dos fótons característicos, e

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

Segundo Nascimento Filho (1999), todas essas probabilidades podem ser agrupadas em uma única equação para a obtenção da intensidade fluorescente (contagens/seg.) para um dado elemento de interesse, através da Equação 8.

$$I = S.C. \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi} \quad (8)$$

em que:

S = representa a sensibilidade do espectrômetro de Raios X para o elemento de interesse,

C = concentração do elemento em base de massa (grama do elemento/grama da amostra),

χ = Coeficiente de absorção de massa total.

D = Espessura do objeto a ser lido.

Em algumas situações, em vez de usar a concentração **C**, prefere-se usar a densidade superficial **c** do elemento na amostra (grama do elemento na amostra/cm²), ou seja:

$$c = \frac{C}{\rho_o \cdot D} \quad (9)$$

Deste modo a Equação (8) pode ser escrita como:

$$I = S.c. \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_o \cdot D}}{\chi \cdot \rho_o \cdot D} \quad (10)$$

Definindo o fator de absorção **A** para o elemento de interesse, como:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_o \cdot D}}{\chi \cdot \rho_o \cdot D} \quad (11)$$

Chega-se finalmente à equação geral da fluorescência de raios X, para feixe mono energético e para uma transição do tipo K_α , conforme mostra a Equação 12. De maneira análoga, as mesmas equações podem ser obtidas para outras transições.

$$I = S.c.A \quad (12)$$

2.7 Obtenção da Espessura de Camada de Recobrimento via XRF

O processo para se obter a espessura de camada de recobrimento de determinado elemento químico (*i*), depositado sobre um substrato, usando a técnica da fluorescência por

Raios X, baseia-se na equação (12) (Van Grieken, 2021), reescrita em termos da densidade do material em análise (ρ_i) e da densidade superficial c (g/cm²) do elemento na amostra (grama do elemento na amostra/cm²), conforme mostrado na equação (13):

$$\rho_i = \frac{m}{V} = \frac{m}{Area \cdot e_i} = \frac{c}{e_i} \quad (13)$$

em que:

ρ_i = é a densidade (g/cm³) do material da camada que está sendo analisada;

m = massa do material (g);

V = volume do material (cm³);

Área = área da amostra em análise (cm²);

e_i = é a espessura (cm) da camada (i) em análise;

c = densidade superficial do elemento na amostra (massa/Área).

Substituindo a equação (13) na equação (12), chega-se, finalmente, à expressão usada para se obter a espessura da camada do elemento (i) em análise, como mostrado na Equação 14.

$$e_i = \frac{I_i}{\rho_i A S_i} \quad (14)$$

Conforme já definido anteriormente, I_i é a intensidade dos Raios X característicos (c.p.s.) que chegam no detector; S_i é a sensibilidade elemental (c.p.s. cm² g⁻¹) determinada das curvas de calibração, A é o fator de absorção, que para filmes metálicos pode ser considerado igual à unidade e ρ_i é a densidade (g cm⁻³) do material da camada que está sendo analisada.

Para que a equação (14) forneça a espessura correta da camada de revestimento em análise, há necessidade do uso de material de referência (padrões), a fim de se efetuar a calibração do sistema de fluorescência, para a obtenção da sensibilidade elemental S_i .

O objetivo principal deste trabalho foi validar o método da XRF para a obtenção da espessura de camadas, principalmente de materiais revestidos por múltiplas camadas usando o software Stratos, pois, segundo o fabricante, ele não requer o uso de material de referência para o cálculo da sensibilidade elemental (S_i), uma vez que as curvas de calibração utilizadas pelo software Stratos são as mesmas utilizadas para análise elemental, as quais já se possui, pois

fazem parte do pacote original de dados previamente instalados no equipamento. Parece simples, mas essa característica do módulo Stratos é de suma importância, pois elimina a necessidade de se calibrar o equipamento para cada tipo de camada de revestimento ou substrato que se deseja medir, colocando o método da XRF num patamar superior, quando comparado às técnicas tradicionais para obtenção da espessura de camadas.

2.8 Análises Estatísticas

2.8.1 Análise Multivariada

A análise multivariada refere-se ao estudo das relações entre conjuntos de medidas, de mais de uma variável ou atributo, realizadas em uma amostra de objetos. Neste trabalho, o software FingerPrint, que é uma das ferramentas testadas, usa análise estatística multivariada para agrupar os objetos em análise, cujos atributos são os elementos químicos detectados e suas respectivas concentrações, usando a técnica da EDXRF.

O FingerPrint usa dois métodos para fazer as análises multivariadas: i) o método de decomposição em componentes principais (PCA – Principal Component Analysis), usado para se verificar quais elementos químicos contribuem com mais informações, possibilitando assim a caracterização de cada objeto em análise e ii) o método de análise por Agrupamento (Clustering Analysis), o qual é usado para se observar similaridades entre objetos e suas características, servindo como ferramenta para produzir uma impressão digital dos objetos analisados. A Análise Multivariada foi escolhida por agrupar ao máximo as variâncias obtidas nos resultados, com o objetivo de reduzir o conjunto de informações oriundas da EDXRF em menos variáveis ou componentes principais, através de combinações lineares das variáveis originais (HAMMER, 2021; MANLY, 2008).

2.8.2 Análise Por Componentes Principais (PCA)

Análise por Componentes Principais (PCA – Principal Component Analysis) busca reduzir a dimensionalidade dos dados, expressando-os em termos de novas variáveis chamadas componentes, que são combinações lineares das variáveis originais. Essas componentes são calculadas de forma hierárquica, ou seja, em ordem decrescente de informação que cada uma pode abranger sobre o conjunto de dados.

Se variáveis originais estiverem muito correlacionadas, então elas transportam a mesma informação, ou seja, há uma redundância substancial. Usando a redução de dimensionalidade proporcionada pelas componentes principais (que retêm a maioria da informação) a análise de dados torna-se mais simples. Como consequência, há um balanço a ser feito entre simplicidade e objetividade (menos componentes principais) e riqueza e detalhamento das informações obtidas (utilizando mais componentes).

As componentes principais são variáveis produzidas como combinações lineares das variáveis originais em ordem de significância de informação. A primeira componente principal contém a maior variância existente entre as variáveis originais. Se os dados forem bivariados, essa apresenta um eixo orientado ao longo do maior eixo definido pela distribuição dos dados no espaço bidimensional, o mesmo ocorrendo para dimensões maiores. A segunda componente define um eixo ortogonal ao primeiro, de modo que a variância restante seja ainda a maior possível. E assim sucessivamente para as demais componentes.

Como resultado, devido à ortogonalidade obtida, as componentes principais são mutuamente não correlacionadas e cada uma delas explica a maior quantidade possível de variação ainda não explicada pelas componentes anteriores (hierarquicamente acima dela). Dentro deste contexto, faz sentido usar a análise por PCA, quando toda variância está concentrada em poucos componentes (Härdle and Simar, 2015; Paulino Estanagel et al., 2020).

2.8.3 Análise Por Agrupamentos (Clustering)

A análise de agrupamentos consiste em procurar subdividir os objetos em grupos, de tal maneira que objetos com atributos semelhantes fiquem próximos entre si em algum espaço de representação gráfico adequado. Nesse espaço pode-se então perceber a formação de grupos, com uma separação razoavelmente nítida entre si.

Nesse processo de subdivisão, as distâncias entre os objetos do mesmo grupo devem ser as menores possíveis, comparadas com as distâncias entre objetos de grupos diferentes. Tais distâncias devem ser definidas a partir das medidas dos atributos, estabelecendo-se o quanto o conjunto de atributos seja diferente em cada objeto.

Os espaços de representação tipicamente utilizados são gráficos bi ou tri dimensionais, para dois ou três atributos, e os dendrogramas, para três ou mais atributos. Nos gráficos, cada objeto aparece como um ponto. Os dendrogramas são representações em forma de árvore em que cada terminal ou folha representa um objeto e os ramos representam os grupos.

A forma de comparar objetos que apresentam N características é realizar agrupamentos por similaridade (Clustering Analysis). Objetos muito semelhantes entre si apresentam poucas diferenças nessas N características.

O software FingerPrint usa a análise por Agrupamento para formar grupos de objetos que têm propriedades (físico-químicas) similares.

2.9 Aplicações da Técnica EDXRF com o Equipamento Epsilon 1

O Epsilon 1 é um espectrômetro compacto de bancada, especialmente projetado para análises rápidas com boa resolução, portabilidade e operação em condições atmosféricas sem necessidade de vácuo ou hélio. Seu tubo de raios X com ânodo de prata, detector SDD (Silicon Drift Detector) e interface amigável permitindo aplicações em todas as áreas do conhecimento, desde análises ambientais do sistema solo, planta, água e atmosfera até estudos na área farmacêutica e de alimentos.

Um exemplo significativo de sua aplicação em estudos ambientais encontra-se no trabalho de Caldana et al. (2023), no qual o Epsilon 1 foi utilizado para investigar a concentração de metais pesados em cascas de árvores urbanas e amostras de solo na cidade de Sorocaba/SP, com especial atenção a áreas de potencial contaminação por metais pesados, como o entorno da antiga fábrica de baterias Saturnia S.A. Os pesquisadores coletaram amostras de diferentes espécies arbóreas, como ipê, sibipiruna e pinus, em regiões com histórico industrial e aplicaram a técnica EDXRF para identificar e quantificar elementos como Pb, Cd, As e Zn.

Os resultados evidenciaram níveis significativamente elevados de chumbo (Pb) em áreas próximas à antiga fábrica de baterias automotivas da Saturnia, com valores acima dos limites considerados seguros para ambientes urbanos. A metodologia utilizada mostrou-se eficaz na identificação de contaminantes sem a necessidade de digestão química das amostras, demonstrando o alto potencial do Epsilon 1 em análises de campo e triagem ambiental. A praticidade do equipamento permitiu não apenas detectar metais tóxicos, mas também oferecer subsídios para ações de remediação e políticas públicas voltadas à saúde e ao meio ambiente.

Complementando esse panorama, destaca-se também o estudo desenvolvido por Estanagel (2019), que aplicou a técnica EDXRF na caracterização química de extratos secos e plantas medicinais moídas, com vistas à avaliação da segurança e qualidade de matérias-primas utilizadas na produção de fitoterápicos. A dissertação, elaborada no âmbito do Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas da Universidade de Sorocaba, demonstrou a

importância do monitoramento de elementos-traço e contaminantes em produtos de origem vegetal, amplamente comercializados no Brasil.

Utilizando um sistema experimental montado com componentes da empresa Amptek (EUA), incluindo uma fonte de raios X portátil e um detector SDD — com especificações técnicas similares ao Epsilon 1 —, o estudo analisou 20 amostras (extratos e plantas moídas) convertidas em pastilhas por prensagem a 15 toneladas. O sistema foi calibrado com materiais de referência para garantir a acurácia das quantificações. A técnica permitiu identificar 26 elementos químicos diferentes, entre eles os metais pesados As, Cd, Hg e Pb, com concentrações medidas em triplicata e apresentadas com seus respectivos desvios-padrão.

Além das análises convencionais, o estudo incorporou técnicas de estatística multivariada, como análise de agrupamento (*clustering*) e análise de componentes principais (PCA), para melhor compreender as correlações entre os elementos e os diferentes tipos de amostras vegetais. As evidências mostraram que determinados extratos apresentavam concentrações de metais pesados acima dos limites permitidos por farmacopeias nacionais e internacionais, reforçando a necessidade de controle rigoroso da composição elementar em produtos naturais.

O trabalho de Estanagel também promoveu uma comparação crítica entre a técnica EDXRF e métodos mais convencionais, como a espectrometria de absorção atômica (AAS) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Embora esses métodos apresentem alta sensibilidade, exigem etapas mais complexas de preparo de amostras, maior custo por análise e, frequentemente, o uso de reagentes agressivos. Em contrapartida, o EDXRF — especialmente com equipamentos como o Epsilon 1 — demonstrou-se mais acessível, sustentável e adequado a laboratórios com infraestrutura limitada.

Com base nesses dois estudos — um voltado à análise ambiental e outro ao controle fitoquímico —, é possível afirmar que o EDXRF representa uma solução tecnológica versátil e robusta para diversas demandas científicas e regulatórias. O uso do Epsilon 1 ou sistemas similares oferece uma alternativa moderna e eficiente para a detecção de contaminantes, especialmente em contextos em que rapidez, portabilidade e custo reduzido são fatores decisivos. Tais aplicações não apenas fortalecem a base científica em torno da segurança química de produtos e ambientes, mas também reforçam a relevância da técnica como ferramenta interdisciplinar, capaz de atender às exigências de áreas como farmacognosia, saúde pública, engenharia ambiental e controle industrial.

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo Geral

O propósito deste trabalho é validar a Técnica de Fluorescência de Raios X (XRF) para estudos quantitativos e qualitativos na análise de camadas de revestimentos, ou seja, filmes metálicos depositados em superfícies, através da identificação elementar das camadas metálicas sobre um substrato metálico ou não metálico, bem como suas respectivas medidas de espessuras, utilizando o equipamento Epsilon-1 e os softwares Stratos e FingerPrint, sem o uso de padrões de calibração. Os resultados obtidos foram comparados com valores obtidos via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) considerados como padrão ouro neste estudo.

3.2 Objetivos Específicos

- Testar os softwares Stratos e FingerPrint, adquiridos para compor o pacote de softwares instalados no espectrômetro de Fluorescência de Raios X da Universidade de Sorocaba.
- Realizar medições da espessura de camadas metálicas sobre substratos metálicos e não metálicos, bem como de filmes metálicos depositados por processos de recobrimento, sem o uso de padrões de calibração.
- Avaliar a precisão e a aplicabilidade das análises realizadas pelos softwares Stratos (espessura de camadas) e FingerPrint (assinatura digital de objetos analisados), integrados ao software Omnian, responsável pelo processamento das informações para obtenção da análise química elementar.
- Verificar se os softwares cumprem a promessa do fabricante (Malvern Panalytical) quanto à precisão e facilidade de uso, operando sem calibração prévia e oferecendo uma solução versátil para análise por XRF.
- Comparar os resultados obtidos pelos softwares com medições realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento Jeol IT-200, considerado padrão-ouro para espessura de camadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Métodos

A metodologia adotada neste estudo fundamenta-se na aplicação da técnica de Fluorescência de Raios X (XRF) para a análise qualitativa e quantitativa de elementos químicos presentes em camadas metálicas, com validação dos resultados obtidos por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A análise foi realizada utilizando o espectrômetro de fluorescência de Raios X por dispersão de energia (EDXRF), modelo Epsilon 1, fabricado pela empresa Malvern Panalytical (MALVERN PANALYTICAL, 2025). Esse equipamento é dotado de uma fonte de Raios X com alvo de prata, cuja excitação pode ser ajustada entre 10 kV e 50 kV, e de um detector de silício do tipo SDD (Silicon Drift Diode) com resolução energética de 125 eV. As medidas foram realizadas sob pressão atmosférica, o que limita a detecção de elementos com número atômico inferior a 11 (como o sódio), mas permite a análise de elementos até aproximadamente $Z = 100$ (AMPTEK, 2025).

A técnica de XRF baseia-se na excitação dos átomos presentes na amostra, provocando a emissão de Raios X característicos de cada elemento químico. A intensidade dessas emissões está diretamente relacionada à espessura e à concentração dos materiais presentes nas diferentes camadas da amostra (OLIVEIRA, 2018). Para o tratamento dos dados obtidos, foram utilizados três softwares integrados: o Omnian, responsável pela análise elementar sem padrões de calibração; o Stratos, especializado na determinação de espessuras e composições de camadas metálicas (STRATOS SOFTWARE, 2024); e o FingerPrint, utilizado para a identificação, comparação e controle de qualidade de amostras por meio de correspondência espectral estatística (FINGERPRINT SOFTWARE, 2021).

O software Stratos, em especial, adota algoritmos baseados em Parâmetros Fundamentais, sendo capaz de corrigir os efeitos de fluorescência secundária (efeito matriz) e calcular com precisão a espessura das camadas, mesmo em estruturas multicamadas (EPSILON 3 SOFTWARE, 2021). Além disso, conta com recursos como o Analista Virtual, que otimiza automaticamente as configurações analíticas com base nas informações fornecidas sobre a amostra, como tipo de substrato, densidades e número de camadas. Durante a análise, fatores como profundidade crítica, sobreposição de linhas espectrais e atenuação dos Raios X foram considerados para garantir a acurácia dos resultados.

A fim de validar as medidas de espessura obtidas via XRF, foi empregada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento Jeol JSM-IT200, com

capacidade de ampliação de até 300.000 vezes e resolução de aproximadamente 3 nm. Esse microscópio, pertencente ao laboratório da Universidade de Sorocaba, está equipado com um sistema de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), permitindo a obtenção de dados complementares sobre a composição elementar das superfícies analisadas (JEOL, 2025). A MEV foi empregada como método de referência, devido à sua elevada resolução espacial e precisão na determinação da espessura das camadas de recobrimento (DOCPLAYER, 2025).

A metodologia aqui descrita permite uma análise robusta, confiável e não destrutiva das amostras, conciliando os benefícios da XRF

4.1.1 Método da Fluorescência por Raios X

Os elementos químicos são definidos pelo seu número atômico Z na tabela periódica dos elementos ou pelo número de seus elétrons em um estado neutro. As energias de ligação ou os níveis de energia em cada elemento são diferentes e característicos para cada elemento como resultado do número variável de elétrons (cargas negativas) ou do número Z das cargas positivas no núcleo atômico (número de prótons). Se um elétron de uma camada interna for agora separado do átomo por uma fonte de excitação, um elétron de uma camada mais alta cairá nesse "buraco" liberando uma quantidade de energia equivalente à diferença entre os níveis de energia envolvidos, conforme discutido na parte teórica deste trabalho. A energia liberada pode ser emitida na forma de um Raio X ou transferida para outro elétron da camada atômica (efeito este denominado Auger). A probabilidade de um Raio X ser emitido, resultante desse processo é chamado de rendimento de fluorescência (ω). Isso depende do número atômico do elemento e da camada na qual o "buraco" ocorreu. O rendimento da fluorescência é muito baixo para elementos leves (aprox. 10^{-4} para boro) e quase atinge um valor de 1 para a camada K de elementos mais pesados (como por exemplo o Urânio). No entanto, como a energia ou comprimento de onda do Raio X é muito característico para o elemento do qual é emitido; tal radiação é chamada de Raios X característicos.

Isso fornece a base para determinar elementos químicos com o auxílio da análise de fluorescência de Raios X. A Figura 9 mostra uma Tabela Periódica dos elementos químicos, com a energia dos Raios X característicos das principais transições, ou seja, K_{α} , K_{β} , L_{α} e L_{β} .

Figura 9. Tabela Periódica dos elementos químicos mostrando a energia dos Raios X característicos para as transições $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$.

Energia dos Raios X Característicos
Transições: $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$

Group IA	Energia dos Raios X Característicos																VIIIA
H 1																	He 2
0.052 Li 3	0.110 Be 4											0.185 B 5	0.282 C 6	0.392 N 7	0.526 O 8	0.677 F 9	0.851 Ne 10
1.04 1.07 Na 11	1.25 1.30 Mg 12											1.49 1.55 Al 13	1.74 1.83 Si 14	2.02 2.14 P 15	2.31 2.46 S 16	2.62 2.82 Cl 17	2.96 3.19 Ar 18
3.31 3.59 K 19	3.69 4.01 Ca 20	4.09 4.46 Sc 21	4.51 4.93 Ti 22	4.95 5.43 V 23	5.41 5.95 Cr 24	5.90 6.49 Mn 25	6.40 7.06 Fe 26	6.93 7.65 Co 27	7.48 8.26 Ni 28	8.05 8.90 Cu 29	8.64 9.57 Zn 30	9.25 10.26 Ga 31	9.89 10.98 Ge 32	10.54 11.73 As 33	11.22 12.50 Se 34	11.92 13.29 Br 35	12.65 14.11 Kr 36
13.39 14.96 Rb 37	14.16 15.83 Sr 38	14.96 16.74 Y 39	15.77 17.67 Zr 40	16.61 18.62 Nb 41	17.48 19.61 Mo 42	18.41 19.61 Tc 43	19.28 21.66 Ru 44	20.21 22.72 Rh 45	21.18 23.82 Pd 46	22.16 24.94 Ag 47	23.17 26.09 Cd 48	24.21 27.27 In 49	25.27 28.48 Sn 50	26.36 29.72 Sb 51	27.47 30.99 Te 52	28.61 32.29 I 53	29.80 33.64 Xe 54
1.69 1.75 Cs 55	1.81 1.87 Ba 56	1.92 2.00 57-71	2.04 2.12 Hf 72	2.17 2.26 Ta 73	2.29 2.40 W 74	2.42 2.54 Re 75	2.56 2.68 Os 76	2.70 2.83 Ir 77	2.84 2.99 Pt 78	2.98 3.15 Au 79	3.13 3.32 Hg 80	3.29 3.49 Tl 81	3.44 3.66 Pb 82	3.61 3.84 Bi 83	3.77 4.03 Po 84	3.94 4.22 At 85	4.11 4.42 Rn 86
30.97 34.98 Fr 87	32.19 36.38 Ra 88	33.44 37.60 Ac 89	34.72 39.26 Th 90	36.02 40.75 Pa 91	37.36 42.27 U 92	38.65 43.96 Np 93	40.12 45.40 Pu 94	41.53 47.03 Am 95	42.98 48.72 Cm 96	44.47 50.39 Bk 97	45.99 52.16 Cf 98	47.53 53.93 Es 99	49.10 55.69 Fm 100	50.73 57.58 Md 101	52.36 59.35 No 102	54.06 61.26 Lr 103	Actinides 90-103
Lanthanides 57-71		4.65 5.04 La 57	4.84 5.26 Ce 58	5.03 5.49 Pr 59	5.23 5.72 Nd 60	5.43 5.96 Pm 61	5.64 6.21 Sm 62	5.85 6.46 Eu 63	6.06 6.71 Gd 64	6.29 6.99 Tb 65	6.50 7.25 Dy 66	6.72 7.53 Ho 67	6.95 7.81 Er 68	7.19 8.10 Tm 69	7.41 8.40 Yb 70	7.65 8.71 Lu 71	
Actinium - Ac 89		Bromine - Br 35		Dysprosium - Dy 66		Helium - He 2		Lutetium - Lu 71		Nobelium - No 102		Radium - Ra 88		Strontium - Sr 38		Uranium - U 92	
Aluminum - Al 13		Cadmium - Cd 48		Einsteinium - Es 99		Holmium - Ho 67		Magnesium - Mg 12		Osmium - Os 76		Radon - Rn 86		Sulphur - S 16		Vanadium - V 23	
Americium - Am 95		Calcium - Ca 20		Erbium - Er 68		Hydrogen - H 1		Manganese - Mn 25		Oxygen - O 8		Rhenium - Re 75		Tantalum - Ta 73		Xenon - Xe 54	
Antimony - Sb 51		Californium - Cf 98		Europium - Eu 63		Indium - In 49		Mendelevium - Md 101		Phosphorus - P 15		Rhodium - Rh 45		Technetium - Tc 43		Ytterbium - Yb 70	
Argon - Ar 18		Carbon - C 6		Fermium - Fm 100		Iodine - I 53		Mercury - Hg 80		Molybdenum - Mo 42		Rubidium - Rb 37		Tellurium - Te 52		Yttrium - Y 39	
Arsenic - As 33		Cerium - Ce 58		Fluorine - F 9		Iridium - Ir 77		Neon - Ne 10		Neodymium - Nd 60		Ruthenium - Ru 44		Terbium - Tb 65		Zinc - Zn 30	
Astatine - At 85		Cesium - Cs 55		Francium - Fr 87		Iron - Fe 26		Neon - Ne 10		Neodymium - Nd 60		Samarium - Sm 62		Thallium - Tl 81		Zirconium - Zr 40	
Barium - Ba 56		Chlorine - Cl 17		Gadolinium - Gd 64		Krypton - Kr 36		Nitrogen - N 7		Nobelium - No 102		Scandium - Sc 21		Thorium - Th 90			
Berkelium - Bk 97		Chromium - Cr 24		Gallium - Ga 31		Lanthanum - La 57		Oxygen - O 8		Niobium - Nb 41		Selenium - Se 34		Thulium - Tm 69			
Beryllium - Be 4		Cobalt - Co 27		Germanium - Ge 32		Lawrencium - Lr 103		Platinum - Pt 78		Niobium - Nb 41		Silicon - Si 14		Tin - Sn 50			
Bismuth - Bi 83		Copper - Cu 29		Gold - Au 79		Lead - Pb 82		Protactinium - Pa 91		Niobium - Nb 41		Silver - Ag 47		Titanium - Ti 22			
Boron - B 5		Cunium - Cm 96		Hafnium - Hf 72		Lithium - Li 3				Protactinium - Pa 91		Sodium - Na 11		Tungsten - W 74			

Fonte: Adaptado de: Amptek, 2025.

O espectrômetro de fluorescência usado neste trabalho é o modelo Epsilon 1 comercializado pela empresa Malvern Panalytical, conforme mostra a Figura 10.

Figura 10. Espectrômetro de Fluorescência por Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF).



Fonte: Malvern Panalytical, 2025

A fonte de Raios X instalada no Epsilon 1 para a excitação das amostras, usa um alvo de prata no processo de desaceleração dos elétrons, podendo a fonte de excitação ser configurada para trabalhar com energia entre 10kV até 50kV. O sistema de detecção dos Raios X característicos usa um detector de Silício (Silicon Drift Diode - SDD) com resolução em

energia de 125 eV. As medidas são realizadas na pressão atmosférica e o tempo de medida para cada amostra pode ser ajustado pelo usuário, dependendo do tipo de análise que se deseja fazer. Por trabalhar na pressão atmosférica, os raios X característicos emitidos pelos elementos químicos com número atômico $Z < 11$ (elemento Sódio), não têm energia suficiente para chegar ao sistema de detecção e, portanto, não podem ser mensurados. O limite superior para o número atômico que se pode medir é aproximadamente $Z=100$ (elemento Férmião). As concentrações possíveis de serem medidas vão desde $\mu\text{g/g}$ (partes por milhão) até 100%. O Epsilon 1 já vem previamente calibrado de fábrica, porém se o usuário assim desejar, pode incrementar as curvas de calibração introduzindo novas calibrações feitas pelo usuário.

4.1.1.1 Medida da Espessura de Camada via XRF

Quando o feixe primário de Raios X bombardeia uma superfície revestida, sua energia deve ser suficiente para excitar os átomos da base e os do revestimento dessa superfície.

Tendo por base a equação (14), medindo-se a intensidade dos Raios X característicos emitidos pelo material, uma vez que esses Raios X são separados em energia pelo detector SDD, pode-se calcular a intensidade da fluorescência dos elementos que compõem a base e daqueles presentes na superfície que recobrem o objeto. A intensidade da fluorescência dos Raios X característicos (I_i) aumenta conforme cresce a espessura das camadas de revestimento, até atingir um nível de saturação para uma espessura infinita. Essa é a quantidade medida pelo detector do espectrômetro. Ainda analisando a equação (14), a densidade do material ρ_i é conhecida, o fator de Absorção (A) e a sensibilidade (S_i) vêm da calibração do próprio aparelho. Tendo todas essas informações obtém-se a espessura e_i da camada de interesse.

Deve-se dar atenção especial para abordar o efeito de fluorescência secundária ou efeito matriz, que ocorre quando a energia de fluorescência dos Raios X característicos emitidos pela base ou da camada intermediária é maior em valor do que a energia dos Raios X característicos emitidos pelo revestimento. Nesse caso, os materiais da base ou do meio refluorescerão o revestimento e distorcerão o valor da espessura final. Todas as correções, inclusive a transformação de intensidade fluorescente em espessura, necessitam de calibrações que os bons softwares que tratam desse tipo de análise devem ser capazes de solucionar.

O Epsilon 1 usa para a análise elementar (identificação dos elementos químicos e cálculo de suas respectivas concentrações) o software denominado Omnia (Omnia Software, 2025). A parte de análise de espessura de camadas é feita pelo software Stratos (Stratos

Software, 2024) e a parte de impressão de digital, análise de conformidade/similaridade é feita pelo software FingerPrint (FingerPrint Software, 2021).

4.1.2 O software Stratos

O Stratos é um software especializado na análise de espessura e composição de camadas por fluorescência de Raios X (XRF). Desenvolvido para oferecer resultados precisos e facilitar análises avançadas, o Stratos é adequado tanto para usuários com experiência prévia quanto para aqueles sem conhecimento específico na técnica de XRF. O software destaca-se por seus aspectos principais, que incluem a análise de espessura e composição, a flexibilidade nas unidades de entrada e relatórios, e a diversidade de suas aplicações. É possível observar o Dashboard principal do Stratos na Figura 11.

Figura 11. Dashboard do software Stratos

The screenshot shows the Epsilon 3 Dashboard interface. On the left, there is a sidebar with navigation menus for 'System', 'Virtual analyst', 'Omnian', and 'Stratos'. The main area displays a table of data with columns for Name, Created, Created by, Modified, Modified by, and Description. The table contains 18 rows of data, including sample names like 'ABS+Cu+Ni+Cr', 'Al', 'Al-Liga3003CBA', 'botao', 'Cu', 'Diego_Amostras', and various 'F1', 'F2', 'F3', 'F4' samples. The interface also includes filter options at the top and action buttons (Open, Delete, Rename, Copy, New) at the bottom of the table.

Name	Created	Created by	Modified	Modified by	Description
ABS+Cu+Ni+Cr	6/19/2024 8:28:03 AM	Epsilon3	6/19/2024 8:37:56 AM	Epsilon3	
Al	10/23/2023 2:16:47 PM	Epsilon3	10/30/2023 1:40:33 PM	Epsilon3	
Al-Liga3003CBA	10/15/2024 2:41:47 PM	Epsilon3	10/15/2024 2:42:51 PM	Epsilon3	
botao	4/3/2023 9:43:04 AM	Epsilon3	4/3/2023 9:46:57 AM	Epsilon3	
Cu	10/23/2023 11:54:34 AM	Epsilon3	10/30/2023 3:25:16 PM	Epsilon3	
Diego_Amostras	10/13/2022 2:45:09 PM	Epsilon3	10/13/2022 3:22:26 PM	Epsilon3	
F1 Al/Cu/NiP/Fe	1/25/2024 11:45:33 AM	Epsilon3	1/26/2024 10:44:04 AM	Epsilon3	
F1 Al/NiP/Fe	1/17/2024 9:25:31 AM	Epsilon3	1/17/2024 9:26:38 AM	Epsilon3	
F1 Au/NiP/Fe	6/10/2024 10:50:33 AM	Epsilon3	6/10/2024 11:23:55 AM	Epsilon3	
F1 Cu/NiP/Fe	1/10/2024 10:42:14 AM	Epsilon3	1/10/2024 11:14:04 AM	Epsilon3	
F1 NiP/Fe	5/19/2022 3:46:43 PM	Epsilon3	5/23/2022 11:41:23 AM	Epsilon3	
F2 Al/NiP/Fe	1/17/2024 10:35:58 AM	Epsilon3	1/17/2024 10:36:59 AM	Epsilon3	
F2 Cu/NiP/Fe	1/11/2024 10:28:34 AM	Epsilon3	1/11/2024 10:29:38 AM	Epsilon3	
F3 Al/Sn/Fe	1/17/2024 1:35:04 PM	Epsilon3	1/17/2024 2:32:27 PM	Epsilon3	
F3 Cu/Sn/Fe	1/11/2024 11:50:41 AM	Epsilon3	1/11/2024 11:52:31 AM	Epsilon3	
F3 Sn/Fe	5/27/2022 12:15:15 PM	Epsilon3	5/27/2022 2:29:52 PM	Epsilon3	
F4 Al/Zn/Fe	1/23/2024 8:30:28 AM	Epsilon3	1/23/2024 8:32:00 AM	Epsilon3	
F4 Zn/Fe	5/27/2022 2:54:18 PM	Epsilon3	1/8/2024 10:24:44 AM	Epsilon3	

Fonte: Elaboração Própria

Na análise de espessura e composição, o Stratos utiliza algoritmos avançados de Parâmetros Fundamentais. Esses algoritmos são cruciais para corrigir variações na fluorescência, quando há várias camadas superpostas, assegurando resultados mais precisos.

Além disso, a Caracterização Adaptativa de Amostras (ASC) é uma funcionalidade que aprimora a precisão dos resultados ao incorporar padrões do mesmo tipo na calibração principal, possibilitando uma análise mais exata e confiável.

Em termos de flexibilidade, o Stratos destaca-se pela capacidade de gerar relatórios e aceitar entradas em diversas unidades. O software oferece suporte a unidades de espessura de material, concentração, estequiometria, espessura e densidade. Essa versatilidade é essencial para adaptar o Stratos a diferentes necessidades analíticas, facilitando sua aplicação em uma ampla gama de cenários como demonstra a Figura 12.

Figura 12. Configuração de densidade, espessura prévia e elementos das camadas

2	Name	Nominal	Lower	Upper	Analysis	Fixed	Manual	Unit
	Thickness	20			<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	µm
	Density	2.699			<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	g/cm³
	Compound	Nominal	Lower	Upper	Analysis	Fixed	Manual	Unit
	Al	100			<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	%
Sum: 100.0000 %								

1	Name	Nominal	Lower	Upper	Analysis	Fixed	Manual	Unit
	Thickness	8.0			<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	µm
	Density	6.094			<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	g/cm³
	Compound	Nominal	Lower	Upper	Analysis	Fixed	Manual	Unit
	Ni	58.100			<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	%
	P	41.900			<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	%
Sum: 100.0000 %								

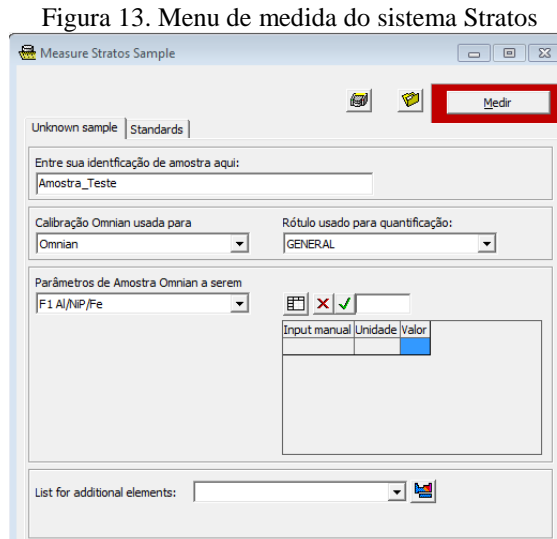
0	Name	Nominal	Lower	Upper	Analysis	Fixed	Manual	Unit
	Thickness	12.95			<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	mm
	Density	7.874			<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	g/cm³
	Compound	Nominal	Lower	Upper	Analysis	Fixed	Manual	Unit

Fonte: Elaboração Própria

O Stratos é aplicável a diversos materiais e contextos, incluindo a análise de camadas únicas ou multicamadas em metais, plásticos, células solares, baterias, controle de banhos, dentre outros. O software também é relevante para a análise de materiais em conformidade com as normas RoHS (Restriction of Certain Hazardous Substances) que é a abreviação para “Restrição de uso de certas substâncias perigosas” e a Diretiva Europeia 2012/19/EU (WEEE) sobre resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos, cujo objetivo é evitar ou reduzir os impactos adversos dos resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos no meio ambiente e na saúde humana.

Uma característica inovadora do Stratos é a capacidade de realizar análises sem padrões, graças ao recurso Analista Virtual. Esse recurso simula a resposta fluorescente da amostra e define as configurações ideais para a análise, eliminando a necessidade de experimentos demorados e processos de tentativa e erro. Além disso, o Stratos é compatível com o Omnian,

um padrão da indústria para análise sem padrões, permitindo calibrações otimizadas com base nos padrões Omnian, como pode ser visto na Figura 13.



Fonte: Elaboração Própria

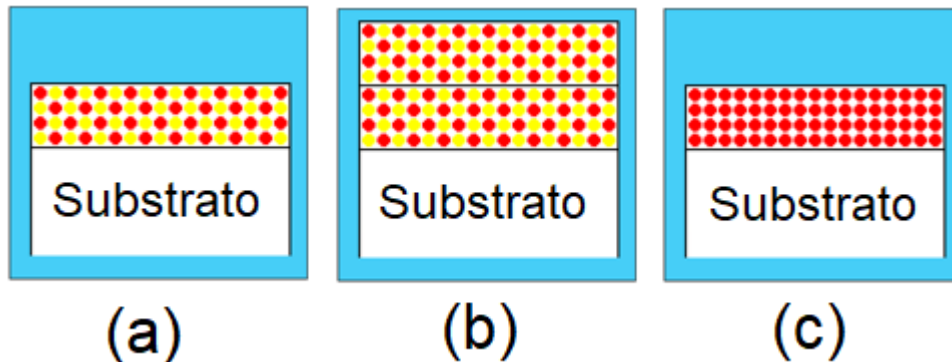
A interface do usuário do Stratos é projetada para ser intuitiva e acessível, possibilitando a entrada direta e simplificada das informações necessárias para a análise. O software demonstra alta repetibilidade e consistência, fornecendo valores médios e desvios padrão para diferentes medições, o que comprova a precisão do sistema.

Os benefícios do Stratos incluem a otimização da seleção de linhas analíticas de Raios X através do Analista Virtual, a correção dos efeitos de matriz intercamadas para melhorar a precisão e a capacidade de trabalhar com amostras a granel não estratificadas. Além disso, a Caracterização Adaptativa de Amostras proporciona a flexibilidade de escolher entre materiais de referência a granel convencionais ou multicamadas, aumentando a versatilidade do software.

4.1.2.1 Análise via Stratos

Há três pontos importantes que precisam ser lembrados ao analisar amostras de filmes metálicos: a) espessura e concentração da camada; b) profundidade crítica; c) espessura da camada sobre o substrato, conforme mostra a Figura 14.

Figura 14. Representação esquemática de um objeto (substrato) recoberto por uma camada (pontos vermelhos).



Fonte: Adaptado do manual do Software do Epsilon 3 (Epsilon 3 Software, 2021).

a) Espessura e concentração da camada

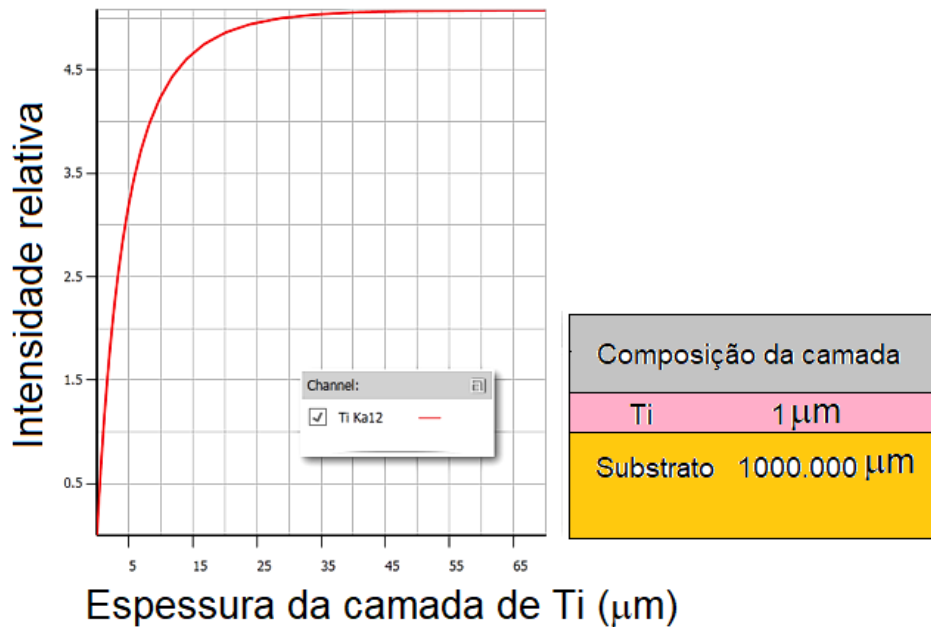
A intensidade de uma linha de fluorescência de raios X depende da espessura e da concentração da camada. A intensidade da linha de fluorescência correspondente ao elemento vermelho mostrado em (a) na Figura 14, aumentará se a espessura da camada aumentar como mostrado em (b) ou a quantidade de elemento vermelho aumentar na amostra como mostrado em (c). É importante notar que na análise de filmes metálicos, não se trata apenas da concentração do elemento na amostra que irá mudar a intensidade da fluorescência, mas a espessura da camada também.

b) Profundidade crítica

Cada linha de energia ou fluorescência tem sua própria profundidade crítica ou profundidade de informação. A profundidade crítica depende da matriz ou da composição da amostra. A Figura 15 apresenta um gráfico de simulação de um substrato recoberto por uma camada de Titânio.

O que é mostrado no gráfico é a representação de como a intensidade teórica da linha $Ti-K_{\alpha}$ se relaciona com a espessura da camada do Ti. Para certa espessura, há uma intensidade equivalente da linha de fluorescência. Como visto no gráfico, ou seja, conforme a espessura da camada de Ti, aumenta a intensidade dos Raios X característicos emitidos por essa linha ($Ti-K_{\alpha}$) também aumenta. Essa relação continua até chegar a um ponto em que o aumento da espessura não altera mais a intensidade dos Raios X característicos emitidos por essa linha. A profundidade crítica de uma linha de fluorescência é o ponto em que 99% da intensidade máxima foi atingida. As profundidades críticas das linhas são dependentes de energia, porém não dependem da fonte de origem. Não há diferença, por exemplo, entre as linhas K ou L que têm a mesma energia.

Figura 15. Substrato recoberto por uma camada de Titânio.



Fonte: Adaptado do manual do Software do Epsilon 3 (Epsilon 3 Software, 2021).

A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de profundidades críticas para diferentes linhas de fluorescência em diferentes matrizes.

Tabela 1. Exemplos de profundidade crítica para diferentes linhas fluorescentes (diferentes energias) sob diferentes matrizes (material).

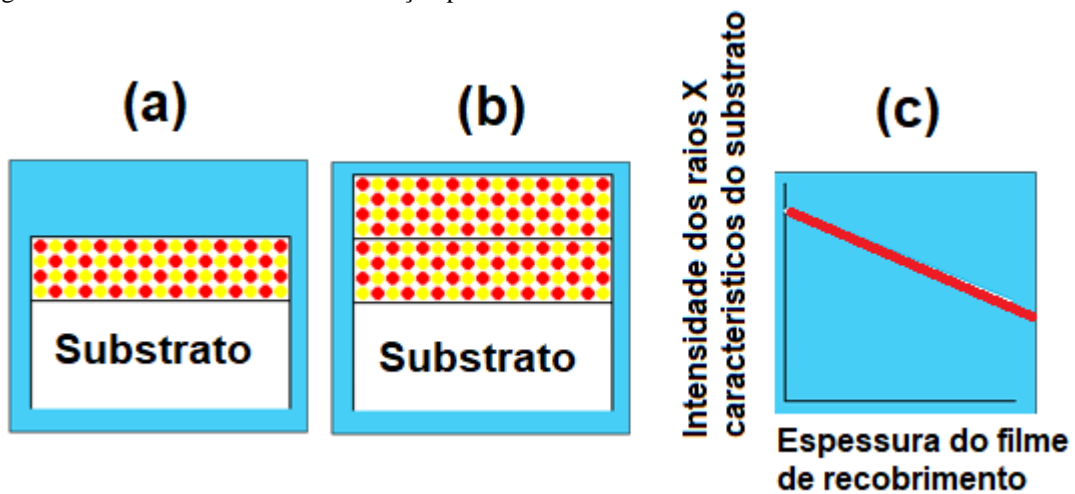
Material	Profundidade Crítica (μm)				
	Mg-K _α E=1.25 keV	As-L _α	Cr-K _α E=5.40 keV	La-L _{β2}	Sn-K _α E=25.2 keV
Chumbo	0.6		4		50
Ferro	0.9		30		260
Sílica	7.0		100		8000
Água	14.0		900		50000

Fonte: Adaptado do manual do Software do Epsilon 3 (Epsilon 3 Software, 2021)

c) Espessura da camada sobre o substrato

A intensidade da linha de fluorescência originada do substrato diminui com o aumento da espessura da camada sobre o substrato, conforme mostra a Figura 16.

Figura 16. Desenho mostrando a atenuação produzida nos Raios X característicos advindos do substrato.



Fonte: Adaptado do manual do Software do Epsilon 3 (Epsilon 3 Software, 2021).

Como há uma relação inversa entre a espessura da camada e a intensidade da linha do substrato, a linha do substrato pode ser usada na análise da espessura da camada, também.

Baseado nas considerações acima, a escolha das linhas a serem usadas na análise de filmes metálicos é de suma importância, devendo obedecer a alguns critérios.

A espessura da camada de uma amostra multicamadas desconhecidas deve ser menor que a profundidade crítica da linha. Abaixo da profundidade crítica da linha, ainda há uma correlação entre espessura e intensidade da linha de fluorescência. Acima da profundidade crítica, independentemente do aumento na espessura, a intensidade da linha permanece a mesma. Como exemplo prático, considera-se a análise da espessura de uma camada composta por uma liga AlCu, com espessura de 12 μm , depositada sobre um substrato de silício (Si). Para que essa análise seja realizada de forma precisa, é fundamental o conhecimento das profundidades críticas associadas às linhas de fluorescência dos elementos constituintes da camada. A linha Cu- $K\alpha$, por exemplo, apresenta profundidade crítica de 130 μm , enquanto a linha Al- $K\alpha$ possui profundidade crítica de 8,5 μm . Como a espessura da camada de AlCu é inferior à profundidade crítica da linha Cu- $K\alpha$, essa linha torna-se adequada para a determinação da espessura da camada. Além disso, é necessário assegurar que a intensidade da linha de fluorescência selecionada permaneça relativamente estável mesmo diante de variações na composição da amostra, garantindo assim a confiabilidade da análise.

Os critérios a serem considerados na análise da composição das camadas são a espessura da camada da amostra multicamadas desconhecida, deve ser maior do que a profundidade crítica da linha. Acima da profundidade crítica, a intensidade da linha permanece a mesma,

independentemente do aumento da espessura da camada. Além da profundidade crítica, é apenas a mudança na concentração que pode alterar a intensidade da linha de fluorescência. Voltando à amostra de 12 μm AlCu acima, o Al- K_{α} que tem uma profundidade crítica menor do que a espessura da amostra AlCu será usado para analisar a concentração de Al na camada e o resto da composição seria balanceado para Cu. A intensidade da linha deve ser independente da espessura da camada na faixa de interesse.

Por fim, na seleção de linhas, é importante que a linha selecionada tenha taxa de contagem suficiente para fornecer resultados confiáveis. Além disso, é muito útil quando as taxas de contagem no software Stratos sejam taxas de contagem líquidas, livres de sobreposição de linhas. Para conseguir isso, pode ser necessária a correção de fundo. Em resumo, para cada concentração desconhecida necessita-se de 1 (uma) linha característica e para cada espessura desconhecida: precisa-se de mais 1 (uma) linha característica. Todos esses parâmetros são muito difíceis de serem selecionados corretamente pelo usuário, principalmente para aqueles que não conhecem profundamente o assunto. Por isso o software Stratos conta com um Analista Virtual, que baseado nas informações passadas pelo usuário a respeito da amostra que será analisada, como por exemplo, constituição da base, camadas de recobrimento conhecidas, densidades, espessuras de camadas esperadas, número de camadas etc., o software prepara a melhor configuração para se medir o objeto, como por exemplo, escolhendo quais linhas de Raios X características serão utilizadas na análise conforme Figura 17.

Figura 17. Configuração dos Canais necessários para análise da espessura de uma peça de AlFeNi

Analysis conditions: select automatically from available conditions
 prefer selected conditions
 use only selected conditions

	Use	Element	Line	Line type	Usage	Tube filter	Medium	kV	Measurement time	Source
	<input checked="" type="checkbox"/>	Al	K α 1,2	Fluorescent	Main	▼	Air ▼	20	0	Generated
	<input type="checkbox"/>	Al	K β 1,3	Fluorescent	Main	▼	Air ▼	20	0	Generated
	<input type="checkbox"/>	P	K α 1,2	Fluorescent	Main	▼	Air ▼	20	0	Generated
	<input type="checkbox"/>	P	K β 1,3	Fluorescent	Main	▼	Air ▼	20	0	Generated
	<input checked="" type="checkbox"/>	Fe	K α 1,2	Fluorescent	Main	▼	Air ▼	50	0	Generated
	<input type="checkbox"/>	Fe	K β 1,3	Fluorescent	Main	▼	Air ▼	50	0	Generated
	<input type="checkbox"/>	Fe	L α 1,2	Fluorescent	Main	▼	Air ▼	50	0	Generated
	<input type="checkbox"/>	Fe	L β 1	Fluorescent	Main	▼	Air ▼	50	0	Generated
	<input checked="" type="checkbox"/>	Ni	K α 1,2	Fluorescent	Main	▼	Air ▼	50	0	Generated
	<input type="checkbox"/>	Ni	K β 1,3	Fluorescent	Main	▼	Air ▼	50	0	Generated
	<input type="checkbox"/>	Ni	L α 1,2	Fluorescent	Main	▼	Air ▼	50	0	Generated
	<input type="checkbox"/>	Ni	L β 1	Fluorescent	Main	▼	Air ▼	50	0	Generated

Fonte: Elaboração Própria.

Um dos objetivos deste trabalho foi verificar o quanto os resultados fornecidos pelo software Stratos se aproximam dos valores verdadeiros, considerados como sendo aqueles fornecidos via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.1.3 O software FingerPrint

O software FingerPrint é uma ferramenta única para reconhecimento rápido de materiais, comparação e controle de qualidade. Uma amostra desconhecida pode ser comparada com amostras de referência presentes na biblioteca do aplicativo FingerPrint. O software FingerPrint emprega um algoritmo estatístico sofisticado que examina todo o espectro. Isso inclui recursos que normalmente não são interpretados por um software básico de XRF, como formato de pico e perfis de fundo. Uma vantagem importante é que o FingerPrint é um método totalmente automatizado sem a necessidade de interpretação. Além disso, na maioria dos casos, uma preparação de amostra simples (embora consistente) é suficiente, permitindo uma triagem rápida do seu material. Alternativamente, a análise pode ser feita na composição da amostra.

No aplicativo FingerPrint, a amostra desconhecida é medida com as mesmas condições de um conjunto de matérias-primas que constituem um banco de dados de material inicial conforme Figura 18.

Figura 18. Área de configuração dos compostos e canais para leitura dos padrões e análise do FingerPrint

Código do canal	Nome do composto	Unidade	Dec	Seq	Nome da linha	Mín ROI	Máx ROI	Nome da Condição	Tempo de medida	Routine min conc	Routine max conc	Chk sam min conc	Chk sam max conc
Cr	Cr	%	3	2	KA			<Cr-Co>	60				
Mn	Mn	%	3	3	KA			<Cr-Co>	60				
Zn	Zn	%	3	1	KA			<Ni-Mo>	60				

Fonte: Elaboração Própria

Tanto os padrões quanto os desconhecidos devem ser apresentados ao espectrômetro em condições semelhantes de preparação de amostra (por exemplo, pós, líquidos ou pellets prensados, que devem ter uma proporção amostra/aglutinante constante). Após a medição, o software usará automaticamente um algoritmo específico para fornecer a correspondência final com um dos padrões Figura 19.

Figura 19. Configuração de leitura do método PCA via FingerPrint

Setup

Fingerprinting
PCA
Reporting
Cluster analysis
Table view
Graphical view

FingerPrinting method: PCA score

Preprocessing parameters

Lower energy limit:
 Absolute (keV): 0.70
 Relative (%): 15.00

Higher energy limit (%): 90.00

Spectra energy sampling:
 Energy step (keV): 0.10
 Number of steps: 100

Scaling of spectra:
 Scale all spectra to fixed counts (cps): 1000
 Normalize intensities using total count rate (TCR)

Export preprocessed spectra after measurement

Spectra selection

Include	Condition	Lower energy limit	Type	High
<input checked="" type="checkbox"/>	<Cr-Co>	0.7	keV	
<input checked="" type="checkbox"/>	<Ni-Mo>	0.7	keV	

Save (Ctrl+S)
Undo (Ctrl+Z)
Redo (Ctrl+Y)
Restore defaults (F3)

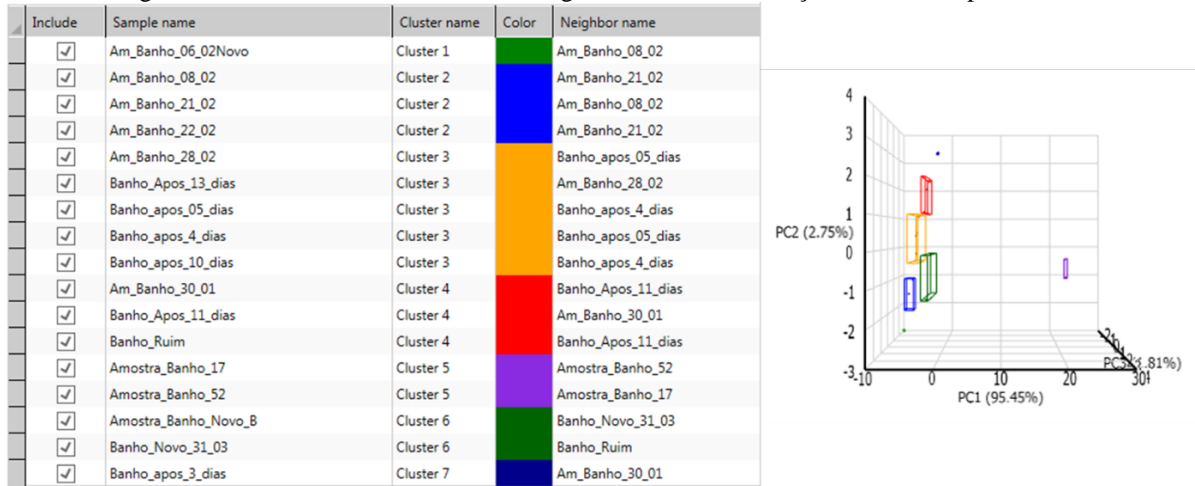
? Print Save Share

Fonte: Elaboração Própria

Tanto os padrões quanto as amostras desconhecidas devem ser medidos sob as mesmas condições. Sendo assim, o primeiro passo no processo FingerPrint é a identificação física do tipo de material. Sólidos, líquidos e pós devem ser mantidos separados. Além disso, também é aconselhável separar com base no tamanho do grão (por exemplo, pellets e pós) devem ser medidos usando diferentes aplicativos. Ao desenvolver um aplicativo FingerPrint, não é necessário ter concentrações elementares. Basta identificar os elementos que distinguiriam os tipos/identificações de amostra e as condições de medição apropriadas. A adição de amostras/padrões de referência no aplicativo torna-se um banco de dados de biblioteca de varreduras com as quais cada amostra medida é comparada. Para uso avançado, é possível combinar um método calibrado com o método FingerPrint. É importante notar que a combinação de FingerPrint e quantificação seguirá os mesmos requisitos de otimização de uma aplicação de quantificação de rotina. Isso pode resultar em tempos de medição estendidos. Essa configuração única inclui a escolha de uma variedade de fatores de distinção que controlam o algoritmo de dissimilaridade. Dentro do FingerPrint, é necessário definir a maneira como os espectros de amostra serão ajustados de forma que se ajustem à mesma escala para comparação detalhada. Os parâmetros de configuração definem os limites baixo e alto da faixa de energia e os passos de energia. Os espectros também são normalizados de forma que a área/altura sejam comparáveis. Uma vez que esses parâmetros são preenchidos ou escolhidos adequadamente, a

comparação de espectros revelará diferenças mínimas. Essas diferenças são expressas em valores de Chi-quadrado (χ^2), em que o menor valor de χ^2 significa maior similaridade das amostras. Para configurar uma aplicação FingerPrint robusta, sugere-se fazer o seguinte. Investigue a dispersão estatística nas medições medindo uma amostra cinco vezes, ou seja, realize uma medição repetida. Investigue a dispersão na preparação da amostra medindo cinco amostras recém-preparadas do mesmo material. Finalmente, pode-se repetir esse procedimento medindo um novo lote do mesmo material para investigar a dispersão em lotes de material. Após executar essas medições, deve-se ser capaz de ver a dispersão que um material em particular fornece no gráfico PCA, permitindo que se definam os limites para relatórios conforme Figura 20.

Figura 20. PCA utilizando do método FingerPrint com as definições de Cluster por amostra



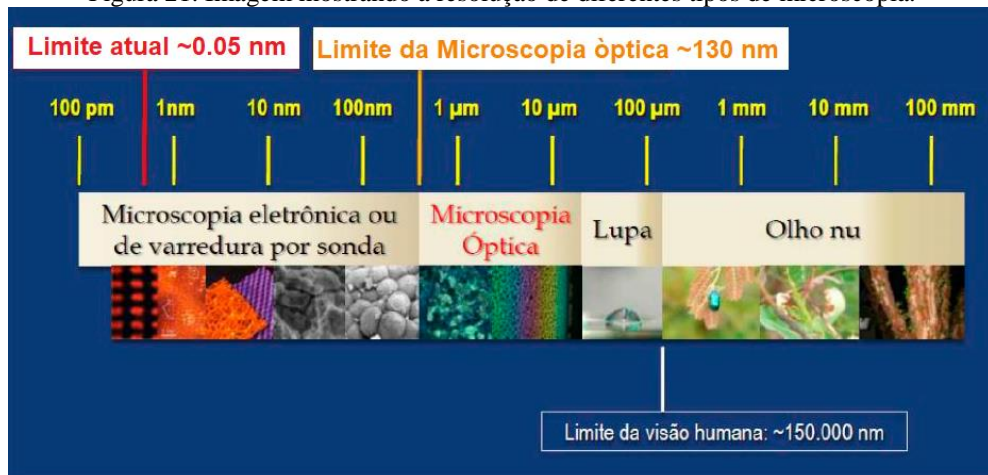
Fonte: Elaboração Própria

Esse procedimento é especialmente necessário para materiais possuem certa semelhança uns dos outros e que podem levar a resultados errôneos.

4.1.4 Análise via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em síntese é uma técnica que produz uma imagem da morfologia da superfície do material, similar à imagem produzida pelo olho humano. A grande vantagem do uso da técnica da microscopia eletrônica é seu poder de resolução espacial, ou seja, a capacidade de distinguir dois pontos muito próximos. No caso do olho humano essa resolução está em torno de 0.1 mm. Já em um microscópio eletrônico pode chegar à ordem de nano metros, conforme mostra a Figura 21.

Figura 21. Imagem mostrando a resolução de diferentes tipos de microscopia.



Fonte: Adaptado de <https://docplayer.com.br/docview/24/3984488/>

A microscopia eletrônica foi utilizada neste estudo para medir a espessura de camadas de recobrimento dos diversos objetos analisados, pois era preciso ter um meio seguro de obter a espessura de camadas, a fim de comparar com as medidas de espessura obtidas via XRF. Para isso, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura da Uniso, marca Jeol, modelo, JSM-IT200 com poder de magnificação de 300.000 vezes, conferindo-lhe um limite de resolução de aproximadamente 3 nm. O MEV da Uniso também possui um detector de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), capaz de medir os Raios X característicos emitidos pela amostra e, com isso, pode-se ter, além da espessura das camadas uma informação qualitativa dos elementos químicos presentes na superfície da amostra.

4.2 Materiais

Os softwares Stratos e FingerPrint foram adquiridos com recursos de um Auxílio à Pesquisa da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (Auxílio N° 2021/03388-6). Realizou-se um breve treinamento oferecido pela empresa Malvern Panalytical para instalação dos módulos adquiridos no equipamento Epsilon 1.

Para os primeiros testes de espessura de camadas, estabeleceu-se uma colaboração com a empresa Metalgregório Galvanoplastia Ltda, sediada em Sorocaba, SP. Nessa parceria, a empresa revestiu algumas peças de Ferro de medidas 32,08 mm de diâmetro e 12,95 mm de altura, aproximadamente, com Zinco, Níquel+Fósforo e Estanho conforme Figura 22.

Figura 22. Peça de Ferro Estantho



Fonte: Elaboração Própria

A empresa Metalgregório possui um equipamento de XRF da marca FISCHERSCOPE X-RAY, dedicado para análise de espessuras de camadas de banhos galvânicos. Esse equipamento necessita de calibração prévia, usando padrões de referência fornecidos pela Fischer. A Figura 23 mostra uma imagem do equipamento.

Figura 23. Equipamento Fischerscope

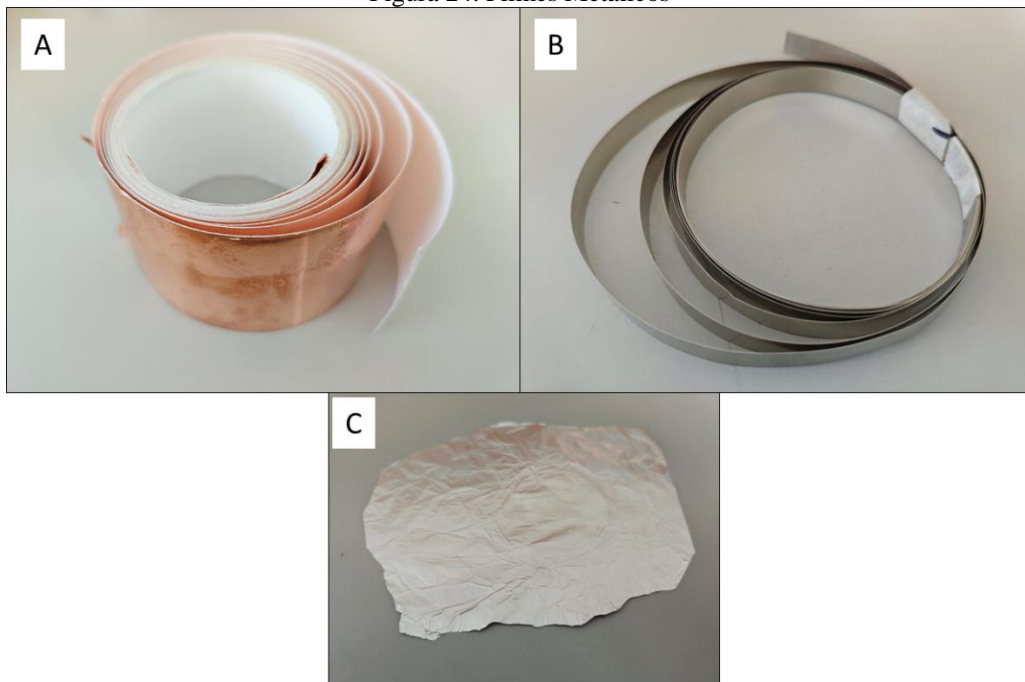


Fonte: <https://www.helmut-fischer.com/products/xrf-instruments/fischerscope-x-ray-xdl>

Após o banho e secagem das peças a mesmas tiveram sua espessura de camadas determinadas pelo equipamento da empresa Metalgregório (Fischerscope) e após serem levadas ao Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Uniso (LAFINAU) das quais foram realizadas novas medidas de espessura de camadas do recobrimento utilizando-se do equipamento Epsilon 1, para fins de comparação.

Foram realizadas análises com o Epsilon 1 em filmes de cobre, alumínio e níquel, com o objetivo de observar a capacidade do equipamento em filmes únicos sem substrato, conforme Figura 24.

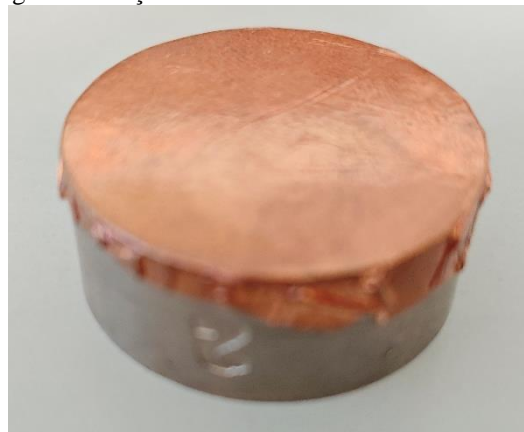
Figura 24. Filmes Metálicos



Fonte: Elaboração Própria

Os filmes estão dispostos na Figura 24 na seguinte ordem A - filme de cobre, B - filme de níquel e C - filme de alumínio. O filme de cobre foi utilizado para cobrir a peça de ferro, gerando assim uma nova camada. Os demais testes foram realizados sobre as peças metálicas já revestidas, conforme Figura 25.

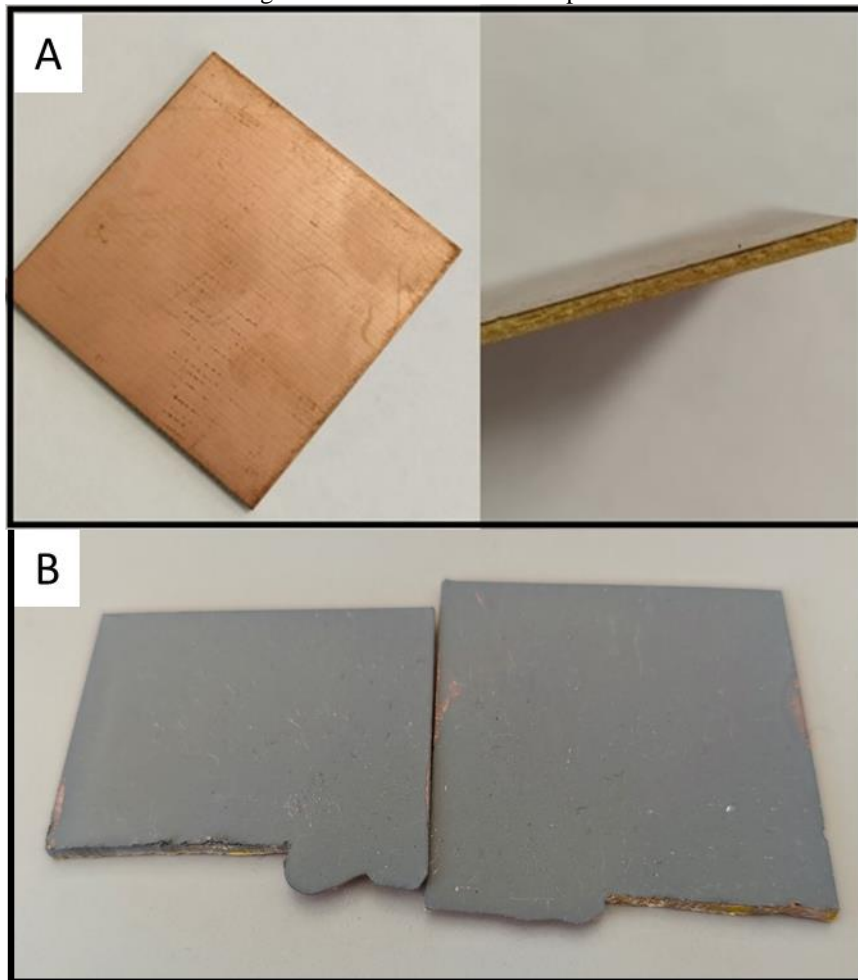
Figura 25. Peça de ferro coberta com filme de Cobre



Fonte: Elaboração Própria

Outro teste foi aplicado sobre placas de circuito impresso, os quais são revestidos por uma fina camada de cobre sobre um substrato de plástico, conforme mostrado na Figura 26-A.

Figura 26. Placa de circuito impresso



Fonte: Elaboração Própria

A Figura 26-B mostra a mesma placa de circuito impresso, após passar por um processo de galvanização a frio, através da aplicação de uma camada de zinco, usando o spray C.R.Z da Quimatic, conforme mostrado na Figura 27.

Figura 27. Spray para galvanização a frio



Fonte: Elaboração Própria

Com o intuito de explorar ainda mais os limites da técnica da XRF, preparou-se um material com 4 camadas, sendo uma delas de espessura nanométrica (camada de Ouro) a fim de testar se o método da XRF seria capaz de medir tal espessura. Para isso, utilizou-se um equipamento de metalização empregado na preparação de amostras para uso no MEV, que faz a deposição de uma camada ultrafina de Ouro sobre materiais orgânicos. Esse processo visa aprimorar a visualização dessas amostras no MEV, minimizando interferências e otimizando a qualidade da imagem. O equipamento utilizado foi o Smart Coater, modelo DII-29010SCTR, da fabricante Jeol, ilustrado na Figura 28.

Figura 28. Metalizador Jeol - DII-29010SCTR



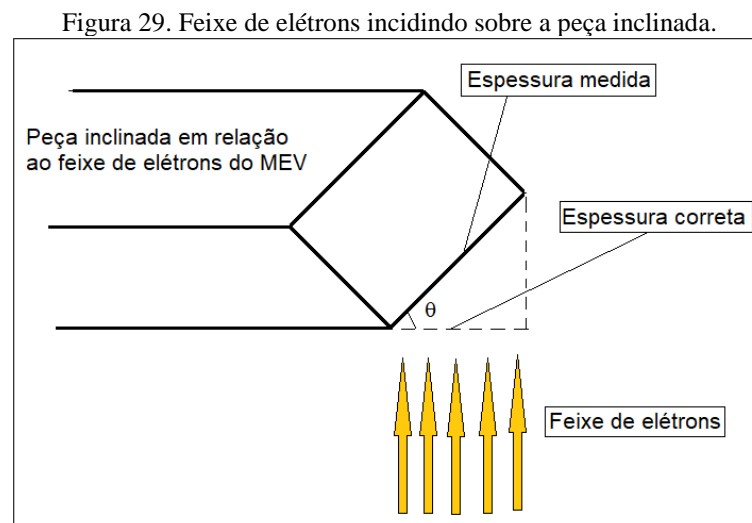
Fonte: Jeol

Segundo o fabricante, um tempo de metalização de 2 minutos resulta na deposição de uma camada de ouro de aproximadamente 10 nm. Nessa análise específica será adotada essa unidade de medida, uma vez que a visualização de camadas extremamente finas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é complexa.

Após a medição da espessura via XRF, todas as peças tiveram sua composição química e a espessura do revestimento analisadas por MEV, utilizando o equipamento Jeol instalado no LAFINAU. Para a análise via MEV, as peças foram lixadas em uma das laterais para expor o revestimento depositado, permitindo sua visualização e posterior medição da espessura pelo MEV. As amostras também tiveram sua composição química elementar analisada no MEV, utilizando o detector EDS (Energy Dispersive X-ray Detector) instalado no MEV. Um detector EDS é um dispositivo usado em Microscópios Eletrônicos de Varredura para identificar e quantificar os elementos químicos presentes em uma amostra.

Na sequência, analisou-se uma série de materiais sempre fazendo a leitura da espessura via XRF e via MEV (quando possível), para fins de comparação. Foram medidas espessuras de materiais depositados em diferentes substratos, como Latão, Ferro, Aço, Alumínio e Plástico. Os principais materiais de revestimento medidos foram aqueles utilizados pela indústria, que incluem Níquel, Zinco, Cobre, Alumínio, Fósforo, dentre outros.

Alguns problemas apareceram nas análises via MEV, uma vez que para a obtenção dos valores de espessura de camadas no MEV as amostras precisam estar num alinhamento perpendicular ao feixe de elétrons, a fim de não produzir medidas de espessura maiores que as verdadeiras. Caso não estejam com o alinhamento correto, ou seja, inclinação da peça em relação ao feixe de elétrons conforme mostrado na Figura 29, há necessidade de correção pós-análise, mas, para isso, o ângulo de inclinação precisa ser conhecido. Caso o ângulo de inclinação fosse desconhecido, precisou-se fazer a correção da inclinação durante a tomada de dados no MEV. Como não havia meios de calcular de forma precisa o ângulo de inclinação, optou-se por girar a peça durante a tomada de dados no MEV, até minimizar a espessura, garantindo dessa forma a medida da espessura correta pelo MEV.



Fonte: Elaboração própria.

Para a avaliação do software FingerPrint, havia a necessidade de se formar um banco de dados no FingerPrint e ao mesmo tempo necessitava-se fazer a análise estatística desses dados via PCA, a fim de se ter algo para comparar. Para tal, utilizou-se material que já havia sido medido e que foi usado na Dissertação de Mestrado de Cristiane Renata Gaiotto Caldana (Caldana et al., 2023). Os materiais usados foram cascas de árvores coletadas na cidade de Sorocaba, dos espécimes Sibipirunas e Ipês e algumas amostras de solos. Essas amostras foram analisadas pelo FingerPrint e por este pesquisador, via software de análise elementar Omnian.

O Omnian fornece a concentração dos elementos químicos escolhidos pelo usuário. Na sequência, foram usadas as concentrações fornecidas pelo Omnian para se fazer a análise estatística via PCA, a fim de se comparar com os resultados fornecidos pelo FingerPrint, que também fornece gráficos de PCA.

Também se realizaram análises de peças para uma empresa que fabrica componentes e peças para o segmento automotivo, localizada na região de Sorocaba. O objetivo era verificar a composição química dos banhos de níquel e fósforo utilizados no revestimento das caixas de direção dos veículos. Esses banhos precisavam atender a certas especificações para garantir a qualidade do produto. Utilizou-se o software FingerPrint para verificar a conformidade dos banhos utilizados e das caixas de direção acabadas após o revestimento. As peças imersas em banhos que não atendiam às especificações foram identificadas para rejeição. O resultado da análise feita via FingerPrint é a impressão digital do objeto, que pode ser utilizada em testes de falsificação, conformidade, dentre outros.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise de espessura de camadas

Realizada as medidas de espessura de camadas com as peças que passaram pelo processo de galvanização na empresa Metalgregório, o qual envolveu a deposição de uma camada de um dos seguintes materiais: Zn (Zinco), Ni+P (Níquel+Fósforo) e Sn (Estanho), em 5 amostras tendo como base (substrato) o elemento Ferro. As espessuras das camadas foram analisadas inicialmente utilizando o equipamento de fluorescência de Raios X da empresa Metalgregório (equipamento Fischerscope) e posteriormente no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Uniso (Lafinau), utilizando o equipamento Epsilon 1. Após essa etapa, as peças também foram submetidas à medição da espessura das camadas utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Na Tabela 2, são apresentadas as medições de espessura das camadas obtidas pelo equipamento de fluorescência de raios X da empresa Metalgregório (equipamento Fischer), pelo equipamento de fluorescência de Raios X da Uniso (equipamento Epsilon 1) e pelas medições realizadas no microscópio eletrônico de varredura da Uniso (MEV - Uniso).

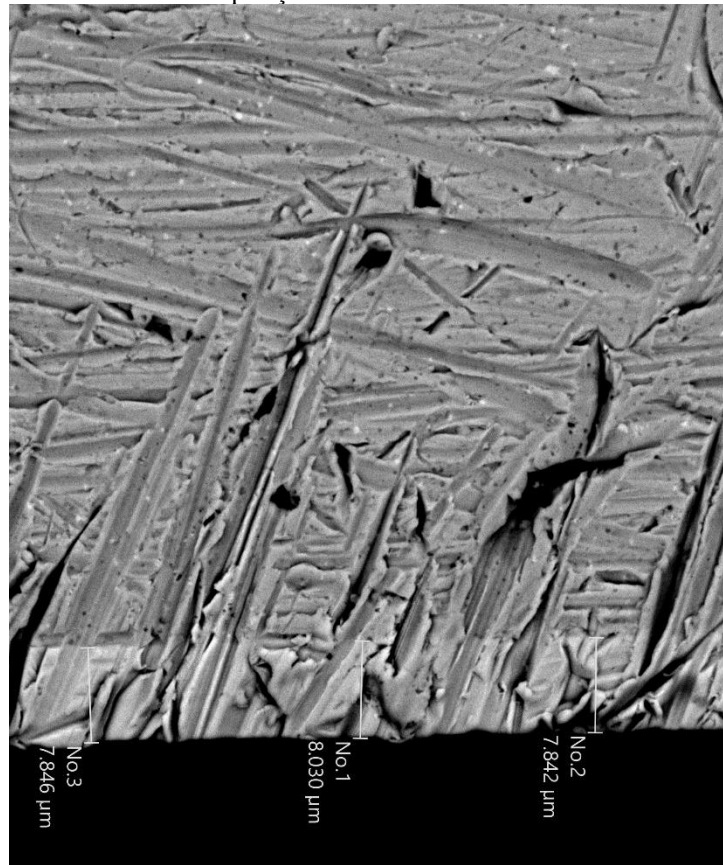
Tabela 2. Medidas de espessura de camadas, das peças recobertas com Zn, Ni+P e Sn, através do processo de galvanoplastia. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.

Amostra	Material de recobrimento	Espessura (µm) (XRF-Fischer)	Espessura (µm) (XRF-Epsilon 1)	Espessura (µm) (MEV-Uniso)
F1	Ni+P (alto P)	7.55±0.62	10.92±0.22	7.92±0.71
F2	Ni+P (médio P)	7.62±0.75	11.40±0.66	8.38±1.79
F3	Sn	19.77±0.06	6.81±0.38	-
F4	Zn-1	5.53±0.23	5.92±0.02	7.33±2.79
F5	Zn-2	10.65±0.94	9.91±0.01	6.53±1.30

Fonte: Elaboração Própria

As medidas obtidas via MEV usam o detector elétrons retro espalhados (BED) do MEV, o qual fornece imagens da superfície da peça em análise iguais as mostradas na Figura 30. Nessa imagem, vê-se uma área mais clara que é a camada de recobrimento de Ni+P sobre a base de Ferro.

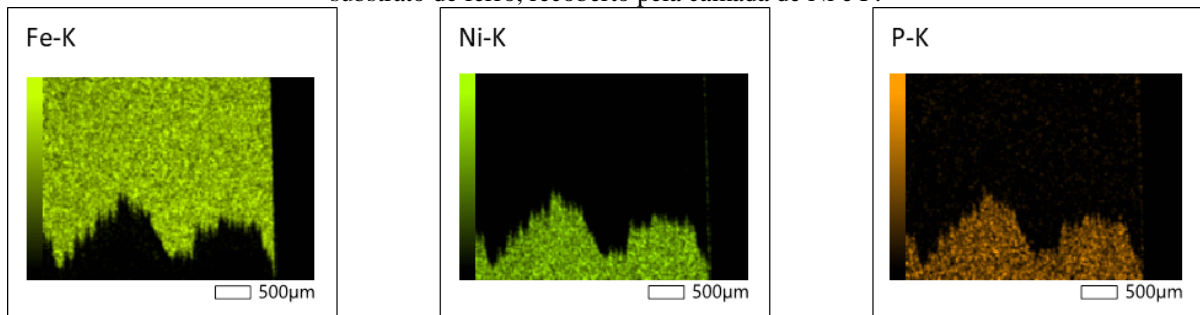
Figura 30. Espessura de camadas obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a base de ferro com deposição de uma camada de Ni+P.



Fonte: Elaboração Própria

Para confirmar que a região mais clara na imagem apresentada da Figura 25 correspondia de fato à camada de Níquel e Fósforo, realizaram-se algumas imagens utilizando o detector de fluorescência de Raios X do MEV (EDS), o qual fornece a composição química elementar da área em análise, conforme mostra a Figura 31.

Figura 31. Imagens de fluorescência de Raios X, obtidas no MEV com o detector de EDS, mostrando parte do substrato de ferro, recoberto pela camada de Ni e P.

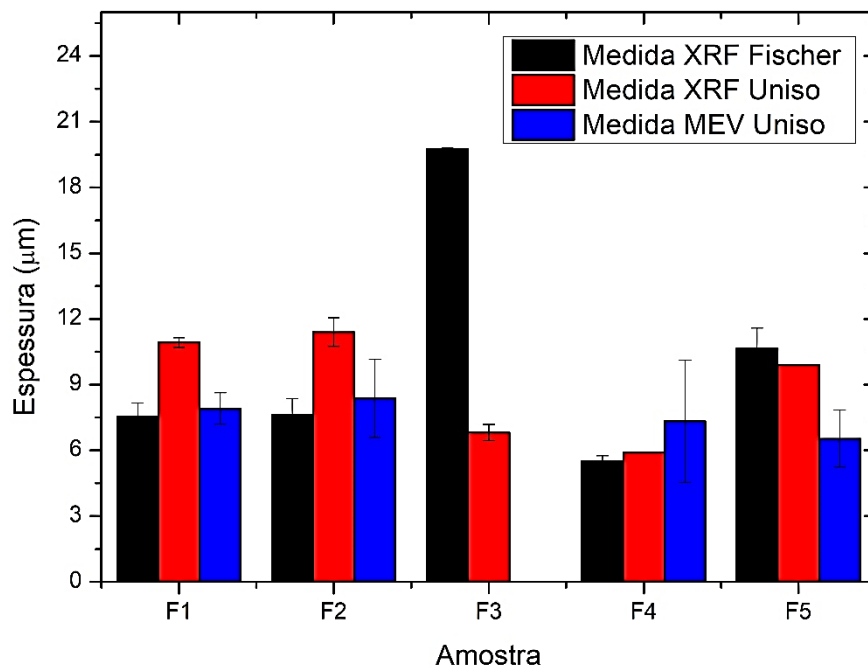


Fonte: Elaboração Própria

Não foi possível fazer a análise via microscopia eletrônica (MEV) da camada de Estanho depositada na amostra F3, pois como já discutido em Material e Métodos, as amostras tiveram uma de suas faces lixadas, antes de serem colocadas no MEV para obtenção da espessura da camada. No processo de lixamento há produção de calor esquentando a amostra e, conseqüentemente, o material depositado na superfície da amostra. Como o Estanho tem ponto de fusão relativamente baixo (231,93 °C), portanto, entendeu-se que, no processo de lixamento, essa camada se funde e se deforma. Como resultado, o MEV fornece uma leitura irreal da espessura ou até mesmo impossibilita tal leitura. Por isso, não aparecem os dados dessa medida de espessura feitas por esse equipamento.

A Figura 32 compara, através de um histograma, a espessura das 5 amostras analisadas, obtidas nos diferentes equipamentos.

Figura 32. Histograma mostrando os valores de espessura de camadas obtidos via XRF com dois equipamentos distintos e via MEV.



Fonte: Elaboração Própria

A amostra F3 apresentou a maior discrepância entre as medições e não teve sua espessura obtida via MEV, conforme explicado acima. Nas amostras F1 e F2, as medidas feitas via MEV e equipamento Fischer apresentam valores iguais dentro da margem de erro e diferem das medidas feitas pelo equipamento XRF-Epsilon 1 em algo em torno de 3 µm para menos. Para a amostra F4, considerando o desvio experimental, pode-se dizer que todas as três medidas apresentaram o mesmo resultado para a espessura da camada de Zinco. No caso da amostra F5

as medidas feitas via XRF-Fischer e XRF-Uniso coincidem e, quando comparadas com as do MEV, ficaram acima em cerca de 3 μm .

Uma das vantagens da análise feita via XRF é fornecer para um material composto como o formado pelo Níquel+Fósforo (amostras F1 e F2), a espessura equivalente das camadas de Níquel e Fósforo separadamente, processo esse impossível de ser mensurado mesmo no MEV. Essas medidas das espessuras equivalentes são mostradas na Tabela 3 para as amostras F1 e F2. Pode-se notar que se forem somadas as espessuras do Níquel e do Fósforo o valor obtido é igual ao mostrado na Tabela 2 considerando o desvio experimental.

Tabela 3. Espessura equivalente dos elementos Níquel e Fósforo.

Amostra	Ni	P	Soma (Ni+P)	Resultados XRF Anterior
F1	5.24±0.01	5.95±0.01	11.19±0.01	10.92±0.22
F2	6.19±0.01	5.76±0.01	11.95±0.01	11.40±0.66

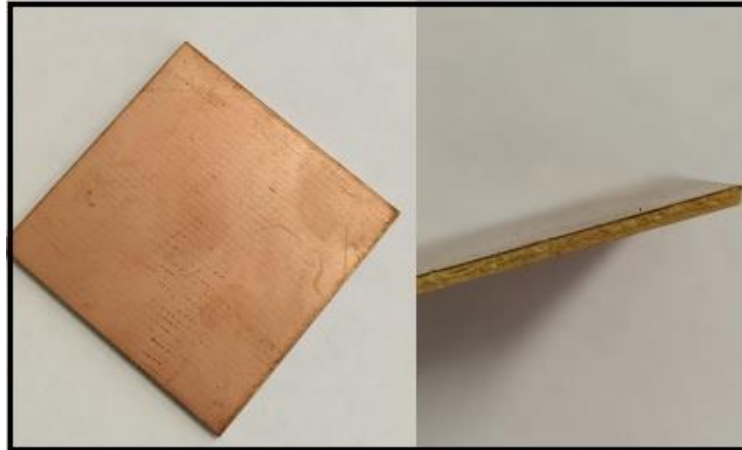
Fonte: Elaboração Própria

A discrepância nas medidas de espessura de camadas feitas via XRF e MEV, como mostrado na Figura 32 para as amostras F4 e F5, ou seja, para a amostra F4, o MEV apresentou uma espessura maior, enquanto para a F5 uma espessura menor em comparação com a obtida via XRF, essa discrepância levou à hipótese de que poderia haver alguma inconsistência ou falha nas medições realizadas pelo (MEV). Acabou por instigaram a investigar as possíveis causas, apesar de detalhes previamente conhecidos, como diferenças no diâmetro do feixe de radiação utilizado para excitar o material no processo de XRF, entre os diferentes equipamentos utilizados, sensibilidade dos equipamentos na detecção dos Raios X característicos, dentre outros.

A hipótese maior dessas discrepâncias seria no posicionamento das amostras no MEV, ou seja, a inclinação das amostras em relação ao feixe de elétrons e o detector do MEV poderia levar a medidas de espessura erradas.

A Figura 33 mostra uma placa de circuito impresso revestida por uma camada de Cobre, sobre um substrato isolante (geralmente plástico, fenolite ou fibra de vidro), cuja espessura da camada de Cobre foi medida via XRF (utilizando o Epsilon 1) e via MEV.

Figura 33. Placa de circuito impresso recoberta por uma camada de Cobre.



Fonte: Elaboração Própria

A espessura do revestimento de cobre determinada por meio da técnica de fluorescência de raios X (XRF) foi registrada como sendo de $(27.94 \pm 0.04) \mu\text{m}$. Entretanto, na primeira tentativa de medição utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), o valor obtido diferiu significativamente do resultado da XRF, apresentando-se como $(40.77 \pm 7.16) \mu\text{m}$, conforme ilustrado na Figura 34.

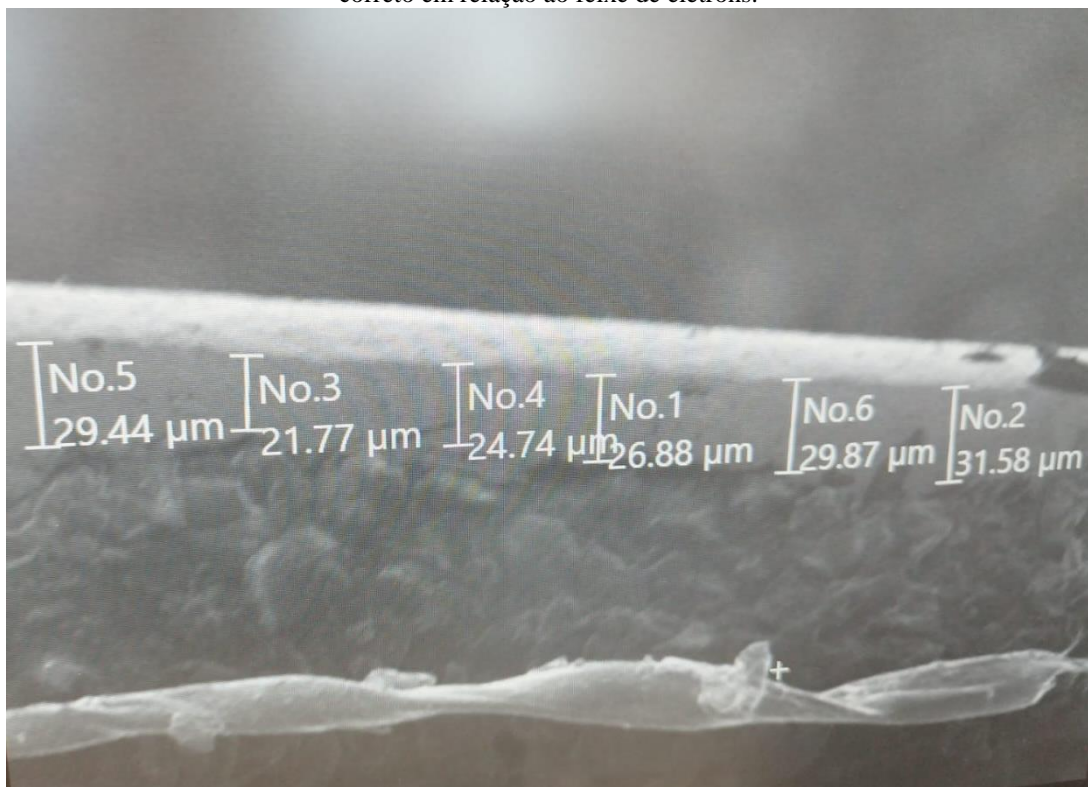
Era crucial investigar se a discrepância nos valores da espessura de Cobre era genuína ou refletia alguma irregularidade nos equipamentos. Uma análise detalhada das imagens obtidas pelo MEV revelou que a peça estava disposta de forma inclinada em relação ao feixe de elétrons/detector incidente na amostra. A parte lateral da peça, indicada pelo traço na cor verde na Figura 34, não deveria ser visível se ela estivesse posicionada perpendicularmente ao feixe/detector. Após reposicionar cuidadosamente a peça e realizar uma nova leitura no MEV, foram obtidas as imagens apresentadas na Figura 35, bem como um novo valor para a espessura da camada de Cobre via MEV, registrado como $(27.38 \pm 3.65) \mu\text{m}$.

Figura 34. Imagem obtida via MEV da placa de circuito impresso revestida de Cobre.



Fonte: Elaboração Própria

Figura 35. Imagem obtida via MEV da placa de circuito impresso revestida de Cobre, com posicionamento correto em relação ao feixe de elétrons.



Fonte: Elaboração Própria

Após o ajuste na inclinação da peça, é possível afirmar que os valores obtidos para a espessura da camada de recobrimento de Cobre são iguais considerando as duas técnicas de

medição e o desvio estatístico das medidas, conforme mostramos na Tabela 4, ou seja, via XRF registrou-se (27.94 ± 0.04) μm e via MEV registrou-se (27.38 ± 3.65) μm .

Tabela 4. Mostra a influência da inclinação da peça em relação ao feixe de elétrons nas medidas do MEV.

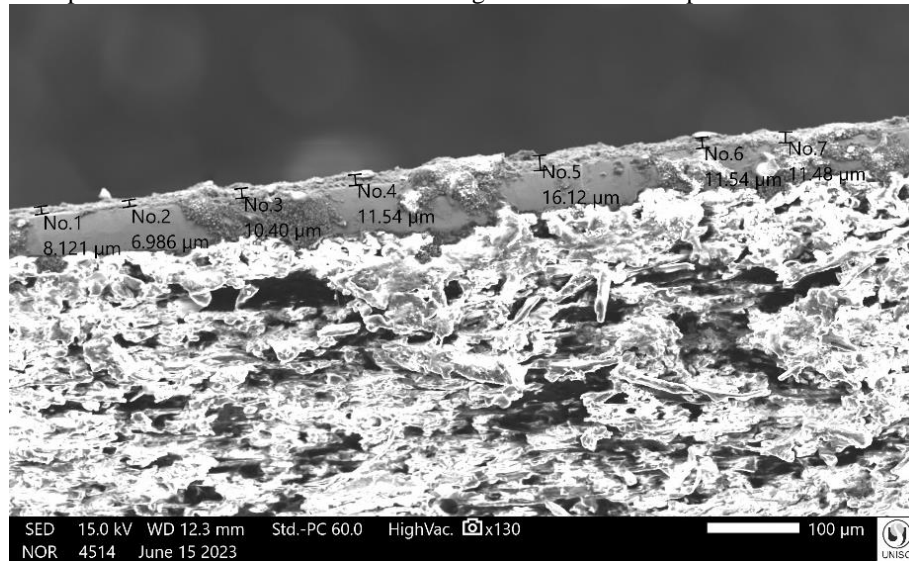
Amostra	Espessura (μm) (XRF-Epsilon 1)	Espessura (μm) (MEV) (Peça Inclinada)	Espessura (μm) (MEV) (Sem Inclinação)
Placa de Cobre	27.94 \pm 0.04	40.77 \pm 7.16	27.38 \pm 3.65

Fonte: Elaboração Própria

Ao comparar as duas técnicas, MEV e XRF, deve-se considerar que os valores fornecidos via MEV são altamente pontuais, podendo variar consideravelmente ao se alterar o ponto de análise no objeto. Por outro lado, a técnica de XRF, utilizada pelo equipamento instalado na UNISO (Epsilon 1), devido ao seu feixe de excitação da amostra possuir um diâmetro em torno de 10 mm, tende a fornecer um valor médio da espessura do revestimento dessa região ($\text{Área} = 78.5 \text{ mm}^2$). Salvo casos muito específicos, aparenta que o método de XRF é mais apropriado para conduzir esse tipo de análise. O equipamento da marca Fischer, também utilizado nas análises realizadas, apresenta um comportamento semelhante ao MEV, uma vez que possui um feixe bastante colimado, e a medida fica sujeita à posição de incidência do feixe na amostra, ou seja, fornece também uma medida pontual da espessura. A Figura 29 ilustra como uma pequena mudança na posição de medição na amostra pode resultar em variações significativas na espessura da camada de revestimento, da ordem de vários microns ($\sim 10 \mu\text{m}$).

Outro objeto analisado foi uma placa de circuito impresso contendo uma camada de Cobre sobreposta por uma camada de Zinco (dupla camada), sobre um substrato de plástico. O Zinco foi depositado sobre o cobre por meio de um processo de deposição a frio, utilizando um spray à base de Zinco adquirido no comércio local. A Figura 36 apresenta uma imagem obtida pelo MEV, mostrando o perfil da placa com medidas da espessura da camada de Zinco.

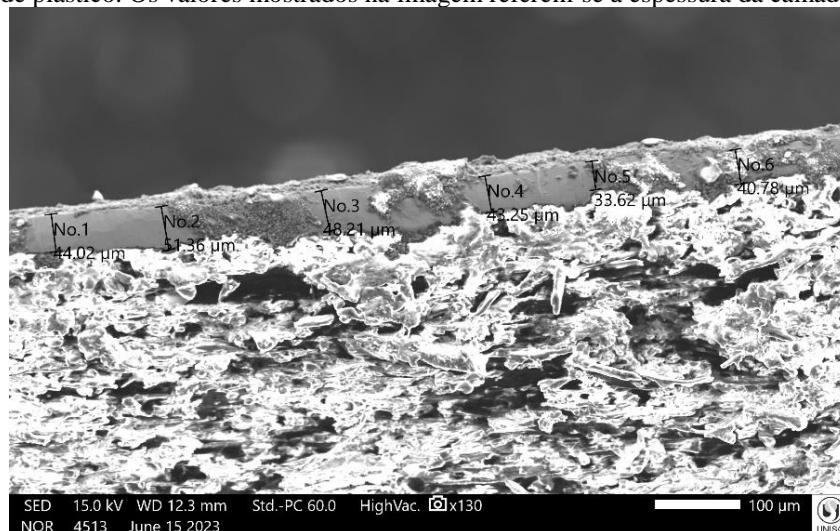
Figura 36. Imagem obtida via MEV de uma placa de circuito impresso revestida de Cobre e Zinco sobre um substrato de plástico. Os valores mostrados na imagem referem-se à espessura da camada de Zinco.



Fonte: Elaboração Própria

A Figura 37 mostra uma imagem feita pelo MEV de um perfil da placa, com medidas da espessura da camada de Cobre.

Figura 37. Imagem obtida via MEV de uma placa de circuito impresso revestida de Cobre e Zinco sobre um substrato de plástico. Os valores mostrados na imagem referem-se à espessura da camada de Cobre.



Fonte: Elaboração Própria

Como evidenciado nas Figuras 36 e 37, as superfícies de Cobre e Zinco exibem irregularidades significativas, especialmente a superfície de zinco, devido ao processo de deposição a frio, resultando em irregularidades mais acentuadas que influenciam nos valores da espessura das camadas, conforme observado nas imagens. As medições da espessura das camadas de Zinco e Cobre obtidas via MEV e XRF são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados da análise da placa de circuito impresso com recobrimento de Cobre e Zinco.

Camada	Espessura (μm) (XRF-Epsilon 1)	Espessura (μm) (MEV)
Cobre	48.14 \pm 0.50	43.54 \pm 6.15
Zinco	10.23 \pm 0.01	10.78 \pm 3.20

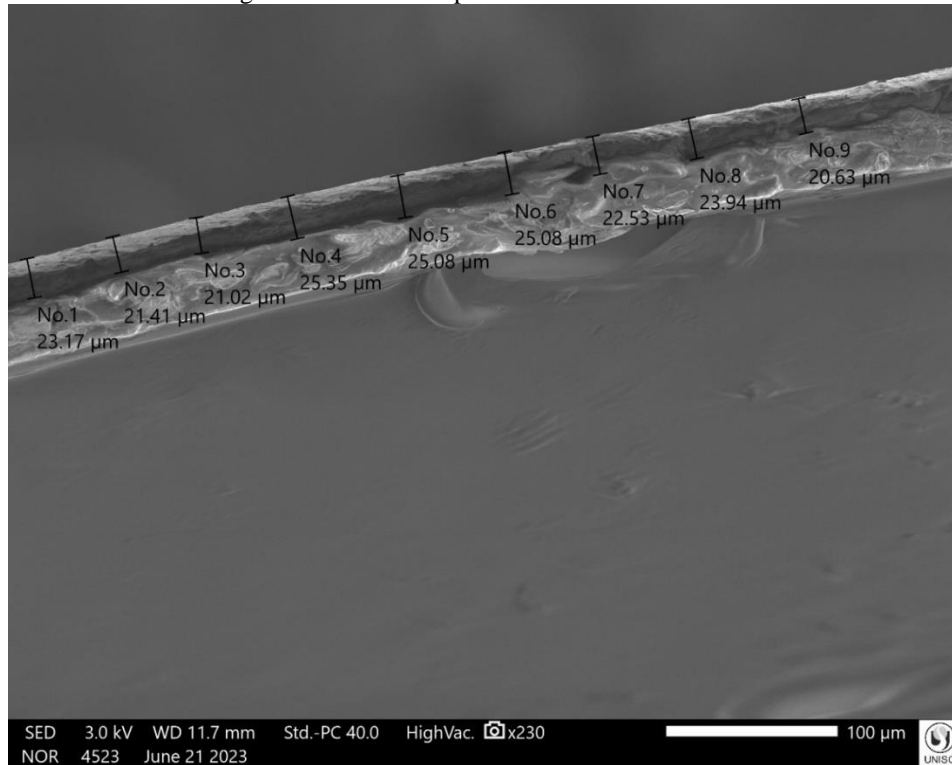
Fonte: Elaboração Própria

Este resultado mostra outra vantagem da XRF em relação aos métodos de medidas tradicionais, uma vez que, há duas camadas de recobrimento e pelos métodos tradicionais seria quase impossível obter um resultado preciso, enquanto usando XRF essa dificuldade praticamente desaparece, e a técnica fornece simultaneamente as duas espessuras.

A comparação dos resultados da espessura medida pelos dois métodos revela uma boa concordância entre os valores, considerando que na XRF, devido ao feixe de excitação largo (diâmetro ~ 10 mm), o valor fornecido pelo software Stratos corresponde a uma média envolvendo uma área medida na placa de aproximadamente $78,5 \text{ mm}^2$. Esse teste envolvendo uma dupla camada de recobrimento ressalta mais uma vez a precisão e eficácia da técnica para a medição de espessura de múltiplas camadas.

Na sequência, utilizou-se uma fita de alumínio sobre um substrato de papel, no qual se mediu separadamente a espessura da camada de alumínio via MEV e com o software Stratos. Os valores médios resultantes foram de $(22.89 \pm 1.81) \mu\text{m}$ via MEV e $(20.07 \pm 0.19) \mu\text{m}$ via XRF, conforme ilustrado na Figura 38 a medida do MEV.

Figura 38. Imagem obtida via MEV de uma fita de alumínio sobre um substrato de papel. Os valores mostrados na imagem referem-se à espessura da camada de Alumínio.



Fonte: Elaboração Própria

Ao serem analisados os valores obtidos para a medição da espessura da camada de alumínio via XRF e MEV, constatou-se que são iguais, considerando-se as incertezas associadas. Em seguida, realizou-se um teste com três camadas para verificar a capacidade da ferramenta em calcular corretamente a espessura dessas camadas. Procedeu-se à criação de um objeto composto por três camadas de materiais distintos, sobre um substrato de plástico, utilizando os materiais previamente medidos em termos de espessura: uma placa de circuito impresso revestida por Cobre e por uma camada de Zinco conforme visto na Figura 32, sobre a qual foi aplicada mais uma fita de Alumínio. Vale notar que a fita de alumínio incluía uma camada fina de cola e papel, as quais não foram consideradas na medição via XRF, por se tratar de materiais extremamente leves. Os resultados para a espessura das camadas dos três materiais (Cu, Zn e Al), bem como os respectivos valores de espessura obtidos para esses mesmos materiais utilizando MEV, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV para um material composto por 3 camadas (Cu, Zn, Al) sobre um substrato de plástico. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.

Camadas	Espessura - XRF (μm)	Espessura – MEV (μm)
Alumínio	19.11 \pm 0.04	22.89 \pm 1.81
Zinco	7.69 \pm 0.01	10.78 \pm 3.20
Cobre	54.09 \pm 0.05	43.54 \pm 6.15

Fonte: Elaboração Própria

Os resultados apresentados na Tabela 5 reiteram a eficácia da técnica de XRF em conjunto com o software Stratos na obtenção precisa dos valores de espessura das camadas, mesmo quando se trata de múltiplas camadas sobrepostas ao material.

O módulo Stratos apresenta a capacidade de realizar a leitura de filmes de várias espessuras. Para avaliar essa funcionalidade, foram adquiridas três fitas metálicas de espessuras variáveis de Cobre, Alumínio e Níquel, e conduzidas leituras tanto no MEV quanto no XRF.

A Figura 39 mostra a fita de Cobre, a qual é suscetível a deformações com facilidade. Essas deformações podem prejudicar a leitura via XRF. Por isso, um segmento da fita foi removido com extremo cuidado, a fim de evitar tais deformações.

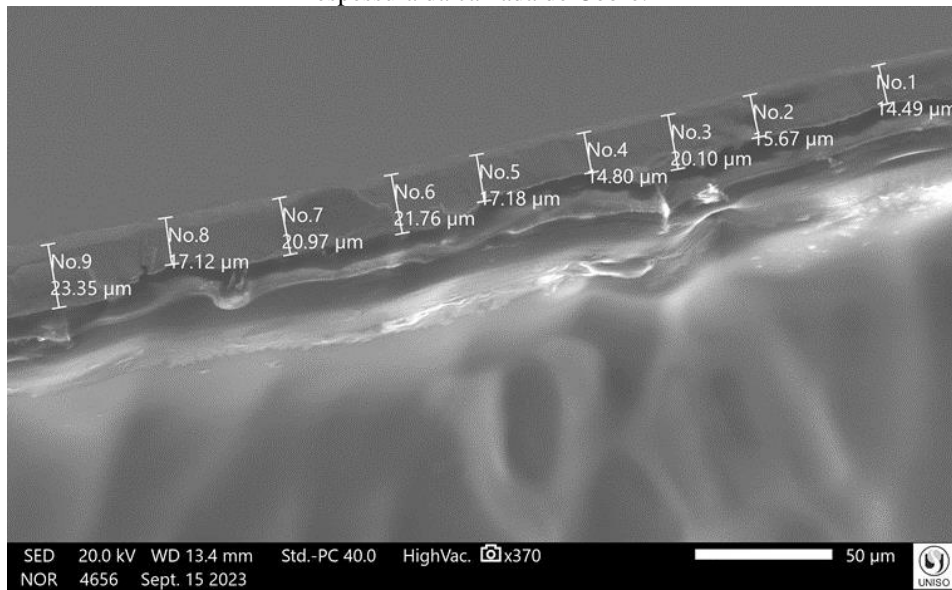
Figura 39. Fotografia da fita de Cobre fina.



Fonte: Elaboração Própria

Na Figura 40, é apresentada a imagem capturada pelo MEV da fita de Cobre, na qual extraiu-se a espessura apenas da área metálica, resultando em uma espessura média de (18.38 \pm 3.24) μm . É notável a irregularidade significativa na superfície onde o material adesivo é aplicado.

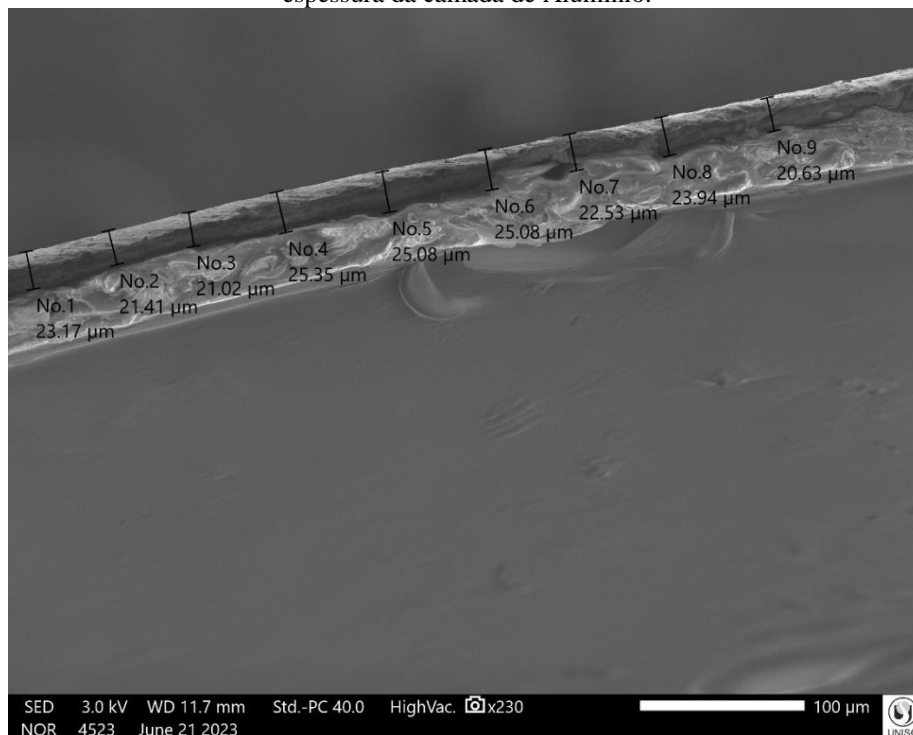
Figura 40. Imagem obtida via MEV de uma fita de Cobre. Os valores mostrados na imagem referem-se à espessura da camada de Cobre.



Fonte: Elaboração Própria

Os resultados da fita de Alumínio já foram previamente obtidos e estão disponíveis na Figura 41, apresentando uma espessura média de $(23.13 \pm 1.84) \mu\text{m}$.

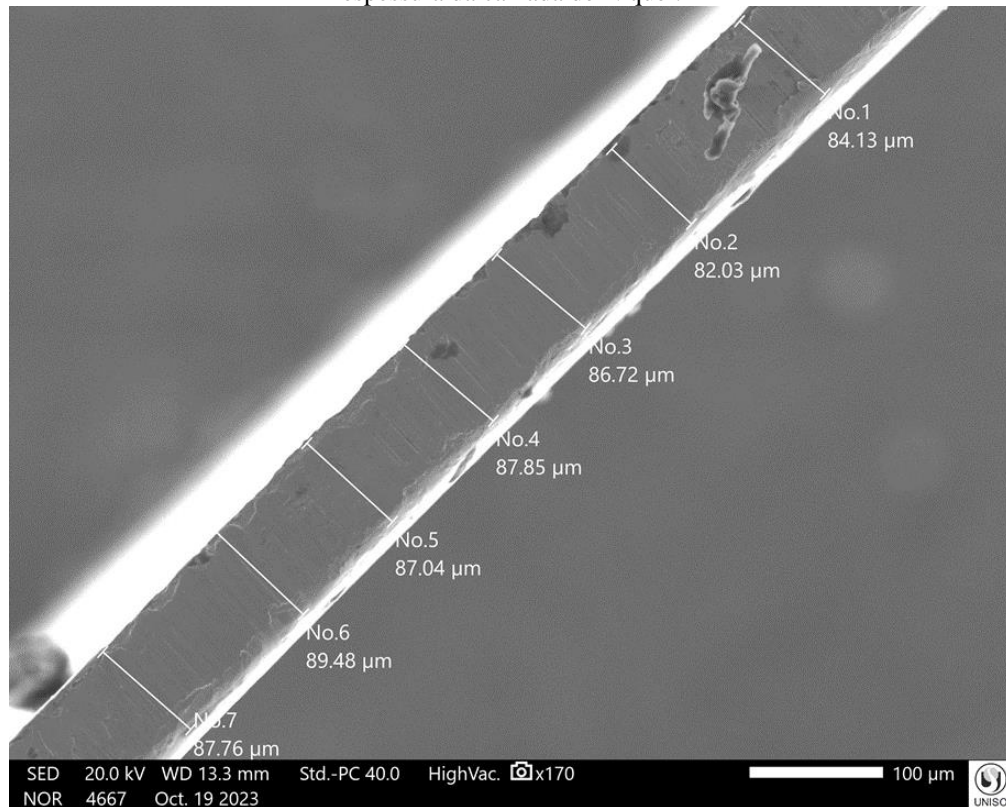
Figura 41. Imagem obtida via MEV de uma fita de Alumínio. Os valores mostrados na imagem referem-se a espessura da camada de Alumínio.



Fonte: Elaboração Própria

A imagem da fita de Níquel é mostrada na Figura 42, apresentando uma espessura média de $(86.43 \pm 2.52) \mu\text{m}$.

Figura 42. Imagem obtida via MEV de uma fita de Níquel. Os valores mostrados na imagem referem-se à espessura da camada de Níquel.



Fonte: Elaboração Própria

Neste caso verificou-se que existe uma discrepância entre as análises dos filmes realizadas pelo MEV e via XRF, conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV para um filme metálico. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.

Fita Metálica (Camadas)	Espessura - XRF (µm)	Espessura – MEV (µm)
Alumínio	14.05±0.25	23.13±1.84
Níquel	58.93±1.38	86.43±2.52
Cobre	13.71±0.04	18.38±3.24

Fonte: Elaboração Própria

Devido à natureza dos filmes e sua suscetibilidade à deformação, isso pode ser uma explicação possível para essa discrepância entre os valores obtidos neste caso, mas não há como ter certeza se apenas as deformações explicariam tal diferença.

Dando continuidade aos experimentos, foram realizados testes utilizando um substrato de Molibdênio com 90% de pureza, uma escolha que facilita a identificação dos filmes metálicos depositados sobre sua superfície. No primeiro teste, um filme de cobre com adesivo foi aplicado sobre o material, gerando os resultados apresentados na Tabela 8, onde são comparadas as espessuras obtidas por XRF e MEV.

Tabela 8. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV para um material composto por uma camada de Cobre sobre um substrato de Molibdênio. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.

Camada	Espessura – XRF (μm)	Espessura – MEV (μm)
Cobre	18.42 \pm 0.02	18.38 \pm 3.24

Fonte: Elaboração Própria

O resultado obtido com o substrato de Molibdênio foi significativamente positivo, apresentando valores muito próximos aos medidos por meio do MEV. Diante desse desempenho satisfatório, optou-se por adicionar novas camadas de revestimento sobre o filme de cobre, aplicando uma camada de alumínio, idêntica à utilizada anteriormente para análise no MEV. Os resultados dessa modificação estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV para um material composto por uma camada de Alumínio e outra camada de Cobre sobre um substrato de Molibdênio. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.

Camada	Espessura – XRF (μm)	Espessura – MEV (μm)
Cobre	18.12 \pm 0.01	18.38 \pm 3.24
Alumínio	17.06 \pm 0.04	23.13 \pm 1.84

Fonte: Elaboração Própria

A fim de expandir a análise e testar os limites do equipamento de XRF, planejou-se a aplicação de uma nova camada, desta vez de zinco, utilizando tratamento a frio via spray sobre a superfície de cobre. Com essa configuração, a camada de Zinco ficou interposta entre o Cobre e o Alumínio. Os resultados obtidos foram bastante positivos, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV para um material composto por três camadas sendo elas (Al, Zn, Cu) sobre um substrato de Molibdênio. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.

Camada	Espessura – XRF (μm)	Espessura – MEV (μm)
Cobre	18.17 \pm 0.01	18.38 \pm 3.24
Zinco	14.67 \pm 0.01	18.28 \pm 4.25
Alumínio	22.06 \pm 0.02	23.13 \pm 1.84

Fonte: Elaboração Própria

Após a aplicação de zinco, foi utilizado o metalizador Jeol DII-29010SCRT para aplicação de uma fina camada de ouro, com espessura nanométrica. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV para um material composto por quatro camadas sendo elas (Al, Au, Zn, Cu) sobre um substrato de Molibdênio. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.

Camada	Espessura – XRF (μm)	Espessura – MEV (μm)
Cobre	20.14 \pm 0.02	18.38 \pm 3.24
Zinco	14.83 \pm 0.01	18.28 \pm 4.25
Ouro (t=2 min.)	(2.93 \pm 0.13) nm	10 nm (Conforme fabricante)
Alumínio	21.78 \pm 0.01	23.13 \pm 1.84

Fonte: Elaboração Própria

A espessura obtida via XRF para o Ouro depositado ficou menor que a especificada pelo fabricante, que deveria ser algo em torno de 10 nm. Porém, sabe-se que o disco de Ouro usado no processo de metalização encontra-se no final de sua vida útil, podendo evaporar menos Ouro do que o informado pelo fabricante. O processo de controlar a deposição pelo tempo também apresenta uma série de imprecisões, o que pode perfeitamente explicar a diferença medida via XRF de apenas (2.93 \pm 0.13) nm quando o esperado seria 10 nm. Um teste possível para se entender o resultado foi dobrar o tempo de metalização. Com isso, espera-se uma espessura que seja o dobro da inicial.

Diante disso, optou-se por aplicar mais 2 minutos de metalização, a fim de verificar se a espessura da camada seria duplicada. O resultado desse teste é mostrado na Tabela 12, onde verifica-se realmente que a espessura da camada de Ouro foi duplicada, na medida feita via XRF.

Tabela 12. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV para um material composto por quatro camadas sendo elas (Al, Au, Zn, Cu) sobre um substrato de Molibdênio. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.

Camada	Espessura – XRF (μm)	Espessura – MEV (μm)
Cobre	20.23 \pm 0.04	18.38 \pm 3.24
Zinco	14.84 \pm 0.01	18.28 \pm 4.25
Ouro (t=4 min.)	(6.06 \pm 0.03) nm	20 nm (Conforme fabricante)
Alumínio	21.86 \pm 0.02	23.13 \pm 1.84

Fonte: Elaboração Própria

Além disso, foi conduzido um experimento utilizando filme de cobre sobre as amostras F1 a F5 que passaram pelo processo de galvanização, previamente revestidas com Níquel + Fósforo, Estanho e Zinco. Uma nova camada foi depositada sobre as amostras F1 a F5 e essa camada foi novamente analisada, utilizando o equipamento de XRF - Epsilon 1, conforme os resultados apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Medidas de espessura de camadas obtidas via XRF para um filme metálico sobre uma peça de substrato de ferro que passou por processo de galvanoplastia. As medidas são apresentadas como médias e seus respectivos desvio padrão, considerando no mínimo 3 medidas por peça.

Amostras (substrato de Ferro)	Material (recobrimento original)	Fita Aplicada	Espessura (µm) (material de recobrimento original)	Espessura (µm) (material com fita de Cobre)
F1	Ni+P (alto P)	Cobre	11.35± 0.01	15.22± 0.02
F2	Ni+P (médio P)	Cobre	11.57± 0.01	15.19± 0.01
F3	Sn	Cobre	6.54±0.03	17.28±0.14
F4	Zn-1	Cobre	4.86±0.01	18.65±0.01
F5	Zn-2	Cobre	8.80±0.14	18.40±0.14

Fonte: Elaboração Própria

O resultado apresentado na Tabela 13 representa o ponto culminante do método para medida de múltiplas camadas, uma vez que, as medidas da espessura via XRF-Epsilon 1 dos revestimentos originalmente depositados, conforme mostrados na Tabela 2.

Comparado agora com a medida da espessura desses mesmos revestimentos Tabela 13 e Tabela 2, com uma nova camada de Cobre acima das camadas originais advindas do processo de galvanização, os resultados obtidos são muito próximos do ideal, conforme se pode ver na comparação feita entre as espessuras medidas para as amostras F1 até F5, usando o substrato original advindo do processo de galvanoplastia e do mesmo substrato agora recoberto com mais uma folha de Cobre, conforme Tabela 14.

O resultado da Tabela 14 mostra que a folha de Cobre praticamente não interfere no resultado final na medida da espessura do material de recobrimento (Ni+P, Sn e Zn), ficando os valores bem próximos daqueles apresentados na Tabela 2 com uma variação entre 4% a -18%.

Tabela 14. Comparação das medidas de espessura de camadas obtidas via XRF.

Amostra	Espessura (material de recobrimento original) (µm)	Espessura (material com fita de Cobre) (µm)	Varição (%)
F1	10,92	11,35	4%
F2	11,4	11,57	2%
F3	6,81	6,54	-4%
F4	5,92	4,86	-18%
F5	9,91	8,80	-11%

Fonte: Elaboração Própria

Outro resultado interessante é a medida da espessura apenas da folha de cobre via XRF. Se essa medida for feita sem usar um substrato apropriado, como aquele usado nas medidas das amostras F1 até F5 (substrato de Ferro) o resultado obtido diferirá bastante, quando comparado

às medidas feitas sem substrato, usando apenas a folha de Cobre. Aqui usaram-se as medidas tomadas no MEV como referência. Os valores para a espessura do Cobre que mais se aproximam dos obtidas pelo MEV são aquelas feitas sobre o substrato de Ferro.

Uma explicação plausível para esse fenômeno é que o software Stratos que faz a análise da espessura de camadas, também pode usar os Raios X característicos advindos do substrato para o ajuste correto da espessura, conforme discutido na seção Material e Métodos deste trabalho. Isso faz com que as medidas de múltiplas camadas sobre uma base apropriada, como o Ferro, podem fornecer resultados melhores do que uma medida sozinha de uma única camada sem um substrato. A Tabela 15 traz uma comparação desses resultados.

Tabela 15. Comparação das medidas de espessura de camadas obtidas via XRF e via MEV, para um filme metálico de Cobre, obtidas com e sem o uso de um substrato.

Amostra	Esp-XRF (μm) (Cobre sem substrato)	Esp-MEV (μm) (filme de Cobre)	Esp-XRF (μm) (Cobre com substrato)	Variação (%) (entre as medidas de XRF)	Variação (%) (entre as medidas de XRF com substrato e o MEV)
F1	13,71	18,38	15,217	11%	-17%
F2	13,71	18,38	15,191	11%	-17%
F3	13,71	18,38	17,28	26%	-6%
F4	13,71	18,38	18,647	36%	1%
F5	13,71	18,38	18,402	34%	0%

Fonte: Elaboração Própria

Por fim, mostra-se na Tabela 16 mais um resultado obtido para uma pequena peça (talher no formato de faca) revestida com múltiplas camadas de material (Cr, Ni e Fe), sobre um substrato de plástico, analisadas somente pelo equipamento de XRF, pois não foi possível obter imagens via MEV, uma vez que o feixe do MEV aquecia a peça demasiadamente, provocando o derretimento do plástico e inviabilizando a medida. O destaque aqui é a espessura que foi obtida para a camada de Níquel de apenas 84 nm (nanômetros), mostrando mais uma vez, o quão preciso pode ser a obtenção de uma camada, por essa técnica.

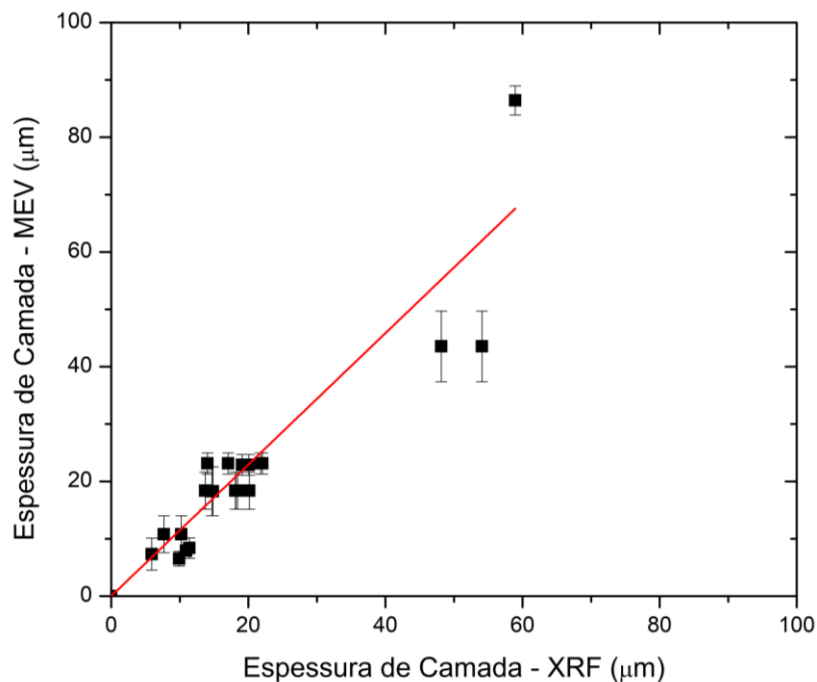
Tabela 16. Valores da espessura das camadas obtidas para uma peça revestida por múltiplas camadas (Cr, Ni e Fe) sobre um substrato de plástico. A última coluna é apresentada a espessura média e seu respectivo desvio padrão.

Material camadas	Espessura -XRF (μm)			Espessura (média $\pm\sigma$) (μm)
Cr	6.760	6.765	6.765	6.763 \pm 0.002
Ni	0.084	0.085	0.085	0.0847 \pm 0.0006
Fe	25.160	25.150	25.207	25.173 \pm 0.029

Fonte: Elaboração Própria

O gráfico mostrado na Figura 43 traz um resumo das principais medidas de espessura de camadas feitas neste trabalho, considerando sempre a medida feita via XRF e via MEV. No eixo das abscissas foram colocadas medidas de espessura feitas via XRF e no eixo das ordenadas as medidas feitas via MEV. A linha contínua é a equação da reta ($y=a+bx$) que melhor se ajusta aos dados, sendo o valor do intercepto $a=0.0066\pm 0.0027$ e do coeficiente angular $b=1.146\pm 0.063$, tendo o juste um coeficiente de correlação de Person $r=0.96949$. Analisando o gráfico e o coeficiente angular da reta que melhor se ajusta aos dados experimentais, verifica-se que o valor desse coeficiente é muito próximo à unidade e o intercepto é muito próximo de zero, indicando que as medidas feitas via XRF coincidem com as medidas obtidas via MEV, considerando-se os erros experimentais.

Figura 43. Resumo das medidas de espessura feitas via XRF e MEV. No eixo das abscissas colocaram-se as medidas de espessura feitas via XRF e no eixo das ordenadas as medidas feitas via MEV. A linha contínua é a equação da reta ($y=a+bx$) que melhor se ajusta aos dados experimentais, sendo o valor do intercepto $a=0.0066\pm 0.0027$ e do coeficiente angular $b=1.146\pm 0.063$, com coeficiente de correlação de Person $r=0.96949$.



Fonte: Elaboração Própria

Considerando todos os testes conduzidos com o software Stratos instalado no Epsilon 1 da Uniso, para obtenção da espessura de camadas usando a técnica da XRF, quando se compara com as medidas feitas para essas mesmas camadas, quando analisadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode-se afirmar, com base nas informações mostradas no gráfico da Figura 43, que a técnica da XRF bem como o software Stratos atendem efetivamente às especificações fornecidas pelo fabricante, ou seja, é possível realizar medidas de espessura de camadas simples ou múltiplas sem a necessidade de calibração prévia (uso de padrões certificados) para cada tipo de camada a ser medida. A técnica também demonstrou capacidade de fornecer resultados com elevada concordância em relação aos obtidos por (MEV), cujos valores são considerados como referência próxima do valor verdadeiro para a espessura da camada analisada.

As medidas via MEV foram consideradas como referência para a medida verdadeira da espessura da camada, mesmo sabendo que essa medida de espessura pode apresentar desvios em relação ao valor verdadeiro, uma vez que sua obtenção também envolve erros experimentais, como por exemplo, o posicionamento correto (inclinação da amostra em relação ao feixe de elétrons e detector) da amostra, conforme discutido na seção Material e Métodos.

Outro dado interessante é a técnica da XRF conseguir medir camadas da ordem de nanômetros, informação impossível de ser obtida pelas técnicas tradicionais sem danos a camada. Finalmente, o equipamento Epsilon 1 utiliza a base de dados fornecida com o software de controle do equipamento (Omnian), que pode ser continuamente melhorado com a introdução de calibrações adicionais para os diversos elementos químicos que podem ser medidos pela técnica de XRF. Isso tem sido feito pelo pessoal do laboratório, uma vez que calibrações são feitas nos trabalhos desenvolvidos no LAFINAU, as quais são posteriormente incluídas na base de dados do Omnian, melhorando por consequência a precisão do software Stratos. Alguns elementos apresentam maior precisão na obtenção da espessura. Geralmente, elementos de número atômico baixo, como o Alumínio, podem apresentar discrepâncias maiores no valor da espessura obtida via XRF, principalmente se sobre a camada do elemento de número atômico baixo houver uma camada de número atômico mais alto devido a diferença nos níveis de energia, sendo o Alumínio um elemento de nível energético baixo. Também pode-se verificar pela Figura 39 que, conforme a espessura das camadas analisadas cresce, pode ocorrer uma perda de precisão na medida.

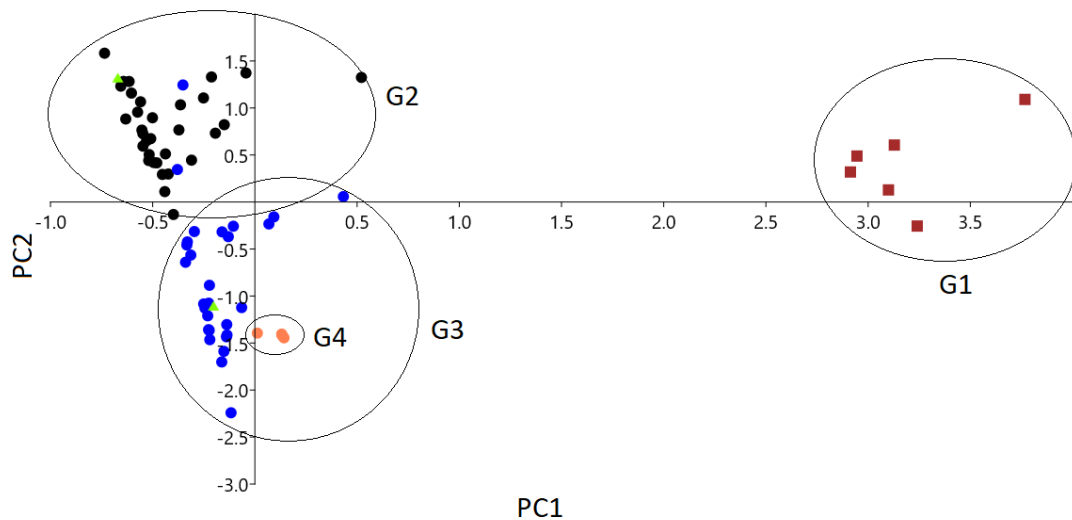
Em resumo, as principais vantagens da técnica aqui estudada são a medida de múltiplas camadas simultaneamente, medida de camadas com espessuras nanométricas e a obtenção das espessuras sem o uso de padrões de medição.

5.2 Análise de Impressão Digital

O módulo de software FingerPrint, como mencionado anteriormente, requer a criação de uma base de dados pelo usuário para operar, a qual deve ser composta por objetos de interesse nas análises de falsificação e/ou conformidade. Esses objetos podem variar desde o analito de uma solução até peças metálicas, princípios ativos utilizados na produção de medicamentos, produtos de origem mineral, vegetal ou animal, entre outros. Para construir essa base de dados, é necessário realizar uma série de medições do objeto em estudo utilizando XRF em conjunto com o software FingerPrint. Uma vez que a base de dados é obtida, é possível definir o nível de similaridade ou não conformidade desejada para a análise de um objeto desconhecido, utilizando como referência a base de dados previamente criada. O software FingerPrint emprega então métodos estatísticos, juntamente com parâmetros extraídos dos espectros armazenados na base de dados, para fornecer as condições necessárias para classificar o objeto como conforme ou não conforme, de acordo com as especificações de conformidade definidas pelo usuário. Com essas informações, é possível determinar se um objeto desconhecido é uma falsificação ou não, ou seja, cria-se a impressão digital do objeto. Por exemplo, se o usuário definir que a espessura da camada de recobrimento de determinado objeto só pode variar por determinado valor, o software fará a análise e apontará quais objetos atendem ou não a essa especificação.

Para iniciar os testes com o software FingerPrint, precisa-se ter uma base de dados conhecida. Para isso, foram utilizados dados de cascas de árvores e solos, que já haviam sido medidos durante uma Dissertação de Mestrado realizada pela ex-aluna Cristiane Renata Gaiotto Caldana e recentemente publicados no periódico *Chemosphere* (Caldana et al., 2023). O estudo teve como objetivo investigar a contaminação ambiental na cidade de Sorocaba, SP, por meio do uso de bioindicadores, como árvores e solos. Foram analisadas cascas de duas espécies de árvores encontradas na cidade, Ipês e Sibipirunas, além de amostras de *Pinus* (pequena quantidade) e amostras de solo. A análise dos elementos químicos presentes nos espécimes e suas respectivas concentrações permitiram identificar pontos de contaminação ambiental na cidade, destacando-se a contaminação por chumbo em um dos bairros analisados. Devido à utilização de estatística multivariada neste estudo, já havia uma expectativa do que se esperar da análise realizada pelo programa FingerPrint, uma vez que as bases teóricas utilizadas em ambas as análises eram similares.

Figura 45. Gráfico de PC1 versus PC2 para os espécimes analisados, incluindo solo e casca de árvores, plotadas na escala de autovalor. A elipse G1 representa o agrupamento de amostras de solo, a elipse G2 retrata o agrupamento de cascas de árvores do espécime Sibipiruna, a elipse G3 mostra o agrupamento de cascas de árvore do espécime Ipê e a elipse G4 destaca um pequeno grupo de cascas de um espécime de Pinus. Legenda: quadrado marrom preenchido = amostras de solo; círculo preto preenchido = amostras de casca de árvore Sibipiruna; círculo azul preenchido = amostras de casca de árvore Ipê; círculo laranja preenchido = amostras de casca de Pinus; triângulo verde preenchido = amostras de cascas de árvores coletados na Mata Atlântica.



Fonte: Retirado de Caldana et al., 2023.

Não é disponível o gráfico de PC1 x PC2 x PC3 para os dados apresentados na Figura 45, no entanto, sabe-se que a contribuição do componente PC3 é pequena, representando menos de 15% da variabilidade total. Essa contribuição seria ainda menor caso toda a base de dados disponível fosse utilizada na análise feita via FingerPrint. No estudo conduzido por Caldana et al., 2023, a componente PC3 carregava apenas 5% da variabilidade.

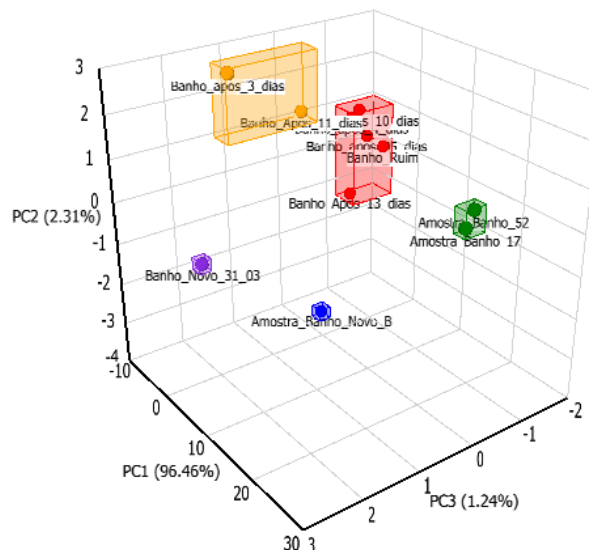
Comparando as Figuras 44 e 45 fica claro que os resultados apresentados pelo FingerPrint na Figura 44, são idênticos aos obtidos via análise estatística multivariada PCA mostrada na Figura 45. Essa figura mostra os três grupos formados pelas cascas de Sibipiruna (G2), Ipês (G3) e solos (G1) que correspondem aos paralelepípedos azul, verde e amarelo da Figura 44. As duas figuras só não são mais parecidas, porque estão em escalas diferentes e uma ficou no espaço 2D e a outra no espaço 3D.

Essa análise revela que o software FingerPrint emprega técnicas estatísticas multivariadas para agrupar os dados de forma eficaz, categorizando conjuntos que compartilham informações similares. Essas informações são então aplicadas na análise de amostras desconhecidas, permitindo classificá-las como conformes ou não conformes, de acordo com os critérios de conformidade estabelecidos pelo usuário. Em suma, esse processo simplifica a análise de amostras desconhecidas, exigindo apenas a leitura por XRF e deixando

para o software FingerPrint a tomada das decisões classificatórias. Essa abordagem é particularmente vantajosa em cenários nos quais o operador do equipamento não possui formação especializada na área ou quando é necessária a tomada de decisões baseadas em inteligência artificial, como em linhas de produção sem intervenção humana.

Compreendendo o funcionamento do software FingerPrint, optou-se por aplicá-lo a uma situação real, para resolver um problema enfrentado por uma indústria local. A demanda apresentada consistia em identificar as razões pelas quais um banho de Fosfato Tricatiônico, utilizado no revestimento de peças automotivas fabricadas por essa indústria, resultava em revestimentos com propriedades diferentes em alguns lotes de peças, os quais não estavam em conformidade com os padrões aceitos pela indústria. Com base nessa premissa, construiu-se uma base de dados contendo lotes de banho fornecidos pela indústria como referência. Posteriormente, analisaram-se os banhos que, segundo a indústria, apresentavam discrepâncias em relação ao banho padrão. A análise de PCA realizada pelo software FingerPrint é ilustrada na Figura 46.

Figura 46. Gráfico de PC1 x PC2 x PC3 para banhos (Fosfato Tricatiônico) para o recobrimento de peças usadas pela indústria automobilística.



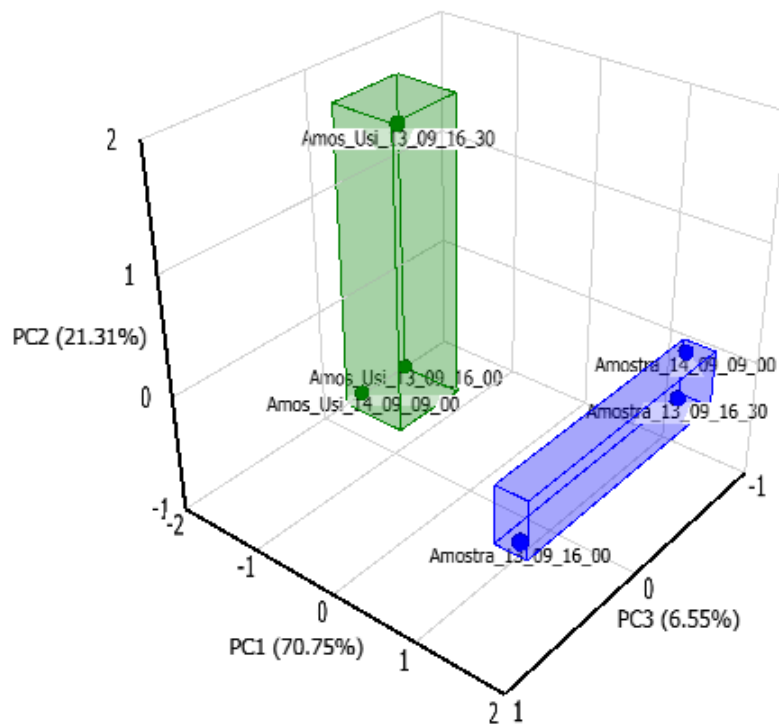
Fonte: Elaboração Própria

Na Figura 46, o paralelepípedo laranja representa os dados associados aos banhos que estão em conformidade com as especificações definidas pela indústria, enquanto o paralelepípedo vermelho indica os banhos que estão fora dessas especificações. Com base nessa classificação, todas as peças tratadas com o banho pertencente ao grupo do paralelepípedo

vermelho são consideradas não conformes e, portanto, devem ser rejeitadas. As amostras destacadas em verde, roxo e azul representam testes adicionais realizados com diferentes tipos de banhos, os quais não são objetos deste estudo, mas mostra que esses banhos também são não conformes, quando comparados com o banho padrão, definido como sendo o do paralelepípedo laranja. Essa análise demonstra mais uma vez a eficácia da combinação entre a técnica de XRF e a ferramenta FingerPrint na tomada de decisões relativas a problemas reais enfrentados pela indústria no seu dia a dia.

Por fim, na Figura 47, apresenta-se outra análise realizada pelo software FingerPrint, desta vez utilizando as peças tratadas com o banho de Fosfato Tricatiônico, já prontas para serem utilizadas pela indústria.

Figura 47. Peças que receberam um banho de Fosfato Tricatiônico prontas para uso.



Fonte: Elaboração Própria

Na Figura 47, é evidente a formação de dois grupos distintos de dados, representados pelos paralelepípedos nas cores azul e verde. O paralelepípedo azul agrupa os dados relacionados às peças que atendem às especificações e são consideradas conformes, enquanto o paralelepípedo verde indica as peças que não estão em conformidade. Esse resultado reafirma a capacidade do software FingerPrint em distinguir as peças e classificá-las de forma precisa.

A grande vantagem do FingerPrint em relação a análise multivariada via PCA, reside no fato do FingerPrint usar nas análises não apenas as concentrações dos elementos químicos presentes na amostra, mas também diferenças encontradas nos espectros de EDXRF (veja exemplo deste espectro EDXRD na Figura 7), o que não é possível fazer na análise pura e simples via PCA.

Dentro deste contexto, é possível afirmar que o software FingerPrint atende às especificações do fabricante, é um software simples de ser usado, não necessitando de técnicos altamente treinados para operá-lo, podendo ser usado por praticamente todos os ramos da indústria que trabalham com objetos, sólidos, em pós ou líquidos.

Neste trabalho o software classificou corretamente todos os objetos analisados, permitindo-se afirmar que se trata de uma poderosa ferramenta para análise da impressão digital de um produto.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se afirmar que os objetivos propostos neste estudo foram completamente atingidos, uma vez que este trabalho se propôs a testar o uso da Técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) junto com o software Stratos instalado no equipamento Epsilon 1, para medidas de espessuras de camadas de recobrimento. Foram realizadas medidas de diferentes camadas de recobrimento em diferentes substratos, as quais tiveram sua espessura determinada via (XRF) e posteriormente comparadas com a medida da espessura obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), considerada como a medida mais próxima da verdadeira para a espessura da camada analisada. Foram utilizados ainda, em alguns testes, um equipamento de XRF da marca Fischer, dedicado a esse tipo de medida, para efeitos de comparação das espessuras obtidas. Algumas dificuldades foram superadas durante a coleta dos dados experimentais, como por exemplo, o posicionamento correto das amostras no MEV, a fim de se obter a espessura mais próxima da verdadeira possível. Todos os testes indicam que a técnica de XRF é muito apropriada para se medir a espessura, fornecendo resultados muito próximos quando comparados àqueles obtidos via MEV. A vantagem da XRF em relação as técnicas tradicionais, reside do fato de um único aparelho pode ser usado na análise de praticamente todos os tipos de recobrimento e de substratos. No caso do uso das técnicas tradicionais, para cada tipo de substrato e revestimento, um aparelho diferente deve (geralmente) ser usado. No entanto, a grande vantagem do uso da XRF na medida de espessura é o fato de conseguir medir espessuras da ordem de nanômetros e obter a espessura de múltiplas camadas de revestimento simultaneamente, tornando-a imbatível nesse quesito. O teste do software Stratos que também faz parte dos objetivos deste trabalho, mostrou-se eficaz na obtenção das espessuras. Seu uso é relativamente intuitivo possuindo alguns recursos avançados que ajudam muito no ajuste dos parâmetros a serem utilizados na medida das espessuras, como por exemplo, o recurso denominado Analista Virtual. Esse recurso escolhe as melhores configurações para a medida, dependendo das informações passadas pelo usuário, como quais Raios X característicos devem ser usados, para se obter a espessura correta do material em análise. O principal diferencial do Stratos é sua capacidade de operar sem a necessidade de calibração prévia, utilizando materiais de espessuras diferentes como padrões. Isso foi claramente evidenciado neste estudo, em que os resultados obtidos via XRF foram consistentes com as medidas de espessura de camadas obtidas por MEV. Esse aspecto, em consonância com as declarações do fabricante, demonstra a robustez e flexibilidade do software Stratos.

Por fim, testou-se o software FingerPrint também instalado no equipamento Epsilon 1, que segundo o fabricante se propõe a identificar diferenças em objetos analisados, servindo como uma ferramenta para se criar uma impressão digital do objeto ou grupo de objetos em análise. O software FingerPrint usa uma série de parâmetros para encontrar as diferenças entre os objetos analisados, como o formato dos espectros de EDXRF e análise multivariada como PCA e “Clustering” para fazer o agrupamento desses objetos por similaridade. O FingerPrint necessita de uma base de dados relativamente grande para ser testado, uma vez que, usando esta base de dados, o usuário define qual é o padrão a ser seguido pelo software para análises futuras. Foi feito um teste preliminar usando uma base de dados conhecida, resultante de um trabalho anterior desenvolvido pelo grupo do LAFINAU, que consistiu em um estudo de poluição ambiental, usando medidas de XRF, para análise de solos e cascas de árvores de plantas encontradas na região de Sorocaba. Mostrou-se que os resultados apresentados pela análise FingerPrint, coincidiram com o resultado das análises via PCA, para essa base de dados. Por fim, testou-se o Finger Print em uma situação real, para análise de peças usadas pela indústria automotiva instalada na região. O FingerPrint conseguiu classificar corretamente as peças em grupos conformes e não conformes, segundo as especificações passadas pelo fabricante.

Finalmente, pode-se afirmar que este estudo criou as condições para implantação de uma nova linha de pesquisa junto ao grupo de Física Nuclear Aplicada da Uniso (LAFINAU), uma vez que todo o processo envolvido nas medições de espessura de camadas e na análise de impressão digital foram totalmente elucidadas, podendo, a partir de agora, ambas as técnicas entrarem para a rotina das atividades desenvolvidas no LAFINAU.

REFERÊNCIAS

- AFONIN, V. P. et al. *X-ray fluorescence analysis*. Novosibirsk: Nauka, 1991. (Em russo).
- AMPTEK. *Tabela periódica e energia dos raios X característicos*, 2025. Disponível em: <https://www.amptek.com/resources/periodic-table-and-x-ray-emission-line-lookup-chart>. Acesso em: 20 fev. 2025.
- ANNANDALE, C.; SPOFFORD, A. R. *The twentieth century cyclopedia*. [S.l.]: Gebbie, 1902. v. 6, p. 341.
- BARKLA, C. G. The spectra of the fluorescent Röntgen radiations. *Proceedings of the Royal Society of London*, v. 77, p. 247, 1906.
- BARKLA, C. G. The spectra of the fluorescent Röntgen radiations. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 22, p. 396–412, 1911. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/14786440908637137>.
- BERTIN, E. P. *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. London: Plenum Press, 1975. 1079 p.
- BROUWER, P. *Theory of XRF*. Almelo: PANalytical BV, 2018.
- CALDANA, D. A. et al. Avaliação de metais pesados em cascas de árvores e solo urbano por EDXRF utilizando o espectrômetro Epsilon 1. *Chemosphere*, v. 305, p. 135469, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135469>.
- ELLIS, A. T. et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 12, p. 461R, 1997.
- EPSILON 3 SOFTWARE. Almelo: Malvern Panalytical B.V., 2021.
- ESTANAGEL, T. H. P. *Estudo da composição química elementar de extratos secos de plantas medicinais e plantas medicinais moídas pela técnica de fluorescência de raios-X*. 2019. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade de Sorocaba, Sorocaba, 2019.
- FINGERPRINT SOFTWARE. 2021. Disponível em: <https://view.highspot.com/viewer/6053aa3af7794d2669b8552f>. Acesso em: 2 fev. 2024.
- FRIEDMAN, H.; BIRKS, L. S. *Geiger-counter technique for X-ray diffraction, part 2: a method of determining thickness of thin coatings*. NRL-H-2246, 1944.
- GLOCKER, R.; SCHREIBER, H. Quantitative Röntgenspektralanalyse mit Kalterregung des Spektrums. *Annalen der Physik*, v. 85, p. 1089–1102, 1928.
- GUPTA, P. P.; JAIN, S. K.; RAO, S. M. XRF technique for examination of coating on films and xerographic plates. In: *Proceedings of Industrial Isotope Radiography Symposium*, Tiruchirapalli, 26–27 fev. 1976.

HAMMER, Ø.; HARPER, D. A. T.; RYAN, P. D. Past: Paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontologia Electronica*, v. 4, p. 1–9, 2001.

HÄRDLE, W. K.; SIMAR, L. Cluster analysis. In: *Applied multivariate statistical analysis*. Berlin: Springer, 2015. p. 385–405. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-662-45171-7_13.

HASCHKE, M. *Laboratory micro-X-ray fluorescence spectroscopy: instrumentation and applications*. Heidelberg: Springer, 2014.

HASCHKE, M.; FLOCK, J.; HALLER, M. *X-ray fluorescence spectroscopy for laboratory applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2021.

HELMUT-FISCHER-INDUTIVO. *Medição de espessura de revestimento magnético-indutivo*. 2025. Disponível em: <https://www.helmut-fischer.com/pt/tecnicas/medicao-de-espessura-de-revestimento-magnetico-indutivo>. Acesso em: 7 fev. 2025.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioisotope X-ray fluorescence spectrometry*. Vienna: IAEA, 1970. (Technical Reports Series, n. 115).

IGNATOVA, Y. A. et al. X-ray fluorescence analysis of solid films and coverings. *Analitika i Control*, v. 15, n. 2, p. 126–140, 2011.

JENKINS, R. *Analytical chemistry*, v. 56, p. 1099A, 1984.

JENKINS, R. et al. *Quantitative X-ray spectrometry*. New York: Marcel Dekker, 1981. 588 p.

KLOCKENKÄMPER, R. *Spectrochimica Acta*, v. 42B, p. 423, 1987.

MOSELEY, H. G. J. The high-frequency spectra of the elements. *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 6, n. 26, p. 1024–1034, 1913. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/14786441308635052>.

NASCIMENTO FILHO, V. F. *Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)*. Departamento de Ciências Exatas – ESALQ / Laboratório de Instrumentação Nuclear – CENA, jul. 1999. Disponível em: http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2012/10/EDXRF_TXRF.pdf. Acesso em: 17 fev. 2025.

OLIVEIRA, R. C. B. de. *Revestimentos metálicos*. [S.l.]: Treinaend – Excelência em cursos industriais a distância, [2018]. Curso de formação de inspetor de equipamentos. Apostila técnica.

PAULINO, T. H. et al. Validation of the analytical method using the energy dispersive X-ray fluorescence technique (EDXRF) for application in pharmaceutical sciences. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, v. 10, n. 4, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.15392/2319-0612.2022.2080>.

SCAPIN, V. O. *Aplicação da fluorescência de raios X (WDXRF): determinação da espessura e composição química de filmes finos*. 2004. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área

de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

SIEGBAHN, K. M. G. The Nobel Prize in Physics 1924. *Nobelprize.org*, 1924. Disponível em: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1924.

VAN GRIEKEN, R.; MARKOWICZ, A. *Handbook of X-ray spectrometry*. Boca Raton: CRC Press, 2021.